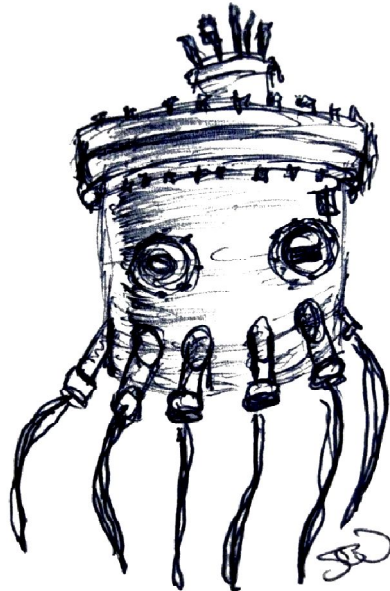


Experimentelle Untersuchung des Phasenraums von Chrom-Antimon durch Festkörperreaktionen dünner Multischichtsysteme



Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von
Dipl.-Ing. (FH) Matthias Regus
Kiel, 2015

Zum Titelbild:

Wissenschaftliche Theorien oder Erkenntnisse können häufig sehr abstrakt und teilweise nur schwer begreiflich sein. Die dafür benötigten technischen Anlagen und Messgeräte weisen nicht selten ein vergleichsweise ungewöhnliches Aussehen auf. Das menschliche Gehirn versucht stets mit Hilfe seiner Erfahrungen Muster oder etwas Bekanntes in dem Wahrgenommenen zu erkennen. So assoziiert das unvoreingenommene Auge leicht ein weitaus vertrauterer Bild mit der Bedampfungsanlage. Ein Schelm, wer beim Anblick dieses Stahlungetüms auch an Jules Vernes Nautilus, einen stählernen Oktopus oder dergleichen denkt.

REFERENT:

Prof. Dr. Wolfgang Bensch

KORREFERENT:

Prof. Dr. Christian Näther

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG:

7. Aug. 2015

ZUM DRUCK GENEHMIGT:

10. Aug. 2015

gez.

Prof. Dr. Wolfgang J. Duschl

Kurzdarstellung

Das Chrom-Antimon-System erscheint zur Darstellung kristalliner Nichtgleichgewichtsphasen aufgrund seiner Ausnahmestellung unter den Chrompnictogenen bzw. -chalkogenen und den Übergangsmetallantimoniden als besonders geeignet. Die strukturelle Vielfalt, wie sie von den Chalkogeniden oder den leichteren Pnictogenen bekannt ist, beschränkt sich bei den Chromantimoniden auf wenige isotype Verbindungen.

Die Deposition von modulierten elementaren Reaktanten stellt eine vielversprechende Methode dar, die eine Kontrolle der Diffusionslänge erlaubt und durch hinreichend dünne Elementschichten einen Wechsel des Reaktionsmechanismus von einer diffusionskontrollierten zu einer nukleationskontrollierten Reaktion ermöglicht.

Neue, kristalline metastabile Chromantimonide konnten auf der Basis von Multischichtsystemen über eine amorphe Zwischenphase dargestellt werden. Die gezielte Synthese von (Cr/Sb)-Multifilmen mit unterschiedlich dicken Wiederholeinheiten beinhaltet neben den Filmen mit einer Zusammensetzung, die den bekannten, thermodynamisch stabilen Verbindungen CrSb und CrSb₂ entsprechen auch Schichtsysteme mit einem Cr:Sb-Verhältnis von 3:1 und 1:3 sowie Cr_{1+x}Sb bzw. CrSb_{1+x} (mit $0 < x < 2$ bzw. $0 < x \leq 4$). Durch die Abscheidung von (Cr/Sb)-Doppelschichten auf (100)-Silizium sowie SiO₂- und PMMA-beschichtetem Substrat konnten umfassende temperaturlöste und isotherme *in-situ* Röntgenreflektometrie- und Röntgendiffraktometrieexperimente bzw. Kalorimetriemessungen oder *ex-situ* Elektronenbeugungsuntersuchungen durchgeführt werden, die Rückschlüsse auf das Diffusions- und Kristallisationsverhalten der Elemente in den Filmen zulassen. Darüber hinaus geben Messungen der elektrischen Leitfähigkeit oder des Seebeck-Koeffizienten über die physikalischen Eigenschaften Aufschluss.

In Ergänzung zu den Synthesen und Untersuchungen des binären System Cr-Sb konnte durch Substitution von Chrom durch Vanadium, bei einem Cr:Sb-Verhältnis von 3:1 und einer (Cr/V/Sb)-Wiederholeinheit unterhalb der kritischen Schichtdicke der binären Systeme Cr-Sb und V-Sb, der Einfluss auf die Reaktivität der Elemente in den Filme erfasst werden.

Abstract

The Chromium-Antimony system turned out to be suitable for the synthesis of crystalline non-equilibrium phases due to its exceptional position among the chromium-pnictogens and -chalcogenides or other transition metal antimonides. The structural complexity and variety of the chromium antimonides is limited to only a few isostructural compounds within the chromium pnictogenides compared to the chromium chalcogenides.

Therefore, the preparation of modulated elemental reactants is a promising technique to achieve metastable phases. By controlling the diffusion length, the change of a diffusion-controlled to a nucleation-controlled reaction was achieved, when the elemental layers were sufficiently thin. New, crystalline metastable chromium antimonides were obtained via an amorphous intermediate phase on the basis of multilayered thin film. In addition to thin films with a composition of the known, thermodynamic stable compounds CrSb and CrSb₂, the directed deposition of (Cr/Sb)-layers with different repeating unit thicknesses also includes multiple Cr:Sb-ratios, e.g. like 3:1, 1:3 as well as Cr_{1+x}Sb and CrSb_{1+x} (with $0 < x < 2$ and $0 < x \leq 3$, respectively). The (Cr/Sb)-layers were prepared using various substrates as (100)-silicon or SiO₂- and PMMA-coated substrates in order to carry out extensive temperature-resolved and isothermal *in-situ* X-ray reflectivity and X-ray diffractometry measurements, calorimetry and *ex-situ* electron diffraction investigations, which provide conclusions with respect to the diffusivity, nucleation and crystal growth of the prepared thin films. Additional measurements, e.g. like specific resistivity or Seebeck-coefficient, complete the picture in terms of the physical properties.

Furthermore, the synthesis and characterisation of the binary system Cr-Sb was expanded by the substitution of chromium with vanadium. The influence of the Vanadium amount onto the reactivity of the thin films was investigated starting with a Cr:Sb-ratio of 3:1 and a repeating unit of (Cr/V/Sb) below the critical thickness of the binary systems Cr-Sb and V-Sb.

Inhaltsverzeichnis

Kurzdarstellung.....	VII
Abstract	IX
Inhaltsverzeichnis	XI
1 Wissenschaftlicher Hintergrund.....	15
1.1 Begriffsdefinition	15
1.2 Motivation	16
1.3 Strukturelle Vielfalt der Chromchalkogenide	17
1.3.1 Beispiel: Chrom-Tellur-Systems.....	17
1.3.2 Isotypie der Chromchalkogenide.....	18
1.4 Übergangsmetallpnictogene bzw. -antimonide	19
1.4.1 Strukturelle Vielfalt der Chrompnictogene.....	19
1.4.2 Das Chrom-Antimon-System.....	20
1.4.3 Ausgewählte Übergangsmetallantimonide	24
2 Grundlagen der Reaktionsmechanismen in Festkörpern.....	27
2.1 Thermodynamisch und kinetisch stabile Phasen.....	27
2.1.1 Gleichgewichtsphasen	27
2.1.2 Metastabile Phasen	29
2.2 Diffusion, Nukleation und kritische Keimgröße	31
2.2.1 Festkörperdiffusion in Multifilmen.....	31
2.2.2 Nukleation und kritische Keimgröße	32
2.3 Synthese von kinetisch stabilen Verbindungen mittels modulierter elementarer Reaktanten.....	33
2.3.1 Wachstumsmechanismen dünner Schichten	33
2.3.2 Modulierte elementare Reaktanten	34

3	Ziele der Arbeit.....	37
4	Methoden zur Synthese und Charakterisierung.....	39
4.1	Physikalisches Abscheiden aus der Gasphase durch thermisches Verdampfen.....	39
4.1.1	Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage mit Effusionszellen.....	39
4.1.2	Bedampfungsanlage mit Elektronenstrahlverdampfern.....	41
4.2	Röntgenographische Untersuchungen.....	43
4.2.1	Röntgenreflektometrie	43
4.2.2	Röntgendiffraktometrie.....	44
4.2.3	<i>In-Situ</i> Röntgenbeugungsuntersuchungen.....	45
4.3	Energie- und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie	46
4.4	Kalibrierung und Bestimmung der Abscheideparameter für Multischichtsysteme	47
4.5	Dynamische Differenzkalorimetrie.....	49
4.6	Transmissionselektronenmikroskopie.....	50
4.7	Rasterkraftmikroskopie	52
4.8	Messung der physikalischen Eigenschaften	52
5	Experimentelle Untersuchungen von Chrom-Antimon-Dünnschichten.....	55
5.1	Reaktionsmechanismus in CrSb- und CrSb ₂ -Multifilmen	57
5.2	Phasenbreite von hexagonalem Cr _{1+x} Sb (0 < x < 2)	69
5.3	Synthese der neuen, metastabilen kristallinen Verbindung Cr ₃ Sb (Cr ₃ Si- Typ).....	83
5.4	Substitution von Chrom durch Vanadium in der Verbindung Cr ₃ Sb.....	97
5.4.1	Kalibrierung der binären Systeme Cr-Sb und V-Sb.....	98
5.4.2	Herstellung von Cr _{3-x} V _x Sb (1 ≤ x ≤ 3) Multifilmen	105
5.4.3	<i>In-situ</i> Röntgenbeugung an (Cr/V/Sb)-Filmen.....	107
5.4.4	Dynamische Differenzkalorimetrieuntersuchung der Cr _{3-x} V _x Sb Filme	111
5.4.5	Zusammenfassung: Vanadiumsubstituierte Cr ₃ Sb-Multifilme	112
5.5	Darstellung der neuen, metastabilen kristallinen Verbindung CrSb ₃	114
5.5.1	Synthese von antimonreichen (Cr/Sb)-Multifilmen.....	114

5.5.2	Temperaturaufgelöste <i>in-situ</i> Röntgenbeugung.....	118
5.5.3	Charakterisierung des co-verdampften (Cr/Sb)-Films	124
5.5.4	Zusammenfassung: Antimonreiche Cr-Sb Multifilme	127
6	Zusammenfassung	129
7	Ausblick.....	131
8	Danksagung.....	133
9	Publikationsliste.....	135
9.1	Veröffentlichungen und eingereichte Manuskripte	135
9.2	Präsentationen.....	136
9.3	Posterbeiträge	136
10	Eidesstattliche Erklärung	139
11	Lebenslauf.....	141
12	Anhang.....	A143
12.1	Abbildungen	A143
12.2	Ergänzende Tabellen.....	A157
13	Literaturverzeichnis.....	A163

1 Wissenschaftlicher Hintergrund

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. In Kooperation mit dem Department Physikalische Chemie an der Ludwig-Maximilian-Universität zu München (AK Prof. Dr. Hubert Eberts) und dem Department of Chemistry der University of Oregon in Eugene (AK Prof. Dr. David C. Johnson) konnte die wissenschaftliche Arbeit im Bereich der Theorie und Synthese wesentlich ergänzt werden. Unterstützung fand das Forschungsvorhaben durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP1415.

1.1 Begriffsdefinition

Im Folgenden werden Begriffe kurz erläutert, die in der anorganischen Chemie kaum gebräuchlich sind und ihren Ursprung in der Dünnschichttechnologie haben bzw. einige für diese Arbeit relevante Differenzierungen beschreiben.

Die Begriffe *modulierte elementare Reaktanten*, *Multischichtsystem* oder kurz *Multifilm* bezeichnen einen dünnen Film, der aus mindestens zwei unterschiedlichen und alternierenden Elementschichten besteht. Der Multifilm wird durch die sich wiederholenden Schichten, die sogenannte *Doppelschicht* oder allgemein *Wiederholeinheit*, und deren Anzahl beschrieben.

Im Weiteren wird zwischen der *vorgegebenen Schichtdicke* und der *gemessenen Schichtdicke* unterschieden. Die vorgegebene Schichtdicke beschreibt den Soll-Wert der Schichtdicke, der zur Abscheidung im Programm eingestellt bzw. vorgegeben wird. Die gemessene Schichtdicke entspricht einem Ist-Wert und gibt die durch eine Messung ermittelte Schichtdicke wieder.

Die *kritische Schichtdicke* entspricht der Dicke der Wiederholeinheit unterhalb der sich die elementaren Schichten durchmischen bevor die Kristallisation der binären Verbindung an deren Grenzfläche einsetzt (siehe Kap. 2.3).

1.2 Motivation

Die Synthese von Festkörpern als Film bietet zahlreiche Vorteile in der Herstellung bzw. Prozesssteuerung, der Auswahl der Elemente und der Charakterisierung im Vergleich zur klassischen Hochtemperatursynthese. Besonders das thermische Verdampfen der Elemente ermöglicht eine breite Variation der unterschiedlichen Syntheseparameter, wie beispielsweise der Verdampfungs- und Substrattemperatur, des Schichtaufbaus oder der zu bedampfenden Substrate.

Bei der Deposition alternierender Elementschichten kann über die Dicke der einzelnen Schichten nicht nur die Zusammensetzung eingestellt werden, sondern durch die Änderung der Schichtdicken bei konstantem Verhältnis der konstituierenden Elemente kann auch Einfluss auf den Reaktionsmechanismus und somit auf die Bildung des Produkts genommen werden. Bei geeigneten Syntheseparametern können daher mit dieser Methode neue, kristalline metastabile Verbindungen erhalten werden. Nicht selten weisen diese metastabilen Phasen interessante physikalische Eigenschaften auf und sind deshalb Gegenstand der aktuellen Forschung. Die anschließende Charakterisierung der Filme mit *in-situ* Untersuchungen kann in einem großen Umfang vor Ort im Labor durchgeführt werden.

Zur gezielten Synthese von neuen, kristallinen metastabilen Verbindungen ist die Auswahl bzw. Kombination der Elemente von besonderer Bedeutung. Vielversprechend erscheinen binäre Systeme, deren Verbindungen isotyp zu Systemen benachbarter Elemente mit einer ausgeprägten strukturellen Vielfalt sind. Auffallend ist die Strukturvielfalt der Chromchalkogenide, deren Verbindungen zu vielen Chalkogenide der Nachbarelemente Vanadium und Titan isotyp sind (Kap. 1.3). Im Gegensatz dazu weisen die Chrompnictogene nur wenige Gemeinsamkeiten auf (Kap. 1.4). Dabei kommt dem Chrom-Antimon-System eine besondere Bedeutung zu (Kap. 1.4.2), in dem nur drei kristalline Verbindungen bekannt sind.

1.3 Strukturelle Vielfalt der Chromchalkogenide

Analog zur strukturellen Vielfalt der Chromchalkogenide ist es nicht auszuschließen, dass in anderen binären Chromsystemen in ähnlicher Weise ein struktureller Zusammenhang besteht, deren Phasen möglicherweise metastabil und deshalb schwer bzw. kaum durch klassische Hochtemperatursynthesen zugänglich sind.

Im Folgenden wird am Beispiel der Chromtelluride kurz auf die strukturelle Vielfalt der Chromchalkogenide sowie auf Parallelen zu den Chrompnictogenen eingegangen. Auf eine Diskussion der physikalischen Eigenschaften wird an dieser Stelle verzichtet, da die strukturellen Zusammenhänge im Fokus stehen.

1.3.1 Beispiel: Chrom-Tellur-Systeme

Am Beispiel der Chromtelluride wird die strukturelle Vielfalt der Chromchalkogenide deutlich. [1–3] Als Gleichgewichtsphasen sind das hexagonale Cr_{1-x}Te , trigonales Cr_2Te_3 , monoklines Cr_5Te_6 , Cr_3Te_4 und CrTe_3 bekannt, sowie die dimorphen Verbindungen Cr_5Te_6 (hexagonal und monoklin), und Cr_5Te_8 , in trigonaler und monokliner Form. [4–9]

Die meisten Strukturen der Chromchalkogenide sind mit der NiAs-Struktur verwandt (Abb. 1a). Beispielsweise kann monoklines Cr_3Te_4 durch geordnetes Entfernen von Chromatomen aus jeder zweiten Chromebene entlang [001] erhalten werden (vgl. Abb. 1a und b). [10] Aufgrund der teilweise unbesetzten Chromplätze ist die oktaedrische bzw. trigonal-prismatische Koordination der Chrom- und Telluratome geringfügig verzerrt. Eine zusätzlich konstruierte Pseudo-Einheitszelle, entsprechend der NiAs-Struktur, verdeutlicht die strukturellen Gemeinsamkeiten der unterschiedlichen Chromchalkogenide in den Abbildungen. In analoger Weise können durch Entnehmen weiterer Chromatome die tellurreichen Chromtelluride erhalten werden, wie zum Beispiel Cr_2Te_3 oder Cr_5Te_8 (Abb. 1c und d). Dabei bleiben die verzerrten CrTe_6 -Oktaeder in der ursprünglichen (001)-Ebene kantenverknüpft und entlang [001] flächenverknüpft erhalten.

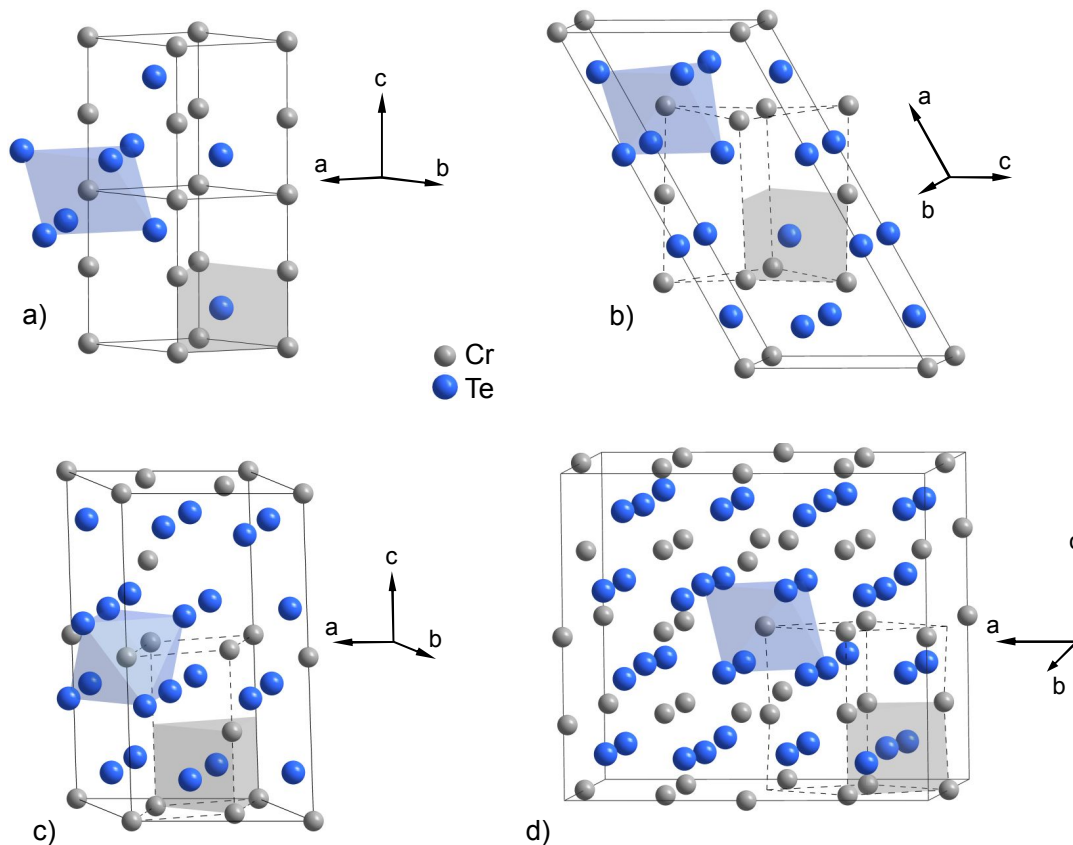


Abb. 1: Kristallstrukturen von unterschiedlichen Chromtelluriden: a) hexagonales Cr_{1-x}Te (NiAs-Typ) [11], b) monoklines Cr_3Te_4 [12], c) trigonales Cr_2Te_3 [13] und d) monoklines Cr_5Te_8 [14]. Zum Vergleich wurde eine Pseudo-Einheitszelle im NiAs-Typ hinzugefügt.

1.3.2 Isotypie der Chromchalkogenide

Analog zu den Chromtelluriden sind die weiteren Chromchalkogenide mit einer Zusammensetzung zwischen $\text{Cr}_{1-x}\text{X}'$ und CrX'_2 ($\text{X}' = \text{S}, \text{Se}$ und Te) bekannt. [15–17] Eine Ausnahme bildet dabei das monokline CrTe_3 (Kap. 1.3.1), das bislang nicht als Selenid oder Sulfid erhalten wurde. Die strukturelle Vielfalt spiegelt sich auch bei den leichteren Homologen wieder. Dabei liegt ebenfalls die NiAs- bzw. $\text{Cd}(\text{HO})_2$ -Struktur, oder eine durch Leerstellen in den Chromschichten hervorgerufene Verzerrungsvariante dieser Strukturen zugrunde. [1, 2, 10, 18–22] Ein Vergleich der Chromchalkogenide verdeutlicht die Strukturvielfalt und die Isotypie der Verbindungen, wie beispielsweise monoklines $\text{Cr}_3\text{X}'_4$ ($\text{X}' = \text{S}, \text{Se}$ und Te). [12, 23, 24] Es sind aber auch Ausnahmen wie die Chromchalkogenide CrX'_2 bekannt, welche metastabil und nur über Methatesereaktionen zugänglich sind: monoklines CrS_2 der „misfit“-Verbindung $(\text{Y}_{0.93}\square_{0.07})_{1.28}\text{CrS}_2$ [25], trigonales CrSe_2 [26] oder amorphes CrTe_2 [27].

1.4 Übergangsmetallpnictogene bzw. -antimonide

In den folgenden Abschnitten werden die bisherigen Arbeiten zum Chrom-Antimon-Phasenraum diskutiert und erläutert warum in diesem System potentiell neue, kristalline metastabile Verbindungen vermutet werden können.

1.4.1 Strukturelle Vielfalt der Chrompnictogene

Im Vergleich zu den Chromchalkogeniden weisen Chrompnictogene eine eingeschränkere Strukturvielfalt und kaum isotype Verbindungen auf. Die stöchiometrischen Verbindungen CrX'' werden mit $X'' = \text{N}, \text{P}, \text{As}$ und Sb beobachtet. [28–31] CrP , CrAs und CrSb kristallisieren in der orthorhombischen MnP -Struktur (Raumgruppe: $Pnma$), wobei für CrAs und CrSb auch die verwandte NiAs -Struktur ausgebildet werden kann (Abb. 2). In der MnP -Struktur sind die CrX''_6 -Polyeder verzerrt und weisen kürzere Cr-As- bzw. Cr-Sb-Abstände auf. Die Stabilität der Modifikationen unterscheidet sich deutlich. Während CrAs bei Raumtemperatur in der MnP -Struktur vorliegt, wird ein Phasenübergang zum NiAs -Typ bei höheren Temperaturen beobachtet.

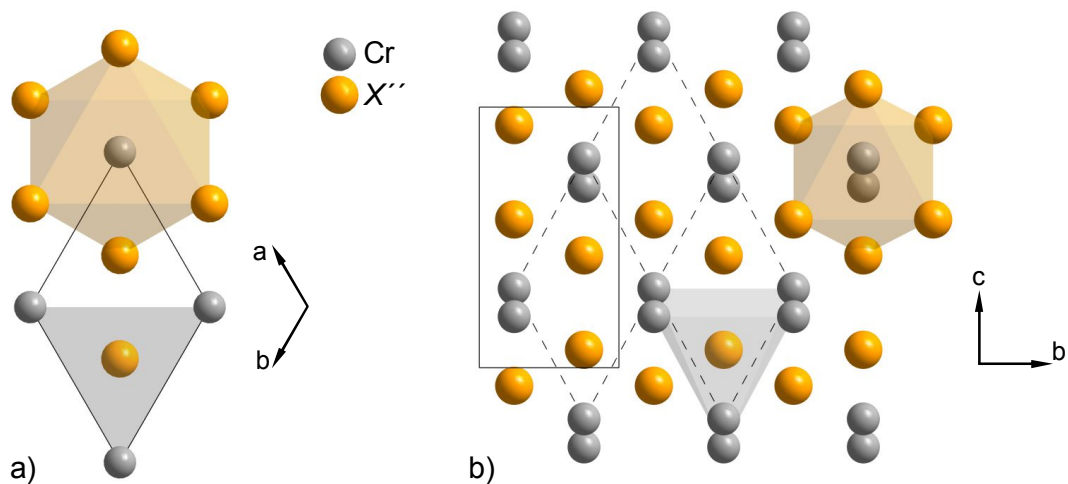


Abb. 2: Vergleich der Kristallstrukturen: a) NiAs -Typ mit der Blickrichtung entlang $[001]$ und b) MnP -Typ mit der Blickrichtung entlang $[100]$. (nach [32, 33])

Das Chromantimonid CrSb wird durch eine klassische Hochtemperatursynthese in der NiAs -Struktur erhalten. Erst bei hohen Drücken führt die Verzerrung der NiAs -Struktur zum Phasenübergang in den MnP -Typ (siehe Kap. 1.4.2). Die weiteren Chromverbindungen mit den Elementen der 15. Gruppe unterschieden

sich teilweise sehr deutlich in ihrer Zusammensetzung und Kristallstruktur (Tab. 1). Auffällig ist dabei die große Anzahl an chromreichen Phosphiden und Arseniden im Vergleich zu den Chromchalkogeniden, deren Phasenraum zwischen Cr und CrX' lediglich eine Mischungslücke aufweist (siehe Kap. 1.3). Im Gegensatz zum Chrom-Phosphor- und Chrom-Arsen-System weist der Chrom-Antimon-Phasenraum unerwartet wenig Verbindungen auf. So ist neben CrSb das orthorhombische CrSb₂ als weitere Gleichgewichtsphase bekannt. In Bezug auf die Synthese neuer kristalliner metastabiler Verbindungen erscheint das Chrom-Antimon-System daher vielversprechend zu sein und wird deshalb im folgenden Kapitel detaillierter beschrieben. (siehe Kap. 1.4.2).

Tab. 1: Zusammenfassung der Chrompnictogen-Gleichgewichtsphasen Cr-X'' (X'' = P, As und Sb).

Cr:X''	Cr /at-%	Cr-P	Cr-As	Cr-Sb
3:1 (3.2:0.8)	75.0 (80.0)	$I\bar{4}$ [34]	($Pm\bar{3}n$ [35])	/
2:1	66.7	$Imm2$ [36]	$P\bar{4}/nmm$ [37] $P\bar{6}2m_{ht}$ [38]	/
12:7	63.2	$P6_3/m$ [39]	/	/
5:3	62.5	/	$Pnma$ [40]	/
4:3	57.1	/	Cm [41]	/
1:1	50.0	$Pnma$ [42]	$Pnma$ [43] $P6_3/mmC_{ht}$ [44]	$P6_3/mmc$ [33] $Pnma_{hp}$ [45]
1:2	33.3	$C2/m$ [46]	$C2/m$ [46]	$Pnnm$ [47] $I\bar{4}mcm_{hp}$ [48]
1:4	20.0	$C2/c$ [49]	/	/

_{ht} high temperature (*deut.*: Hochtemperatur)

_{hp} high pressure (*deut.*: Hochdruck)

1.4.2 Das Chrom-Antimon-System

Aus Untersuchungen durch klassische Hochtemperatursynthesen sind zwei Gleichgewichtsphasen im Chrom-Antimon-System bekannt (Abb. 3) [50–52]: hexagonales CrSb (NiAs-Struktur) und orthorhombisches CrSb₂ (Markasit-Struktur). CrSb geht in einer eutektischen Reaktion bei 1160 °C in die flüssige Phase über, während sich CrSb₂ in einer peritektischen Reaktion bei 620 °C zu

CrSb und Sb zersetzt. Für beide Verbindungen sind Hochdruckmodifikationen bekannt. So nimmt CrSb bei Drücken über 16.5 GPa die orthorhombische MnP-Struktur an [45], während CrSb₂ bei >5.5 GPa in die tetragonale CuAl₂-Struktur übergeht [48]. Weiterhin wird von einer kubischen, antimonreichen Phase Cr_{0.1}Sb_{0.9} berichtet, die als Nebenphase durch Abschrecken entsteht. [53]

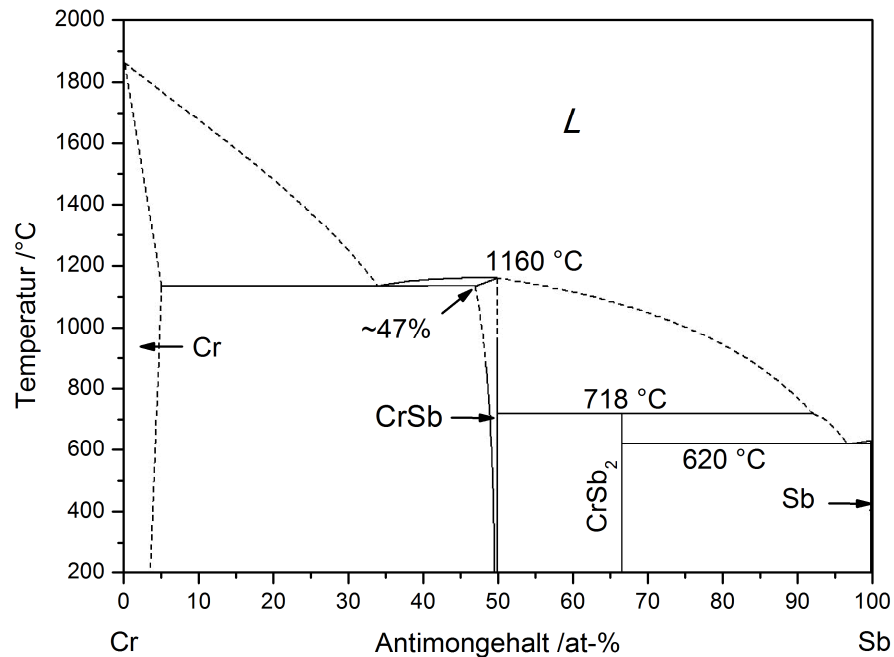


Abb. 3: Phasendiagramm des Chrom-Antimon-Systems. (nach [50])

Zur gezielten Synthese neuer Chromantimonide ist die Kenntnis von Unterschieden und Ähnlichkeiten zu Kristallstrukturen bekannter Verbindungen erforderlich und hilfreich.

In CrSb (NiAs-Struktur, Raumgruppe: $P6_3/mmc$), ist Antimon trigonal-prismatisch von sechs Chromatomen umgeben und Chrom von sechs Antimonatomen oktaedrisch koordiniert (Abb. 4a). Ausgehend vom stöchiometrischen CrSb wird der Gitterparameter $a = 4.1270 \text{ \AA}$ mit zunehmendem Chromanteil größer während $c = 5.4510 \text{ \AA}$ abnimmt. Der Homogenitätsbereich dieser Phase ist mit 47 at-% bis 50 at-% Cr bei 1134 °C sehr gering. [50, 54] Die Kristallstruktur wird dabei als Ni₂In-Typ (Raumgruppe: $P6_3/mmc$) diskutiert, bei der zusätzlich zur Atompositionen Cr_A (0,0,0) bzw. (0,0,1/2) die Position (1/3, 2/3, 3/4) bzw. (2/3, 1/3, 1/4) mit weiteren Chromatomen (Cr_B) statistisch besetzt wird (Abb. 4b). Dieses Verhalten wird bei verschiedenen Übergangmetallantimoniden beobachtet. Teilweise weisen sie auch größere Homogenitätsbereiche auf, wie beispielsweise Mn_{1+x}Sb, Fe_{1+x}Sb oder Ni_{1+x}Sb. [54, 55] Es wird also eine strukturelle Beziehung

zwischen Strukturtypen deutlich, die die selbe Raumgruppe aufweisen. Mit einer strukturellen Verzerrung bzw. atomaren Verschiebungen lässt sich auch der Phasenübergang von CrSb zwischen der thermodynamisch stabilen NiAs-Struktur und der Hochdruckmodifikation im MnP-Typ (Raumgruppe: $Pnma$) beschreiben. [45, 56] Die Gitterparameter der orthorhombischen Phase sind $a = 5.1850 \text{ \AA}$, $b = 5.8890 \text{ \AA}$ und $c = 4.0160 \text{ \AA}$. Mit zunehmender Temperatur zeigt das hexagonale CrSb eine Expansion der Einheitszelle in Richtung $[001]$ bei gleichzeitiger Kontraktion entlang $[100]$. [57, 58]

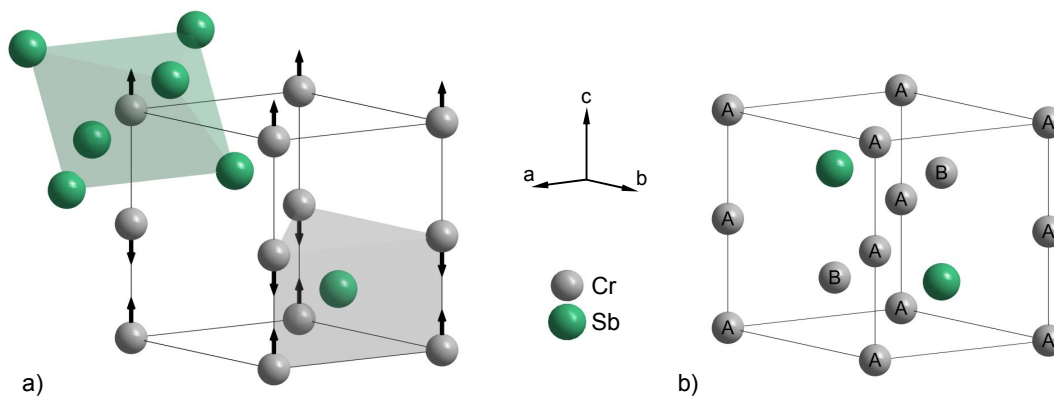


Abb. 4: Kristallstruktur von CrSb: a) NiAs-Typ mit Koordinationspolyeder um Chrom bzw. Antimon sowie das magnetische Moment der Chromatome. b) Ni₂In-Typ mit den unterschiedlich besetzten Atompositionen Cr_A (0,0,0) und Cr_B (1/3, 2/3, 3/4). (nach [33, 59])

In der NiAs-Struktur sind die Chromatome in den (001)-Ebenen ferromagnetisch gekoppelt, während eine antiferromagnetisch Kopplung der benachbarten Chromatome entlang $[001]$ vorliegt. Bis zur Néel-Temperatur von etwa 440 °C weist CrSb ein metallisches Verhalten auf und zeigt beim Überschreiten von T_N die bekannte Änderung des elektrischen Verhaltens und des Gitterparameters dieses Strukturtyps. [56–58, 60–64]

Bereits auf der Basis von dünnen Filmen wurden dickeren Pufferschichten aus Antimon zwischen (Cr/Sb)-Monolagen epitaktisch hergestellt. Dadurch werden die antiferromagnetisch gekoppelten Chrommonolagen voneinander magnetisch getrennt und weisen ein ferromagnetisches Verhalten auf (siehe Abb. 4b). Das effektive magnetische Moment der Chromatome ist dabei nur geringfügig größer als beim bekannten Volumenmaterial. [65–69] Eine kubische Nichtgleichgewichtsphase von CrSb im Zink-blende-Typ (Raumgruppe: $F4\bar{3}m$) mit $a = 5.4090 \text{ \AA}$ kann durch epitaktisches Aufwachsen auf (100)-NaCl, (100)-KCl [70–72] oder GaAs [73–76] erzeugt werden. Um den Unterschied der Gitterkonstanten zwischen dem Substrat und dem kubischen CrSb zu minimieren, können

halbleitende Pufferschichten, beispielsweise aus GaAs, GaSb oder (Ga,In)As, auf dem Substrat aufgebracht werden. Kubisches CrSb ist nur in wenigen Monolagen stabil und geht oberhalb einer kritischen Schichtdicke in das hexagonale CrSb über. Berechnungen der elektronischen Bandstruktur von CrSb im Zinkblende-Typ belegen die für halbleitende Ferromagneten unterschiedlichen Zustandsdichten mit einer Bandlücke der Minoritätsladungsträger. Weiterhin wird sehr deutlich welchen Einfluss die Substratauswahl, und somit der Gitterparameter, auf die Stabilität der Verbindung ausübt. [77–80]

Das orthorhombische CrSb₂ ist isotyp zu FeS₂ und kristallisiert in der Markasit-Struktur (Raumgruppe: *Pnmm*) mit den Gitterparametern $a = 6.0282 \text{ \AA}$, $b = 6.8747 \text{ \AA}$ und $c = 3.2728 \text{ \AA}$. Die Chromatome besetzen ein innen-zentriertes Gitter und sind von Antimon oktaedrisch umgeben. Dabei sind die CrSb₆-Oktaeder entlang [001] kantenverknüpft (Abb. 5) und im Vergleich zu den Oktaedern in CrSb aufgrund der Sb–Sb-Hanteln verzerrt. [81, 82]

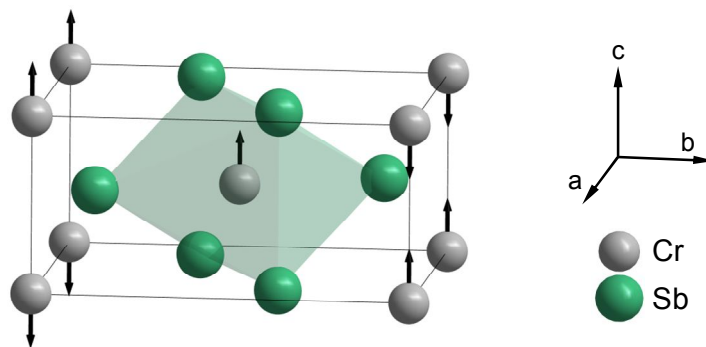


Abb. 5: Kristallstruktur des orthorhombischen CrSb₂ in der Markasit-Struktur mit angedeuteter, oktaedrischer Umgebung der Chromatome durch Antimon. Weiterhin ist die ferromagnetische Kopplung der Chromatome in der (011)-Ebene illustriert. (nach [47])

Unter den physikalischen Eigenschaften von CrSb₂ lässt der relativ hohe Seebeck-Koeffizient $|S(\sim 60 \text{ K})| \approx |-430 \mu\text{V/K}|$ diese Verbindung interessant für die Anwendungen im Bereich der Thermoelektrik erscheinen. Jedoch liegt der ZT -Wert über den gesamten Temperaturbereich bis 310 K deutlich unterhalb von $ZT = 0.015$. Eine Substitution des Übergangsmetalls bzw. des Antimons bewirkt in beiden Fällen eine Abnahme des elektrischen Widerstands bis hin zum Übergang vom halbleitenden CrSb₂ zu metallischem Verhalten. [83–87] Der antiferromagnetische Ordnungspunkt für stöchiometrisches CrSb₂ liegt bei $T_N = 273 \text{ K}$. Dabei sind die Chromatome in den (011)-Ebenen untereinander ferromagnetisch gekoppelt, während die benachbarten Ebenen entlang [011] antiferromagnetisch ausgerichtet sind. [88–90]

Die Hochdruckphase von CrSb_2 kristallisiert in der tetragonalen CuAl_2 -Struktur (Raumgruppe: $I4/mcm$) mit $a = 6.4913 \text{ \AA}$ und $c = 5.7740 \text{ \AA}$. Im Gegensatz zur oktaedrischen Umgebung von Chrom im Markasit-Typ sind die Chromatome in der Hochdruckphase achtfach von Antimon koordiniert und bilden entlang der $[001]$ -Richtung eine lineare Kette aus. Bei temperaturabhängigen Widerstandsmessungen zeigt CrSb_2 in der tetragonalen Struktur ein metallisches Verhalten. Im Gegensatz zum orthorhombischen CrSb_2 ist die Hochdruckmodifikation ferromagnetisch mit einer Curie-Temperatur von $T_c \approx 160 \text{ K}$. [48, 91–93] Diese Hochdruckphase entspricht auch der Kristallstruktur von TiSb_2 und VSb_2 (vgl. Kap. 1.4.3).

Ein antimonreiches $\text{Cr}_{0.1}\text{Sb}_{0.9}$ wurde bei Hochtemperatursynthesen durch Abschrecken als Nebenphase von CrSb_2 und elementarem Antimon erhalten. Die Interpretation der Röntgendaten führte zu einer kubisch primitiven Zelle mit dem Gitterparameter $a = 3.074 \text{ \AA}$ (Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$). [53]

Die Berechnungen der Bildungsenthalpie der thermodynamisch stabilen Phasen CrSb und CrSb_2 aus den Elementen erfolgte aus experimentellen Daten und ergab relativ niedrige Werte. Während für die Bildung von CrSb ein mittlerer Wert von ca. -2.7 kJ/mol und für CrSb_2 von etwa -4.0 kJ/mol berechnet wurden [51], deuten beispielsweise die Bildungsenthalpien der Chromtelluride mit -22.5 kJ/mol bis -37.3 kJ/mol [2] auf thermodynamisch stabilere Verbindungen hin.

Chromantimonide weisen, trotz polymorpher Verbindungen, nicht die strukturelle Vielfalt wie Chromarsenide und -phosphide auf. Isotype Verbindungen, wie bei den Chromchalkogeniden, kommen bei den Chrompnictogenen ausschließlich in Form der stöchiometrischen Verbindung CrX'' ($X'' = \text{P, As und Sb}$) in der NiAs -Struktur vor.

1.4.3 Ausgewählte Übergangsmetallantimonide

Bei einem Vergleich der binären Übergangsmetallantimonide (MSb) der ersten Übergangsmetallreihe werden deren strukturellen Merkmale deutlich. So sind die intermetallischen Verbindungen der allgemeinen Strukturformel MSb , MSb_2 bzw. M_2Sb und M_3Sb bzw. MSb_3 häufig vorkommende Phasen. [94] Die nur teilweise ausgeprägte strukturelle Vielfalt und die eingeschränkte Isotypie innerhalb der $3d$ -Übergangsmetallantimonide, wie beispielsweise der zu Cr-Sb benachbarten Phasenräume Ti-Sb, V-Sb und Mn-Sb oder Ni-Sb und Cu-Sb, werden hier erläutert.

Mit Ausnahme von Kupfer weisen die $3d$ -Übergangsmetall-Antimon-Systeme Verbindungen mit einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 und unterschiedlich ausgeprägter Phasenbreite auf. Abgesehen vom kubischen ScSb (Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$) [95] und orthorhombischen ZnSb (Raumgruppe: $Pbca$) [96] kristallisieren diese, wie auch die Chrommonochalkogenide [11, 97], in der NiAs-Struktur. [54, 55, 98, 99] Auch das M :Sb-Verhältnis von 1:2 ist aus den meisten dieser Phasendiagrammen bekannt (MSb_2 mit $M = Ti, V, Cr, Fe, Co$ und Ni). Die Diantimonide kristallisieren überwiegend in der $CuAl_2$ -Struktur, die im Cr-Sb-System die Hochdruckmodifikation von $CrSb_2$ darstellt. [100, 101]

Weniger häufig, und aus bisherigen Untersuchungen im Chrom-Antimon-System nicht bekannt, sind Strukturtypen wie M_2Sb , M_3Sb und MSb_3 , beispielsweise Ti_2Sb , Mn_2Sb , Cu_2Sb und Ti_3Sb , V_3Sb , Mn_3Sb , Cu_3Sb , Ni_3Sb oder $FeSb_3$, $CoSb_3$ und $NiSb_3$. [55, 102–111] Teils sind diese Antimonide polymorph, wie Mn_2Sb , Ti_3Sb , Ni_3Sb oder Cu_3Sb . [104, 112–114] Im Gegensatz zum Chrom-Antimon-System sind von den benachbarten Systemen zusätzlich die Verbindungen $Ti_3(Ti_{0,2}Sb_{0,8})$, Ti_5Sb_3 und $Ti_{10,88}Sb_{7,74}$ sowie V_3Sb_2 und $V_{14,92}Sb_{18}$, bzw. $Mn_{1-x}Sb$ ($0 \leq x \leq 1$) und $Mn_{0,2}Sb_{0,8}$ bekannt. [53, 55, 115–119]

Auffallend ist die strukturelle Ähnlichkeit zwischen der kubischen M_3Sb -Phase im Cr_3Si -Typ und elementarem Chrom bzw. Antimon. Die Verbindungen Ti_3Sb und V_3Sb kristallisieren in der Cr_3Si -Struktur (Raumgruppe: $Pm\bar{3}n$), wobei Antimon ein kubisch-innenzentriertes Gitter besetzt. [98, 120] Interessanterweise kann elementares Antimon durch eine Hochdrucksynthese mit Drücken oberhalb von 28 GPa in einer kubisch-innenzentrierten Struktur erhalten werden. [121] Zudem kristallisieren elementares Chrom als dünner Film und Chromnanopartikel ebenfalls in der Cr_3Si -Struktur. [122–125] Ein Vergleich der kubischen Phase im Cr_3Si -Typ und die erwähnten Modifikationen von elementarem Chrom und Antimon sind in Abb. 6 dargestellt.

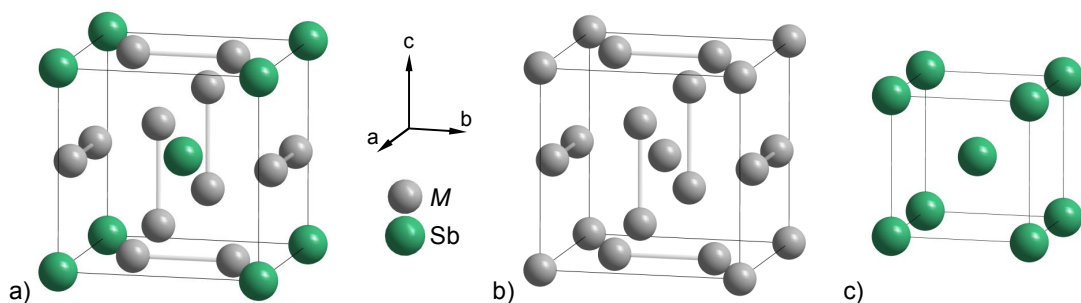


Abb. 6: Kristallstruktur von a) M_3Sb in der Cr_3Si -Struktur, b) elementarem Chrom und c) Antimon in der kubischen Modifikation. [121, 122, 126]

Aus einem Vergleich der sogenannten A15-Strukturen (Cr₃Si-Typ) wurden unterschiedliche Kriterien, wie geometrische, elektronische und thermodynamische Faktoren formuliert, die auf eine Stabilität von A15-Phasen schließen lassen. [127] So entspricht das typische Verhältnis der Atomradien $r_A/r_B \approx 1$ und liegt für alle Verbindungen zwischen 0.84 und 1.12. In der ersten Koordinationssphäre ist das Chromatom in der Cr₃Si-Struktur zehnfach koordiniert. Für das Radienverhältnis ergibt sich ein Wert von 0.89 bzw. 0.92, unter der Annahme einer acht- bzw. zwölfachen Koordinierung des Chromatoms ($r_{Cr,KN=8} = 1.249 \text{ \AA}$ bzw. $r_{Cr,KN=12} = 1.29 \text{ \AA}$) und eine Einfachbindung des Antimons ($r_{Sb} = 1.41 \text{ \AA}$), d. h. das Radienverhältnis für ein Cr₃Sb im Cr₃Si-Typ liegt im Bereich der bekannten A15-Phasen.

Die strukturellen Gemeinsamkeiten legen die Vermutung nahe, dass kubisches Cr₃Sb im Cr₃Si-Typ bei geeigneten Synthesebedingungen als metastabile Phase erhalten werden kann.

2 Grundlagen der Reaktionsmechanismen in Festkörpern

Die Diskussion über Chromchalkogenide bzw. -pnictogene im ersten Kapitel basiert überwiegend auf den jeweiligen Phasendiagrammen und somit auf thermodynamisch stabilen Phasen. In den folgenden Abschnitten werden Überlegungen aus Sicht der Thermodynamik erläutert sowie die Möglichkeit zur Synthese metastabiler Phasen mittels dünner Multifilme vorgestellt.

2.1 Thermodynamisch und kinetisch stabile Phasen

Um den Unterschied zwischen thermodynamisch stabilen und metastabilen Phasen aufzuzeigen, wird an dieser Stelle die Thermodynamik von Legierungen diskutiert. Der Fokus soll hierbei auf T - c -Zustandsdiagrammen aus Hochtemperatursynthesen liegen.

2.1.1 Gleichgewichtsphasen

Temperatur-Zustandsdiagramme für Legierungen werden aus den Ergebnissen von Hochtemperatursynthesen, d. h. aus dem Verlauf der Abkühlkurven erstellt. [128, 129] Beispielsweise erfolgt die Synthese von CrSb bei Temperaturen von bis zu 1100 °C, etwa $\frac{2}{3}$ der Schmelztemperatur des höher schmelzenden Elements. [130] Aus thermodynamischer Sicht wird bei vorgegebener Zusammensetzung die Phase beobachtet, deren freie Enthalpie G am niedrigsten ist. Das thermodynamische Gleichgewicht wird also durch das Minimum der freien Enthalpie bestimmt. Der Druck wird dabei als konstant angenommen ($p = \text{konst.}$), wodurch nach der Gibbs'schen Phasenregel die möglichen Freiheitsgrade bei einem Zweikomponentensystem der Temperatur T und der Zusammensetzung c entsprechen. Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie G ist in Gleichung (Gl. 1) ersichtlich, wobei H der Enthalpie, T der Temperatur und S der Entropie entspricht. [129, 131–133]

$$(Gl. 1) \quad G = H - TS \quad \text{mit } T, p = \text{konst.}$$

Eine binäre Legierung mit vollständiger Mischbarkeit der Elemente, wie etwa im Cr-V-System [134], stellt einen vergleichsweise einfachen Fall dar und soll als Diskussionsbeispiel dienen. Bei genügend hoher Temperatur T_1 liegen beide Elemente in der Schmelze vor. Für die freie Enthalpie des gesamten Systems ist die freie Enthalpie der Schmelze G_S kleiner als die freie Enthalpie der kristallinen Phase G_α : $G_S < G_\alpha$ (Abb. 7a). Entspricht die Temperatur des Systems der Schmelztemperatur T_A des Elements A, so liegen für das reine Element A beide Phasen, Schmelze und kristalline Phase α , im thermodynamischen Gleichgewicht vor ($\Delta G = G_S - G_\alpha$ Abb. 7b). Bei einer Temperatur $T_2 < T_A$ ist die freie Enthalpie der kristallinen Phase G_α für eine Zusammensetzung bis c_B^K kleiner als G_S (Abb. 7c). In diesem Bereich ist das Gemisch erstarrt, während zwischen c_B^K und c_B^S die kristalline Phase α und die Schmelze als zwei Phasen vorliegen. Bei einem höheren Anteil des Elements B befindet sich das System in Schmelze. In analoger Weise verhält sich das System bei der Schmelztemperatur des Elements B (Abb. 7d). Unterhalb der Schmelztemperatur T_B ist die freie Enthalpie G_α im gesamten Bereich der Zusammensetzung niedriger als G_S (Abb. 7e). Die unterschiedlichen Temperaturen entsprechen dabei einer Isothermen im Phasenraum A-B (Abb. 7f).

Neben Mischkristallen, wie im erwähnten Beispiel, treten bei Legierungen häufig auch Verbindungen in Form von intermetallischen Phasen auf. Die Kristallstruktur, in der diese Strukturen kristallisieren, ist von denen der konstituierenden Elemente verschieden. Während die kubische Kristallstruktur im Chrom-Vanadium-System beibehalten und Chrom durch Vanadium ersetzt wird, bildet sich beispielsweise im Vanadium-Nickel-System unter anderem die kubische Phase V_3Ni in der Cr_3Si -Struktur (vgl. Abb. 6a). [135] Eine konstante oder streng stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung liegt dabei nicht zwingend vor, jedoch eine geordnete Verteilung der Elemente auf den verschiedenen Gitterplätzen. Einen Sonderfall dieser Legierungen stellen intermediäre Phasen dar. Sie bestehen aus mindestens einem Metall und einem Nichtmetall. Das Bindungsverhältnis der Bestandteile ist aufgrund der geringfügig unterschiedlichen Elektronegativität zwischen metallisch und polar einzuordnen. [129, 136]

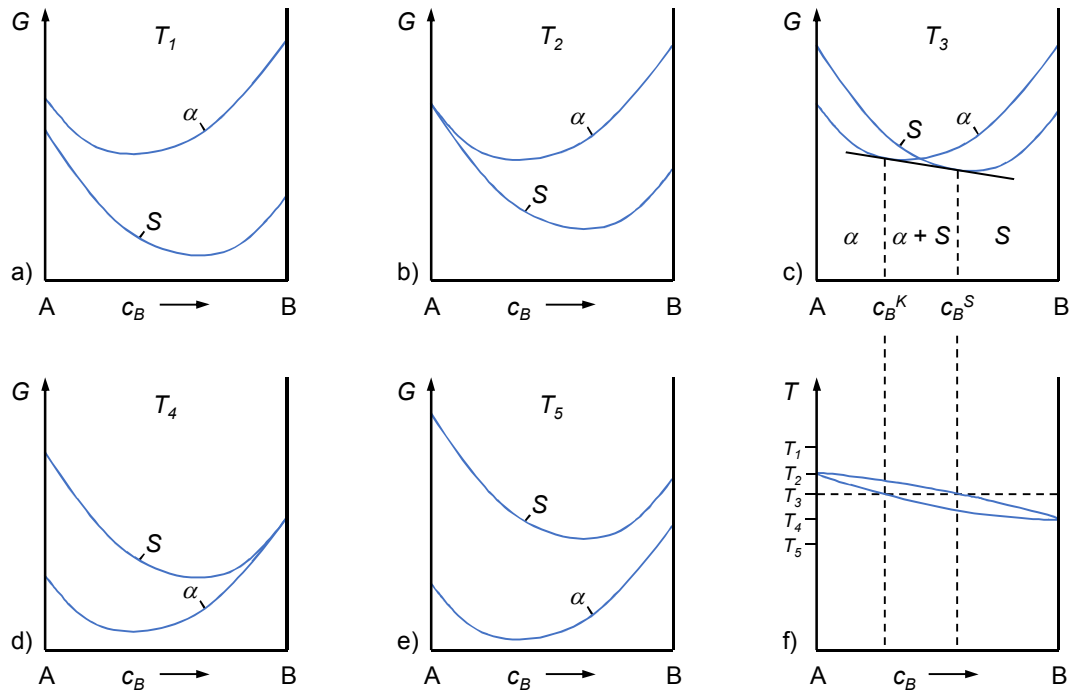


Abb. 7: Freie Enthalpie von Schmelze und Kristall eines binären Systems mit vollständiger Mischbarkeit: a) in der Schmelze, b) Schmelzpunkt von A, c) zwischen den Schmelzpunkten von A und B, d) Schmelzpunkt B, e) vollständig erstarrtes System, f) Phasendiagramm A-B. (nach [131])

2.1.2 Metastabile Phasen

Thermodynamisch nicht stabile kristalline Phasen, sogenannte metastabile Phasen oder Nichtgleichgewichtsphasen, können beobachtet werden, wenn die Umwandlung mit hinreichend geringer bzw. vernachlässigbar kleiner Reaktionsgeschwindigkeit abläuft. Eine solche Phase wird auch als kinetisch stabil bzw. die Phasenumwandlung in die stabilere Form als kinetisch gehemmt bezeichnet. [133] Aus thermodynamischer Sicht kann eine metastabile Phase durch ihre relative Lage in einem G - c -Diagramm bei konstantem Druck und gegebener Temperatur beschrieben werden (Abb. 8). Beispielsweise tritt bei Hochtemperatursynthesen die Phase γ in der Regel nicht auf, deren freie Enthalpie G_γ größer ist als die freie Enthalpie der bekannten Phasen (α , β und δ). Wird der Druck als weiterer Freiheitsgrad hinzugenommen, können metastabile Phasen ggf. durch Hochdruck-/Hochtemperatursynthesen erhalten werden. [137] Im erwähnten Beispiel (Abb. 8) würde bei erhöhtem Druck die Kurve der freien Enthalpie der Phase γ unter der freien Enthalpie der Phasen β oder δ liegen ($G_\gamma < G_{\beta,\delta}$). Weitere Möglichkeiten zu Darstellung metastabiler Phasen stellen unter anderem das epitaktische Abscheiden und die Kristallisation aus dem

amorphen Zustand dar. Auf diese Methoden wurde bereits in Kap. 1.4.2 am Beispiel des kubischen CrSb auf NaCl-Substrat verwiesen bzw. erfolgt in den weiteren Abschnitten (Kap. 2.3). Der Phasenübergang von einer metastabilen zu einer thermodynamisch stabilen Phase kann als exothermes Ereignis, beispielsweise in einer DSC-Kurve, beobachtet werden.

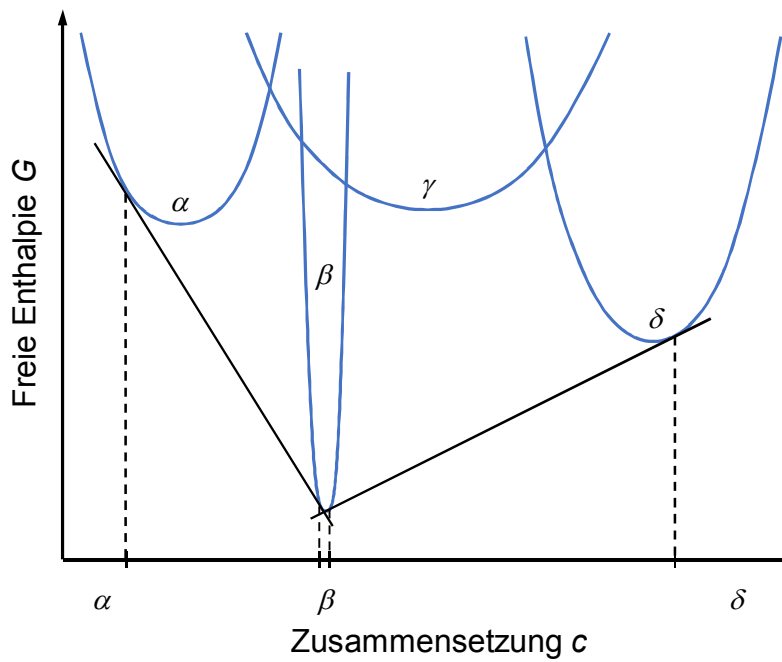


Abb. 8: Relative Lage der freien Enthalpie von Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung. (nach [131])

2.2 Diffusion, Nukleation und kritische Keimgröße

Die Diffusion der Edukte ist bei Festkörperreaktionen ein entscheidender Reaktionsschritt. Dabei ist zur Diffusion die benötigte Temperatur ausschlaggebend für die Bildung von metastabilen Phasen. In Multifilmen ist die Volumendiffusion von Bedeutung, weshalb auf eine Diskussion von weiteren Diffusionswegen, wie Oberflächen- und Korngrenzendiffusion, verzichtet wird.

2.2.1 Festkörperdiffusion in Multifilmen

Die Diffusion im Multifilm lässt sich aufgrund des alternierenden Schichtaufbaus der elementare Reaktanten auf eine eindimensionale Beschreibung des Vorgangs reduzieren. Dabei kann die Selbstdiffusion in den Schichten in Bezug auf eine Durchmischung der Schichten vernachlässigt werden, sodass ein Konzentrationsgradient im Multifilm nach dem Abscheiden nur senkrecht zur Filmoberfläche A besteht. Das Fick'sche Gesetz (Gl. 2) lautet damit [132]:

$$(Gl. 2) \quad j_D = -D \frac{dc}{dx} \quad \text{wobei } x \perp A$$

In den amorphen Multifilmen kann bei der Diffusion von einem hohen Beitrag über Leerstellen bzw. Lücken ausgegangen werden. Wie bei der Diffusion über Zwischengitterplätze oder dem Platztausch, wird die Diffusion über Leerstellen thermisch aktiviert. Die Häufigkeit des Platzwechsels ist durch den Boltzmann-Faktor gegeben und führt zu einer Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizient (Gl. 3) [132]:

$$(Gl. 3) \quad D \approx e^{\frac{-\Delta H_D}{k_B T}} \quad \text{mit } k_B: \text{ Boltzmann-Konstante}$$

Dabei muss für den Platzwechsel, und damit für die Diffusion, die Aktivierungsenthalpie ΔH_D aufgebracht werden. Durch die Diffusion über die Leerstellen bzw. Lücken der amorphen Schichten werden diese nach und nach eliminiert. Dies führt zu einer Reduzierung Schichtdicke. In den Röntgenreflektometrie-kurven kann sich dies durch einer Positionsänderung der Satellitenmaxima zu größeren Winkeln äußern. [138]

2.2.2 Nukleation und kritische Keimgröße

Die Nukleation im Festkörper bzw. in dünnen Filmen wird häufig in Anlehnung an das Modell der Nukleation in einer Lösung bzw. Schmelze diskutiert. [132, 139, 140] Dabei entsteht ein Keim mit einem sehr kleinen Volumen und zumindest partiell kristalliner Anordnung der Atome. Unter der Annahme eines sphärischen Keims mit dem Radius r hängt dessen Stabilität von seiner freien Enthalpie ΔG_K ab, die sich aus einem Beitrag der Keimoberfläche G_A und des Keimvolumens G_V zusammensetzt (Gl. 4):

$$(Gl. 4) \quad \Delta G_K = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g + 4\pi r^2 \gamma$$

Unter Δg ist die Differenz der freien Enthalpie im amorphen (bzw. in der Schmelze oder Lösung) und kristallinen Zustand zu verstehen, während γ der spezifischen Oberflächenenergie entspricht. Durch die Bildung bzw. das Wachstum des Keims wird Volumenenergie unter Aufwendung der Oberflächenenergie gewonnen. Dementsprechend resultiert eine freie Aktivierungsenthalpie, die überwunden werden muss damit ein weiteres Keimwachstum erfolgen kann (Abb. 9). Daher sind Keime erst ab dem kritischen Keimradius r_0 stabil und ein Kristallwachstum kann einsetzen. Bei der Nukleation aus dem amorphen Zustand handelt es sich um einen thermisch aktivierten Prozess, sodass durch Temperaturerhöhung die Oberflächenenthalpie G_A zugeführt und die freie Enthalpie ΔG_0 bei der Keimbildung überwunden werden kann.

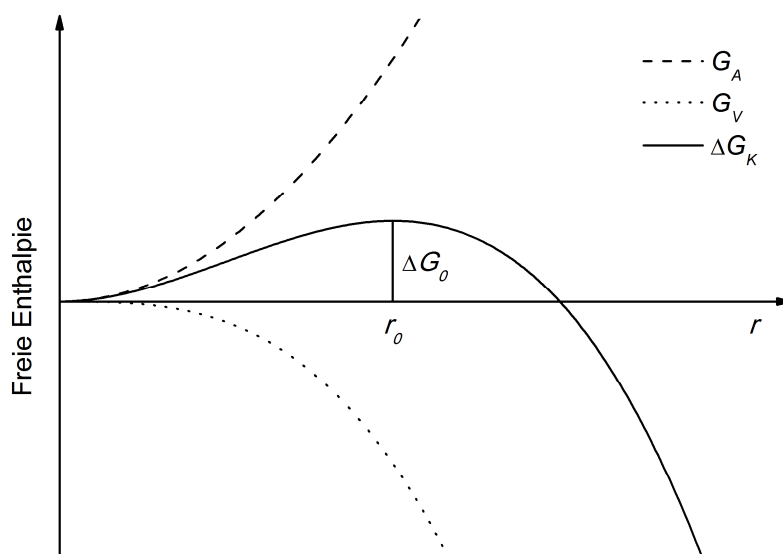


Abb. 9: Freie Enthalpie eines sphärischen Keims in Abhängigkeit des Radius r . (nach [132])

2.3 Synthese von kinetisch stabilen Verbindungen mittels modulierter elementarer Reaktanten

In Multifilmen kann auf die Abfolge von Diffusion und Nukleation bzw. Kristallisation im Festkörper durch Vorgabe der Schichtdicken Einfluss genommen werden. Der Zusammenhang zwischen Reaktionsmechanismus und Schichtdicke wird in diesem Abschnitt diskutiert.

2.3.1 Wachstumsmechanismen dünner Schichten

Beim Bedampfen eines Substrats sind die an der Substratoberfläche adsorbierten Atome durch ihre thermische und kinetische Energie in der Lage auf der Oberfläche zu diffundieren. Erst im weiteren Schritt entscheidet die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Atomen untereinander und zwischen den adsorbierten Atomen und dem Substrat bzw. den bestehenden Monolagen über die Art des Schichtwachstums. [141, 142]

Das *Frank-van-der-Merwe*-Wachstumsmodell beschreibt die Schichtbildung bei der die Adhäsion der aufgedampften Atome an der Oberfläche überwiegt. Das Resultat ist ein gleichmäßiges Schichtwachstum in Form von Monolagen und führt zu einer sehr geringen Oberflächenrauigkeit.

Überwiegt die Wechselwirkung der aufgedampften Atome untereinander gegenüber der Adhäsion auf der vollständig ausgebildeten Monolage, so scheiden sich die adsorbierten Atome als Kluster oder Inseln auf dem Substrat ab. Dieses Wachstum wird als *Volmer-Weber*-Modell bezeichnet. Dabei werden große Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeiten an Filmen beobachtet.

Die Zwischenform dieser Wachstumsmodelle wird als *Stranski-Krastanow*-Wachstum bezeichnet. Typisch für dieses Modell sind die Ausbildung von Monolagen und das Einsetzen des drei-dimensionalen Wachstums in Form von Inseln. Die Dichte eines Materials kann von der Präparation abhängen. Beim Verdampfen werden teilweise Abweichungen von den bekannten Werten der Volumeneigenschaften beobachtet. [143]

2.3.2 Modulierte elementare Reaktanten

Das Konzept der modulierten elementaren Reaktanten, sogenannter Multifilme, wird bereits seit vielen Jahren zur gezielten Darstellung von metastabilen Verbindungen über amorphe Zwischenphasen eingesetzt. [140, 144, 145] Die Herstellung der Schichtsysteme, also das Abscheiden der elementaren Schichten, ist durch die Bedampfungszeiten und die Schichtabfolge verhältnismäßig einfach zu kontrollieren. Mit unterschiedlich dicken Wiederholeinheiten und konstanter Zusammensetzung kann der Einfluss auf das Diffusions- und Kristallisationsverhalten der Elemente in Multifilmen untersucht werden. Folglich stellt die Diffusionslänge einen weiteren Parameter für Festkörperreaktion dar und ist von entscheidender Bedeutung. Dabei wird allerdings vorausgesetzt, dass die Elementarschicht bzw. der Multifilm bei der Deposition nicht kristallisiert.

Untersuchungen in unterschiedlichen Metal-Silizium-Systemen machen dies deutlich. [146–148] Im Gegensatz zur klassischen Hochtemperatursynthese, deren geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Diffusion darstellt, zeigen beispielsweise amorphe (Fe/Si)- und (Ni/Si)-Multifilme aufgrund der zuerst ablaufenden Interdiffusion der Elementschichten ein nukleationsbestimmtes Reaktionsverhalten. Aus einem amorphen (Fe/Si)-Multifilm mit einem Verhältnis von 5:4 kristallisiert über eine amorphe Zwischenphase das metastabile Fe_5Si_3 ohne Nebenphasen. [146] Bei diesen Untersuchungen wurde angenommen, dass durch hinreichend dünne Schichten amorphe Legierungen beliebiger Zusammensetzung hergestellt werden können und eine Entmischung kinetisch gehemmt ist. Das bedeutet, dass im Vergleich zur Entmischung und Nukleation einer thermodynamisch stabileren Phase die Keimbildung einer metastabilen Phase bei gegebener Zusammensetzung energetisch bevorzugt sein kann.

In Abhängigkeit von den Schichtdicken kristallisieren amorphe Multifilme an der Grenzfläche ohne bzw. mit geringer Durchmischung oder nach einer deutlich fortgeschrittenen bzw. vollständigen Interdiffusion der Elemente. Die sogenannte kritische Schichtdicke beträgt beispielsweise bei (Nb/Se)-Schichten mit einer Zusammensetzung von 5:4 etwa 60 Å [149] oder 27 Å bei (Mo/Se)-Schichten mit einem Verhältnis von 1:2 [150]. Diese Untersuchungen belegen auch, dass die Durchmischung nicht nur von der Zusammensetzung [151], sondern auch wesentlich von der Kombination der Elemente abhängt. Die kritische Schichtdicke kann je nach System und Zusammensetzung zwischen 10 Å und mehreren 100 Å variieren. [145]

Ein Beispiel für die Bildung einer metastabilen Phase und deren Phasenwechsel in das thermodynamisch stabile Polymorph stellt Molybdändisilizid dar. Das β -MoSi₂ (hexagonal) wird aus der amorphen Zwischenphase bei etwa 400 °C erhalten und wandelt sich oberhalb von 700 °C in das thermodynamisch stabilere Polymorph α -MoSi₂ (tetragonal) um. [152] Die Nukleationsbarriere von β -MoSi₂ aus dem amorphen Zustand des Films ist scheinbar niedriger als von α -MoSi₂. Neben der Synthese von bekannten metastabilen Verbindungen ist es durch diesen Syntheseansatz auch gelungen neue metastabile kristalline Verbindungen zu synthetisieren, wie beispielsweise Mo₃Se [153], FeSb₃ [109], NiSb₃ [111] oder RuSb₃ [138].

Im Allgemeinen können die beobachteten Phasen durch die relative Lage ihrer freien Enthalpie beschrieben werden (Abb. 10). Die Aktivierungsenergie für die Durchmischung amorpher Schichten liegt in der Regel bei <1 eV, während die Diffusion in kristallinen Multifilmen etwa 1-3 eV erfordert. [154] Die Kristallisation einer metastabilen Phase oder deren Phasenübergang in die thermodynamisch stabile Modifikation bzw. der Zersetzung in die thermodynamisch stabile Verbindung und ein Nebenprodukt ist häufig mit einer Aktivierungsenergie von deutlich mehr als 1 eV verbunden. [138, 149, 152]

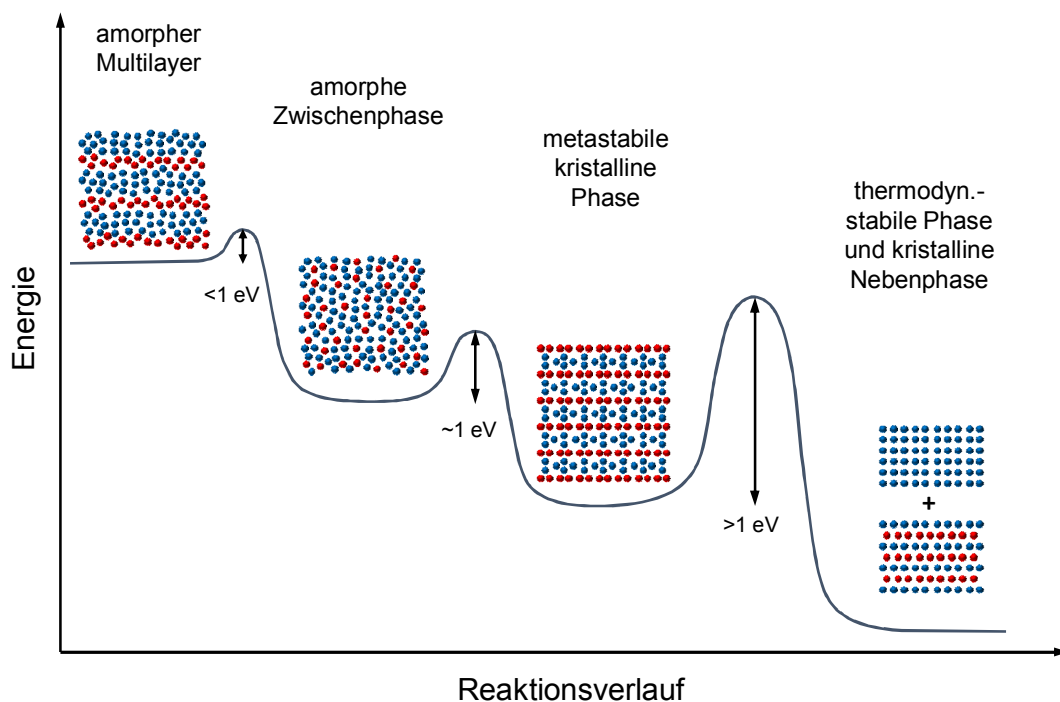


Abb. 10: Schematischer Verlauf der freien Enthalpie vom amorphen Multilayer über die amorphe Zwischenphase, die metastabile, kristalline Phase und die Zersetzung in die thermodynamische Phase(n). (nach [138])

Die Kenntnis der Reaktionsmechanismen in binären Systemen erlaubt die gezielte Synthese von ternären Phasen ohne die Bildung binärer Nebenphasen durch Doppelschichtdicken unterhalb der kritischen Schichtdicke. [155] Es lassen sich dadurch aber auch gezielt ternäre oder pseudo-binäre Schichtsysteme erzeugen.

Mit diesem synthetischen Ansatz können beispielsweise die Schichtabfolge und Zusammensetzung von Überstrukturen der Form $[M^IA'_2]_m[M^{II}B'_2]_n$ (mit M^I , M^{II} = Übergangsmetall; A' , B' = Chalkogene; m bzw. $n = 1, 2, 3...$) gesteuert und bei geeigneter Schichtdicke kristalline, pseudo-binäre Multifilme hergestellt werden. [145, 156, 157] Sogenannte „misfit-compounds“ und „fere-crystals“ werden durch die Kombination von isostrukturellen Monochalkogeniden im NaCl-Typ mit Übergangsmetallchalkogeniden als Schichtverbindung, mit der allgemeinen Formel $[(M^IA)_{1+\delta}]_m(M^{II}A_2)_n$, generiert. Aufgrund ihrer strukturellen Vielfalt und physikalischen Eigenschaften im Hinblick auf Thermoelektrika sowie der Frage nach der Stabilität ihrer Polymorphen/Polytype sind sie Gegenstand aktueller Forschung. [158–166]

3 Ziele der Arbeit

Zur Darstellung metastabiler Phasen hat sich das Konzept der modulierten elementaren Reaktanten als erfolgsversprechende Methode erwiesen und wird im Chrom-Antimon-Phasenraum als Syntheseroute eingesetzt.

In dieser Arbeit soll untersucht werden welches Diffusions- und Kristallisationsverhalten die Elemente in Multifilmen aufweisen, deren Cr:Sb-Verhältnis der thermodynamisch stabilen Verbindungen entsprechen, und inwiefern die Synthese als Film Einfluss auf die Kristallisation und Stabilität der bekannten Phasen hat. Dabei soll auch geklärt werden, ob die Bildung einer metastabilen kristallinen Verbindung aus dem amorphen Zustand vor der Kristallisation der thermodynamisch stabilen Phasen möglich ist.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der Darstellung neuer Chromantimonide als Nichtgleichgewichtsphasen. Die Untersuchungen zahlreicher binärer Systeme zeigt die Notwendigkeit der Deposition dünner Doppelschichten nahe dem elementaren Verhältnis der potentiellen Phase, um die Darstellung metastabiler Phasen zu ermöglichen. Deshalb ist die gezielte Synthese dünner (Cr/Sb)-Multifilme von besonderer Bedeutung, um analog zu den Chrompnictogenen oder Übergangstantimoniden, wie beispielsweise Ti_3Sb , $Mn_{1+x}Sb$ oder $FeSb_3$, neue, kinetisch stabile Phasen zu erhalten.

In Ergänzung zur Synthese der Multifilme mit unterschiedlicher Zusammensetzung ist die Substitution der (Cr/Sb)-Filme mit Vanadium von Interesse, um das Reaktionsverhalten in ternärer (Cr/V/Sb)-Filmen zu untersuchen. Dies soll auf Basis der kubischen Phase V_3Sb und des relativ geringen Unterschieds der Atom- bzw. Ionenradien dieser beiden Übergangsmetalle auf der vanadium- und chromreichen Seite untersucht werden.

Als Grundlage für diese Untersuchungen sollen die Ergebnisse an Chromchalkogenid-Multifilmen früherer Arbeiten in dieser Arbeitsgruppe [167–172] sowie die Arbeiten der Gruppe um D. C. Johnson [145] dienen.

4 Methoden zur Synthese und Charakterisierung

In den folgenden Kapiteln werden die Herstellung der dünnen Filme, die Kalibrierung bzw. Bestimmung der Abscheideparameter zur gezielten Darstellung sowie die unterschiedlichen Charakterisierungsmethoden von Filmproben vorgestellt. Die Diskussion der Abscheidung bzw. Überführung der Elemente in die Gasphase beschränkt sich dabei nur auf die verwendeten Verdampfungsmethoden.

4.1 Physikalisches Abscheiden aus der Gasphase durch thermisches Verdampfen

Zur Erzeugung dünner Filme kann eine Vielzahl physikalischer Abscheidemethoden verwendet werden, wie beispielsweise Kathodenzerstäubung, Laserstrahlverdampfen, Elektronenstrahlverdampfen oder thermisches Verdampfen mit Hilfe von Widerstandsheizung. [139, 173] In der hier vorgestellten Arbeit erfolgte die Herstellung der Filme durch thermisches Verdampfen der Elemente aus Effusionszellen (CAU Kiel) und Elektronenstrahlquellen (UofO Eugene).

4.1.1 Ultrahochvakuum-Bedampfungsanlage mit Effusionszellen

In der UHV-Bedampfungsanlage (Firma: *Omicron NanoTechnology GmbH*) in Kiel werden die Elemente aus Effusionszellen computergestützt, thermisch verdampft (Abb. 11). Die Kombination aus Turbomolekular- und Scrollpumpe erzeugt einen Basisdruck von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ mbar im Rezipienten. Nach Bedarf kann eine Titansublimationspumpe sowie eine Iongetterpumpe die Pumpwirkung ergänzen und das Vakuum verbessern. Ein integriertes Massenspektrometer erlaubt die Kontrolle der Restgaszusammensetzung und die Durchführung von Heliumlecktests. Die Substrate werden über eine Vorkammer (*engl.*: fast entry lock, FEL) eingeschleust, die bis zu sechs Substrathalter aufnehmen kann. Üblicherweise werden Substrate mit einer Größe von 2x2 cm bedampft und unmittelbar vor dem Bedampfen bzw. Einschleusen in die Anlage mit Isopropanol

gereinigt, um ein möglichst gute Haftung der Schichten auf dem Substrat zu gewährleisten. Die Hauptkammer der Bedampfungsanlage (*engl.*: molecular beam epitaxy, MBE) ist mit zwölf CF-Flanschen für Effusionszellen ausgelegt, von denen zur Zeit neun Plätze belegt sind. Neben Chrom und Antimon, die bei ca. 1350 °C bzw. 370 °C verdampft werden, stehen die gängigen Elemente für Phasenwechselmaterialien und Thermoelektrika, wie beispielsweise Germanium, Selen, Tellur sowie Blei und Bismut, aber auch Titan und Kupfer, in der Bedampfungsanlage zur Verfügung. Elemente wie Antimon oder Bismut werden in Zellen mit einem Dualfilament, einem Heizdraht am unteren Ende des Tiegels und einem Heizdraht an der Öffnung, betrieben.

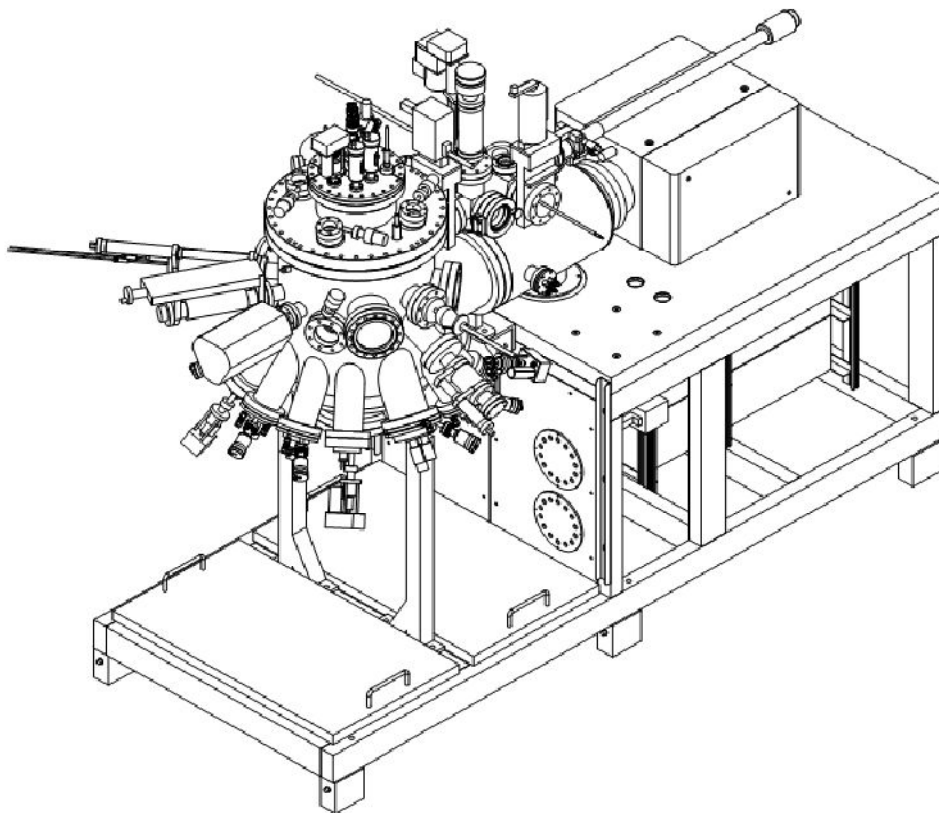


Abb. 11: Technische Zeichnung der UHV-Bedampfungsanlage ohne Kühlwasserkreislauf und elektrischen Anschlüssen der Effusionszellen. [174]

Die PID-Steuerung (Abk.: proportional, integral und differentiell) der Effusionszellen ermöglicht eine präzise Temperaturführung mit einer Abweichung von weniger als ± 0.1 °C und somit konstanten Abscheideraten. Ein Flussmonitor dient zur Bestimmung der temperaturabhängigen Partialdrücke der Elemente im Strahl in der Nähe des Substrats, um die angestrebte Stöchiometrie der

konstituierenden Elemente im Film zu erreichen. Zur gezielten Abscheidung von dünnen Elementschichten können über einen Schwingquarz die Abscheideraten ermittelt werden. Die mehrfache Bestimmung der Abscheideraten der Elemente Chrom und Antimon vor und nach dem Bedampfen des Substrats erlaubt eine Aussage über die zeitliche Stabilität der Abscheideraten bei konstanter Abscheidetemperatur.

Der Abscheideprozess wird mit Hilfe des Softwarepakets *EpiCAD* [175] gesteuert und überwacht. Dabei können durch die Vorgabe der Zellentemperatur und einer Sequenz für die Shutter¹-Öffnungszeiten die Elemente simultan oder alternierend abgeschieden werden. Die Effusionszellen, die Rotation des Substrats und eine zusätzliche Substratheizung ermöglichen prinzipiell auch das epitaktische Aufwachsen von dünnen Schichten auf einem geeigneten Substrat. Die Herstellung von amorphen Multifilmen erfolgte hauptsächlich mittels Flüssigstickstoffkühlung an der Substratrückseite. Bedampfungstests mit Germanium bei $T_{Ge} = 1100\text{ °C}$ zeigten eine konstante Oberflächentemperatur am Substrat von $T_S \approx -45\text{ °C}$ über einen Zeitraum von etwa einer Stunde. Eine gleichzeitige Rotation und Kühlung des Substrats ist nicht möglich, da bei Abscheiden unter Rotation bzw. Kühlung unterschiedliche Haltevorrichtungen für die Substrathalter verwendet werden.

4.1.2 Bedampfungsanlage mit Elektronenstrahlverdampfern

Der Aufbau der Verdampfungskammer in Eugene (Oregon, USA) ist im Allgemeinen mit der UHV-Bedampfungsanlage in Kiel vergleichbar. Eine kleinere Kammer kann zum Wechseln der Substrate separat geöffnet werden ohne die größere Hauptkammer zu belüften. Die wesentlichen Unterschiede bestehen in der Verwendung größerer Substrate (6"-Wafer), einer permanenten Kontrolle der Abscheiderate sowie einem größerer Abstand zwischen dem Substrat und den Quellen. Zur Bedampfung verbleiben die Substrate in der Vorkammer.

Die Herstellung der elementaren Chrom- bzw. Vanadiumschichten erfolgte durch Elektronenstrahlverdampfen bei Rotation des Substrats, während Antimon aus einer Effusionszelle verdampft wurde. Die Bestimmung der Abscheiderate während der Bedampfung, mittels separaten Schwingquarzes für jede Quelle, ermöglicht die präzise Herstellung sehr dünner, homogener Schichten. Durch die sehr großen Substrate kann selbst bei einer Gesamtschichtdicke von nur

¹ Ein Shutter (*deut.*: Blende oder Klappe) ermöglicht das kontrollierte Verdampfen eines Elements aus einer Quelle und somit das Abscheiden des Elements auf dem Substrat.

120 nm eine ausreichende Probenmenge für thermische Analysen erhalten werden. Eine aktive Kühlung der Substrate ist bei dieser Konstruktion nicht möglich. Die Verdampfung der Elemente erfolgt im Hochvakuum ($\sim 10^{-6}$ mbar), was ein schnelles Belüften bzw. Abpumpen und somit ein kurze Standzeit beim Wechsel der Elemente erlaubt. Der Aufbau und weitere Details der Verdampfungskammer sind schematisch in Abb. 12 dargestellt.

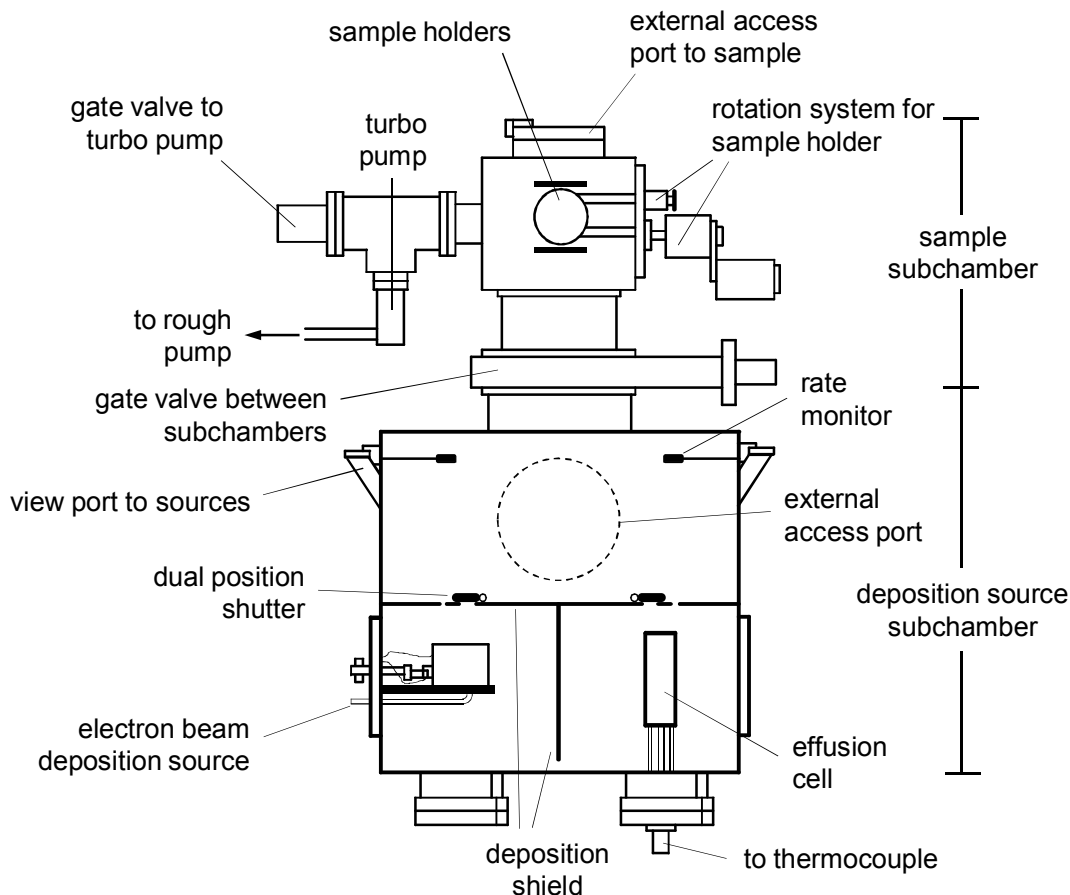


Abb. 12: Schematische Darstellung der Verdampfungskammer (Kammer 2) im Arbeitskreis von Johnson am Fachbereich für Festkörperchemie und Materialforschung an der Universität in Eugene (Oregon, USA). (nach [176])

Bei der Bedampfungsanlage in Kiel als auch bei der Verdampfungskammer in Eugene muss bei der Synthese der Multifilme eine Abweichung der am Gerät vorgegebenen Schichtdicke und der tatsächlichen abgeschiedenen, also gemessenen Schichtdicke berücksichtigt werden (Kap. 4.4).

Die anschließenden Untersuchungen bestimmen die Substratauswahl maßgeblich. So werden in der Regel polierte (100)-Si Substrate für Vorversuche zur Schichtdickenbestimmung oder Untersuchung der Reaktivität der Schichten

verwendet, da diese Substrate eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit aufweisen. Poliertes Quarzglas oder SiO₂-beschichtete Wafer dienen als Isolator bei Messungen der physikalischen Eigenschaften, wie die elektrische oder thermische Leitfähigkeit, und beeinflussen dadurch die Messungen der Schichten nicht. PMMA-Beschichtungen auf dem Substrat dienen als Opferschicht, die in Ethanol aufgelöst werden kann, um den abgelösten Film für thermische Analysen, wie beispielsweise eine dynamische Differenzkalorimetrie, in einen Tiegel zu überführen.

4.2 Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen wurde mit Cu-Strahlung an einem *X'Pert MDR PRO* (Firma: *PANalytical*) ohne Monochromator durchgeführt.

4.2.1 Röntgenreflektometrie

Mittels Röntgenreflektometrie (*engl.*: X-ray reflectivity, XRR), basierend auf der Interferenz von Röntgenstrahlung an dünnen Schichten, können die Schichtdicke, die Dichte sowie die Rauigkeit der Schichten ermittelt werden. Die Berechnung der Gesamtschichtdicke bzw. der Wiederholeinheit von Multifilmen erfolgt mit Hilfe der Position θ_i von Kiessig²- und Satellitenmaxima. [177–179] Die Reflektometriemessungen wurden in Bragg-Brentano Geometrie durchgeführt. Eine Simulation der Messkurven bzw. das Ermitteln der Positionen der Maxima θ_i erfolgte mit der Software *X'Pert Reflectivity* bzw. *X'Pert HighScore*. [180, 181] Bei der Simulation der Messdaten werden das Substrat (Si), ein natürliches Oxid (SiO_x), die Atomsorte der elementaren Schichten und die Anzahl der Wiederholeinheiten (Cr/Sb) berücksichtigt. Teilweise ist es erforderlich den Schichtaufbau um eine Deckschicht (Cr-Sb-O) zu ergänzen, da die Oberfläche des Films anoxidiert oder Sauerstoff deponiert wurde. Aufgrund der unbekanntenen Dicke und Sauerstoffkonzentration der Deckschicht ist eine exakte Simulation der Intensität und Modulation oft schwierig.

² Der Winkelabstand (Periode) der Kiessig-Maxima entspricht der Gesamtschichtdicke eines Multifilms, während Satellitenmaxima eine größere Periode aufweisen und der Dicke der Wiederholeinheit eines Multifilms entsprechen.

Die Auftragung von $\sin^2(\theta_i)$ gegen das Quadrat der Beugungsordnung n_i gemäß der modifizierten Bragg-Gleichung (Gl. 5) [182] ermöglicht die Berechnung der Schichtdicke aus der Steigung bei linearer Regression der Daten (Abb. 13).

$$(Gl. 5) \quad \sin^2(\theta_i) = \left(\frac{\lambda}{2d}\right)^2 \cdot n_i^2 + \sin^2 \theta_c$$

Dabei entspricht θ_i der Position und n_i der Ordnung der Maxima, λ der Wellenlänge, d der Schichtdicke und θ_c dem kritischen Winkel.

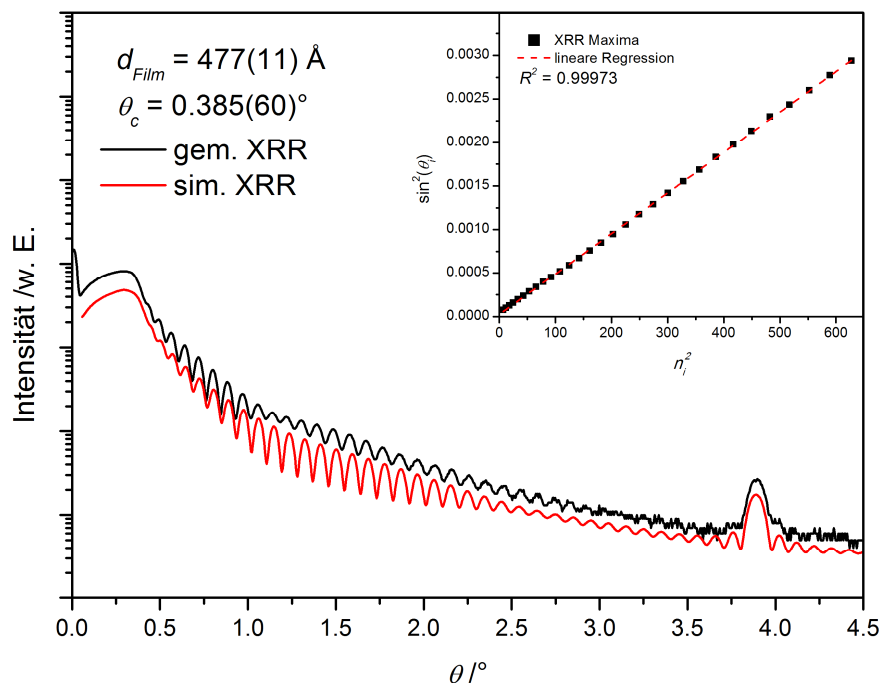


Abb. 13: Ausgewähltes Beispiel einer XRR-Messkurve an einem (Cr/Sb)-Multifilm (MR122) auf (100)-Si (schwarze Linie) und Simulation der Messdaten (rote Linie). Der Film kann allgemein als $(\text{Cr/Sb})_{40}/\text{SiO}_x/\text{Si}$ beschrieben werden. Die Nebentabelle zeigt die lineare Regression der Messdaten zur Bestimmung der Gesamtschichtdicke d_{Film} und des kritischen Winkels θ_c .

4.2.2 Röntgendiffraktometrie

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (*engl.*: X-ray diffraction, XRD) können Aussagen über den kristallinen Zustand einer Probe getroffen werden, d. h. kristalline Phasen können identifiziert und charakterisiert werden. Bei der Messung von dünnen Filmen ist die Untersuchung mit streifendem Einfall üblich (*engl.*: grazing incidence), um den Einfluss des Substrats zu minimieren und ein mög-

lichst großes Probenvolumen zu bestrahlen. [177, 183–185] Die XRD-Messungen wurden teilweise mit der Software *X'Pert HighScore* [181] bearbeitet bzw. ausgewertet.

Alle Rietveld-Verfeinerungen erfolgten mit dem Programm *Topas* unter Verwendung des Fundamentalparameteransatzes. [186–188] Bei der Datenanalyse wurde je nach Eigenschaften der Probe die Kristallitgröße [189], die Verspannung und Verzerrung [190] sowie eine Vorzugsorientierung [191] der kristallinen Phase bei der Verfeinerung berücksichtigt.

4.2.3 *In-Situ* Röntgenbeugungsuntersuchungen

Temperatur- und zeitaufgelöste *in-situ* Reflektometrie- und Beugungsuntersuchungen ergeben detaillierte Informationen über die Reaktivität der Multifilme. Dabei kann durch die Abnahme der Intensität der Satellitenmaxima aus temperaturabhängigen Reflektometriemessungen die Durchmischung der Multischichten beschrieben werden, während die Reflexintensität bei höheren Beugungswinkeln die Kristallisation aus der amorphen Phase oder einen Phasenübergang in eine oder mehrere kristalline Phasen zuzuordnen ist.

Für beide Vorgänge lässt sich mit Hilfe der Arrheniusgleichung (Gl. 6) [192] in erster Näherung die Aktivierungsenergie E_a aus der Abnahme bzw. Zunahme der Intensitäten ermitteln:

$$(Gl. 6) \quad \ln \left(\frac{I(T)}{I_0} \right) = \frac{(-)E_a}{RT}$$

wobei $I(T)/I_0$ der relativen Intensität des 1. Satellitenmaximums, R der universellen Gaskonstante und T der absoluten Temperatur in Kelvin entsprechen. Eine Fallunterscheidung zwischen Abnahme (XRD) und Zunahme (XRR) der Intensitäten erfolgt durch einen Vorzeichenwechsel (+/-). Beispielsweise ist die Abnahme der Reflexintensität bei der Auftragung nach Arrhenius durch eine Steigung $m < 0$ gekennzeichnet, sodass bei der Berechnung der Aktivierungsenergie dem rechten Term in Gleichung (2) ein Minuszeichen vorangestellt wird.

Eine isotherme *in-situ* Röntgenbeugungsuntersuchung erlaubt die Verfolgung der ablaufenden Festkörperreaktion und die Beschreibung unterschiedlicher Nukleations- und Kristallwachstumsmodelle nach Avrami-Eroféev sowie eine Analyse nach Sharp-Hancock [193–196].

Die Röntgenreflektometrie- und Röntgenbeugungsuntersuchungen bei höheren Temperaturen erfolgten in Heliumatmosphäre bei etwa 1.1 bar in der Heizkammer *HTK1200N* (Firma: *Anton Paar*). Die Heizkammer ist mit einem automatischen Höhenregler ausgestattet, um die thermische Ausdehnung des Probenstichs und der Probe einschließlich Substrat auszugleichen. Eine Kalibrierung der Höhenregelung erfolgte manuell mit einem unbedampften Si-Substrat bis zu einer Temperatur von 400 °C und linearer Regression der erhaltenen Daten (Abb. A1). Der Phasenwechsel von Ammoniumnitrat (NH_4NO_3) bei 125 °C [197] (Exp.: 124 °C) und Kaliumsulfat (K_2SO_4) bei 583 °C [198] (Exp.: 581 °C) diente zur Temperaturkontrolle der HTK-Heizung.

4.3 Energie- und wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie

Mit dem Rasterelektronenmikroskop *XL30* (Firma: *Philips*) wurde die Beschaffenheit der Filmoberfläche analysiert und diente weiterhin zur Bestimmung der Zusammensetzung der Proben mittels energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (*engl.*: energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX). Die Berechnung des Cr:Sb Verhältnisses erfolgte anhand der Cr-K (5989 eV) und Sb-L (4698 eV, 4380 eV und 4132 eV) Linien mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV, um eine ausreichende Anregung bei minimaler Penetration des Primärstrahls in das Substrat zu gewährleisten. [199, 200]

Aufgrund der Anordnung der Zellen untereinander und der Ausrichtung der Zellen gegenüber dem Substrat in der UHV-Anlage, stellte sich beim Abscheiden mit Flüssigstickstoffkühlung ohne Rotation ein Gradient der Zusammensetzung im Film ein (Abb. 14, Farbverlauf). Die Zusammensetzung wurde deshalb nach dem Abscheiden, bzw. vor und nach *in-situ* Untersuchungen, an mehreren Punkten auf dem Film gemessen und als Mittel für jedes Bruchstück (Quadranten 1-4) angegeben. Die Anwendung eines vorgegebenen Rasters der Messpunkte (Abb. 14) gewährleistet eine bessere Kontrolle bzw. Vergleichbarkeit der Daten und somit Rückschlüsse auf die Güte des Abscheideprozesses.

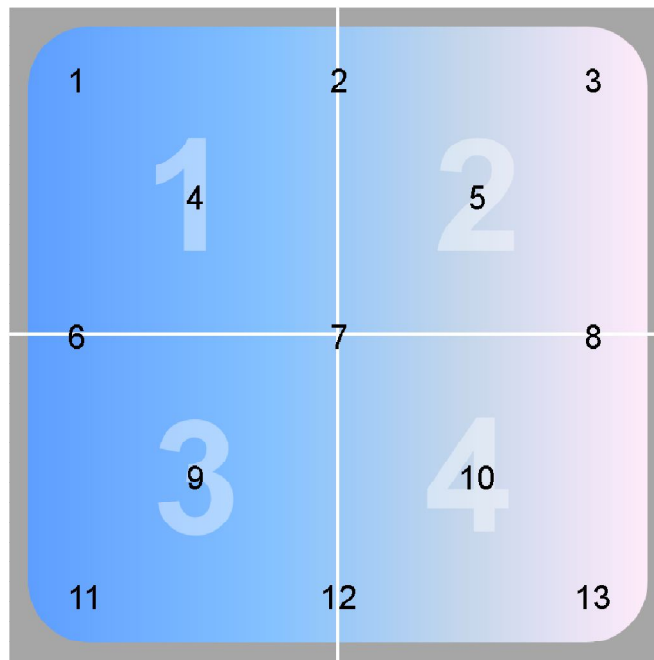


Abb. 14: Schematische Darstellung der vier Bruchstücke (1-4; große, helle Ziffern) eines Films auf Siliziumsubstrat (grau) mit Angabe der Messpunkte (1-13; kleine, schwarze Ziffern) und des Gradienten der Zusammensetzung als Farbverlauf.

Eine weitere Methode die Zusammensetzung der Filme zu ermitteln besteht in der Elektronenstrahlmikroanalyse. Bei dieser Methode beruht die Detektion der charakteristischen Röntgenstrahlung auf dem Prinzip der wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie. [201] Die im Rahmen der Kooperation (AK Johnson, Eugene, Oregon – USA) hergestellten Filmproben wurden in einem *SX 50* (Firma: *Cameca*) mit dieser Methode untersucht

4.4 Kalibrierung und Bestimmung der Abscheideparameter für Multischichtsysteme

Die Gerätegeometrie, der unterschiedliche Abstand von beispielsweise den Effusionszellen zum Schwingquarz bzw. dem Substrat, macht eine Kalibrierung der Aufdampfanlagen notwendig. In einem ersten Schritt können die nötigen Daten aus einer Reihe von Multifilmen mit unterschiedlich dicken Doppelschichten gewonnen werden. Dabei wird stets eine konstante Abscheiderate für den gesamten Synthesezeitraum vorausgesetzt. Die Multifilme lassen sich über die Variation der Schichtdicke von nur einem Element (A) darstellen, während die

Elementarschichtdicke und somit die Abscheidezeit des zweiten Elements (B) bei allen Filmen konstant bleibt. Der Stoffmengenanteil x_A von Element A im gesamten Film lässt sich durch Gleichung (Gl. 7) beschreiben:

$$(Gl. 7) \quad x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

Die Stoffmenge n_A ist direktproportional zur Masse m_A und somit von der Dicke der Elementarschicht d_A^* abhängig (Gl. 8):

$$(Gl. 8) \quad n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{\rho_A \cdot F}{M_A} \cdot d_A^*$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (Gl. 8) ist die direkte Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von den Elementarschichtdicken ersichtlich (Gl. 9) [202]:

$$(Gl. 9) \quad x_A = \frac{d_A^*}{k \cdot d_B^* + d_A^*} \quad \text{mit } k \sim \frac{\rho_B \cdot M_A}{\rho_A \cdot M_B}$$

wobei n_B der Stoffmenge des Elements B mit konstanter Schichtdicke d_B^* , M_A der molaren Masse des Elements A und m_A der Masse der Schicht A entspricht, die durch die Dichte ρ_A der Schicht A , der bedampften Fläche F sowie der Schichtdicke d_A^* definiert ist und gilt in analoger Weise für die Schichten des Elements B . Der Faktor k ist daher proportional zum Verhältnis der Dichte und molaren Masse beider Schichten aus den Elementen B und A .

In den Proportionalitätsfaktor fließen ebenso die Tooling-Faktoren³ für die Elemente ein. In einer Darstellung des Stoffmengenanteils x_A gegen die vorgegebene, elementare Schichtdicke d_A^* , ermöglicht eine nichtlineare Regression, basierend auf der Gleichung zur Berechnung des Stoffmengenanteils x_A (Gl. 9), die direkte Berechnung der erforderlichen Schichtdicken bzw. Abscheidezeit für die angestrebten Zusammensetzungen (siehe auch Kap. 5.4.1 und Kap. 5.5.1). Die Kontrolle der Schichtdicken und die Bestimmung der Tooling-Faktoren lässt sich mit Hilfe einer Auftragung der gemessenen Dicke der Wiederholeinheit gegen die vorgegebene Elementarschichtdicke durchführen. Dabei besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Doppelschichtdicke d_{AB} und der vorgegebenen Elementarschichtdicke d_A^* aufgrund der konstanten Schichtdicke d_B . Eine lineare Regression nach Gleichung (Gl. 10):

$$(Gl. 10) \quad d_{AB} = m \cdot d_A^* + d_B$$

³ Der Tooling-Faktor ist ein Korrekturfaktor, der durch den unterschiedlichen Abstand zwischen Verdampfungsquelle und Substrat bzw. Schwingquarz entsteht. Er entspricht dem Schichtdickenverhältnis von tatsächlich abgeschiedener Schicht zur angezeigten Schicht (angezeigter Wert am Monitor) in Prozent.

Gleichung (Gl. 10) liefert indirekt den Tooling-Faktor TF_A des Elements A aus der Steigung m , während der Ordinatenachsenabschnitt der Elementarschichtdicke d_B entspricht. Zur Veranschaulichung dient die Überlegung, dass bei Abnahme der Schichtdicke d_A^* , die gemessene Schichtdicke der Wiederholeinheit d_{AB} im gleichen Maß abnimmt. Wird gedanklich die Schichtdicke d_A^* auf Null reduziert, verbleibt nur noch die elementare Schicht von Element B. Die gemessene Schicht würde nunmehr der Dicke d_B und somit dem Abszissenabschnitt bzw. dem Wert der Konstanten einer Geradengleichung entsprechen. Der Tooling-Faktor TF_B berechnet sich daher aus dem Verhältnis der berechneten Schichtdicke d_B und der beim Abscheiden vorgegebenen Schichtdicke d_B^* (vgl. Kap. 5.4.1 und Kap. 5.5.1).

4.5 Dynamische Differenzkalorimetrie

Als Ergänzung zu den *in-situ* Röntgenreflektometrie- und Röntgendiffraktometriemessungen dienen thermoanalytische Messungen, wie dynamische Differenzkalorimetrie (*engl.*: differential scanning calorimetry, DSC), zur genaueren Beschreibung der Reaktivität der Elemente in den Filmen. Unter Vorgabe eines definierten Temperatur-Zeit-Profiles wird die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge einer Probe während einer Reaktion aus der Temperaturdifferenz der Probe und einer Referenz bestimmt. [203] Dadurch kann einer ablaufenden Reaktion ein exothermer oder endothermer Prozess zugeordnet werden. Beispielsweise gibt eine Probe beim Phasenübergang von einer metastabilen zu einer thermodynamisch stabilen Phase thermische Energie ab (exotherm), da das stabilere Produkt energetisch günstiger ist.

Diese Messungen wurden mit den Geräten *TA9000* (Firma: *TA Instruments*) sowie *DSC 1 Star System* (Firma: *Mettler-Toledo AG*) durchgeführt. Für die thermoanalytischen Messungen wurden die Multifilme mit einer Gesamtdicke von bis zu 1000 nm auf PMMA-beschichteten Si-Wafern abgeschieden. Die Probenpräparation erfolgte unmittelbar vor der Messung durch Ablösen und Waschen der Schicht mit Aceton und Ethanol, sowie dem Überführen in einen Al-Tiegel. Durch das Tiegelmaterial ist die maximale Temperatur auf ca. 600 °C beschränkt. Trotz der relativ großen Substratfläche bzw. Schichtdicke betrug die Probenmenge teilweise weniger als 1 mg. Die Heizrate wurde mit 15 °C/min festgelegt, da hierdurch auch bei geringer Probenmenge eine ausreichende Wärmemenge umgesetzt und somit ein intensiveres Signal gemessen werden kann.

4.6 Transmissionselektronenmikroskopie

Ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ermöglicht die Untersuchung von Proben mit einer lateralen Ausdehnung von wenigen Nanometern mit einer Probendicke von <100 nm. Aufgrund der relativ einfachen Fokussierung des Elektronenstrahls gegenüber Röntgenstrahlung und einer Beschleunigungsspannung von bis zu 400 kV (entspricht: $\lambda = 0.0164$ Å) in kommerziellen Geräten, lässt sich eine Auflösung von weniger als 1 Å erreichen. [204, 205] Daher können nanokristalline Materialien oder kristalline Festkörper auch auf Defekte in ihrer Struktur untersucht werden.

Ähnlich wie bei der Röntgenbeugung wird der Elektronenstrahl im Transmissionselektronenmikroskop an einer kristallinen Probe gebeugt (kohärente Streuung). Dabei entstehen beim Durchstrahlen einer einkristallinen Probe punktförmige Reflexe, während bei der Bestrahlung eines polykristallinen Bereichs Beugungsringe beobachtet werden (siehe Abb. 15). Aus dem Abstand der Beugungsringe können die Netzebenenabstände bestimmt werden. Findet die Elektronenbeugung (ED) an einem einkristallinen Bereich der Probe entlang einer kristallographischen Achse (Zonenachse) statt und ist zudem die Zonenachse bekannt, können aus den Abständen der Reflexe die Gitterparameter bestimmt werden. [201, 206, 207]

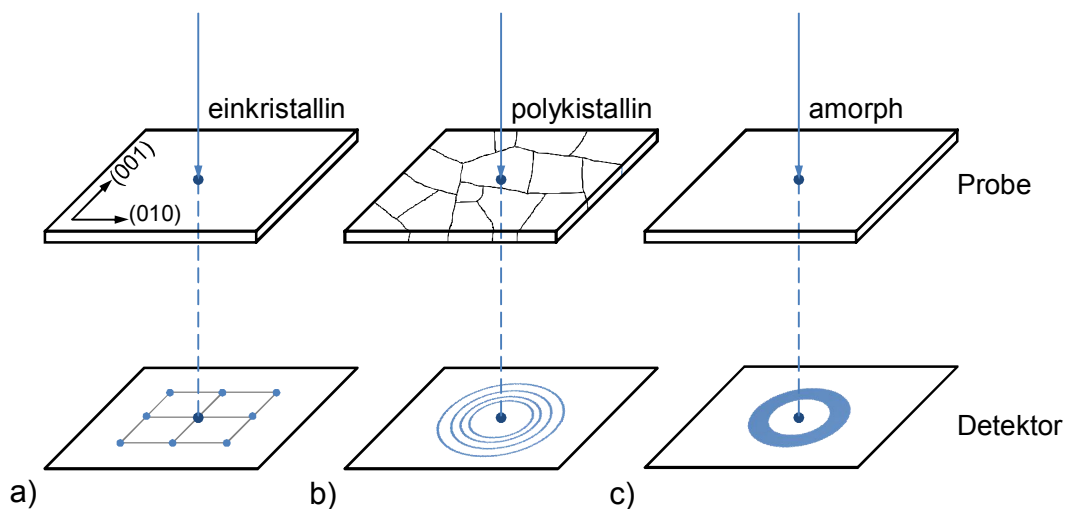


Abb. 15: Schematische Darstellung der Elektronenbeugung an einer einkristallinen (a), polykristallinen (b) und amorphen Probe (c) im Transmissionselektronenmikroskop. (nach [207])

Die Probe kann im Transmissionselektronenmikroskop auch als Realstruktur abgebildet werden. Defekte der Kristallstruktur können bei Hochauflösung somit direkt sichtbar und die Kristallitgröße und -form erkannt werden (HRTEM). Bei der inkohärenten Streuung von Elektronen, die unter großem Winkel detektiert wird, ist die Intensität von der Ordnungszahl Z der Atome in einer Probe abhängig (HAADF = high-angle annular dark-field). Dadurch lässt sich zusätzlich eine Art spektroskopischer Analyse der Probe durchführen und auf deren chemischer Zusammensetzung schließen (Z -Kontrast). Häufig werden die Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung mit EDX-Analysen ergänzt. Bei dieser Methode ist neben einer punktuellen Messung auch ein sogenanntes Elementmapping möglich.

Das einfachste Verfahren, eine Filmprobe für Elektronenbeugung herzustellen, ist das Abscheiden der elementaren Schichten auf einen Träger und anschließendes Erhitzen der Probe. Da der Träger dazu auf das Substrat aufgebracht wird und die Schichten auf dem Substrat meist noch mittels Röntgenbeugung untersucht werden, sind die abgeschiedenen Schichten in der Regel zu dick (weit über 100 nm) und eignen sich kaum für TEM-Untersuchungen. Für dickere Multifilme auf Glas oder Si-Substraten eignen sich zwei unterschiedliche Methoden, um die Probe auf die erforderliche Schichtdicke zu dünnen. Die eher konventionelle Methode umfasst mehrere Arbeitsschritte, bestehend aus Sägen bzw. Brechen, Schleifen und Ionenstrahldünnen der Probe. Dies kann von der Seite als Querschnitt (*engl.*: cross-section) oder von der Rückseite, also durch Abtragen des Substrats, erfolgen. Im letzten Schritt wird die Probe mit einem Ionenstrahl gedünnt, wobei die Probe am Lochrand eine hinreichend geringe Dicke aufweist. Eine Alternative stellt die Präparation von Filmen dar, bei der eine Lamelle mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls aus dem Film „herausgeschnitten“ wird. Die Methode des fokussierten Ionenstrahls (FIB) ist mit 1-2 h Präparationszeit bedeutend kürzer, erfordert aber einen höheren finanziellen Aufwand. [208]

Die TEM-Untersuchungen wurden mit einem *Tecnai F30 G² - ST* (Firma: FEI) im Arbeitskreis von Prof. Kienle an der Technischen Fakultät der CAU Kiel und in einem *Titan 80-300* (Firma: FEI) am „Center for Advanced Materials Characterization in Oregon – CAMCOR“ in Kooperation mit dem Arbeitskreis Johnson an der University of Oregon, Eugene – USA, durchgeführt. Zur Auswertung der gesammelten TEM-Daten (HRTEM und ED-Daten) diente das Software-Paket *ImageJ* mit der Erweiterung zur Berechnung der radialen Intensitäten von Elektronenbeugungsdaten an polykristallinen Proben. [209]

4.7 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht durch eine Vielzahl von Betriebsmodi umfangreiche Untersuchungen an Oberflächen und deren Oberflächeneigenschaften, die über eine reine bildgebende Darstellung der Topographie einer Probe hinausgeht. [210, 211] Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit beschränken sich jedoch nur auf die Abbildung der Probenoberfläche und die Bestimmung der Oberflächenrauigkeit. Unter Ausnutzung repulsiver Kräfte zwischen Probenoberfläche und Messspitze wurden die Filmproben mit einem Rasterkraftmikroskop *AP-0110* (Firma: *Park Scientific Instruments*) im Kontaktmodus mit rückseitig Al-beschichteten Silizium-Sensoren untersucht.

4.8 Messung der physikalischen Eigenschaften

Die *van der Pauw*-Methode ermöglicht die Bestimmung physikalischer Eigenschaften von Festkörpern mit unregelmäßiger Probengeometrie, wie beispielsweise der Ladungsträgerdichte oder der elektrischen aber auch thermischen Leitfähigkeit. Eine genaue Messung kann durch eine präzise Probenkontaktierung erreicht werden, wenn die Kontaktpunkte möglichst klein sind und am Rand der Probe liegen, beispielsweise in den Ecken einer rechteckigen Probe. [212, 213] Eine schematische Darstellung der elektrischen Kontaktierung dünner Filme für Widerstands- und Hall-Messungen ist in Abb. 16 dargestellt.

Der spezifische Widerstand $R_{12,34}$ wird über den elektrischer Strom I_{12} , der an den Kontakten 1 und 2 eingeprägt wird, und der Potentialdifferenz U_{34} an den Kontakten 3 und 4 nach dem Ohm'schen Gesetz berechnet. Bei einer quadratischen Probengeometrie und der elektrischen Kontaktierung in den Ecken der Probe gilt (Gl. 11):

$$(Gl. 11) \quad R_{12,34} = R_{23,41} = \frac{U_{34}}{I_{12}} = \frac{U_{41}}{I_{23}}$$

In der Praxis sind jedoch unterschiedliche Werte für $R_{12,34}$ und $R_{23,41}$ zu erwarten, die durch einen Korrekturfaktor $f(R_{12,34}/R_{23,41})$ berücksichtigt werden. [212, 214] Die elektrische Leitfähigkeit σ berechnet sich folglich nach (Gl. 12):

$$(Gl. 12) \quad \sigma = \frac{\pi d}{\ln(2)} \frac{R_{12,34} + R_{23,41}}{2} \cdot f\left(\frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}\right)$$

Die Ladungsträgerdichte oder -beweglichkeit und die Art der Ladungsträger kann mit Hilfe von zusätzlichen Hall-Messungen ermittelt werden. Bei der elektrischen Kontaktierung nach *van der Pauw* für Hall-Messungen (Abb. 16, rechts) und dem Einprägen eines elektrischen Stroms I_{24} unter Einwirkung eines Magnetfelds B senkrecht zur Probenoberfläche ist eine Potentialdifferenz an den Kontakten 1 und 3 messbar, die aufgrund der auf die Ladungsträger wirkenden Lorentzkraft⁴ ausgebildet wird.

Die Kontaktierung per Hand und die teils ungleichmäßige Probenform macht eine zusätzliche Messung ohne Magnetfeld ($B = 0$ T) erforderlich. Bei bekannter Gesamtschichtdicke d des Films, lässt sich nach (Gl. 13) beispielsweise die Ladungsträgerbeweglichkeit μ_H (Hall-Beweglichkeit) berechnen [212]:

$$(Gl. 13) \quad \mu_H = \frac{d}{B} \frac{R_{13,24}(B) - R_{13,24}(0)}{\sigma}$$

Temperaturabhängige Widerstands- bzw. Hall-Messungen wurden an einem *PPMS* (Firma: *QuantumDesign*) in einem Temperaturbereich von 310 K bis 2 K und/oder mit einem Magnetfeld von maximal 9 T durchgeführt. Die elektrische Kontaktierung erfolgte mit Kupferdrähten ($\varnothing 50 \mu\text{m}$) und Leitsilber in den Ecken der 1x1 cm großen Filmproben.

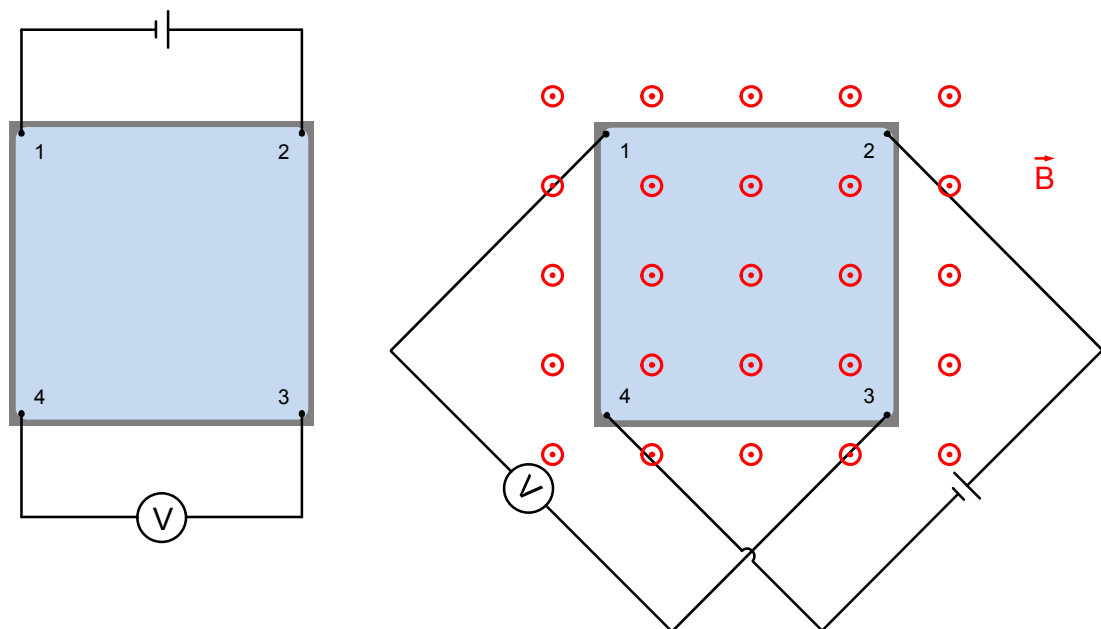


Abb. 16: Schematische Darstellung der elektrischen Kontaktierung von Filmproben für Messung der elektrischen Leitfähigkeit (links) und des Hall-Widerstands (rechts) nach der van der Pauw-Methode.

⁴ Die Lorentzkraft ist die Kraft, die eine bewegte Ladung e in einem Magnetfeld \vec{B} erfährt. [215]

5 Experimentelle Untersuchungen von Chrom-Antimon-Dünnschichten

Im Hauptteil dieser Dissertation sind die wesentlichen Forschungsergebnisse in Form von Veröffentlichungen, einem eingereichten Originalmanuskript und als Fließtext in weiteren Unterkapiteln aufgeführt. Eine Zusammenfassung mit den wichtigsten Ergebnissen und den Schlussfolgerungen ist den Artikeln und Manuskripten vorangestellt. Folgende Publikationen bzw. Manuskripte entstanden während dieser Arbeit:

- Investigation of the crystallization mechanism of CrSb and CrSb₂ multilayered films using *in-situ* X-ray diffraction and *in-situ* X-ray reflectometry (Kap. 5.1)
- Characterization of Cr-rich Cr-Sb Multilayer Films: Syntheses of a New Metastable Phase Using Modulated Elemental Reactants (Kap. 5.2)
- Experimental and theoretical investigation of the new, metastable compound Cr₃Sb (Kap. 5.3)
- Substitution von Chrom durch Vanadium in der Verbindung Cr₃Sb (Kap. 5.4)
- Darstellung der neuen, metastabilen kristallinen Verbindung CrSb₃ (Kap. 5.5)

5.1 Reaktionsmechanismus in CrSb- und CrSb₂-Multifilmen

Auf den folgenden Seiten ist die Veröffentlichung „Investigations of the crystallization mechanism of CrSb and CrSb₂ multilayered films using *in-situ* X-ray diffraction and *in-situ* X-ray reflectometry“ von Matthias Regus, Gerhard Kuhn, Sergj Mankovsky, Hubert Ebert und Wolfgang Bensch abgedruckt, die in „Journal of Solid State Chemistry“ (Ausgabe 196, 2012, Seite 100-109) erschienen ist.

Zusammenfassung:

Die *in-situ* XRR- und *in-situ* XRD-Untersuchungen der CrSb- und CrSb₂-Multifilme zeigen einen signifikanten Einfluss des stöchiometrischen Cr:Sb-Verhältnisses und der Doppelschichtdicke auf die Reaktivität der Filme. Die Proben mit einem Cr:Sb-Verhältnis von 1:1 und einer Wiederholeinheit von 53.7 Å kristallisieren bereits bei 90 °C an der Grenzfläche der Elementschichten. Bei relativ niedrigen Temperaturen von etwa 250 °C zersetzt sich CrSb in CrSb₂ und amorphes Chrom. Wird die (Cr/Sb)-Doppelschicht auf 11.4 Å reduziert, beginnt eine Durchmischung der Schichten vor der Nukleation und Kristallisation von CrSb. Die Ergebnisse belegen auch, dass die Aktivierungsenergie zur Interdiffusion der Elementschichten bei Filmen mit 11.4 Å Wiederholeinheit niedriger ist als bei den Filmen mit 53.7 Å, die an der Grenzfläche beginnen zu kristallisieren. Der Multifilm mit kleinerer Doppelschichtdicke zeigt zwei Temperaturbereiche mit unterschiedlichen Werten für E_a : ein niedriger Wert für die Durchmischung der amorphen Schichten (0.5 eV) und ein höherer Wert oberhalb dieser Temperatur (4.9 eV), bei der die Nukleation und Kristallisation von CrSb abläuft. Im Allgemeinen hängt die Reaktivität von Multifilmen von den Elementen und von der kritischen Schichtdicke der Wiederholeinheit ab. Es scheint, dass für Cr:Sb = 1:1 die Doppelschichtdicke von 11.4 Å in der Nähe der kritischen Schichtdicke liegt.

Bei Multifilmen mit einer stöchiometrischen Zusammensetzung von Cr:Sb = 1:2 und einer Doppelschichtdicke von 66.5 Å ist der Bildungsmechanismus noch nicht vollständig verstanden. Zwischen 160 °C und 170 °C wird ein breiter Reflex beobachtet, dessen Position nicht mit der Lage des intensivsten CrSb₂-Reflexes übereinstimmt. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer höheren Reflexin-

tensität, während zwischen 220 °C und 250 °C eine Intensitätsabnahme mit der Bildung von CrSb₂ einhergeht. In Multifilmen mit einer Wiederholeinheit von 102.5 Å kristallisiert zuerst CrSb mit einer ausgeprägten Vorzugsorientierung. Bei ca. 230 °C reagiert CrSb mit Antimon zu CrSb₂. Das Chromdiantimonid kristallisiert dabei bevorzugt mit einer (111)-Orientierung. Bei höheren Temperaturen wird keine Phasenumwandlung beobachtet.

Der spezifische Widerstand, Hall-Koeffizient und die Ladungsträgerdichte wurden für beide Verbindungen ermittelt und ergeben, dass Elektronen die Majoritätsladungsträger sind. Das Verhalten des spezifischen Widerstands entspricht dem des Volumenmaterials.



Investigations of the crystallization mechanism of CrSb and CrSb₂ multilayered films using *in-situ* X-ray diffraction and *in-situ* X-ray reflectometry

Matthias Regus^a, Gerhard Kuhn^b, Sergej Mankovsky^b, Hubert Ebert^b, Wolfgang Bensch^{a,*}

^a Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University of Kiel, Max-Eyth-Str. 2, 24118 Kiel, Germany

^b Department of Chemistry, Ludwig-Maximilians-University Munich, Butenandtstr. 5-13, D-81377 München, Germany

ARTICLE INFO

Article history:
Received 28 April 2012
Received in revised form
24 June 2012
Accepted 30 June 2012
Available online 27 July 2012

Keywords:
Thin films
In-situ X-ray diffraction
In-situ X-ray reflectometry
Chemical reactivity
Crystallization and growth
Chromium antimonides

ABSTRACT

Chromium and antimony multilayered films with variable elemental layer thickness were deposited on (1 0 0)-Si substrate cooled with liquid nitrogen. The stoichiometry of the films was adjusted to Cr:Sb=1:1 and 1:2. The thickness of Cr–Sb repeating units of these multilayers was varied between 11.4 and 102.5 Å. Satellite maxima in the X-ray reflectivity curves observed for films in the *as-deposited* state demonstrate an alternating stacking of the evaporated elements. The reactivity of the superlattice reactants was investigated with temperature dependent *in-situ* X-ray diffractometry and X-ray reflectometry. The crystallization temperature of CrSb depends on the double-layer thickness and is about 90 °C for a Cr:Sb ratio of 1:1 and double-layer thickness of 53.7 Å where nucleation and crystal formation occurs at the element interfaces, while for a thin double-layer thickness (11.4 Å) first interdiffusion of the elements occurs before crystallization starts, i.e., an amorphous intermediate is formed prior to crystallization of CrSb. A decomposition reaction into CrSb₂ occurs at about 230 °C, and up to about 575 °C, CrSb, CrSb₂ and amorphous Cr coexist. For the ratio Cr:Sb=1:2 and a thin double-layer thickness prior to crystallization of CrSb₂ nano-sized crystallites with a composition near CrSb₂ nucleate and grow. These crystallites are then successively transformed in long-range ordered crystals exhibiting a pronounced preferred orientation. For films with a thicker repeat unit first formation of CrSb is observed which then reacts with elemental Sb yielding crystalline CrSb₂. An activation energy for interdiffusion of Cr and Sb of about 1.8 eV is estimated for a film with Cr:Sb=1:1 exhibiting a double-layer thickness of about 53.7 Å and an energy for crystal growth of about 1.1 eV. For the film with the thinner double-layer thickness of 11.4 Å a lower value of the activation energy for interdiffusion is obtained. For CrSb₂ the energy for crystal growth is about 3.0 eV being significantly larger than for CrSb. Specific resistivity and Hall coefficient measurements were performed for crystalline CrSb and CrSb₂ films. The temperature-dependent resistivity measurement exhibits a metallic behavior for CrSb and semi-conducting properties for CrSb₂.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

In the Cr–Sb system only two thermodynamically stable compounds are known: hexagonal NiAs type CrSb (space group: *P6₃/mmc*) and orthorhombic marcasite type CrSb₂ (space group: *Pnmm*) [1–10]. CrSb is metallic [11–13] and shows antiferromagnetism with a Néel temperature around 450 °C [2,13–21]. Investigations were focused on the variation of the unit cell dimensions with temperature [6,20] or composition and homogeneity range of CrSb [22]. A structural phase transition from NiAs type to MnP type is observed above 17 GPa [23–25].

Multilayered CrSb films were prepared by evaporation of elemental Cr and Sb, and epitaxial growth was observed for a substrate temperature $T_{\text{sub}} \geq 90$ °C [26–28]. CrSb monolayers were deposited and were separated from each other by a [0 0 1]-oriented Sb buffer layer in order to decouple the antiferromagnetically orientated sheets to generate ferromagnetic properties. A variation of the paramagnetic Curie temperature was reported for different numbers of adjacent monolayers between the crystalline Sb buffers [27–29]. The magnetization of the CrSb monolayers is reported to be about 0.2 μB per Cr atom at 1.7 K [30].

Due to half-metallic ferromagnetic properties metastable zincblende type CrSb was investigated intensively. This phase is obtained by epitaxial growth of Cr and Sb on substrates like GaAs [31–34], (1 0 0)-NaCl [35] or (1 0 0)-KCl [36,37]. The experiments

* Corresponding author. Fax: +49 431 880 1520.

E-mail address: wbensch@ac.uni-kiel.de (W. Bensch).

show ferromagnetism at room-temperature and a magnetic moment per Cr atom between 3 and $5 \mu_B$ [33,35] which was supported by theoretical calculations [21,38].

The second thermodynamically stable compound is CrSb_2 [1,2,39]. The magnetic, electrical and thermoelectric properties are only known for bulk material. Magnetic measurements show an antiferromagnetic behavior with $T_N \approx 273 \text{ K}$ [40–44] and a magnetic moment of $1.94 \mu_B/\text{Cr}$ [43]. CrSb_2 is a semi-conductor with a specific feature at the Néel temperature and another unusual behavior between 50 and 80 K due to an electronic change of the spin system [9,44–47]. The activation energy E_a for different temperature ranges are, e.g., 32.6 meV (276–310 K), 35.7 meV (60–276 K), 4.6 meV (12–60 K), and 0.9 meV (7–12 K) [45,48]. At room temperature the value for the Hall effect R_H suggests n-type behavior [48–50], while in one study a change of the dominating charge carrier type from n-type to p-type was observed at about 200 K [9]. A polymorphic form with the CuAl_2 -type structure (space group: $I4/mcm$) was observed above 5.5 GPa [51–53].

In general, the formation of crystalline solids is not well understood and for a more directed synthesis and reaction planning the fundamental reaction steps must be investigated and evaluated [54]. To study the formation of crystalline solids X-ray based *in-situ* techniques are appropriate because formation of crystalline precursors or intermediates, phase transitions and transformations can be easily monitored on an appropriate time scale. A promising approach to investigate the formation of crystalline solids is based on thin film couples. The advantages of this approach were demonstrated in the past [55–77]. Several compounds reported in this context are thermodynamically not stable and can only be prepared using the thin film approach. The purpose of the present investigation is to study the formation mechanisms of CrSb and CrSb_2 prepared as multilayered Cr–Sb films using *in-situ* X-ray scattering techniques. Samples were prepared by layer-by-layer deposition in order to start experiments in the amorphous state and to follow the crystallization up to elevated temperatures. The crystalline films were further characterized by measuring the specific resistivity, Hall coefficient and charge carrier mobility/density.

2. Experimental details

Multilayered films of CrSb and CrSb_2 were deposited by thermal evaporation of single elements (Chromium: ChemPur 99.98% and Antimony: Aldrich 99.999%) in an ultra high vacuum chamber from Omicron NanoTechnology (Tausnstein, Germany) with a base pressure of $p < 1 \times 10^{-8}$ mbar on $2 \times 2 \text{ cm}$ (1 0 0)-Si single crystal substrates. The single layer thickness was adjusted by the shutter opening times of each evaporation cell, while Cr was heated at 1350 °C and Sb at 370 °C. The evaporation rate was determined by a quartz monitor before and after deposition and nitrogen cooling was applied to the substrate during deposition. The multilayered films consist of 20, 25 and 135 Cr–Sb double-layers with a repeating unit ranging from 11.4 to 102.5 Å and a total film thickness up to 256 nm which was determined by X-ray reflectivity (XRR) measurements of *as-deposited* films and compared with a simulation of the measured data assuming the following structure: $[\text{Si}/\text{native SiO}_2/(\text{Cr/Sb})_m]$ with $m=25$ and 135 for CrSb , and $m=20$ and 25 for CrSb_2 (X'Pert Reflectivity program). The chemical composition of the films was determined in a scanning electron microscope (SEM, Philips ESEM XL30 instrument) by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX, EDAX detector, Oxford Instruments). The acceleration voltage was set to 15 keV in order to penetrate the thin film and keep the substrate signal as low as possible. The Cr–K and Sb–L signals do not

overlap neither with each other nor with the Si–K emission and were used to determine the Cr and Sb contents. The average composition was calculated using data of five measurements across each sample yielding an estimated error of about $\pm 2.5 \text{ at\%}$ (Table 1).

Investigation of the samples in the *as-deposited* state and crystallization of the films during heating was done by *in-situ* X-ray diffractometry (XRD) and *in-situ* XRR (instrument: PANalytical X'Pert Pro diffractometer, $\text{Cu } K_\alpha$ radiation, Göbel mirror at the incident beam, PIXel detector, step size = 0.1° for XRD patterns). All *in-situ* measurements were carried out in a high temperature chamber (HTC, Anton Paar HTK 1200N) under Helium atmosphere. The temperature was increased in steps of 2, 5 and 25 °C, respectively, with a heating rate of 2 °C/min and held at constant temperature during the measurement.

Rietveld refinements were performed using the fundamental approach implemented in the TOPAS Academic software [78]. Refined parameters: zero point, scale factors for each phase, lattice parameters of each phase, size broadening, and background. CrSb: all atoms on special positions; CrSb_2 : Cr on special position, Sb on site 4g with coordinates $x, y, 0$. The x and y coordinates were fixed during Rietveld refinements.

Temperature-dependent measurements of specific resistivity and Hall effect of CrSb and CrSb_2 films were performed by the van der Pauw Method [79–82] using a physical property measurement system (PPMS, Quantum Design). Copper wires with a diameter of 50 μm were connected with conductive silver onto the corners of the films. The measurements were done from 310 to 2 K and back to 310 K applying a current of 5.0 μA . The magnetic field applied perpendicular to the film surface was set to 5.0 T and kept constant for each cycle. In order to estimate the contribution of the (1 0 0)-Si substrate to the electrical data of the films the resistivity of the substrate was also measured yielding a value being 5 orders of magnitude larger than of the crystalline films. Hence, the influence of the substrate is negligible.

3. Results and discussion

Before the results of the *in-situ* experiments are discussed the crystal structures of CrSb and CrSb_2 should be briefly mentioned (Fig. 1). In the structure of CrSb , Cr is surrounded by 6 Sb atoms in an octahedral environment and Sb is in trigonal-prismatic coordination of six Cr atoms. Along the c -axis, CrSb_6 octahedra share common faces and in the a – b -plane common edges. In CrSb_2 the Cr atom is also in an octahedral environment which is more distorted than in CrSb due to the presence of Sb_2 dumbbells. The CrSb_6 octahedra share common edges along [0 0 1] and in the other directions they are corner-linked.

The results presented here were obtained on several multilayered films with Cr–Sb double-layers as repeating unit, different

Table 1
Characteristics of the multilayered films with Cr:Sb ratios of 1:1 and 1:2. Deviations of the composition and the double-layer thickness were estimated on the basis of the EDX data and the XRR curves. The thicknesses of the films were measured after deposition and before separating into four equal pieces.

Sample	Cr [at%]	Repeats	Cr/Sb layer thickness [Å]	Total thickness [Å]
21St1	50(5)	25	16.2/37.5(2)	1343(5)
21St2	54(5)	25		
21St3	53(5)	25		
33St2	53(5)	135	4.5/6.9(2)	1539(5)
25St1	33(5)	20	13.2/53.3(2)	1330(5)
25St2	35(5)	20		
25St3	35(5)	20		
20St4	33(5)	25	21.1/81.4(2)	2563(5)

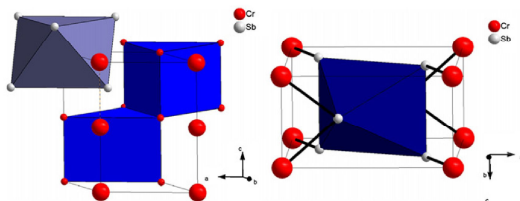


Fig. 1. Structures of CrSb (left, NiAs type) and of CrSb₂ (right, marcasite type).

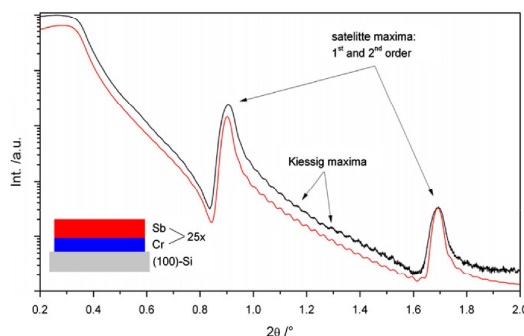


Fig. 2. X-ray reflection curve of a CrSb film (sample 21) in the *as-deposited* state (black) and simulated trace plotted with an offset for comparison (red). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

numbers of double-layers and for the compositions Cr:Sb=1:1 and 1:2 (see Table 1). From XRR measurements in the *as-deposited* state of the films, the double-layer thicknesses were determined by evaluation of the multilayer satellite peaks caused by the periodic arrangement of the elemental layers. After the XRR measurement the films denoted as 21 and 25 were cut into four pieces of nearly identical sizes.

3.1. *In-situ* XRR and XRD investigation of films with composition CrSb = 1:1

A representative XRR curve of a CrSb film and a simulated curve no bold characters with 16.2 and 37.5 Å for the individual Cr and Sb layers is shown in Fig. 2. The occurrence of two satellite peaks and Kiessig maxima are clear indications for the multilayer structure in the *as-deposited* state, while the wide angle XRD pattern recorded at 25 °C only shows a broad modulation in the 2θ range of 21.0° to 26.0°, indicating that the sample is in an amorphous state. *In-situ* XRD diagrams of sample 21St1 (Table 1, Fig. 3) were then recorded every 25 °C between 50 and 600 °C (heating rate: 2 °C/min). At 50 and 100 °C only a broad modulation located at around $2\theta=23.5^\circ$ can be detected, while at 125 °C first reflections of CrSb occur in the XRD pattern.

At this temperature the (1 0 1) reflection is the most intense Bragg peak in agreement with the calculated pattern of CrSb (see Fig. 4, bottom), and at higher scattering angles several other reflections of CrSb are also seen (Fig. 3). The broadness of the reflections indicates that the coherent scattering domains are nano-sized. Increasing the temperature the (0 0 2), (1 0 2) and (1 0 3) reflections shift to lower 2θ values, while the (1 1 0) peak shifts to larger 2θ values (Fig. 3).

The variation of the lattice parameters as function of temperature was determined with Rietveld refinements (Fig. S1). In accordance

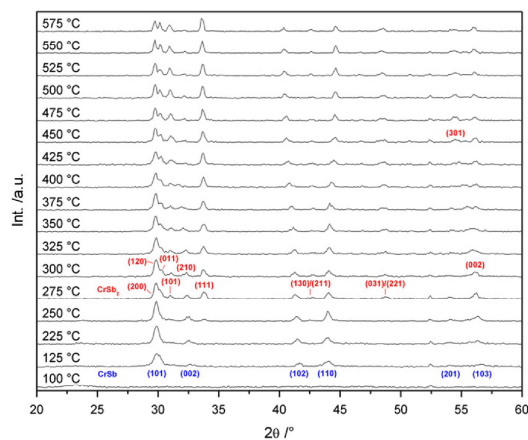


Fig. 3. Temperature-resolved X-ray diffraction patterns of a CrSb film (sample 21St1, repeat unit 53.7 Å) heated from 28 to 600 °C, heating rate: 2 °C/min. The reflection at $2\theta=52.5^\circ$ arises from the Si substrate. Miller indices for CrSb in blue and for CrSb₂ in red. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

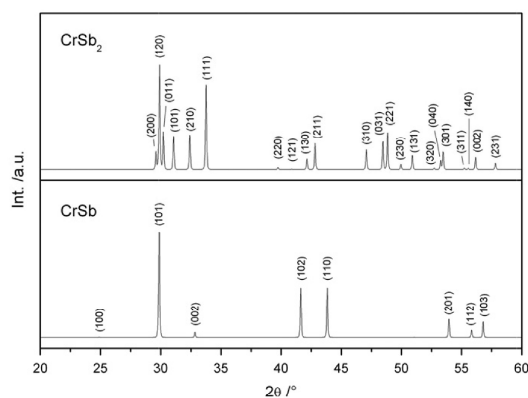


Fig. 4. Calculated X-ray diffraction pattern of hexagonal CrSb (bottom) and orthorhombic CrSb₂ (top).

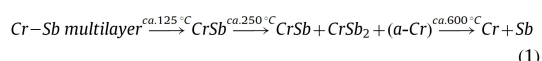
with results reported for bulk CrSb [6,20] an increase of the *c*-axis and a contraction of the *a*-axis is observed up to 450 °C which is the Neel temperature of CrSb. The overall cell volume expansion amounts to 2.7% similar to the value of 2.9% reported in literature [6,20]. Room temperature lattice parameters for stoichiometric CrSb were reported as $a=4.123(5)$ Å and $c=5.467(5)$ Å ($c/a=1.326$) and for Cr_{1.04}Sb $a=4.137(5)$ Å and $c=5.462(5)$ Å ($c/a=1.320$) [22]. The lattice parameters of CrSb of $a=4.130(3)$ and $c=5.521(4)$ ($c/a=1.336$) were refined for sample 21St1 ($T=200$ °C) indicating a significant expansion of the *c*-axis even at this moderate temperature. One should keep in mind that removal of defects from the structure during the heat treatment may also contribute to the observed changes of the lattice parameters.

At about 250 °C reflections of CrSb₂ occur which grow with increasing temperature but the intensities of these reflections are different to those calculated for CrSb₂ (compare Figs. 3 and 4, top) suggesting a preferred orientation of the crystallites. At $T=575$ °C

the (1 1 1) reflection of CrSb₂ is the most intense peak in the pattern.

The occurrence of CrSb₂ requires decomposition of CrSb and the formation of elemental Cr. But in the X-ray powder patterns there are no hints for the presence of crystalline Cr. According to EDX data the Cr:Sb ratio does not show a loss of Cr, and therefore Cr must be present as amorphous material. The evolution of the amount of crystalline CrSb and CrSb₂ ($T=250\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$) obtained by Rietveld refinements demonstrate that gain of crystalline CrSb₂ is accompanied by a loss of crystalline CrSb (Fig. S2).

Up to 400 °C the amount of CrSb decreases and between 425 and 550 °C the ratio for CrSb:CrSb₂ of 40(2):60(2) % is nearly constant. Above $T=575\text{ }^{\circ}\text{C}$ decomposition occurs and in the XRD pattern at 600 °C only elemental Cr and Sb could be identified. The reaction progress of the multilayered film (21St1) can be represented by Scheme (1):



In a second experiment *in-situ* XRR and XRD patterns of CrSb films with double-layer thickness of 53.7 (sample 21St2, Table 1) and 11.4 Å (sample 33St2, Table 1) were recorded in order to investigate the reactivity of the multilayers in the temperature range (heating rate 2 °C/min) where the formation of CrSb was observed in the previous experiment. A selection of the reflectivity curves of both samples is shown in Fig. 5. Five satellite maxima for sample 21St2 (repeating unit: 53.7 Å, Table 1) are detected, whereas only one satellite maximum was observed for low double-layer thickness of 11.4 Å (33St2, Table 1). The data recorded at 90 °C on the thicker film (21St2) could be best simulated introducing a 4 Å thick Cr-Sb sub-layer formed by partial interdiffusion. A slight shift of the satellite maxima to higher scattering angles with increasing temperature observed for both samples can be explained by a contraction of the layers caused by the increase in the density of the layer as defects and vacancies are eliminated [70].

The integrated intensities of the first modulation maximum and of the (1 0 1) reflection of CrSb ($29.870\text{ } 2\theta$) of both films are plotted in Fig. 6. The (1 0 1) reflection could be detected in the powder pattern of the sample with a double-layer thickness of 53.7 Å already at $\approx 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ before a decay of the modulation maxima occurred. When the intensity of the (1 0 1) reflection

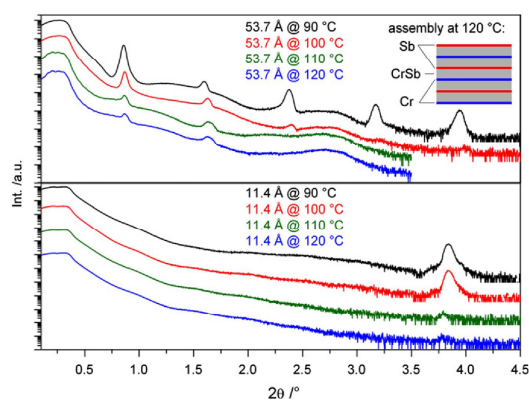


Fig. 5. Low angle XRR curves of CrSb multilayers (samples 21St2 and 33St2, double-layer thicknesses are 53.7 and 11.4 Å, respectively) at different temperatures.

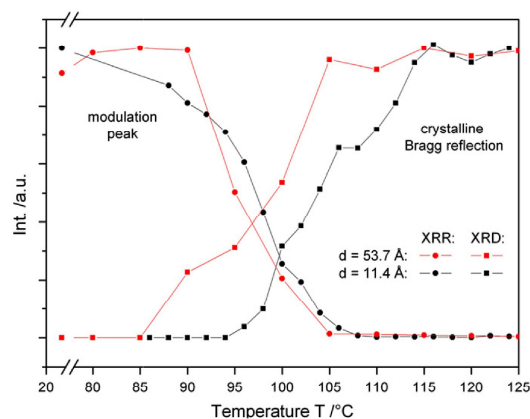


Fig. 6. *In-situ* XRR and XRD intensity data of the interdiffusion process of samples 21St2 (red) and 33St2 (black). The integral intensities of the first Kiessig maximum (spheres) and of the (1 0 1) reflection (squares) of CrSb are shown. Lines are only guides for the eyes. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

reaches its intensity maximum, the modulations in the XRR curve are significantly decreased compared to the *as-deposited* state but the film is still layered as can be seen in the XRR pattern (Fig. 5, top traces). For the sample with a thinner repeating unit of 11.4 Å, the intensity of the satellite peak decreases significantly before the (1 0 1) reflection of CrSb starts to grow, suggesting that the modulated structure is mostly destroyed at this stage of the reaction ($T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$) due to partial interdiffusion of Cr and Sb, and formation of an amorphous intermediate which coexists with the layered structure can be assumed. In contrast, the elemental layers with a repeating thickness of 53.7 Å do not significantly interdiffuse below 90 °C and the elements react at the Cr-Sb interfaces without creating an amorphous intermediate phase before crystallization of CrSb.

The diffraction patterns of the two CrSb films collected after the temperature-resolved measurements (Fig. S3) show differences in the intensities compared to that in the calculated pattern (Fig. 4, bottom) indicating a preferred orientation of CrSb crystallites. The preferred orientation of CrSb crystallites in the sample with thicker double-layers is less pronounced than for the thin film. In the pattern of the film with the thicker repeating unit reflections of elemental Sb with a very low intensity are present indicating that crystallization of CrSb is not finished at $T=125\text{ }^{\circ}\text{C}$. The total thickness of the two films differs by about 180 Å and therefore we assume that the thickness of the repeating bilayer influences the preferred orientation more than the total film thickness.

The activation energies for interdiffusion of the elemental layers, nucleation and crystal growth can be estimated applying the Arrhenius equation to the XRR and XRD data of the *in-situ* experiments. Using the integrated intensity of the first modulation peak in the XRR data from sample 21St2 (double-layer thickness: 53.7 Å), an activation energy for interdiffusion of Cr and Sb of about 1.8(2) eV is estimated. Note that CrSb starts to crystallize before the Kiessig maxima decrease, i.e., the layered structure of the elements is still present during nucleation and crystallization processes (see Fig. 6). An Arrhenius plot of the change of the intensity of the (1 0 1) peak of CrSb of the same sample in the temperature range from 90 to 105 °C yields an

energy for crystal growth of $E_a = 1.1(1)$ eV, being smaller than for, e.g., a thin Cr_2Te_3 film (2.62 eV) [83].

A different behavior is observed for the film with the thinner repeating unit of 11.4 Å (sample 33St2, Fig. 6). In the Arrhenius plot of integrated intensity of the modulation peak of the XRR data two regions can be distinguished: the data are on a straight line up to 95 °C and between 97 and 110 °C. For the first region an activation energy of about 0.5(1) eV is obtained which may be mainly due to interdiffusion of Cr and Sb because no reflections of CrSb are seen in the XRD pattern. Above 95 °C a relatively large value of ca. 4.9(5) eV is determined which may be a superimposition of energies for further interdiffusion, nucleation and crystal growth. The analysis of the evolution of the intensity of the (1 0 1) reflection with increasing temperature also yields two regions in the Arrhenius plot. In the temperature range below 100 °C an activation energy of about 4.8(9) eV is estimated while above 100 °C the value is 0.9(1) eV. The relatively large value of 4.8 eV may be associated with the nucleation and growth of CrSb crystallites whereas the second value of 0.9 eV is assumed to be the activation energy for crystal growth which is closer to the energy for (inter-)diffusion obtained for CrSb. The activation energies determined for interdiffusion of Cr–Sb layers are in the range with values reported for activation energies for interdiffusion of amorphous metal–metal multilayered films (about 0.3 eV), while data for crystalline multilayered films are significantly larger (0.8 to 2.8 eV) [84]. In literature nucleation energies for compounds crystallizing from an amorphous intermediate were reported like e.g., 4.6 eV for InSe [63] and depending on the film composition between about 1.5 eV for FeSb_2 and up to 2.14 eV for FeSb_3 [68]. For RuSb_3 the activation energy for the crystallization was reported to be 3 eV per nucleation event [70].

The results obtained for sample 21St2 (repeating unit 53.7 Å) clearly show that a higher activation energy for interdiffusion of the elemental layers seems to be necessary when CrSb crystallizes at the interfaces which may be regarded as a barrier for interdiffusion of the elements across the interfaces. For the thinner double-layer thickness a transition into an amorphous intermediate phase starts before nucleation and growth of CrSb. The activation energies for crystal growth of CrSb determined for both films agree well.

3.2. In-situ XRD investigation of films with composition Cr:Sb=1:2

The properties of the films with composition Cr:Sb=1:2 and a double-layer thickness of 66.5 Å are listed in Table 1. In-situ XRD scans were done from 75 to 500 °C with a heating rate of 2 °C/min and a step size of 25 °C (Fig. 7, left). Up to $T = 175$ °C XRD patterns show no reflections of Cr while the broad modulation centered at 23.4° matches with the (0 0 3) reflection of Sb. At about 200 °C the (0 0 3) reflection of Sb is still visible but two further broad peaks are seen at $2\theta = 29.9^\circ$ and 56.2° (Fig. 7, left and right). Due to the broadness of the reflections and the overlap of reflection positions of CrSb/CrSb₂ (see Fig. 4) a definite decision which Cr–Sb phase formed cannot be made on the basis of the peak positions alone. The absence of prominent reflections of either CrSb like (1 0 2)/(1 1 0) or of CrSb₂ like (1 1 1) makes an assignment to one of the two phases difficult. At $T = 250$ °C the most intense peak is still near $2\theta = 29.9^\circ$ while the (1 1 1) reflection of CrSb₂ start to develop (Fig. 7, right). We note that at this temperature the (0 0 3) reflection of Sb disappeared indicating that Sb is fully consumed and/or transformed to the amorphous state.

Increasing the temperature to 275 °C the intense reflection shifts from 29.9° to 30.3° 2θ and this scattering angle matches now well with that of the (1 2 0) peak of CrSb₂ (compare Fig. 4, top and Fig. 7, right), and the intensity of the (1 1 1) reflection of CrSb₂ significantly increased. It is well known that stacking and twin faults, stress gradients, internal stress, chemical heterogeneities or chemical gradients as well as precipitates and inclusions can lead to a shift of reflection positions. The crystallites are developed at a low temperature and one can imagine that several of the mentioned features are present in the nano-sized crystallites. Upon increase of the temperature several of these defects/chemical heterogeneities are eliminated leading the shift of the reflections. We note the up to the final temperature of 500 °C no significant changes are detected in the X-ray powder patterns.

Further temperature-resolved XRD experiments performed at 90 °C, from 150 to 175 °C and isothermal measurements at 230 °C on another CrSb₂ sample (25St2, double-layer thickness: 66.5 Å, Table 1) provided more detailed insights. The XRD data at 90 °C show that Sb already started to crystallize before CrSb or CrSb₂ is formed. At 150 °C the broad reflection at $2\theta = 23.6^\circ$ can be ascribed

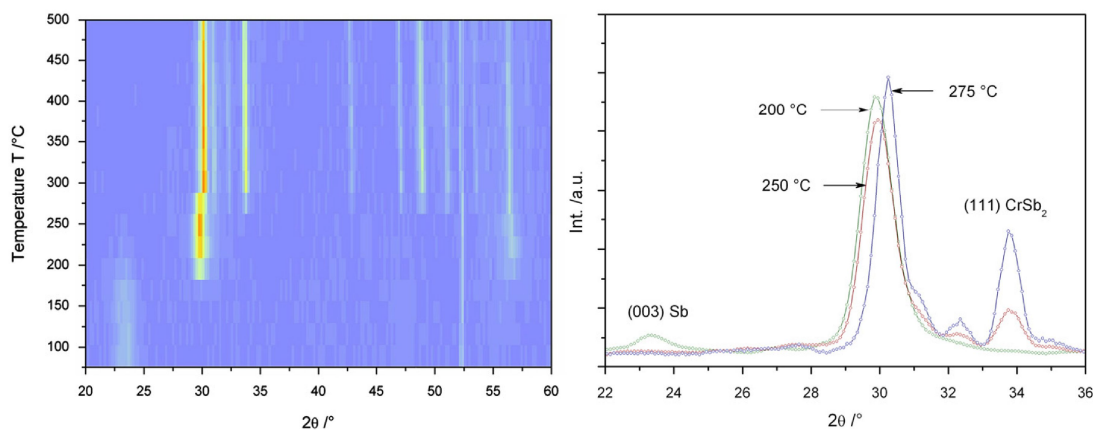


Fig. 7. Temperature-resolved in-situ XRD of a CrSb₂ multilayered film (25St3, double-layer thickness 66.5 Å) from 75 to 500 °C, (heating rate: 2 °C/min). The reflection at about $2\theta = 52.4^\circ$ arises from the Si substrate (left). Enlarged view of the in-situ XRD data from 22–36° 2θ illustrating the shift of the Bragg reflection at about 30° 2θ and the formation of CrSb₂ (right).

to the (0 0 3) peak of Sb (Fig. 8, left). Increasing the temperature the intensity of this reflection decreases while the reflection located at $2\theta=29.9^\circ$ start to grow. At 300°C a remarkable intensity drop of the reflection at $2\theta=29.9^\circ$ (Fig. 8, right) is accompanied by the growth of further peaks which all can be assigned to CrSb_2 . The intensity pattern of these peaks indicate a strong preferred (1 1 1) orientation of the CrSb_2 crystallites.

An isothermal time-resolved *in-situ* XRD experiment was performed at $T=230^\circ\text{C}$ to monitor the formation of crystalline CrSb_2 (Fig. 9, $2\theta=28\text{--}35^\circ$, film 25St2, double-layer thickness: 66.5 \AA , Table 1). The XRD patterns were recorded in an interval of two hours in the mentioned 2θ range. At the beginning of the measurements a broad reflection centered at $2\theta=29.9^\circ$ dominates the pattern during the first 4 h. Interestingly, while the intensity of this broad reflection decreases three additional peaks appear matching well with the (1 0 1), (2 1 0) and (1 1 1) reflections of CrSb_2 (Fig. 9, left).

After 8 h a second well resolved peak appears at about $2\theta=30.3^\circ$ being located at the position of the (1 0 1) reflection of CrSb_2 and the intensity of the peak at $2\theta=29.91^\circ$ significantly decreased (Fig. 9, right). With increasing annealing time especially the intensity of the (1 1 1) reflection of CrSb_2 increases and the intensity seems to be saturated after 20 h (Fig. 9, left). The intensity of the (1 1 1) peak of CrSb_2 is more intense than the (1 2 0) reflection being a clear evidence for a preferred orientation of the crystallites (see also Fig. 4, top).

The data of the isothermal XRD experiment can be evaluated with different solid state nucleation–growth models described by the Avrami–Eroféev equation and transferred into a Sharp–Hancock plot (Fig. S4) [83,85–90]. The slope $m=1.38(4)$ indicates that the

reaction can be described as a phase-boundary controlled reaction R2 taking place at the interfaces of the single elemental layers as it was observed from the *in-situ* XRD for the CrSb film with 53.7 \AA Cr-Sb double-layer thickness.

A third sample (20St4) with a thicker repeating unit of 102.5 \AA was investigated to monitor the influence of the sample thickness on the formation of CrSb_2 . Intense broad reflections of Sb are observed in the *as-deposited* state but no reflections of Cr can be detected (Fig. 10, left). Like for thinner double-layer units in CrSb_2 films (see above) the intensity of the reflection of Sb decays with temperature. At 170°C weak reflections appear in the pattern which can be assigned to CrSb . A Rietveld refinement of the pattern yields a ratio for crystalline CrSb and Sb of about 45(2):55(2) with sizes of the coherent scattering domains of $15.0(1)\text{ nm}$ for CrSb and $9.9(2)\text{ nm}$ for Sb. A further increase of the temperature to 190°C leads to a pronounced intensity gain of the peak located at about $2\theta=30^\circ$. First clear indications for the formation of CrSb_2 are seen in the pattern recorded at 230°C , and at this temperature Sb, CrSb and CrSb_2 coexist. According to the results of the Rietveld refinement of the pattern the amount of crystalline Sb and CrSb dropped to 12(1) resp. 20(1) % (average crystallite sizes $16(1)$ resp. $35(1)\text{ nm}$) whereas the content of CrSb_2 raised to 68(1) % with a size of the coherent scattering domains of $46(1)\text{ nm}$. Note that the (0 1 5) reflection of Sb at 47.05° and the (3 1 0) reflection of CrSb_2 at 47.08° are at very close Bragg positions. At 250°C reflections of Sb and CrSb disappeared and up to $T=330^\circ\text{C}$ no further significant changes are observed. At 330°C an average crystallite size of $65(1)\text{ nm}$ was obtained by a Rietveld refinement of the X-ray pattern with lattice parameters $a=6.071(1)$, $b=6.900(1)$, and $c=3.281(1)\text{ \AA}$, $V=137.40(3)\text{ \AA}^3$. Compared to

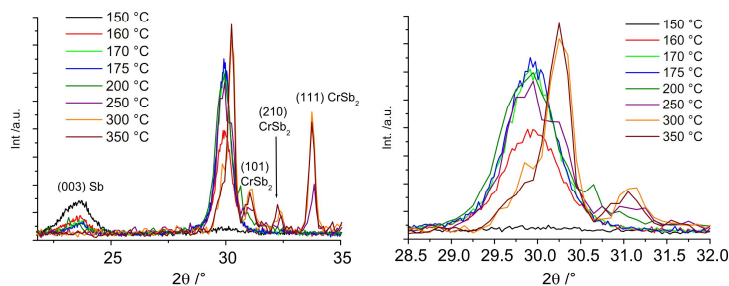


Fig. 8. Temperature-dependent XRD patterns of CrSb_2 multilayered film (25St2 and 25St3, double-layer thickness 66.5 \AA) recorded between 150 and 350°C , (heating rate: $2^\circ\text{C}/\text{min}$), left: Patterns including the reflection of Sb at $2\theta=23.6^\circ$; right: enlarged view of the patterns around $2\theta=30^\circ$.

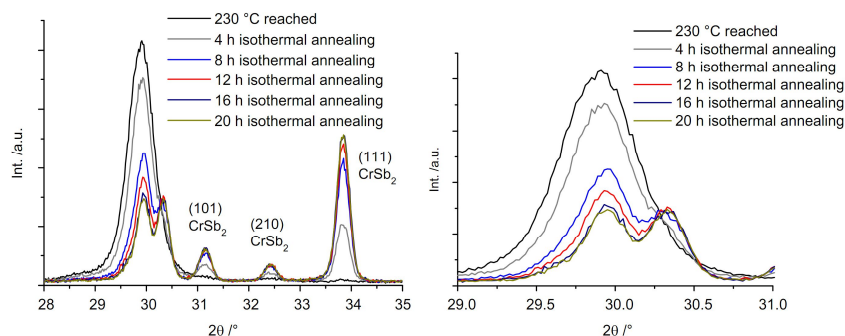


Fig. 9. Isothermal *in-situ* XRD patterns of a CrSb_2 film (25St2) at 230°C . Range $2\theta=28\text{--}35^\circ$ (left) and from $2\theta=29\text{--}31^\circ$ (right).

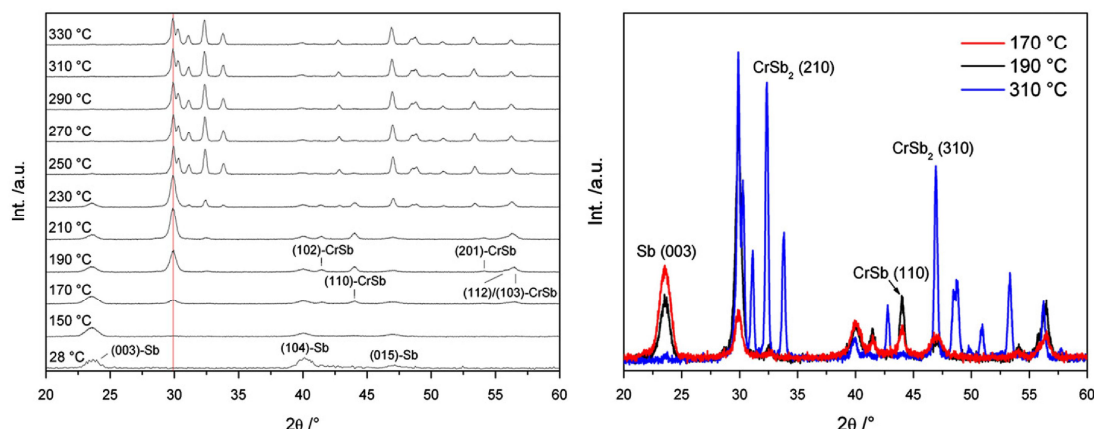


Fig. 10. Left: Temperature-resolved XRD patterns of CrSb₂ (20St4) with a 102.5 Å repeating unit heated from room temperature to 330 °C, (heating rate: 2 °C/min). The vertical line is a guide for the eyes. Right: A selection of the XRD patterns of CrSb₂ (20St4, 102.5 Å repeating unit) at 170, 190 and 310 °C. For some prominent reflections the (hkl) are indicated.

room temperature data reported in [43] the unit cell volume is expanded by about 1.4% at 330 °C.

Some remarkable differences to the film with the thin repeating unit should be shortly highlighted (Fig. 10, right): (a) the broad reflection at $\approx 30^\circ 2\theta$ does not show any shift over the temperature range in contrast to what was observed for the thin film; (b) CrSb grows with a preferred orientation with the (1 1 0) reflection being more intense than the (1 0 1) peak at $T=170^\circ\text{C}$; (c) at $T=310^\circ\text{C}$ the (2 1 0) and (3 1 0) reflections of CrSb₂ are much more intense than calculated for a random powder (compare patterns in Fig. 4, top).

The integrated intensities of the (1 1 0) reflection of CrSb and the (1 1 1) reflection of CrSb₂ were used to calculate the activation energy for crystal growth applying the Arrhenius equation. The values for E_a for CrSb is estimated as 0.8(1) eV and as 3.0(5) eV for CrSb₂. The value for crystal growth of CrSb is slightly lower than that obtained for the films with stoichiometry Cr:Sb=1:1. It is widely accepted that a compound which crystallizes from binary/ternary mixtures is that with the lowest nucleation energy [54], i.e., in the present film with Cr:Sb=1:2 the monoantimonide seems to possess a lower activation energy for nucleation than CrSb₂.

According to the observations of the *in-situ* measurements of multilayered films with a Cr:Sb ratio of 1:2 the reaction can be described as follows (see Scheme (2)): in the thin film sample (repeat unit 66.5 Å) nanosized Sb and amorphous Cr are present. Increasing the temperature mainly nanocrystallites of CrSb are formed which can be assumed to nucleate at the interface of Sb particles. Reflections of CrSb₂ occur at about 230 °C being accompanied by a pronounced drop of the most intense peak of CrSb. The crystallites of CrSb₂ grow up to the final temperature of 500 °C. The nucleation and crystal growth of CrSb in an antimony rich environment may be mainly due to a lower activation barrier compared to that for CrSb₂. The isothermal XRD experiment at $T=230^\circ\text{C}$ demonstrates that CrSb₂ crystallites grow with a (1 1 1) preferred orientation. The situation is different for the thicker film (repeat unit 102.5 Å). In the *as-deposited* state nanocrystalline Sb is observed. At about 170 °C reflections of CrSb appear in the powder pattern with a (1 1 0) orientation. At $T=230^\circ\text{C}$ only CrSb₂ is observed in the film with crystallites exhibiting a (2 1 0) orientation instead of (1 1 1) preference in the thin film. The assumption that CrSb crystallizes before nucleation/growth of CrSb₂ starts is further supported by literature data. Heating a

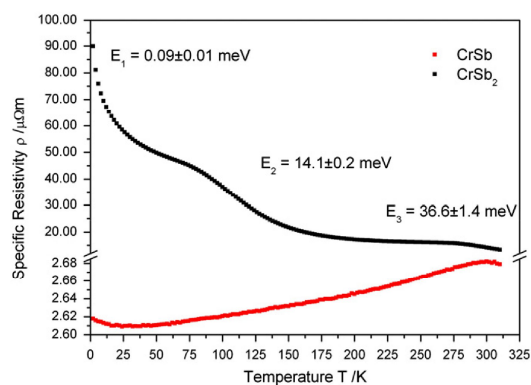
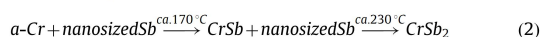


Fig. 11. Temperature-dependent specific resistivity of CrSb (21St3) and CrSb₂ (20St4).

very Sb-rich multilayer with composition Sb(1000 Å)/[Cr(2 Å)/Sb(50 Å)]₆₀ at 230 °C leads to crystallization of CrSb with (0 0 2) orientation [28,29].



3.3. Specific resistivity and hall effect measurements

After the *in-situ* experiments the crystalline film samples were characterized by specific resistivity and Hall coefficient measurements in order to calculate the charge carrier density and mobility. The specific resistivity ρ of CrSb (21St3, repeat unit 53.7 Å) and CrSb₂ (20St4, repeat unit 102.5 Å) films versus temperature T is plotted in Fig. 11 (see also Tables 2 and 3).

The specific resistivity of CrSb increases with temperature as expected for metallic compounds. The residual resistivity ratio RRR is 1.02, which is calculated as $\text{RRR} = R_{300\text{K}}/R_{2\text{K}}$. The low value for RRR indicates strong scattering of the charge carriers in the film sample. Investigations on bulk CrSb exhibit a similar low slope of $\rho(T)$ ranging from around 1.5×10^{-6} to $3.0 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ in

a temperature window from 75 K to room temperature [12]. We note that also higher values of about 4.3×10^{-6} and $13.3 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$ measured at room temperature were reported in literature [13,14]. The value for ρ at room temperature obtained for CrSb is close to that of CrTe [12] ($\rho = 3.2 \times 10^{-6} \Omega \text{ m}$, 298 K) and exhibits a higher specific resistivity compared to pure metals ($\sim 10^{-8} \Omega \text{ m}$) [91].

The specific resistivity for the CrSb₂ film shows the expected semi-conducting behavior (Fig. 11) as it is known for the bulk material [9]. The anomaly in the curve at 275 K occurs at the Néel temperature whereas the poorly developed plateau at about 50 K is related to an electronic change of the electron-spin system [46]. The specific resistivity can be described by the equation:

$$\rho = \rho_0 \times \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3)$$

where ρ_0 is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy and k_B is the Boltzmann constant. The plateau at around 50 K is not as clear as for the bulk material and only three linear regions in an Arrhenius plot are present. The activation energies E_i ($i=1, 2$ and 3) for the CrSb₂ film are 0.1 meV ($\sim 4 < T < \sim 12$ K), 14.1 meV ($\sim 80 < T < \sim 230$ K) and 36.6 meV ($\sim 276 < T < \sim 310$ K), respectively. The specific resistivity and activation energies are in the range reported for bulk CrSb₂ (Table 3) [9,45].

The temperature-dependent Hall coefficient R_H (samples 21St3, double-layer thickness 53.7 Å, and 20St4, repeat unit 102.5 Å) was determined applying an external magnetic field H of 5.0 T (Fig. S5). The negative values indicate that electrons are the dominating charge carriers in both compounds. This is in agreement with the results obtained for bulk CrSb and CrSb₂ [12,45,47]. The Hall coefficient of CrSb increases slightly with temperature, and the absolute values are low.

Table 2
Comparison of specific resistivity, Hall coefficient and charge carrier density of investigated CrSb film and CrSb powder samples at room temperature.

	Annealed multilayer CrSb film	Bulk CrSb [12,13]
$\rho \times 10^{-6} [\Omega \text{ m}]$	2.7	3.2, 4.4
$R_H [\text{cm}^3/\text{C}]$	-0.34×10^{-3}	-/-
$\mu [\text{cm}^2/\text{V s}]$	1.26	-/-
$n_c \times 10^{21} [\text{cm}^{-3}]$	18.4	-/-

Table 3
Comparison of specific resistivity, Hall coefficient, charge carrier mobility and charge carrier density of the investigated CrSb₂ film, CrSb₂ bulk material and a FeSb₂ film.

	CrSb ₂ film	Bulk CrSb ₂	FeSb ₂ film
$\rho \times 10^{-5} [\Omega \text{ m}]$	1.4 (RT) 9.0 (2 K)	2.3 (RT) [48] 5.5 (RT) [9] 2.39 (RT) [45]	1.2 (RT) [94] 2.5 (RT)/0.11 (2 K) [95] ~ 1.4 (RT) ~ 5.8 (2 K) < 101 > ~ 4.8 (2 K) < 002 > [96]
$R_H [\text{cm}^3/\text{C}]$	-9.7×10^{-3} (RT) -0.15 ($T=80$ K)	-0.48 (RT) [48] -0.9 ($T=80$ K) [9]	-/-
$\mu [\text{cm}^2/\text{V s}]$	86.7–26.8 ($T=2$ –100 K) 34.2 ($T=80$ K)	21.2 ($T=80$ K) [9]	0.5–4.0 ($T=2$ –100 K) [94]
$n_c \times 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$	0.1–0.3 ($T=10$ –50 K) 6.4 (RT)	13 (RT) [48]	4.0–10 ($T=10$ –50 K) [94] 3–6 ($T < 50$ K) [95] 5–7 < 101 > ($T < 20$ K)/ 8–13 < 002 > ($T < 20$ K) [95]

RT: Room temperature.

The Hall coefficient of CrSb₂ exhibits a pronounced increase up to about 150 K and is nearly constant above this temperature (Fig. S5). The value for R_H of CrSb₂ is roughly three orders of magnitude larger than for CrSb, but is lower than reported for bulk material at room temperature (Table 3). Compared to the Hall effect of semi-conducting InSb [92] ($R_H = 300 \text{ cm}^3/\text{C}$ at 0.3 T, 298 K), which is used for Hall sensors, the absolute values of $0.34 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ (CrSb) and $9.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{C}$ (CrSb₂) are quite small, but they are in the range reported for single crystalline TiSb₂ or V_{0.96}Sb₂ (CuAl₂-type) with values of R_H (298 K) around 0.8×10^{-3} and $2.0 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{C}$, respectively [93].

The charge carrier mobility μ is calculated using the specific resistivity and the Hall coefficient. Fig. S6 shows the temperature dependence of μ of CrSb and CrSb₂ films (21St3 and 20St4) at $H=5.0$ T and the inset the temperature-dependent charge carrier density of the two samples. The specific resistivity and the Hall mobility allows an estimation of the charge carrier density n_c of CrSb and CrSb₂. The value of n_c of CrSb is one order of magnitude larger than that of CrSb₂. The larger influence of the temperature on the charge carrier density of CrSb₂ is caused by the temperature-dependent charge carrier concentration in the valence band of the semiconductor.

Data of electrical properties of CrSb₂ films are not available and hence we selected data of FeSb₂ films which are intensively studied due to promising thermoelectric properties [94–96]. FeSb₂ crystallizes also in the marcasite structure type and exhibits n-type conductivity below about 175 K and the band gap is in the meV range with values depending on preparation conditions and texture [95–97].

A comparison with the data of FeSb₂ films (Table 3) shows that CrSb₂ exhibits a similar resistivity at 298 K, a higher mobility of the charge carriers between 2 and 100 K but a significantly lower charge carrier density in the temperature range from 10 to 50 K. To fully explore the thermoelectric properties of the CrSb₂ film measurements of the Seebeck coefficient and the thermal conductivity are under way.

4. Summary

The *in-situ* XRR and *in-situ* XRD data acquired during crystallization and growth of CrSb and of CrSb₂ demonstrate that the stoichiometric ratio of Cr:Sb and the double-layer thickness have

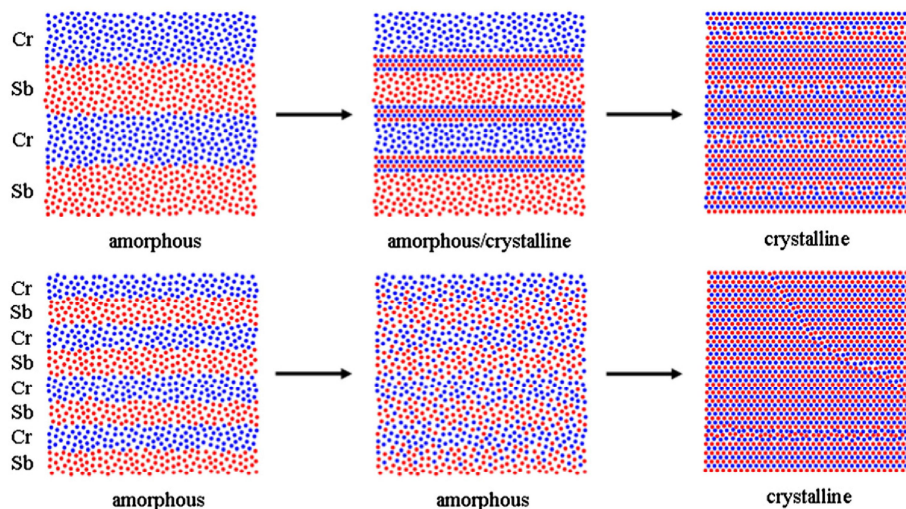


Fig. 12. Schematic representation of the interdiffusion and reaction of multilayered films with a different thickness of the repeating unit and a Cr:Sb ratio of 1:1. Crystallization of CrSb occurs at the interfaces of the elemental layers with thicker repeating unit (top). Interdiffusion of the Cr–Sb occurs first in the thin film before crystallization of CrSb starts (bottom).

a significant influence on the reactivity of multilayered films. For both stoichiometric ratios crystallization starts at very low temperatures compared to bulk materials. For a film with a Cr:Sb ratio of 1:1 and a double-layer thickness of 53.7 Å crystallization of CrSb is observed already at 90 °C at the element layer interfaces. At the relatively low temperature of about 250 °C CrSb is decomposed into CrSb₂ and amorphous Cr which coexist over a distinct temperature range. Reducing the double-layer thickness to 11.4 Å, first interdiffusion of the elements occurs followed by nucleation/crystallization of CrSb which is schematically depicted in Fig. 12. The results also show that the activation energy to generate an amorphous intermediate formed between elemental layers, leading to a sinusoidal composition gradient of amorphous components, is lower for the film with thinner individual element layers (double-layer thickness: 11.4 Å) than for a film with a double-layer thickness of 53.7 Å, where crystallization occurs at the interfaces of the elemental layers. For the thin film two temperature regimes with different values for E_a are observed: a low value for temperatures up to 95 °C interdiffusion of Cr and Sb and a larger value above this temperature due to nucleation, crystal growth and further interdiffusion occurring in parallel.

In general the reaction behavior of layered films depends on the type of elements and on the “critical thickness” of the repeating unit as it is documented in literature for other systems [96]. It seems that for Cr:Sb=1:1 the double-layer thickness of 11.4 Å is near the critical thickness.

For films with stoichiometric ratio Cr:Sb=1:2 with a double-layer thickness of 66.5 Å the formation mechanism is not fully understood yet. Between 160 and 170 °C a broad reflection appears at a scattering angle which does not match with the Bragg angle of the most intense reflection of CrSb₂. Increasing the temperature the intensity of this reflection grows and between 220 and 250 °C a decay of this reflection is accompanied by growth of reflections of CrSb₂. Crystallites of CrSb₂ grow with a (1 1 1) preferred orientation. The crystallization sequence of a film with double-layer thickness of 102.5 Å is clearer and first crystallization of CrSb with a pronounced preferred orientation is observed followed by a reaction with Sb to form CrSb₂ which also

grows with a preferred orientation. Crystallization of CrSb₂ is found at 230 °C and no phase transition is observed at elevated temperatures.

Specific resistivity, Hall coefficient and charge carrier density were determined for both compounds indicating electrons are the majority charge carrier in both systems showing a small Hall effect.

Acknowledgments

The authors appreciate the financial support by the Deutschen Forschungsgesellschaft (SPP 1415) and the state Schleswig–Holstein. We also want to thank Dr. N. Pienack, M Rasmussen and H. Lüthmann for their support.

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2012.06.046>.

References

- [1] R.S. Williams, *Z. Anorg. Chem.* 55 (1907) 1.
- [2] H. Haraldsen, T. Rosenqvist, F. Grønvold, *Arch. Math. Naturvidensk* 4 (1948) 95.
- [3] I. Oftedal, *Z. Physik. Chem.* 128 (1927) 135.
- [4] W.F. de Jong, H.M.V. Willems, *Physica* 7 (1927) 74.
- [5] M. Venkatraman, J.P. Neumann, *Bull. Alloys Phase Diagrams* 11 (1990) 435.
- [6] B.T.M. Willis, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 425.
- [7] H. Holseth, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 3273.
- [8] Y. Noda, M. Shimada, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* 49 (1983) 215.
- [9] T. Harada, T. Kanomata, Y. Takahashi, O. Nashima, H. Yoshida, T. Kaneko, *J. Alloys Compd.* 383 (2004) 200.
- [10] G. Foëx, M. Graff, M.P. Weiss, *Compt. Rend.* 209 (1939) 160.
- [11] T. Suzuoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* 12 (1957) 1344.
- [12] N.P. Grazhdankina, L.A. Matyushenko, Y.S. Bersenev, *Fiz. Tverd. Tela* 10 (1968) 670.
- [13] I.G. Fakidov, A.Y. Afanas'ev, *Fiz. Met. Metalloved.* 6 (1958) 176.
- [14] P.P. Kuz'menko, P.A. Suprunenko, G.A. Galina, *Issled. Elektron. Svoistv Metal. Splavov* (1967) 63.

- [15] F.K. Lotgering, E.W. Gorter, *J. Phys. Chem. Solids* 3 (1957) 238.
- [16] A.I. Snow, *Phys. Rev.* 85 (1952) 365.
- [17] I. Tsubokawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 16 (1961) 277.
- [18] F. Grønsvold, H. Haraldsen, *Rev. Chim. Minér.* 13 (1976) 516.
- [19] S. Abe, T. Kaneko, M. Ohashi, H. Yoshida, K. Kamigaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 2703.
- [20] A.I. Snow, *Rev. Mod. Phys.* 25 (1953) 127.
- [21] S. Polesya, G. Kulm, S. Mankovsky, H. Ebert, M. Regus, W. Bensch, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012) 036004.
- [22] A. Kjekshus, K.P. Walseth, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2621.
- [23] H. Nagasaki, I. Wakabayashi, S. Minomura, *J. Phys. Chem. Solids* 30 (1969) 2405.
- [24] T. Kaneko, H. Yoshida, M. Ohashi, S. Abe, K. Kamigaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* 37 (1974) 1465.
- [25] A. Onodera, M. Mimasaka, I. Sakamoto, J. Okumura, K. Sakamoto, S. Uehara, K. Takemura, O. Shimomura, T. Ohtani, Y. Fujii, *J. Phys. Chem. Solids* 60 (1999) 167.
- [26] T. Shinjo, N. Nakayama, I. Moritani, H. Dohnomae, S. Sugiyama, *J. Magn. Magn. Mater.* 93 (1991) 35.
- [27] H. Dohnomae, K. Shintaku, N. Nakayama, T. Shinjo, *Appl. Surf. Sci.* 60/61 (1992) 807.
- [28] H. Dohnomae, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) 1499.
- [29] H. Dohnomae, K. Shintaku, N. Nakayama, T. Shinjo, *J. Magn. Magn. Mater.* 126 (1993) 346.
- [30] N. Nakayama, H. Dohnomae, T. Shinjo, *J. Phys.* 49 (1988) C8–1775.
- [31] J.J. Deng, J.H. Zhao, J.F. Bi, Z.C. Niu, F.H. Yang, X.G. Wu, H.Z. Zheng, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 093902.
- [32] J.J. Deng, J.H. Zhao, J.F. Bi, Y. H. Zheng, Q.J. Jia, Z.C. Niu, X.G. Wu, H.Z. Zheng, *Chin. Phys. Lett.* 23 (2006) 493.
- [33] J.H. Zhao, F. Matsuura, K. Takamura, E. Abe, D. Chiba, H. Ohno, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2776.
- [34] J.H. Zhao, F. Matsuura, K. Takamura, D. Chiba, Y. Ohno, K. Ohtani, H. Ohno, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 6 (2003) 507.
- [35] S. Li, J.-G. Duh, F. Bao, K.-X. Liu, C.-L. Kuo, X. Wu, L. Lü, Z. Huang, Y. Du, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 1.
- [36] S. Li, Z. Tian, J. Fang, J.-G. Duh, K.-X. Liu, Z. Huang, Y. Huang, Y. Du, *Solid State Commun.* 149 (2009) 196.
- [37] S. Li, J. Fang, Q. Chen, *Curr. Nanosci.* 5 (2009) 212.
- [38] B.-G. Liu, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 1.
- [39] H. Holseth, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 3284.
- [40] H. Holseth, A. Kjekshus, *J. Less-Common Met.* 16 (1968) 472.
- [41] A. Alles, B. Falk, E.F. Westrum jr., F. Grønsvold, *J. Chem. Thermodyn.* 10 (1978) 103.
- [42] H. Holseth, A. Kjekshus, A.F. Andresen, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 3309.
- [43] A. Kjekshus, P.G. Petersens, T. Rakke, A.F. Andresen, *Acta Chem. Scand. A* 33 (1979) 469.
- [44] R. Hu, V.F. Mitrovic, C. Petrovic, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 115105.
- [45] H.J. Li, X.Y. Qin, D. Li, *J. Alloys Compd.* 467 (2009) 299.
- [46] Y. Takahashi, T. Harada, T. Kanomata, K. Koyama, H. Yoshida, T. Kaneko, M. Motokawa, M. Kataoka, *J. Alloys Compd.* 459 (2008) 78.
- [47] K. Adachi, K. Sato, M. Matsuura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 26 (1969) 906.
- [48] H.J. Li, X.Y. Qin, D. Li, H.X. Xin, *J. Alloys Compd.* 472 (2009) 400.
- [49] H.J. Li, X.Y. Qin, Y. Liu, D. Li, J.L. Hu, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3677.
- [50] H.J. Li, X. Qin, *J. Alloys Compd.* 506 (2010) 917.
- [51] H. Takizawa, K. Uheda, T. Endo, M. Shimada, *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 7 (1998) 1043.
- [52] H. Takizawa, K. Uheda, T. Endo, *J. Alloys Compd.* 287 (1999) 145.
- [53] H. Takizawa, T. Yamashita, K. Uheda, T. Endo, *Phys. Status Solidi B* 223 (2001) 35.
- [54] N. Pienack, W. Bensch, *Angew. Chem.* 123 (2011) 2062.
- [55] S. Kraschinski, S. Herzog, W. Bensch, *Solid State Sci.* 4 (2002) 1237.
- [56] S. Herzog, S. Kraschinski, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1825.
- [57] M. Behrens, R. Kiebach, W. Bensch, D. Häußler, W. Jäger, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2704.
- [58] M. Behrens, J. Tomforde, E. May, R. Kiebach, W. Bensch, D. Häußler, W. Jäger, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3330.
- [59] M. Fukuto, M.D. Hornbostel, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994) 9136.
- [60] M. Overbay, T. Novet, D.C. Johnson, *J. Solid State Chem.* 123 (1996) 337.
- [61] M.D. Hornbostel, E.J. Hyer, J. Thiel, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 2665.
- [62] R. Schneidmiller, M.D. Hornbostel, D.C. Johnson, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5894.
- [63] O. Oyelaran, T. Novet, C.D. Johnson, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 2422.
- [64] M. Noh, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9117.
- [65] M.D. Hornbostel, E.J. Hyer, J.H. Edvalson, D.C. Johnson, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 4270.
- [66] C.D. Johnson, K. Anderson, A.D. Gromko, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 20 (1998) 5226.
- [67] D.C. Johnson, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998) 159.
- [68] J.R. Williams, M. Johnson, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1645.
- [69] J.R. Williams, D.C. Johnson, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4127.
- [70] A.L.E. Smalley, M.L. Jespersen, D.C. Johnson, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2486.
- [71] J.R. Williams, A.L.E. Smalley, H. Sellinschegg, C. Daniels-Hafer, J. Harris, M.B. Johnson, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 10335.
- [72] Q. Lin, C.L. Heideman, N. Nguyen, P. Zschack, C. Chiritescu, D.G. Cahill, D.C. Johnson, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2008) 2382.
- [73] C. Chiritescu, D.G. Cahill, N. Nguyen, D.C. Johnson, A. Bodapati, P. Keblinski, P. Zschack, *Science* 315 (2007) 351.
- [74] T. Novet, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3398.
- [75] L. Fister, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 4639.
- [76] M. Noh, C.D. Johnson, M.D. Hornbostel, J. Thiel, D.C. Johnson, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1625.
- [77] C.A. Grant, D.C. Johnson, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1067.
- [78] A. Coelho, Topas Academic, 4.1 ed.; Coelho Software: Brisbane, Australia, 2007.
- [79] L.J. v. d Pauw, *Philips Res. Rep.* 13 (1958) 1.
- [80] L.J. v. d Pauw, *Philips Tech. Rev.* 20 (1958/59) 220.
- [81] A.A. Ramadan, R.D. Gould, A. Ashour, *Thin Solid Films* 239 (1994) 272.
- [82] L.J. v. d Pauw, *Philips Tech. Rundsch.* 8 (1958/59) 230.
- [83] O. Riemenschneider, Ph.D. Thesis, Kiel (2004).
- [84] A. Zotov, A. Ludwig, *Mater. Sci. Eng. C* 27 (2007) 1470.
- [85] R. Kiebach, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 631 (2005) 369.
- [86] L. Engelke, M. Schaefer, F. Porsch, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* 3 (2003) 506.
- [87] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103.
- [88] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212.
- [89] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 117.
- [90] J.H. Sharp, G.W. Brindley, B.N.N. Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 379.
- [91] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press LLC, Boca Raton, FL, 2002.
- [92] H.J. Hrostowski, F.J. Morin, T.H. Geballe, G.H. Wheatley, *Phys. Rev.* 100 (1955) 1672.
- [93] M. Armbrüster, W. Schnelle, U. Schwarz, Y. Grin, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 6319.
- [94] Y. Sun, S. Johnsen, P. Eklund, M. Sillassen, J. Bottiger, N. Oeschler, P. Sun, F. Steglich, B.B. Iversen, *J. Appl. Phys.* 106 (2009) 033710.
- [95] Y. Sun, S. Canulescu, P. Sun, F. Steglich, N. Pryds, J. Schou, B.B. Iversen, *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 105.
- [96] Y. Sun, E. Zhang, S. Johnsen, M. Sillassen, P. Sun, F. Steglich, J. Bottiger, B.B. Iversen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43 (2010) 205402.
- [97] P. Sun, N. Oeschler, S. Johnsen, B.B. Iversen, F. Steglich, *Dalton Trans.* 39 (2010) 1012.

5.2 Phasenbreite von hexagonalem Cr_{1+x}Sb ($0 < x < 2$)

Dieses Kapitel enthält das Manuskript „Characterization of Cr-rich Cr-Sb Multilayer Films: Syntheses of a New Metastable Phase Using Modulated Elemental Reactants“ von Matthias Regus, Sergiy Mankovsky, Svetlana Polesya, Gerhard Kuhn, Jeffrey Ditto, Ulrich Schürmann, Alexandre Jacquot, Kilian Bartholomé, Markus Winkler, Christian Näther, Jan D. König, Harald Böttner, Lorenz Kienle, David C. Johnson, Hubert Ebert und Wolfgang Bensch, welches zur Veröffentlichung in „Journal of Solid State Chemistry“ (Ausgabe 230, 2015, Seite 254-265) angenommen wurde.

Zusammenfassung:

Die metastabile Phasen Cr_{1+x}Sb in der Ni_2Ni -Struktur ($0 < x \leq 0.6$) konnten mit Hilfe von modulierten elementaren Reaktanten dargestellt werden. Eine umfassende Charakterisierung erfolgte ausgehend von den amorphen Multifilmen.

Bei geringem Chromüberschuss mit ca. 60 at-% und einer Doppelschichtdicke von ca. 10 Å beginnt die Interdiffusion bei ca. 50 °C. Mit Einsetzen der Kristallisation bei ca. 130 °C ist die Durchmischung nahezu vollständig abgeschlossen. Bei höherem Chromanteil läuft der Diffusionsprozess unabhängig von der Schichtdicke langsamer ab. Wiederholeinheiten mit ~ 10 Å kristallisieren bei einer Temperatur von 160 °C, während die dickeren Schichten (~ 15 Å) bei fortgeschrittener Durchmischung ab 220 °C kristallisieren.

Die Zunahme des Chromgehalts geht mit einer Zunahme des Chromanteils in der kristallinen Phase einher und äußert sich in einer Expansion des Gitterparameters a bzw. einer Kontraktion von c . Oberhalb von 400 °C wird eine exotherme Zersetzung in die thermodynamisch stabilere Phase CrSb und elementares Cr beobachtet. Bis zu einer Temperatur von 550 °C wird keine signifikante Änderung der Zusammensetzung des Produkts gemessen.

Die Struktur und die Gitterparameter aus den XRD-Untersuchungen sowie ein erhöhter Chromanteil der kristallinen Phase konnten mittels TEM-Analysen bestätigt werden. Untersuchungen im HAADF-Modus verdeutlichen den lokalen Unterschied in der Zusammensetzung.

Einen deutlichen Anstieg der Oberflächenrauigkeit der kristallinen Filme im Vergleich zum amorphen Zustand zeigen *ex-situ* AFM-Untersuchungen. Die (Cr_{1.6}Sb + a-Cr)-Filme weisen das elektrische Verhalten eines Halbleiters mit sehr kleiner Band-lücke von $E_g \approx 5$ meV auf, während für den amorphen Multi-film ein Wert von ca. 1.2 meV ermittelt wurde.



Characterization of Cr-rich Cr-Sb multilayer films: Syntheses of a new metastable phase using modulated elemental reactants



Matthias Regus^a, Sergiy Mankovsky^b, Svitlana Polesya^b, Gerhard Kuhn^b, Jeffrey Ditto^c, Ulrich Schürmann^d, Alexandre Jacquot^e, Kilian Bartholomé^e, Christian Näther^a, Markus Winkler^e, Jan D. König^e, Harald Böttner^e, Lorenz Kienle^d, David C. Johnson^c, Hubert Ebert^b, Wolfgang Bensch^{a,*}

^a Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University of Kiel, Max-Eyth-Str. 2, 24118 Kiel, Germany

^b Department of Chemistry, Ludwig-Maximilians-University Munich, Butenandtstr. 5-13, D-81377 München, Germany

^c Department of Chemistry and Materials Science Institute, University of Oregon, 373 Klamath Hall, Eugene, OR 97403, USA

^d Institute for Materials Science, Christian-Albrechts-University of Kiel, Kaiserstr. 2, 24118 Kiel, Germany

^e Fraunhofer Institute for Physical Measurement Techniques IPM, Thermoelectric Systems, Heidenhofstraße 8, 79110 Freiburg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 May 2015

Received in revised form

23 June 2015

Accepted 28 June 2015

Available online 2 July 2015

Keywords:

Thin film

Interdiffusion

Metastable phase

In-situ X-ray reflectivity and diffraction

DFT calculation

Density of states

ABSTRACT

The new metastable compound Cr_{1+x}Sb with x up to 0.6 has been prepared via a thin film approach using modulated elemental reactants and investigated by *in-situ* X-ray reflectivity, X-ray diffraction, differential scanning calorimetry, energy dispersive X-ray analysis as well as transmission electron microscopy and atomic force microscopy. The new Cr-rich antimonide crystallizes in a structure related to the Ni₂In-type structure, where the crystallographic position (1/3, 2/3, 3/4) is partially occupied by excess Cr. The elemental layers of the pristine material interdiffused significantly before Cr_{1+x}Sb crystallized. A change in the activation energy was observed for the diffusion process when crystal growth starts. First-principles electronic structure calculations provide insight into the structural stability, magnetic properties and resistivity of Cr_{1+x}Sb.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Many binary systems, consisting of transition metals (TM) and pnictogenes, like, e.g. 3d transition metal antimonides, shows similarities in their composition and crystal structures [1,2]. According to the phase diagram of the Cr-Sb, Mn-Sb and Fe-Sb systems, only two compounds exist for each binary system [3–5]. Most of the thermodynamically stable 3d metal antimonides with the compositions MSb, where M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co and Ni, crystallize in the NiAs-type structure (space group: *P6₃/mmc*) [1,6–8]. The second compound in each of these phase diagrams is either MSb₂ or M₂Sb crystallizing in the marcasite (CrSb₂, FeSb₂) or Cu₂Sb (Mn₂Sb) structure types [9,10]. Recently, an additional compound of the composition Mn₃Sb (space group: *Pm3m*) was synthesized applying thermobaric treatment [11].

In MnSb the Mn content can be increased (Mn_{1+x}Sb, 0 < x < 1) thus forming the Ni₂In-type structure, where the atomic position

(1/3, 2/3, 3/4) of the NiAs-type structure is occupied by the additional Mn atoms [12]. In fact, higher transition metal contents in non-stoichiometric M_{1+x}Sb were reported for M=Fe, Ni and Co at about 600 °C to 1000 °C, e.g. with x up to 0.44 for Fe [1]. From the classical high-temperature synthesis no Cr-rich Cr_{1+x}Sb compound crystallizing in the Ni₂In-type is known and only a very small homogeneity range with a maximum Cr content of 52 at% was reported for CrSb. For M=Fe, Ni and Co, the homogeneity range at room temperature is also small with only a few at% [1]. The extended composition range at high temperature, however, leads us to speculate that the Cr-Sb system may contain a Cr-rich metastable phase, potentially with a crystal structure considered as Ni₂In-type (see Fig. 1).

In order to prepare the Cr-rich Cr-Sb compound we decided to apply a thin film approach using modulated elemental reactants (MER), where the constituent elements are deposited alternately on inert substrate and annealed during X-ray investigations. The MER approach has been used successfully for the synthesis of new, metastable compounds [15–20]. This technique was also previously used to explore metastable transition metal antimonides

* Corresponding author. Fax: +49 431 880 1520.

E-mail address: wbensch@ac.uni-kiel.de (W. Bensch).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.038>

0022-4596/© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

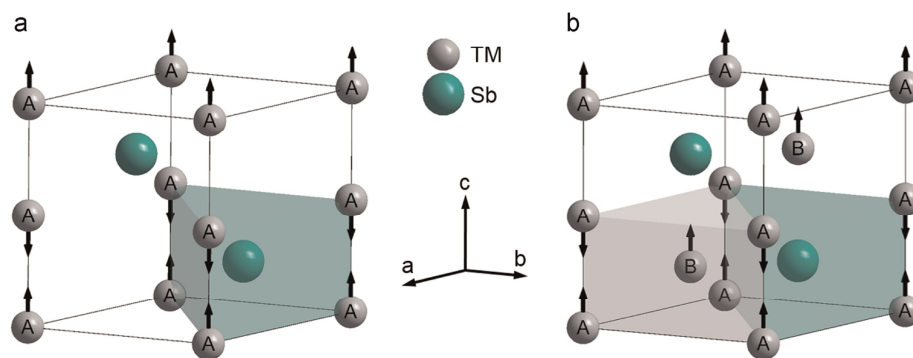


Fig. 1. Crystal structure of NiAs [13], which is commonly adopted in 3d transition metal (TM) monoantimonides (a). In Ni₂In-type structure, the crystallographic position (1/3,2/3,3/4) can be partially occupied by an additional transition metal (b) [14]. The arrows represent the magnetic moment of the Cr_A and Cr_B atoms as discussed in Section 3.8 Interatomic exchange interactions.

as well as various other binary and ternary compounds based on Cr–Sb, Fe–Sb, Ru–Sb, Ni–Sb or Cu–Cr–Se [21–30], making this a promising approach to the targeted compound.

2. Experimental and computational details

2.1. Deposition

Multilayered films of Cr and Sb in a ratio up to 3:1 were deposited by thermal evaporation of single elements (Cr: ChemPur 99.98% and Sb: Aldrich 99.999%) in an ultra-high vacuum chamber with a base pressure of $p < 1 \times 10^{-8}$ mbar on 2×2 cm (100)-Si single crystal and SiO₂-substrates. For preparing the multilayer films the single layer thickness was adjusted by the shutter opening times of each evaporation cell, while the effusion cell for Cr was heated at 1350 °C and for Sb at 370 °C. The evaporation rate was determined by a quartz monitor before and after deposition. Liquid nitrogen cooling was applied to the substrate during the deposition process ($T_{\text{sub}} \approx -45$ °C). Including the substrate the samples can be described as [Si/native SiO_x/(Cr/Sb)m]. After deposition the samples were divided into four equal sections of 1×1 cm² for further investigation.

2.2. X-ray investigation

The X-ray reflectivity and diffraction investigations (XRR, XRD) were carried out on a PANalytical X'Pert Pro diffractometer (CuK α radiation, Göbel mirror at the incident beam, and PIXel detector). The step size was set to 0.005° for XRR measurements, 0.04° for XRD pattern for refinement and 0.08° for *in-situ* XRD. XRR measurements were used to determine the repeating unit thickness and the total thickness of the films after deposition and to monitor the interdiffusion of the single elemental layers at elevated temperatures.

The crystallization process of the amorphous samples was investigated by temperature-resolved and isothermal *in-situ* X-ray diffractometry. All *in-situ* measurements were carried out in a high temperature chamber (Anton Paar, HTK 1200N) under Helium atmosphere. The temperature was increased in steps of 10 °C or 2 °C, respectively, with a heating rate of 2 °C/min and held at constant temperature during the measurements.

The software TOPAS was used for all Rietveld refinements applying the fundamental parameter approach, spherical harmonics to model preferred orientation and the crystallite size effect [31–

35]. The refined parameters were: zero point, scale factors for each phase, lattice parameters of each phase, size broadening, background and occupancy factor for Cr in the hexagonal phase. For Cr_{1-x}Sb (space group: *PG*₃/*mmc*) all atoms are on special positions.

2.3. Scanning electron microscopy

The chemical composition of the films was determined in a scanning electron microscope (SEM, Philips ESEM XL30) by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX, EDAX detector, and Oxford Instruments). EDX spectra were recorded at multiple spots of the film in the *as-deposited* state as well as after the annealing procedure. The ratio of Cr and Sb was calculated using the signals of Cr–K and Sb–L shells. The acceleration voltage of the electron beam was set to 15 keV to reduce the intensity of the Si signal from the substrate. A SEM (SEM: Zeiss Ultra55Plus with FE-Cathode, EDX: Oxford Instruments x-act-Detektor) was used for imaging the surface of the thin films with higher resolution and to perform a line scan for more detailed analyses.

2.4. Differential scanning calorimetry

A further sample was prepared on a PMMA coated Si substrate for differential scanning calorimetry (DSC) measurements using a DSC 1 Star System with the software package STARe Excellence (Mettler-Toledo AG). The multilayered film consisted of 855 repeating units (~ 1300 nm) in order to achieve a sufficient amount of sample for the measurement. After deposition the film was removed from a 1×1 cm² substrate by dissolving PMMA in acetone and washing with pure methanol. The removed film (0.611 mg) was transferred into an Al pan and dried prior to weighing. The DSC measurement was performed in the temperature range from 25 to 600 °C with a heating rate of 5 K/min.

2.5. Atomic force microscopy

An atomic force microscope (Park Scientific Instrument) was used in conduct mode with silicon probes (Budget Sensors, ConTAI-G). The quality of the tips was checked by scanning a gold standard prior to the scans on the as deposited and annealed films. The surface roughness and an image of the topography of the samples in different states were extracted from the scans. A blank Si substrate was scanned and the surface roughness was calculated to be 2.1(1) Å.

2.6. Transmission electron microscopy

The sample preparation for TEM was done by focused ion beam (FIB) milling. Two lamellae were cut out of sample MR118_2, which was annealed at 300 °C prior to preparation containing the crystalline phase Cr_{1.5}Sb.

Electron diffraction (ED), high resolution TEM (HRTEM) and EDX measurements were performed in a Tecnai F30 G2-STwin microscope at 300 kV (CS=1.2 mm) with a field emission gun cathode and a Si/Li detector for nanoprobe EDX. EDX elemental mappings were carried out in high angle annular dark field (HAADF) scanning TEM (STEM) mode. HRTEM micrographs were evaluated with the program Digital Micrograph 3.6.1 (Gatan).

2.7. Physical property measurements

Temperature dependent measurements of physical properties like specific resistivity and Hall-effect of the annealed films were performed by the van der Pauw method using a physical property measurement system (PPMS, Quantum Design). Copper wires with a diameter of 50 μm were connected with conductive silver onto the corners of the films. The measurements were done from 310 K to 2 K and back to 310 K applying a current of 100 μA. A magnetic field of $B=0.2$ T was applied during the Hall-measurement.

The Seebeck coefficient was measured in-plane by a homebuilt setup calibrated with a Ni reference. The measurement uncertainty was ~5%. A temperature difference was applied across the sample while the Seebeck voltage and the temperature difference (~3–5 K) between them was measured simultaneously using two thermocouples type T. For the temperature dependent electrical measurements of the Seebeck coefficient (measurement uncertainty ca. 7%) and the electrical conductivity (uncertainty ca. 10%) the setup SRX developed by Fraunhofer IPM was used [36]. The sample chamber was evacuated and then kept under a nitrogen pressure of 100 mbar during the measurement.

2.8. Computational details

The electronic structure calculations have been done using the full-potential KKR (Korringa-Kohn-Rostoker) Green function method [37,38]. Exchange and correlation were treated within the framework of GGA using the Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) parametrization [39]. A regular k-mesh of $33 \times 33 \times 22$ points in the full 3D Brillouin Zone (BZ) was used for the k-space integration. For the angular momentum expansion of the Green's function a cutoff of $l_{max}=3$ was applied. The exchange coupling parameters J_{ij} have been calculated using the so-called Lichtenstein expression on the basis of the magnetic force theorem [40].

3. Results and discussion

3.1. X-ray reflectivity and X-ray diffraction

The total film thickness as well as the repeating unit thickness, consisting of elemental Cr and Sb layers, was determined from low angle X-ray patterns using the position of the Kiessig-fringes or satellite maxima. Fig. 2 displays an XRR curve of a multilayer film (MR76_2, Table 1) in the *as-deposited* state with a repeating unit of 16.7 Å showing the 1st and 2nd order satellite maximum only. More details, like e.g. composition and repeating unit thickness of the samples used in the present study are summarized in Table 1. It must be noted that a variation in thickness and composition of the films was observed by XRR and EDX analysis, which originates in the different orientation of the substrate relative to the Cr and Sb effusion cells, respectively.

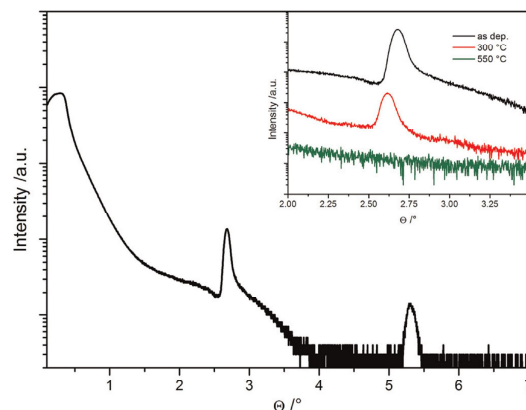


Fig. 2. XRR curve of a multilayer film with 59 at% Cr and a repeating unit of 16.7 Å (MR76_2) in the *as-deposited* state. Inset: 1st order satellite maximum of the XRR curve at elevated temperatures.

All samples are amorphous in the *as-deposited* state which can be seen in the XRD patterns recorded from 20° to 50° 2θ (Fig. 3). Only broad modulations between 27° and 33° 2θ and from 37° to 47° 2θ are observed in the patterns at room temperature. In order to get an overview of the solid state reactivity of a film consisting of a Cr–Sb repeating unit thickness of 13.8 Å and a Cr content of 72 at% (MR36_1), a temperature-resolved *in-situ* XRD experiment between room temperature and 550 °C was performed (Fig. 3). Up to 260 °C the sample remains amorphous. A hexagonal phase, similar to thermodynamically stable CrSb (space group: $P6_3/mmc$), crystallizes starting at 270 °C which transforms into stoichiometric CrSb and crystalline Cr (space group: $Im\bar{3}m$) on further heating. Above 450 °C the excess of Cr is detected by the weak (110) reflection of Cr located at 44.1° 2θ (see also Fig. S1). However, the new hexagonal phase and CrSb coexists over about 50 °C, indicated by the temperature dependent shift of the (102) reflections at 41.9° (Cr_{1.6}Sb) and 40.4° (CrSb) as well as the (110) reflection at 43.4° (Cr_{1.6}Sb) and 44.7° (CrSb) 2θ of both phases. An EDX measurement performed after the *in-situ* XRD experiment does not show a significant change in the overall Cr:Sb ratio of the film (after annealing: 71(5) at% Cr).

In order to understand the reaction mechanism of Cr-rich multilayer films, the intensity of the 1st order satellite maximum, corresponding to the modulation of the elemental layers, as well as the (101) reflection at 29.83° 2θ ($d=2.99$ Å), which does not interfere with other reflections, were monitored during further temperature-dependent *in-situ* X-ray experiments. Therefore samples with different Cr:Sb ratios (59 to 73 at%) and different repeating unit thicknesses (10.3 to 15.7 Å) were annealed under inert gas atmosphere. Both, XRR and XRD measurements were performed from room temperature to 300 °C where interdiffusion and/or crystallization is considered to occur (Fig. 4). At room temperature the multilayered films show a very intense 1st order Bragg maximum. Almost no change in intensity of the Bragg reflection occurs at lower temperatures for Cr-rich samples (MR111_2 and MR36_4). The thinner multilayered films containing less Cr (MR33_1, 10.3 Å and 61 at% Cr) interdiffused quickly below 75 °C. In contrast, for films with higher Cr content and independent on the repeating unit thickness, interdiffusion occurs slowly over a very broad temperature range expressed by only a slight change in intensity of the Bragg maxima. Up to 150 °C all samples stay amorphous as it can be expected from the initial *in-situ* XRD experiment shown in Fig. 3. At 140 °C the multilayered

Table 1

Details of the multilayered film samples including the observed crystal phase and annealing temperatures. Deviations of the composition and the repeating unit thickness were estimated on the basis of the EDX data and the XRR curves.

Sample	Cr content /at%	<i>m</i>	Repeating unit /Å	Film thickness /nm	Obs. phase (s) ^a	Annealing /°C
MR28_1	73(5)	65	18.8(5)	122.4	Cr ~ _{1.5} Sb	300
MR33_1	61(5)	135	10.3(5)	139.1	CrSb	300
MR33_2 [21]	53(5)	135	11.4(5)	153.9	CrSb	300
MR34_1	60(5)	135	10.8(5)	145.8	Cr ~ _{1.1} Sb	300
MR34_3	62(5)	135	11.2(5)	151.0	Cr ~ _{1.1} Sb	300
MR35_4	68(5)	95	15.4(5)	146.7	Cr ~ _{1.4} Sb	300
MR36_1	72(5)	95	13.8(5)	130.6	CrSb+Cr	550
MR36_3	72(5)	95	14.0(5)	133.1	Cr ~ _{1.6} Sb	262
MR36_4	70(5)	95	15.7(5)	149.5	Cr ~ _{1.4} Sb	300
MR65_2	73(5)	885	N.A.	~1300 ^b	on PMMA for DSC	
MR76_2	59(5)	75	16.7(5)	125.1	CrSb	300
					CrSb2+Sb+Cr	550
MR111_2	72(5)	95	10.5(5)	99.8	Cr ~ _{1.5} Sb	300
MR111_4	72(5)	95	10.9(5)	103.6	Cr ~ _{1.3} Sb	300
MR118_2	72(5)	100	18.0(5)	216.1	Cr ~ _{1.5} Sb	300
MR119_1	72(5)	100	15.7(5)	188.0	N.A.	570

m: number of repeating units.

^a According to the occupancy extracted from Rietveld refinements.

^b Same parameters for deposition as applied for MR36.

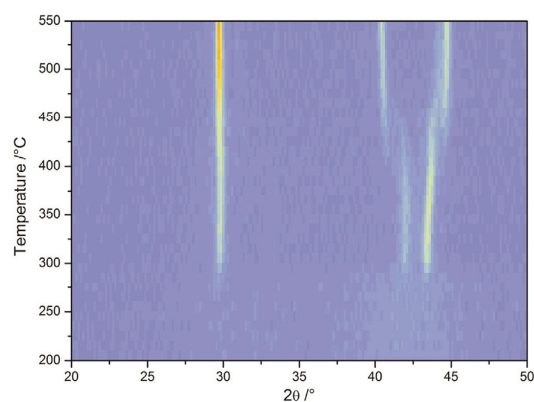


Fig. 3. Temperature-dependent *in-situ* X-ray diffraction patterns of a multilayered film (MR36_1) with a repeating unit of 13.8 Å and a Cr content of 72 at%. The sample was heated with 2 °C/min from room temperature to 550 °C in steps of 10 °C.

film (MR34_1) with 60 at% Cr and double layer thickness of ~10 Å crystallizes from the amorphous intermediate and interdiffusion of the layers as well as crystallization of the compound is completed at ~170 °C. The Cr-rich sample with thinner layers starts to crystallize at 160 °C (MR111_4, 72 at% Cr and 10.9 Å), where the elemental layers interdiffused only partially. However, the Cr-rich sample with a repeating unit of 15.7 Å (MR36_4, 70 at% Cr) interdiffused almost completely before the hexagonal phase Cr_{1.6}Sb starts to crystallize at about 220 °C similar to the results from the Cr-rich sample with a thicker repeating unit shown in Fig. 3. All these experiments indicate that the interdiffusion strongly depends on the Cr content but is not affected by the repeating unit thicknesses, whereas for the crystallization process an opposite trend was observed.

More details become clear when the activation energy is calculated applying the Arrhenius equation to linear regions in both data sets, XRR and XRD. The activation energy is in general significantly lower for interdiffusion of the pure amorphous elemental layers compared to partial crystalline ones received after initial heating (see Table 2). For instance, the amorphous Cr-rich

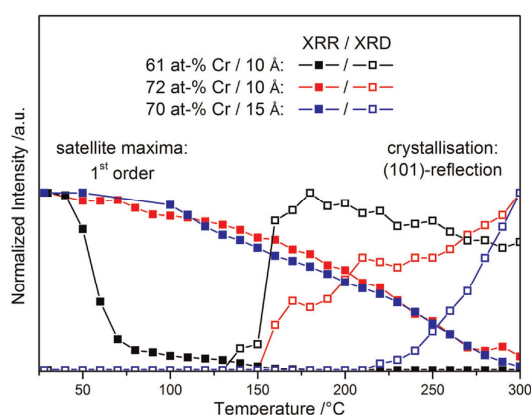


Fig. 4. Normalized intensities of the 1st order Bragg maximum and the (101) reflection for different films as function of temperature showing the interdiffusion of the elemental layer and the crystallization of the hexagonal phase, respectively. The intensities were extracted from *in-situ* XRR (filled) and XRD (open dot) experiments. The lines are a guide for the eye.

Table 2

The activation energy for interdiffusion and crystallization of Cr-rich thin multilayered films of different composition and repeating unit thickness.

Sample	Cr content /at%	repeating unit /Å	Activation energy and temperature range /eV and °C	Type of experiment
MR33_1	61(5)	10.3(5)	0.77(3)/50 to 72 1.32(9)/142 to 166	<i>in-situ</i> XRR
MR34_1	60(5)	10.8(5)	3.42(6)/138 to 146 0.81(2)/148 to 156	<i>in-situ</i> XRD
MR111_2	72(5)	10.5(5)	0.10(1)/150 to 200 0.62(3)/238 to 300	<i>in-situ</i> XRR
MR111_4	72(5)	10.9(5)	0.28(5)/160 to 210 0.19(2)/230 to 300	<i>in-situ</i> XRD
MR36_4	70(5)	15.7(5)	0.09(1)/100 to 200 1.29(14)/250 to 300 1.32(12)/220 to 250 0.74(3)/260 to 300	<i>in-situ</i> XRR <i>in-situ</i> XRD

sample with a repeating unit of 15.7 Å (MR36_4) interdiffused significantly before crystallization, which is related to a very low activation energy of $E_{A1,Diff} \approx 0.1$ eV. When crystal growth has started the activation energy for diffusion increases up to $E_{A2,Diff} \approx 1.3$ eV as the Cr or Sb atoms, respectively, have to diffuse through the crystalline barrier. As expected, the activation energy for crystallization decreases with progressing crystallization (1.3 eV between 220 and 250 °C and ≈ 0.7 eV between 260 and 300 °C). All these observations are in good agreement with results observed for amorphous and crystalline multilayered films [21,41].

A different result was obtained for a sample with a repeating unit of 16.7 Å but containing less Cr in the *as-deposited* film (MR76_2, Table 1). The multilayered film with 59 at% Cr is amorphous in the *as-deposited* state and starts to crystallize to form hexagonal CrSb at 140 °C without any significant change of the lattice parameters up to 300 °C. However, the presence of a 1st order Bragg maximum up to 300 °C in the XRR pattern indicates that both, the crystalline and the amorphous phase coexist (see Fig. 2, inset). Further heating leads to the formation of the phase CrSb₂ at 420 °C. The diffraction pattern shows that the two binary compounds CrSb and CrSb₂ as well as elemental Sb and Cr are present at 550 °C (see Fig. S2). Therefore, it can be assumed that elemental Sb reacts with crystalline CrSb at the CrSb–Sb interface and forms orthorhombic CrSb₂ (space group: *Pnmm*).

A more detailed insight into the solid state reactivity of the Cr-rich multilayered films (MR36_3, 72 at% Cr) with a thicker repeating unit is obtained performing an isothermal *in-situ* XRD measurement. The sample was heated stepwise (2 °C/step) until the Cr-rich phase has formed which occurred at 262 °C. Afterwards the film was annealed at this temperature for 72 h and XRD patterns were taken every 2 h. The integrated intensities of the (101) reflection was used to perform a Sharp–Hancock analysis [42] (Fig. 5). The data show two regions where the slope (m_x) is significantly different. At the beginning of the *in-situ* experiment, the reaction can be described as nucleation controlled due to the low value m_1 of 0.32(6). After annealing for 20 h a change in the reaction mechanism is indicated as the slope increases to $m_2=2.00(7)$, where the reaction progress obeys a diffusion controlled process [42–45].

As shown above, on heating the multilayered film only a partial interdiffusion is observed, which means that amorphous Cr–Sb layers are located in-between the single elemental layers. Nucleation and crystallization starts in the amorphous interlayer leading to a diffusion barrier when the compound crystallizes. After a certain reaction progress the crystal growth can only be

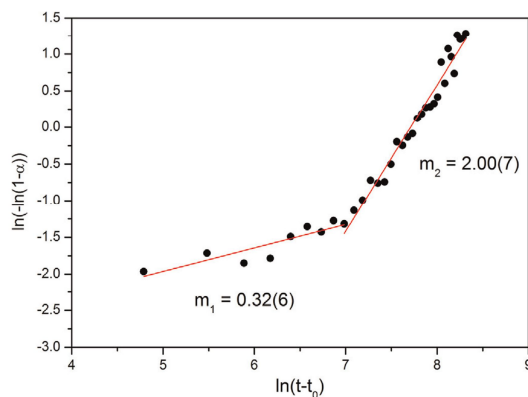


Fig. 5. Sharp–Hancock plot of the intensities of the (101)-reflection of a sample (MR36_3) with a repeating unit of 14.0 Å and a Cr content of 72 at%.

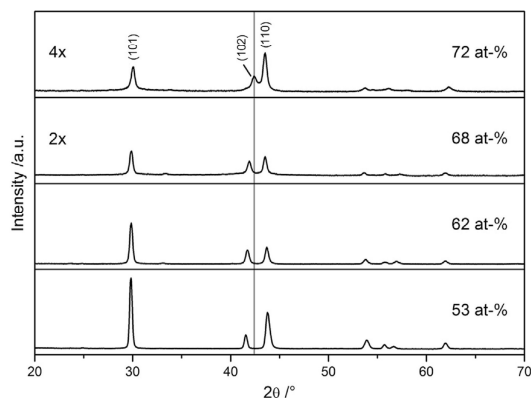
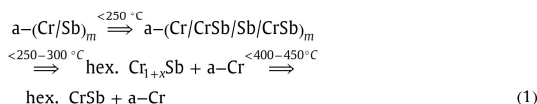


Fig. 6. Ex-situ X-ray diffraction pattern of films with different Cr content show a shift of the position of the reflections. MR33_2: 53 at% Cr (bottom), MR34_3: 62 at% Cr (2nd from bottom), MR35_4: 68 at% Cr (2nd from top) and MR36_3: 73 at% Cr (top). The gray line is only a guide for the eye. Please note: the intensity in the top two patterns was enlarged by 4x and 2x, respectively, for better visualization.

achieved by diffusion of Cr and Sb through the crystalline phase. In a third step decomposition of the Cr-rich phase and growth of stoichiometric CrSb is accompanied by formation of nanocrystalline Cr. Therefore the overall reaction for multilayered films with a repeating unit below the “critical thickness” of about 10 Å might be described by the following scheme, where “a” means amorphous and “m” stands for multilayer (1).



Diffraction patterns of the annealed samples were compared with respect to the Cr content of the film samples determined by EDX analysis in the *as-deposited* state (see Fig. 6). The XRD pattern shows a significant shift of the (102) and (110) reflections of the hexagonal phase with increasing Cr content to higher and lower angles, respectively. This phenomenon is caused by an expansion of the lattice parameter *a* and a contraction of *c* (Table 3 and Fig. S3). According to Rietveld refinements the best fits were achieved when the atomic position (1/3, 2/3, and 3/4) was occupied with Cr and the occupancy was set as free varying parameter during refinement (Table S1) yielding the composition Cr_{1.6}Sb for sample MR36_3 with 72 at% Cr. It must be mentioned that the annealed samples do not change significantly in composition compared to the *as-deposited* state. According to these results it is assumed that the residual Cr in the film is still amorphous up to 300 °C. Furthermore, the coherently scattering domain size was extracted from the refinements and is found to decrease with increasing Cr content. Among the samples with 72 at% Cr the unit cell volume increases with increasing domain size. As it was shown, the Cr-rich samples only interdiffused partially, crystal growth might be limited by the relatively short distance of the Cr–Cr/Sb and Sb–Cr/Sb interfaces where deficiency of one of the constituents exists.

3.2. Thermodynamic stability

The existence of such a Cr-rich phase with composition Cr_{1.6}Sb is surprising, because only CrSb and CrSb₂ are known from the equilibrium phase diagram. The thermodynamic stability of this phase was investigated by differential scanning calorimetry. A film

Table 3

Details of the annealed films together with parameters extracted from Rietveld-refinements: crystallite size, lattice parameter and occupancy factor of the atom position (1/3, 1/3, and 3/4). These results are graphically represented in Fig. S3.

Sample	Cr content /at%	Repeating unit /Å	Crystallite size /nm	Lattice parameter <i>a</i> and <i>c</i> /Å	Cr occ. (1/3, 1/3, 3/4)	Comment
MR33_2 [21]	53(5)	11.4(5)	53(2)	4.1356(2)/5.4700(4)	0	<i>ex-situ</i> 300 °C
MR34_3	62(5)	11.2(5)	43(1)	4.1466(2)/5.4365(3)	0.1	<i>ex-situ</i> 300 °C
MR35_4	68(5)	15.4(5)	35(2)	4.1651(3)/5.3928(6)	0.4	<i>ex-situ</i> 300 °C
MR36_3	72(5)	14.0(5)	15(1)	4.1691(6)/5.2999(11)	0.6	<i>ex-situ</i> 262 °C
MR111_2	72(5)	11.1(5)	29(2)	4.1696(5)/5.3425(9)	0.5	<i>ex-situ</i> 300 °C
MR118_2	72(5)	18.0(5)	16(1)	4.1643(6)/5.3118(1)	0.5	<i>ex-situ</i> 300 °C

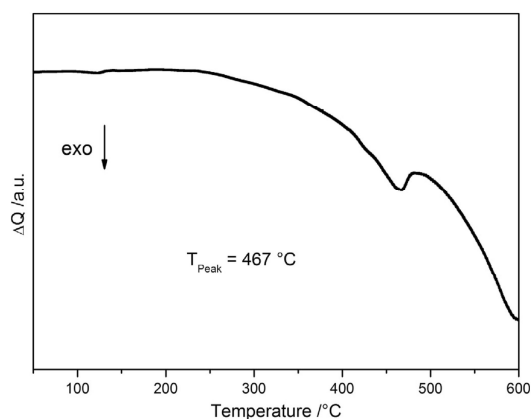


Fig. 7. Differential scanning calorimetry data for a multilayered film (MR65_2) with a repeating unit of 15.4 Å and a Cr content of ~73 at%. A heating rate of 5 K/min was applied during the scan. The exothermal event at 467 °C corresponds to the transition observed in the *in-situ* XRD measurements.

with a total thickness of about 1300 nm was deposited on PMMA consisting of 73 at% Cr and 885 repeating units with a double-layer thickness of about 15 Å. In the *as-deposited* state the XRD pattern demonstrate the amorphous state. At lower temperatures a weak modulation is observed in the DSC curve which is assigned to interdiffusion or nucleation (Fig. 7). On further heating, a continuous increase of the base line is observed that might be traced back to the very low amount of sample used in the experiment. On further heating no exothermic signal is observed indicating a crystallization of the new Cr-rich compound. However, the *in-situ* XRD experiments crystallization occurred over a large temperature range (220–300 °C) and therefore, it is not surprising that no change in heat-flow can be detected. A pronounced exothermal event is seen at 467 °C which perfectly corresponds to the temperature observed in XRD measurements for the decomposition of

$\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ into thermodynamically stable CrSb and elemental Cr. These observations indicate that $\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ is metastable and is formed by kinetic control.

3.3. Topology

The surface topology of the film samples was investigated in the *as-deposited* state as well as after annealing using AFM in contact mode and SEM. The sample MR36_1 (Table 1) shows a very low root mean square surface roughness of $R_{\text{rms}}=2.8(5)$ Å after deposition (Fig. 8: left), which is close to the surface roughness of the blank Si substrate (2.1 Å). After annealing at $T=300$ °C, the roughness increased slightly to 8(2) Å caused by nucleation and growth of nanocrystalline Cr_{1+x}Sb and additional, amorphous Cr. An AFM scan as well as a SEM image show randomly distributed spots in sub-micron scale (Fig. 8: middle, Fig. S4, left). An EDX line scan was performed on the annealed sample (MR28_1, Table 1) and shows a constant Cr:Sb ratio over a distance of 3.3 μm (Fig. S4, right), which is about 100 times longer than the determined size of the coherently scattering domains. Consequently, no separated Cr was observed in the EDX scan. This observation might also arise from averaging over the total film thickness as the electron beam is penetrating the film completely. After heating at $T=550$ °C (MR36_1, Table 1) a roughness of 80(5) Å was calculated from the AFM scan (Fig. 8, right). The increase in surface roughness is most likely caused by the formation of larger crystallites in the decomposed sample.

3.4. Transmission electron microscopy

A more detailed microstructure investigation was carried out in order to determine the local composition of the film and to verify the crystal structure and lattice parameters of these crystalline regions. Therefore two lamellae were cut out of the Cr-rich sample MR118_2 (Table 1) using the FIB techniques. To reduce interferences of different crystalline grains on top of each other the thickness of the lamella was thinned down to ~15–20 nm corresponding to the average coherently scattering domain size (Fig. S5).

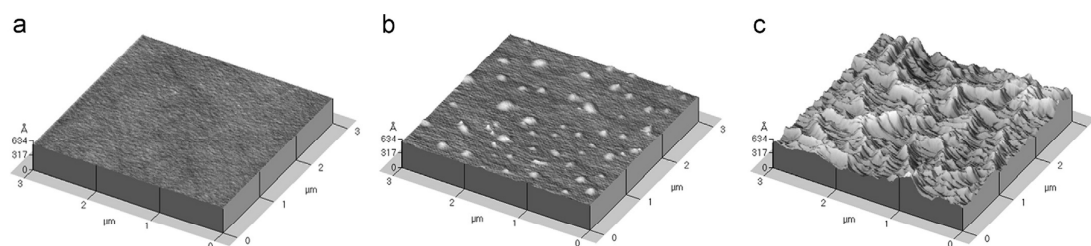


Fig. 8. AFM images of a sample possessing a Cr content of 72 at% in the *as-deposited* state (a), after heating to 300 °C (b) and after 550 °C (c). Please note that at 300 °C Cr_{1+x}Sb has formed, whereas at 550 °C decomposition into CrSb and elemental Cr took place.

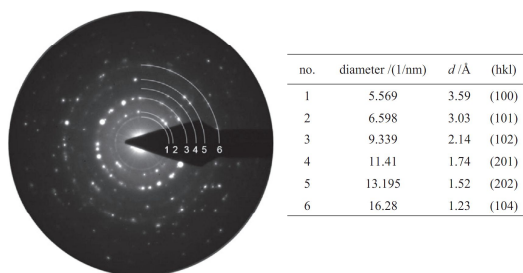


Fig. 9. Electron diffraction pattern recorded from position Pos5 and Pos6 (compare Fig. S5). The diffraction rings are indicated by line 1 to 6 and listed together with the corresponding d -values and (hkl)-indices.

Electron diffraction patterns of regions Pos5 and Pos6 (compare Fig. S5) reveals the poly-crystalline nature of the sample (Fig. 9). The diffraction rings are indicated by white lines (1–6). The respective d -values match well with the results from the XRD refinement. An EDX analysis of this section (Pos5 and Pos6, see Fig. S5) gives an average Cr content of 58(3) at% indicating a Cr-rich hexagonal phase $\text{Cr}_{1.4}\text{Sb}$. A lattice parameter $a=4.186(35)$ Å was calculated from further diffraction data on the second lamella showing the zone axis [001]. Within these errors, the lattice parameter a agrees very well with the value obtained from Rietveld refinements (see Table 3).

The crystalline regions and their compositions were investigated using a combination of HRTEM, FFT and STEM with EDX on Pos1 (Fig. S5). Areas with different crystallinity are observed in HRTEM images (Fig. 10a). Completely crystalline regions are surrounded by a matrix where amorphous parts and only faint lattice

fringes are visible. From the region with high crystallinity (cf. marked with red square in Fig. 10a), a FFT (see Fig. 10a, inset) is received showing the zone axis [010] of hexagonal $\text{Cr}_{1.4}\text{Sb}$ (Ni_2In -type), which also correlates to the d -values of the XRD data.

In STEM mode, an EDX analysis of this area indicates a Cr-rich crystalline phase with a Cr content up to 63 at% measured at point 1, whereas only 53 at% are recorded at point 2. The EDX analysis in TEM confirms the total Cr content in the film determined in SEM. However, the local Cr amount varies significantly between 45 at% and 72 at% (compare tables in Fig. S5).

The image gathered from the second lamella using HAADF mode (Fig. 10c) clearly shows a difference in the Z-contrast indicating the local difference in composition of the film. Please note: During this TEM investigation a few reflections were observed in ED patterns which are considered to originate from elemental Sb as they do not match with the crystalline Cr_{1+x}Sb phase. This leads to the conclusion that nanocrystalline precipitations of Sb coexist with the new Cr-rich phase in an amorphous Cr matrix.

3.5. Specific resistivity and Seebeck coefficient

The electrical characterization of Cr-rich samples was carried out in a temperature range between 2 K and 310 K for a sample in the *as-deposited* state as well as for annealed samples described in the previous sections. The specific resistivity ρ of a multilayered film in the *as-deposited* state (MR119_1, 72 at% Cr) and annealed samples (MR111_2 and MR118_2, 72 at% Cr) with the Cr-rich hexagonal phase $\text{Cr}_{1.5}\text{Sb}$ are plotted in Fig. 11 (see Table 1). The data of the cooling (310–2 K) and the heating cycles (2–310 K) do not differ significantly. All samples show a semi-metallic behavior with a very small slope resulting in very low activation energies. The lowest value for ρ was found for the amorphous sample

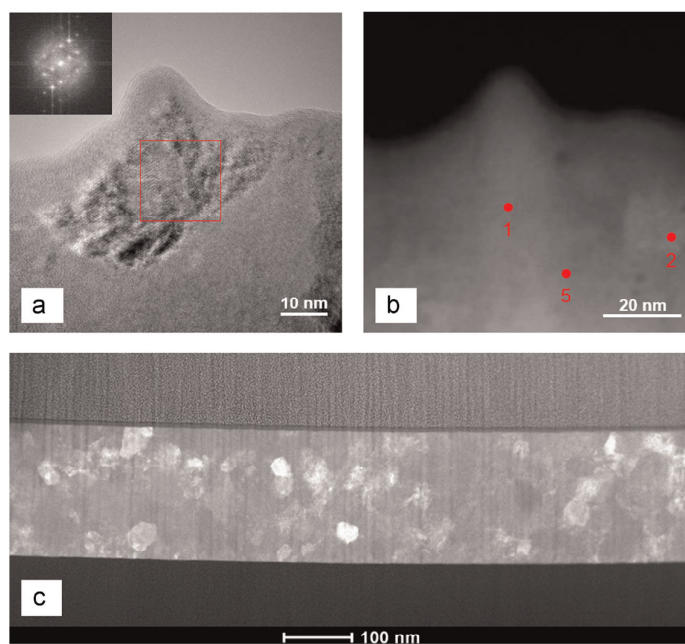


Fig. 10. (a) HRTEM micrograph of a crystalline section. Inset: The FFT pattern shows the zone axis [010] obtained from the area marked with a red square. (b) STEM image of the same section. Point 1, 2 and 5 were used for EDX-analysis (see Fig. S5). (c) Overview of a second lamella of the $\text{Cr}_{1.5}\text{Sb}$ sample (MR118_2) in HAADF mode. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

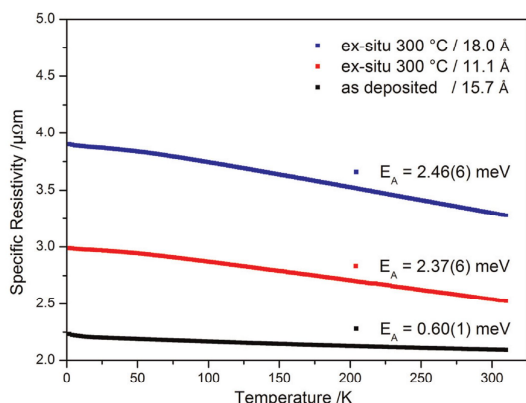


Fig. 11. Temperature-dependent specific resistivity of samples with 72 at% Cr measured from 2 K to 310 K: MR119_1 (black), MR111_2 (red) and MR118_2 (blue). The activation energies are calculated for a temperature range between 140 K and 310 K. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(MR119_1, black), whereas the highest value was observed for the sample with a thicker repeating unit (MR118_2, blue).

The differences of the resistivity among the annealed samples might be due to different coherent scattering domain sizes (see also Section 3.1 X-ray reflectivity and X-ray diffraction). A smaller domain size results in a larger number of crystalline grains and consequently in a larger number of grain boundaries leading to a higher resistivity compared to crystalline regions. Hence, smaller crystalline domains (16(1) nm) as observed for the film with a thicker repeating unit (MR118_2, 18 Å) display a larger resistivity. Annealing the Cr-rich film up to 550 °C, where the Cr-rich phase decomposes into CrSb and crystalline Cr, the specific resistivity changes into metallic behavior as can be expected from thermodynamic stable CrSb and metallic Cr (see Fig. S6) [21,46].

Applying the Arrhenius equation (2, E_A =activation energy, k_B =Boltzmann constant; T =temperature), the calculated activation energies are lower than 0.01 eV for all samples (see Fig. 2).

$$\ln(\rho/\rho_0) = E_A/(k_B T) \quad (2)$$

In addition to resistivity measurements, sample MR111_2 (72 at% Cr) consisting of $\text{Cr}_{1.5}\text{Sb}$ was also used to determine the Hall coefficient. The temperature dependent measurement was carried out between 2 K and 310 K applying an electrical current of 100 μA . A negative Hall coefficient $R_{H=0.2T} \approx -3 \times 10^{-2} \text{ cm}^3/\text{C}$ was observed for the whole temperature range indicating that electron are the major charge carriers. In general, this value is very low compared to e.g. InSb ($R_{H=3080G} \approx -3.5 \times 10^2 \text{ cm}^3/\text{C}$) used as Hall sensor. [47]

After the electrical measurement of the amorphous sample the film MR119_1 with 72 at% Cr and a repeating unit of 15.7 Å was cut into bars of $10 \times 2 \text{ mm}$ in order to carry out temperature dependent resistivity and Seebeck coefficient measurements at elevated temperatures in a range from room temperature to 570 °C (see Fig. S7). The temperature dependent specific resistivity is very low, $\rho \sim 1.3 \mu\Omega \text{ m}$, and does not change significantly as long as the sample stays amorphous at temperatures below $\sim 300 \text{ °C}$. On further heating a slightly increase of the resistivity is recorded, $\rho \approx 1.45 \mu\Omega \text{ m}$ originating from the transition of the amorphous state into the crystalline Cr-rich phase. Annealing up to $T \sim 570 \text{ °C}$ leads to the decomposition of the Cr-rich phase into CrSb+Cr causing a larger resistivity of the sample. This observation agrees with resistivity measurements of annealed films at 262 °C

(MR36_3) and 550 °C (MR36_1), compare Fig. S6. However, the measured values for the specific resistivity at room temperature are lower compared to those reported for stoichiometric CrSb ($\rho \approx 4.5 \mu\Omega \text{ m}$) [21,46,48].

The Seebeck coefficient is slightly negative for the amorphous multilayered film MR119_1 at low temperatures (see Fig. S7). An increase of the absolute value of the Seebeck coefficient to $S \sim -25 \mu\text{V/K}$ becomes evident when the sample crystallized and a slight increase of S is observed as the sample is further annealed. The values for S for the nano-structured Cr-rich antimonide $\text{Cr}_{1.5}\text{Sb}$ seem to be very small compared to typical thermoelectric materials [49]. Although, the negative values for S indicate that electrons are charge carriers in this metastable phase.

3.6. Electronic structure calculations

As discussed above, non-stoichiometric $\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ phase having a Ni_2In -based structure (which can be also interpreted as NiAs-structure with partial occupation of the interstitial sites), has been synthesized experimentally. Accordingly, the DFT calculations have been performed for this compound in order to investigate the properties governed by the electronic structure. As a first step, a geometry optimization has been performed to find out the equilibrium structure parameters for the metastable system with Ni_2In -based structure. In the case of CrSb having NiAs-structure the structure parameters are known from the experiment [50] and were discussed on the basis of total energy calculations in our previous work [51]. Fig. 12 (a) displays the total energy as a function of lattice parameter for the ferromagnetic (FM) and non-magnetic (NM) states for stoichiometric Cr_2Sb with Ni_2In -structure, demonstrating a more stable ferromagnetic (FM) state for this compound. Note that these results are calculated for the optimized c/a ratio, i.e. $c/a=1.25$. In addition, in the case of the non-stoichiometric $\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ alloy the preferable distribution of Cr atoms has been also investigated. Two types of structures have been considered: (i) with uniform distribution of Cr atoms over the interstitial positions in the NiAs-structure and (ii) a layered structure with alternating fully occupied and partially occupied interstitial Cr layers. The optimized c/a ratio for these systems is nearly the same, $c/a=1.265$, which is in very satisfying agreement with the experimental ratio $c/a=1.273$. The results of the total energy calculations for the FM and NM states are shown in Fig. 12 (b). The calculations demonstrate that the FM state is more stable for both types of structures. The layered occupation of the interstitial positions by Cr atoms is more preferable when compared to the uniform Cr distribution, and results in a smaller lattice parameter a both for the NM and for the FM states of the $\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ alloy.

3.7. Density of state

The calculated densities of states (DOS) for the FM ordered CrSb and Cr_2Sb are shown in Fig. 13. These results demonstrate that both compounds, with NiAs- and Ni_2In -structures, show a clear metallic behavior with a finite DOS at the Fermi level for both spin channels. The p-states of Sb in Cr_2Sb are moved down by the energy with respect to their position in CrSb (NiAs-structure) presumably due to stronger hybridization of the Sb p-states with the d-states of surrounding Cr atoms. This leads also to the shift of the Cr d-states up in energy. The DOS for the non-stoichiometric $\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ alloys with two different distributions of the interstitial Cr atoms are compared in Fig. 14 for the NM and FM states of the systems.

Despite of a big difference in the total energy, corresponding to the states with different occupation of the interstitial positions (see Fig. 12), their DOS do not have pronounced differences and demonstrate well defined metallic behavior. According to the

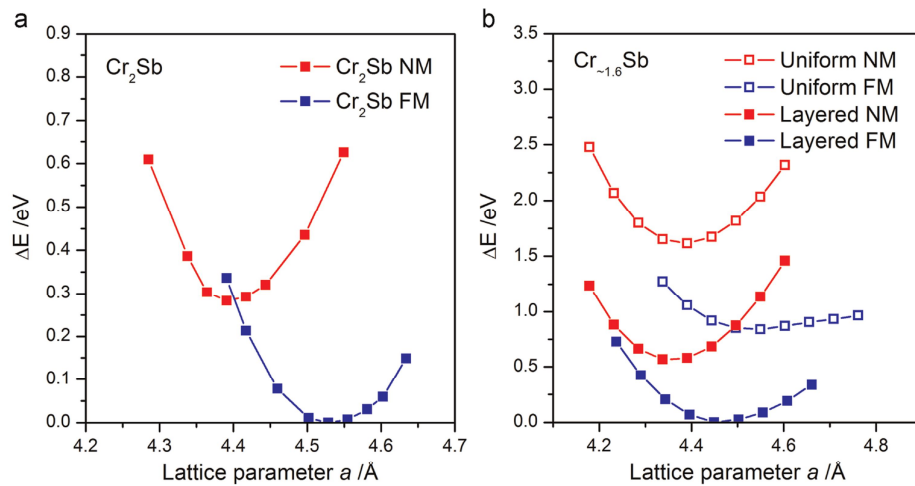


Fig. 12. Total energy with respect to the minimum E_{min} , $\Delta E = E - E_{\text{min}}$, as a function of the lattice parameter a for stoichiometric Cr_2Sb with Ni_2In -based structure with $c/a=1.25$ (a) and for $\text{Cr}_{-1.6}\text{Sb}$ with Ni_2In -based structure (b), $c/a=1.265$. The blue lines and red lines correspond to the FM and NM states, respectively. The full symbols on the right panel represent the results for the system with alternating occupation of the interstitial positions by Cr atoms, while the open symbols correspond to the system with uniform Cr distribution over the interstitial positions. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

discussion above, the transport measurements reveal a metallic-like behavior of the resistivity of $\text{CrSb} + \text{Cr}$ film (see Fig. S6) in line with the present theoretical results. The $\text{Cr}_{1.6}\text{Sb} + a\text{-Cr}$ system, however, exhibits semiconductor-like properties at raising temperature. In general, this can be a property of both phases ($\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ and amorphous Cr matrix), but it can be also attributed either to amorphous Cr ($a\text{-Cr}$) or to the $\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ alloy: taking into account finite resistivity at low temperature one of these phases can exhibit metallic behavior.

Here we will focus on the Cr-Sb compounds, having a Ni_2In -based structure, and start with the discussions of the DOS for Cr_2Sb . Although the total energy calculations show that the FM (or even canted magnetic) state should be most preferable for this compound.

The situation can be changed in the presence of structural distortions. As can be seen in Fig. 15 (a), the DOS for the NM state has a maximum at the Fermi level indicating its instability. In general, two scenarios are possible to decrease the energy of the system: (i) to split the majority- and minority-spin states leading to a state with a spontaneous magnetic moment and metallic-like behavior, as discussed above; and (ii) to split the degenerated Cr d-states in the vicinity of the Fermi level (see electron energy band structure in Fig. 15 (b)), by introducing a structural distortion. The second scenario can lead to the NM state with an energy gap at the Fermi level and semiconductor-like behavior of the resistivity. This, however, needs more detailed investigations to find out the most probable structural distortion.

Similar arguments concern also the non-stoichiometric NM

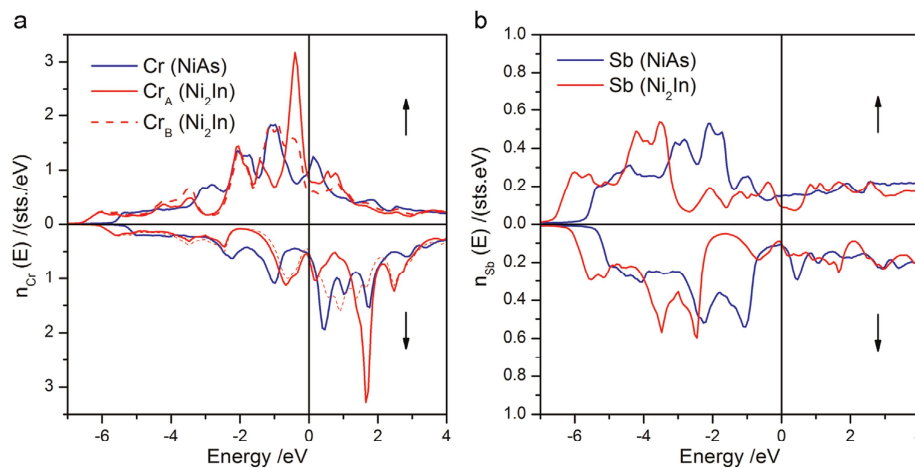


Fig. 13. Spin-resolved density of states, $n(E)$, on Cr sites (a) and on Sb sites (b), for FM CrSb (NiAs-structure, blue) and for FM Cr_2Sb (Ni₂In-structure, red). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

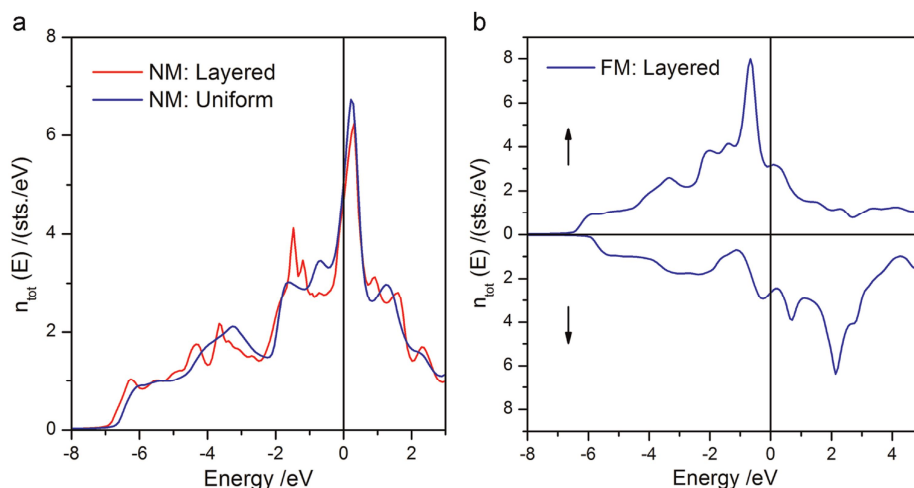


Fig. 14. Total density of states, $n(E)$, for the NM state (a) and for the FM state (b) of $\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$. Blue and red lines correspond to the uniform and layer-order Cr distributions, respectively. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

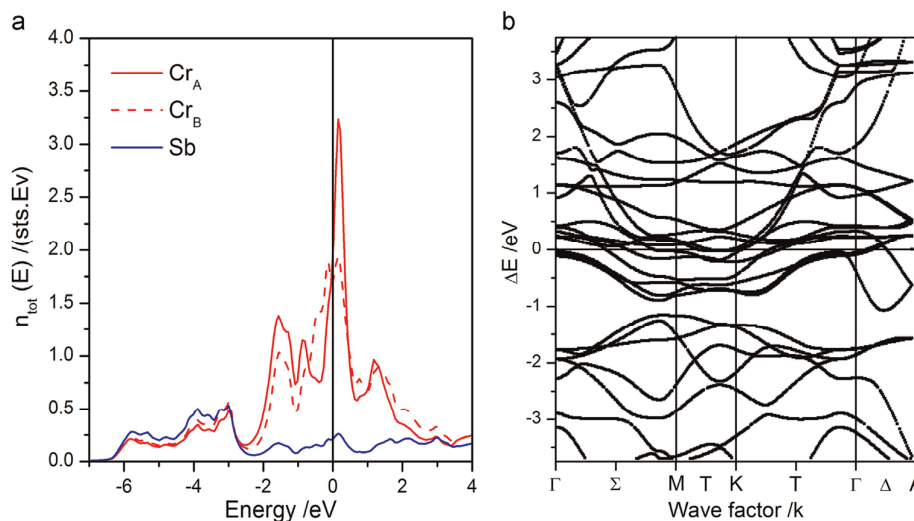


Fig. 15. Density of states, $n(E)$, for the NM Cr_2Sb in the Ni_2In -structure (a): DOS on Cr sites are red and on Sb sites are blue. Electron energy band structure, $E(k)$, for the NM Cr_2Sb (b). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ alloys (see DOS in Fig. 14 (a)). Their Bloch spectral functions represented in Fig. 16 (a) and (b) demonstrate narrow energy bands near the Fermi level, for which a splitting can be induced by a structural distortion. Note also that the uniform distribution of the interstitial Cr atoms results in an increase of disorder in the system leading to a smearing of the energy bands, as can be seen in Fig. 16.

3.8. Interatomic exchange interactions

Although the total energy calculations for $\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ and Cr_2Sb have been performed only for the NM and FM states, showing more preferable stability for the latter one, their real magnetic structure can be more complicated, e.g., with antiferromagnetic

(AF) or canted magnetic order. This can be seen from the results of calculations of the exchange coupling parameters represented in Fig. 17. The Cr atoms in the interstitial positions (Cr_B) couple ferromagnetically to each other, while the first neighbors in the NiAs-sublattice (Cr_A) have rather strong AF interactions which should lead to the trend for the AF order within the NiAs-sublattice, similar to that observed for CrSb with NiAs-structure (compare Fig. 1). However, the AF interactions between the Cr_A and Cr_B sublattices competing with the AF Cr_A - Cr_A interactions can result in a non-collinear magnetic structure. Nevertheless, we do not expect an influence of magnetic order on the electronic structure in the system, which could be strong enough to lead to a transition from the metallic to the semiconducting state.

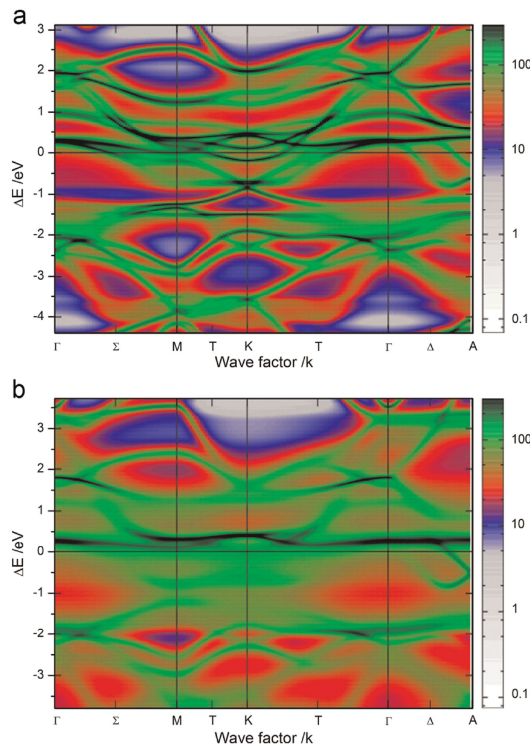


Fig. 16. Bloch spectral function for the NM $\text{Cr}_{1.6}\text{Sb}$ with layered order (a) and uniform (b) distribution of the interstitial Cr atoms, respectively.

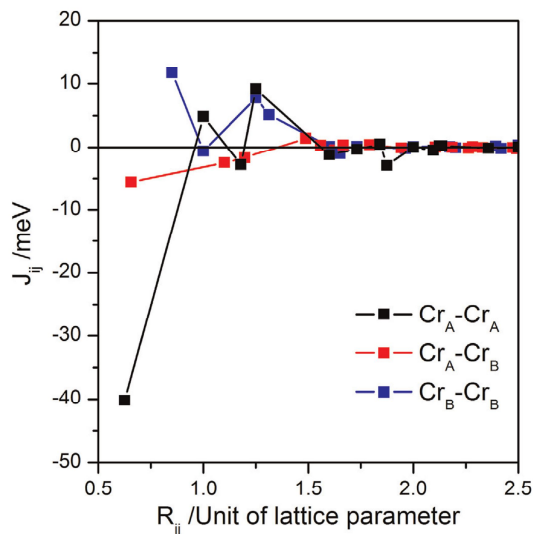


Fig. 17. Cr–Cr exchange coupling parameters for Cr_2Sb (Ni_2In -structure): $\text{Cr}_A\text{--Cr}_A$ (black), $\text{Cr}_A\text{--Cr}_B$ (red) and $\text{Cr}_B\text{--Cr}_B$ (blue). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

4. Conclusion

In summary, we presented the synthesis and characterization of interdiffusion and crystallization of a Cr-rich phase starting from amorphous multilayered films. The crystal structure of the new metastable compound corresponds to the Ni_2In -type structure, where the crystallographic position $(1/3, 2/3, 3/4)$ is partially occupied by additional Cr. In films with larger Cr-content interdiffusion of Cr and Sb starts at low temperatures but is not fully completed before crystallization starts. The metastable phase Cr_{1+x}Sb decomposes into stoichiometric CrSb and nanocrystalline Cr on further annealing.

The ab-initio electronic structure calculations for perfect Ni-structure give results on the structure and magnetic properties of CrSb in line with the experimental data. The corresponding calculations of the structural properties for the $\text{Cr}_{\sim 1.6}\text{Sb}$ and Cr_2Sb compounds are also in reasonable agreement with experiment. However, the finite DOS at the Fermi level obtained for $\text{Cr}_{\sim 1.6}\text{Sb}$ demonstrate its metallic-like behavior, which contradicts the semiconducting behavior of the resistivity obtained experimentally for this system. Nevertheless, these results allow to make some conclusions concerning to a possible scenario which can bring the system to the state with the energy gap at Fermi level, that will lead to semiconductor-like behavior of the resistivity observed experimentally.

Acknowledgment

The authors thank the financial support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft (SPP 1415), the state Schleswig-Holstein and Bavaria. We also appreciate the technical support for measurements by Maren Rasmussen and Henning Lühmann, Martin Lammert and Benedikt Flösser as well as Inke Jess and Marlies Schwitzke. Furthermore we thank Dr. Lars Mechold (Laser Components GmbH) for the technical and material support.

The co-authors D.C. Johnson and Jeffrey Ditto acknowledge the support from the National Science Foundation through grant DMR-1266217.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2015.06.038>.

References

- [1] A. Kjekshus, K.P. Walseth, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2621–2630.
- [2] H. Holseth, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 3273–3283.
- [3] T.B. Massalski, H. Okamoto, *Binary Alloy Phase Diagrams: Cr–Sb (Chromium–Antimony)*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [4] T.B. Massalski, H. Okamoto, *Binary Alloy Phase Diagrams: Mn–Sb (Manganese–Antimony)*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [5] T.B. Massalski, H. Okamoto, *Binary Alloy Phase Diagrams: Fe–Sb (Iron–Antimony)*, 2nd ed., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [6] H. Nowotny, R. Funk, J. Pesl, *Monatshfte Chem.* 82 (1951) 513–525.
- [7] B. Grison, P.A. Beck, *Acta Cryst.* 15 (1962) 807–808.
- [8] T. Chen, J.C. Mikkelsen, G.B. Charlan, *J. Cryst. Growth* 43 (1978) 5–12.
- [9] H. Holseth, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 3284–3292.
- [10] V.M. Ryzhkovskii, N.D. Zhigadlo, I.L. Pashkovskii, *Cryst. Res. Technol.* 25 (1990) 165–169.
- [11] V.S. Goncharov, V.M. Ryzhkovskii, *Inorg. Mater.* 41 (2005) 557–559.
- [12] V.M. Ryzhkovskii, V.S. Goncharov, *Inorg. Mater.* 46 (2010) 226–231.
- [13] R.D. Heyding, L.D. Calvert, *Can. J. Chem.* 35 (1957) 1205–1215.
- [14] B. Bhattacharya, D. Masson, *Mater. Sci. Eng.* 22 (1976) 133–140.
- [15] M. Noh, C.D. Johnson, M.D. Hornbostel, J. Thiel, D.C. Johnson, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1625–1635.
- [16] D.C. Johnson, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 3 (1998) 159–167.

- [17] F.R. Harris, S. Standridge, C. Feik, D.C. Johnson, *Angew. Chem.* 115 (2003) 5453–5457.
- [18] R. Atkins, J. Wilson, P. Zschack, C. Grosse, W. Neumann, D.C. Johnson, *Chem. Mater.* 24 (2012) 4594–4599.
- [19] C.L. Heideman, S. Tepfer, Q. Lin, R. Rostek, P. Zschack, M.D. Anderson, I. M. Anderson, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 11055–11062.
- [20] D.B. Moore, M. Beekman, S. Disch, P. Zschack, I. Häusler, W. Neumann, D. C. Johnson, *Chem. Mater.* 25 (2013) 2404–2409.
- [21] M. Regus, G. Kuhn, S. Mankovsky, H. Ebert, W. Bensch, *J. Solid State Chem.* 196 (2012) 100–109.
- [22] J.R. Williams, M. Johnson, D.C. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 1645–1649.
- [23] A. Smalley, M.L. Jespersen, D.C. Johnson, *Inorg. Chem.* 43 (2004) 2486–2490.
- [24] J.R. Williams, D.C. Johnson, *Inorg. Chem.* 41 (2002) 4127–4130.
- [25] R. Schneidmiller, M.D. Hornbostel, D.C. Johnson, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 5894–5899.
- [26] S. Kraschinski, S. Herzog, W. Bensch, *Solid State Sci.* 4 (2002) 1237–1243.
- [27] S. Herzog, S. Kraschinski, W. Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 629 (2003) 1825–1832.
- [28] M. Behrens, R. Kiebach, W. Bensch, D. Häußler, W. Jäger, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 2704–2712.
- [29] M. Regus, G. Kuhn, S. Polesya, S. Mankovsky, M. Alemayehu, M. Stolt, D. C. Johnson, H. Ebert, W. Bensch, *Z. Kristallogr.* 229 (2014) 505–515.
- [30] M.D. Anderson, J.O. Thompson, D.C. Johnson, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3996–4002.
- [31] A. Coelho, Topas Academic: Coelho Software, Brisbane, Australia.
- [32] L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 36–50.
- [33] R.W. Cheary, A. Coelho, *J. Appl. Cryst.* 25 (1992) 109–121.
- [34] M. Järvinen, *J. Appl. Cryst.* 26 (1993) 525–531.
- [35] D. Balzar, N. Audebrand, M.R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J.I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C.N. McCowan, N.C. Popa, P.W. Stephens, B.H. Toby, *J. Appl. Cryst.* 37 (2004) 911–924.
- [36] O. Boffoué, A. Jacquot, A. Dauscher, B. Lenoir, M. Stölzer, *Rev. Sci. Instrum.* 76 (2005) 053907.
- [37] H. Ebert, D. Ködderitzsch, *J. Minär, Rep. Prog. Phys.* 74 (2011) 096501.
- [38] H. Ebert et al., *SPR-KKR: The Munich SPR-KKR Package*, München, 2009.
- [39] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
- [40] A.I. Liechtenstein, M.I. Katsnelson, V.P. Antropov, V.A. Gubanov, *J. Magn. Magn. Mater.* 67 (1987) 65–74.
- [41] N. Zotov, A. Ludwig, *Mater. Sci. Eng. C* 27 (2007) 1470–1474.
- [42] J.H. Sharp, G.W. Bringley, B.N. Narahari Achar, *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 379–382.
- [43] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 7 (1939) 1103–1112.
- [44] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 8 (1940) 212–224.
- [45] M. Avrami, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 177–184.
- [46] N.P. Grazhdankina, L.A. Matyushenko, Y.S. Bersenev, *Fizika Tverdogo Tela* 10 (1968) 670–677.
- [47] H.J. Hrostowski, F.J. Morin, T.H. Geballe, G.H. Wheatley, *Phys. Rev.* 100 (1955) 1672–1676.
- [48] I.G. Fakidov, A.Y. Afanas'ev, *Fizika Metallov Metallovedenie* 6 (1958) 176–177.
- [49] Z. Aabdin, N. Peranio, M. Winkler, D. Bessas, J. König, R.P. Hermann, H. Böttner, O. Eibl, *J. Electron. Mater.*, 41, (2012) 1493–1497.
- [50] B.T.M. Willis, *Acta Cryst.* 6 (1953) 425–426.
- [51] S. Polesya, G. Kuhn, S. Mankovsky, H. Ebert, M. Regus, W. Bensch, *J. Phys.: Condens. Matter* 24 (2012) 036004–1–036004-5.

5.3 Synthese der neuen, metastabilen kristallinen Verbindung Cr₃Sb (Cr₃Si-Typ)

Die Arbeit „Experimental and theoretical investigation of the new, metastable compound Cr₃Sb“ von Matthias Regus, Gerhard Kuhn, Svitlana Polesya, Sergj Mankovsky, Matti Alemayehu, Matthew Stolt, David C. Johnson, Hubert Ebert und Wolfgang Bensch wurde in „Zeitschrift für Kristallographie“ (Ausgabe 229, 2014, Seite 505-515) veröffentlicht und ist auf den nachfolgenden Seiten abgedruckt.

Zusammenfassung:

Die neue, metastabile Verbindung Cr₃Sb kristallisiert, ausgehend von einem amorphen Multifilm, über eine amorphe Zwischenphase in der Cr₃Si-Struktur (A15-Struktur). Eine vollständige Durchmischung der (Cr/Sb)-Doppelschichten kann vor der Kristallisation beobachtet werden. Das thermodynamisch stabile CrSb liegt als Nebenphase in den Proben vor. Weiterhin konnten Filme erhalten werden, die bereits nach dem Abscheiden eine nanokristalline Phase in der Cr₃Si-Struktur enthalten. Die XRD-Untersuchungen deuten auf eine Verbindung mit der Zusammensetzung Cr_{~6}Sb hin, die dabei auch der Vegard'schen Regel für Substitutionsmischkristalle entspricht.

Theoretische Berechnungen zu Cr₃Sb in der A15-Struktur zeigen, dass die Kristallstruktur und der Gitterparameter a sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Aufgrund der Berechnungen kann von einer weiteren metastabilen Phase in der DO₃-Struktur (Fe₃Si-Typ) ausgegangen werden. Der Gitterparameter dieser Heusler-ähnlichen Legierung liegt etwa bei $a = 6.15\text{-}6.20 \text{ \AA}$.

Matthias Regus, Gerhard Kuhn, Svitlana Polesya, Sergiy Mankovsky, Matti Alemayehu, Matthew Stolt, David C. Johnson, Hubert Ebert and Wolfgang Bensch*

Experimental and theoretical investigation of the new, metastable compound Cr_3Sb

Abstract: A new metastable compound Cr_3Sb was synthesized as thin film starting from modulated elemental reactant layers. The new compound is cubic and crystallizes in the A15 structure (Cr_3Si -type). A variation of the occupancy of the Sb position (0, 0, 0) was observed leading to a Cr-rich sample with formula Cr_{-6}Sb . In-situ X-ray diffraction and reflectivity investigations indicate an interdiffusion of the multilayers and crystallization of the new compound below 350°C. Calculations of the crystal structure and lattice parameter agree well with the experimental results. In addition the existence of a further metastable phase, a Heusler-like alloy, is discussed and supported by DFT calculations.

Keywords: band structure calculations; DFT; metastable compound; modulated elemental reactant; thin films.

DOI 10.1515/zkri-2014-1744

Received February 28, 2014; accepted May 8, 2014

Introduction

The structural relationships in binary compounds consisting of transition metal and *p*-block elements are well documented for different elemental combinations [1–9], e.g., the Ti-Sb, V-Sb and Cr-Sb systems are very similar [10–14]. Two compounds are known in all three systems: TiSb, VSb and CrSb (hexagonal, NiAs-type) [15–17] and TiSb_2 , VSb_2

and CrSb_2 (tetragonal and/or orthorhombic) [12, 18–20]. However, all these compounds presented in various phase diagrams were grown at high temperatures for which only thermodynamically stable phases exist.

Despite the similarity of the phase diagrams some differences are observed like the occurrence of A_3B for $\text{A}=\text{Ti}$, V under thermodynamic equilibrium conditions, while for $\text{A}=\text{Cr}$ such a compound seems not to exist under these conditions and may only be prepared applying reaction conditions far from thermodynamic equilibrium. The A_3B compounds for $\text{A}=\text{Ti}$, V crystallize in the A15 structure (Cr_3Si -type, space group: $\text{Pm}\bar{3}\text{n}$, see Figure 1, top, left) [15, 21]. Several A_3B compounds exhibiting the A15 structure are known to be superconductors possessing very low transition temperatures [22–24]. This motivated the rather detailed investigations on the system. Criteria for the stability (geometrical, electrochemical, and thermodynamical) were developed for more than 60 known A15 phases. According to these data chromium is a favorable candidate among other transition metals as “A”-atom in A_3B compounds [25].

Another possible structure for Cr_3Sb is a metastable Heusler-like DO_3 structure (Heusler type, space group: $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, see Figure 1, bottom). Heusler-like structure means a ferrimagnetic structure in which two of the Cr atoms are ordered ferromagnetically and the third one is orientated antiferromagnetically according to the formula $\text{Cr}_2^{\uparrow}\text{Cr}^{\downarrow}\text{Sb}$. So far Cr_3Sb has not been reported to be found in experiments but first theoretical investigations have already been done [26] showing that Cr_3Sb in Heusler-like structure should have half-metallic properties and show a magnetic behavior which is in agreement with the Slater-Pauling rules.

The preparation of metastable crystalline compounds is a challenge and requires control of nucleation and growth of the desired compound [27]. A successful synthetic approach was established during the last few years using thin multilayered films as modulated elemental reactants. This preparation method turned out to be effective for the synthesis of metastable crystalline samples with varying chemical composition that cannot be obtained applying classical approaches [28–33]. The

*Corresponding author: Wolfgang Bensch, Institute of Inorganic Chemistry, Christian-Albrechts-University of Kiel, Max-Eyth-Str. 2, D-24118 Kiel, Germany, E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Matthias Regus: Institute of Inorganic Chemistry, Christian-

Albrechts-University of Kiel, Max-Eyth-Str. 2, D-24118 Kiel, Germany

Gerhard Kuhn, Svitlana Polesya, Sergiy Mankovsky and Hubert

Ebert: Department of Chemistry, Ludwig-Maximilians-University

Munich, Butenandtstr. 5-13, D-81377 Munich, Germany

Matti Alemayehu, Matthew Stolt and David C. Johnson: Department

of Chemistry and Material Science Institute, University of Oregon,

Eugene, OR 97043, USA

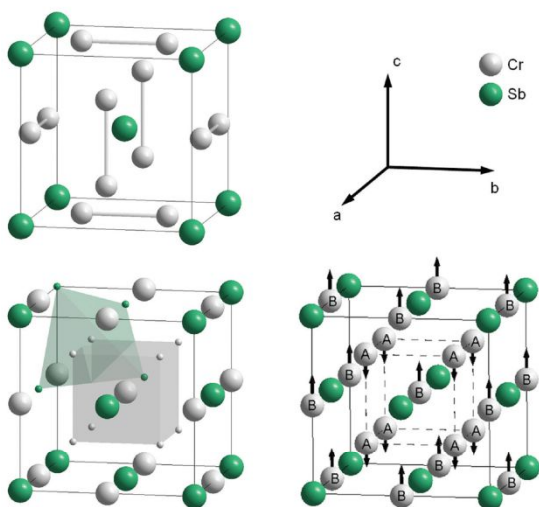


Fig. 1: Crystal structure of possible A_3B compounds: Cr_3Sb with A15 structure (top, left). The sticks between the Cr atoms indicate that both atoms are in-plane. Cr_3Sb with DO_3 structure (bottom). Two-third of all Cr atoms is coordinated tetrahedrally by Sb atoms, which occupy sites of an fcc lattice (bottom, left). The ferrimagnetic ordering corresponds to Cr sites A and B (bottom, right).

key for the success of the method is a drastic reduction of the diffusion length to some nm or even down to few Å. As a consequence interdiffusion, nucleation and crystallization occur at low temperatures compared to classic syntheses of inorganic solids [34–36], with several of these unique compounds exhibiting interesting physical properties [37–47]. In our ongoing search for metastable crystalline compounds we explored the possibility to prepare Cr_3Sb using the thin film approach.

Experimental and computational details

Experimental details

Chromium (ChemPur 99.98%, Karlsruhe, Germany) and Antimony (Aldrich 99.999%, St. Louis, MO, USA) were deposited from effusion cells at 1350°C and 370°C, respectively, as modulated elemental reactants in an ultra high vacuum system (Oxford Instruments – Omicron NanoTechnology, Taunusstein, Germany) with a base pressure below $p=10^{-8}$ mbar. The deposition rate was determined by a quartz monitor before and

after the deposition process, whereas the repeating unit thickness was adjusted by the shutter opening times of each element during deposition. The Cr-Sb film (MR1) was deposited as layer-by-layer on (100)-Si substrates and may be described as $Si/(Cr/Sb)_{220}/Cr$. On a different deposition system (described in detail elsewhere [48]) another Cr-Sb multilayered film (MR2) was synthesized on a PMMA (MicroChem Corp., Newton, MA, USA) coated Si-wafer (diameter: 6”) in order to perform differential scanning calorimetry (DSC, New Castle, DE, USA) measurements from the removed film. Prior to deposition smaller (100)-Si and SiO_2 substrates (2×2 cm) were fixed on top of the coated wafer and used for X-ray investigations. Each sample was cut into equal pieces of 1×1 cm for further investigations and analysis.

A scanning electron microscope SEM, (Philips, Eindhoven, Netherland) ESEM XL30 instrument, equipped with an energy dispersive X-ray spectrometer [EDX, (Abingdon, Oxfordshire, UK) EDAX detector, Oxford Instruments], was used to determine the chemical composition of film MR1. The Cr-K and Sb-L signals were used for the analysis as they do not overlap with the Si-K emission of the substrate. The average composition was calculated using data of five measurements across the sample yielding an estimated uncertainty of about ±2.5 at-%. Sample MR2 was analyzed by electron probe microanalysis (EPMA, CAMECA, Gennevilliers, Cedex, France). The microprobe data were collected on different spots with a Camera SX50 using an acceleration voltage of 12 kV.

In-situ (Anton Paar, Graz, Austria) and ex-situ X-ray diffraction (XRD, Panalytical, Almelo, Netherland) measurements were performed in order to follow the solid state reaction and X-ray reflectivity (XRR) investigations to determine the film thicknesses (X’Pert Pro, Panalytical, CuK α radiation). In-situ XRD measurements and annealing experiments were done in a high temperature chamber (HTK 1200 N, Anton Paar) in He atmosphere (heating rate: 2°C/min.; step size: 0.08°). The patterns for Rietveld refinements were recorded with a step size of 0.04°. All the refinements were done with TOPAS (Coelho Software, Brisbane, Australia) applying the fundamental parameter approach, spherical harmonics to model preferred orientation and the crystallite size effect [49–53]. Refined parameters: zero point, scale factors for each phase, lattice parameters of each phase, size broadening, background and occupancy factor for Sb in the cubic phase. For Cr_3Sb (space group: $Pm\bar{3}n$) all atoms are on special positions.

A differential scanning calorimetry measurement was carried out using a TA Instruments TA9000 in order to monitor the heat evolution of the multilayered film during reaction at elevated temperatures [54]. Approximately 3 mg of the sample were sealed in an Al pan and heated

from room temperature to 550°C at a rate of 15°C/min under flowing nitrogen.

Electronic structure calculation details

Theoretical investigations have been performed using the Munich KKR package for band structure calculations in a full potential mode [55]. The generalized gradient approximation (GGA) for density functional theory was used with this exchange-correlation potential in the form of Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [56]. A cutoff $l_{\max}=3$ has been used for the angular momentum expansion of the Green function. The Lloyd formula has been used to evaluate the number of occupied states. For the Brillouin-zone (BZ) integration the k-mesh $28 \times 28 \times 28$ has been used. The finite temperature magnetic properties for magnetic compounds have been studied using the Monte Carlo (MC) simulations based on Heisenberg model [57]. The exchange coupling parameters J_{ij} were calculated via first principles calculations using the magnetic force theorem approximation [58].

For the A15 structure calculations the space group $Pm\bar{3}n$ (No. 223) with Cr on Wyckoff positions $6c$ (0.25, 0.00, 0.50) and Sb on Wyckoff positions $2a$ (0, 0, 0) has been assumed while in the case of the pure Cr in the A15 structure the $6c$ (0.25, 0.00, 0.50) as well as the $2a$ (0, 0, 0) sites have been occupied with Cr. Despite the fact that the highest possible symmetry for the DO_3 structure would be like for the full Heusler structures space group $Fm\bar{3}m$ (No. 225, taking into account the different magnetic spinmoment on different Cr-atoms) the space group 216 ($F\bar{4}3m$) has been chosen to allow different magnetic orientation on all three Cr atoms to add an additional magnetic degree of freedom. The Wyckoff positions $4a$ (0, 0, 0), $4b$ (0.5, 0.5, 0.5) and $4c$ (0.25, 0.25, 0.25) are occupied with Cr while the Wyckoff position $4d$ (0.75, 0.75, 0.75) is occupied with Sb [the DO_3 structure is usually represented on figures with a shift of (0.25, 0.25, 0.25)].

Results and discussion

Experimental part

The XRR curve of the film MR1 (Figure 2, top) exhibits only Kiessig maxima in the as deposited state, caused by the total film thickness while Bragg maxima are absent indicating a completely interdiffused film in the as deposited state. The interdiffusion is considered to occur due to the heat input caused by relatively short distance between the

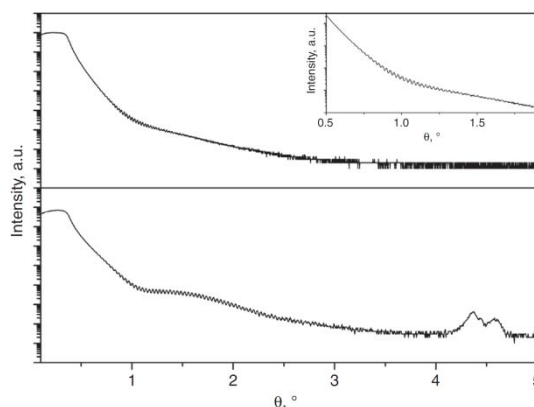


Fig. 2: X-ray reflectivity data of MR1 (top) and MR2 (bottom) in the as deposited state. Due to the absence of the Bragg maxima in the XRR measurements of sample MR1 the nominal repeating unit thickness was calculated from the total film thickness determined from the Kiessig maxima shown in the inset.

substrate and the effusion cells. Therefore an apparent repeating unit thickness was calculated from the total film thickness and the number of repeating units for comparison. In the XRR measurement of the second sample (MR2, Figure 2, bottom) Bragg maxima were observed at about 4.3° θ corresponding to a repeating unit thickness of 10.1 Å. The Cr content and details of the film thickness and repeating units of both samples are summarized in Table 1.

The wide angle XRD pattern of sample MR1 shows Bragg reflections of a cubic phase (Cr₃Si-type) in the as deposited state. Additionally, a very broad and low intense modulation is observed around $2\theta=30^\circ$ (Figure 3, top). Using the Rietveld refinement a lattice parameter of $a=4.6796(3)$ Å is determined with a size of coherent scattering domains of 63(4) Å. The occupancy factor of the Sb position ($2a$ (0, 0, 0)) was refined and converged at a value of ~ 0.5 yielding as formula Cr₃Sb. The absence of the (011)-reflection is based in the low occupancy of the Sb position. Due to the nano-crystalline nature of the material and the broad modulation at around 30° the thin film is considered to contain also an amorphous component.

Tab. 1: Cr-Sb multilayered films deposited in different vacuum systems.

Sample	Cr/at-%	Total thickness/nm	Repeating units	Repeating unit thickness/Å
MR1	73(3)	160.2	220	7.3(1)
MR2	75(1)	121.2	120	10.1(1)

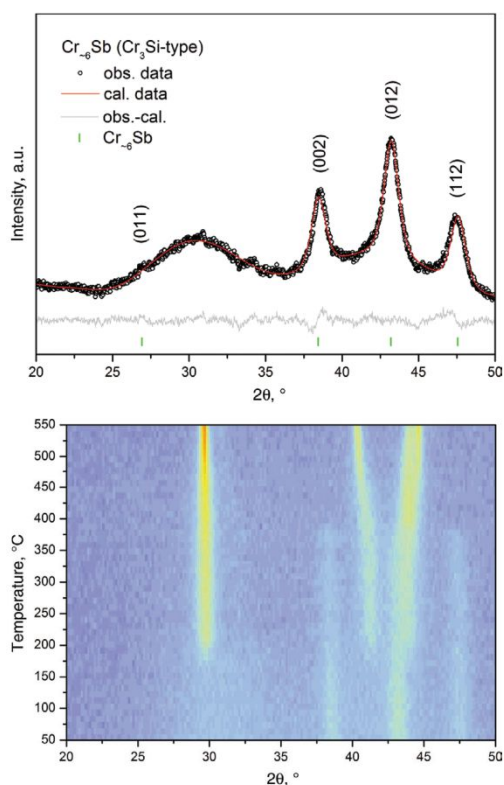
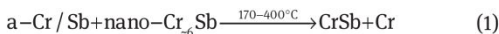


Fig. 3: In the X-ray diffraction pattern of sample MR1 (top) nanocrystalline Cr₆Sb is observed in the as deposited state. Temperature-resolved in-situ XRD measurements of the cubic phase Cr₆Sb (bottom) was carried out applying a heating rate of 2°C/min.

A temperature-resolved in-situ XRD experiment was performed in a temperature range from 50 to 550°C (Figure 3, bottom). The intensity of the Bragg reflections corresponding to the cubic phase does not change up to 170°C until thermodynamically stable CrSb (NiAs-type) begins to crystallize.

The phase Cr₆Sb decomposes at around 400°C and the formation of elemental Cr is provided by the excess of Cr (Figure 3, bottom, and Figure 4, top). Crystal growth of hexagonal CrSb is detected up to 550°C, which is accompanied by the recently reported expansion and contraction of the lattice parameters $a=4.0663(2)$ Å and $c=5.7953(4)$ Å, respectively [36, 59]. The coherent scattering domain sizes for CrSb of 311(2) Å and for elemental Cr of 151(5) Å were estimated from Rietveld refinements at 550°C. Additional isothermal XRD measurements at 120°C (before hexagonal CrSb crystallizes) demonstrate that a treatment at this temperatures does not initiate the crystallite growth of the cubic phase Cr₆Sb. Instead, CrSb starts to nucleate and

crystallizes after 24 h (Figure 4, bottom). The solid state reaction in this film can be described on the basis of equation (1).



The Cr-Sb multilayer (MR2) with a thicker repeating unit of 10.1 Å does not show any Bragg peaks in the high-angle X-ray diffraction pattern in the as deposited state. Only a halo at 42° 2θ is present in the amorphous sample (see Figure 5, top). During an in-situ XRD investigation the hexagonal CrSb and cubic Cr₃Sb crystallize below 350°C (see also Figure 5, bottom), while the signature of the

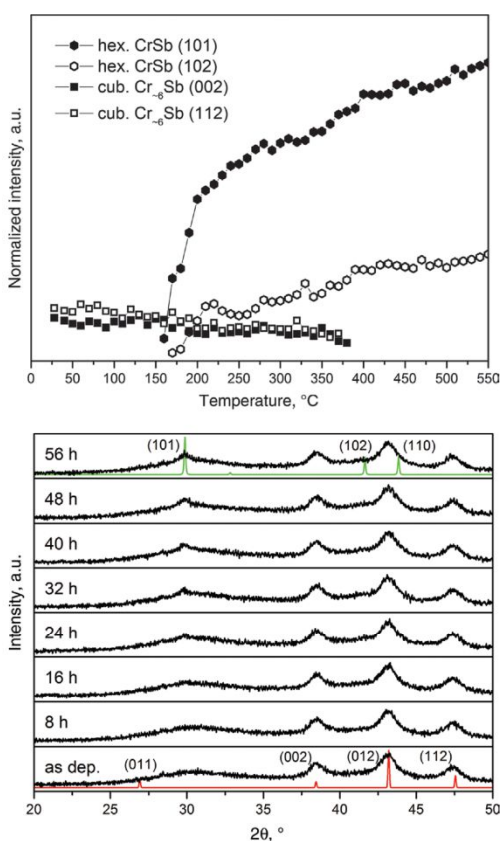


Fig. 4: Intensity evolution of the Bragg reflections in dependency of temperature for both phases (Cr₆Sb and CrSb) from the temperature-resolved in-situ experiment (MR1, top). The lines in the upper figure are a guide for the eye to follow the phase evolution. Time-resolved in-situ XRD measurements of sample MR1 only show crystal growth of hexagonal CrSb (bottom). The calculated XRD pattern of the cubic phase (red) in the as deposited state and the hexagonal CrSb (green) is shown at the bottom and top, respectively.

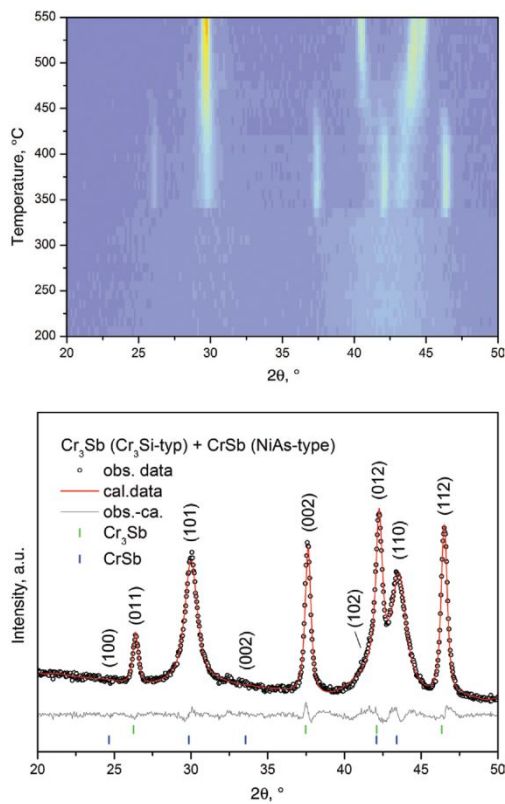


Fig. 5: Temperature-resolved in-situ XRD measurements of sample MR2a show the crystallization of cubic Cr₃Sb and hexagonal CrSb below 350°C (top). The diffraction pattern of sample MR2d (bottom) was recorded at room temperature after crystallization of Cr₃Sb was completed at 330°C.

cubic phase occurs first in the powder pattern. Further heating leads to a decomposition of the cubic phase at about 450°C (Figure 5, top). In additional in-situ experiments the interdiffusion of the multilayered film and the crystallization were monitored using XRR and XRD measurements, respectively. In the temperature-resolved XRR experiment a rapid decay of the satellite maximum is observed indicating a fast interdiffusion of the single elements between 120°C and 140°C (Figure 6, top) forming an amorphous intermediate alloy before crystallization of Cr₃Sb and CrSb. The phase evolution was also investigated time-dependent at 312°C below crystallization occurs, in order to trap cubic Cr₃Sb before the hexagonal phase nucleates and crystallizes. However, in all experiments at elevated temperatures both phases were present in the patterns as nano-crystalline materials (Figure 5, bottom). A Rietveld refinement was performed on the crystalline

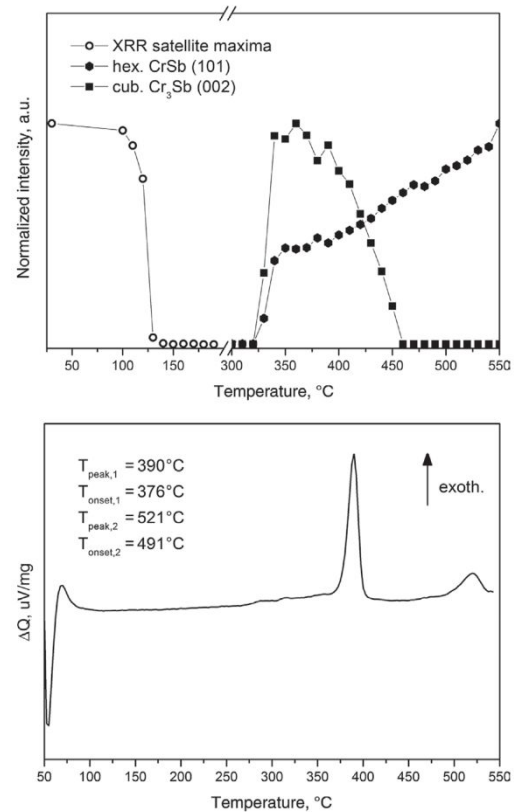


Fig. 6: Comparison of Bragg maximum intensity at low angles and Bragg reflection intensity of the cubic and hexagonal phase at high angle from in-situ XRR and XRD investigation (top). The lines are a guide for the eye to follow the phase evolution. Differential scanning calorimetry data from sample MR2 (bottom). The scan shows exothermic events for interdiffusion, crystallization and decomposition into the thermodynamic stable CrSb and elemental Cr.

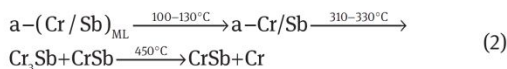
samples, when crystal growth was completed according to constant intensity of Bragg reflections of the cubic phase ($T=330^\circ\text{C}$). The best fits were obtained when the Sb occupancy for the site (0, 0, 0) was set as a free parameter receiving a value close to 1. The results of all refinements including the sample with CrSb and Cr heated at 550°C are shown in Table 2. The lattice parameters as well as the size of the coherent scattering domains were obtained from the fitting procedures.

The portion of the sample MR2, which was deposited on PMMA, was removed and prepared for a DSC measurement. Three exothermic events occur up to 550°C. The endothermic spike at about 50°C is an artifact of the background subtraction procedure. A shift of the peaks in the DSC data compared to the in-situ XRD measurements is

Tab. 2: Lattice parameters and the coherent scattering domain sizes from both phases present in annealed samples.

Sample	Phase	Lattice parameter/Å	Domain size/Å	Annealing/°C
MR2a	Cr	$a=2.8854(13)$	75(26)	550 (ex-situ)
	CrSb	$a=4.0735(9)$	530(50)	
		$c=5.6162(14)$		
MR2b	Cr ₃ Sb	$a=4.8163(10)$	169(7)	330 (in-situ)
	CrSb	$a=4.1803(11)$	73(2)	
		$c=5.3726(35)$		
MR2c	Cr ₃ Sb	$a=4.7941(12)$	153(3)	312 (ex-situ)
	CrSb	$a=4.1679(13)$	59(1)	
		$c=5.3356(42)$		
MR2d	Cr ₃ Sb	$a=4.7947(11)$	152(6)	330 (ex-situ)
	CrSb	$a=4.1653(11)$	69(6)	
		$c=5.3356(36)$		

most likely explained by the different heating rates, the difference between a constrained film on a substrate and free standing films, or the different atmospheres during the measurements. A less intense exothermic peak followed by the downward spike is considered to correspond to the exothermic event of the interdiffusion process. The major event in the DSC curve is located at 390°C and indicates the crystallization and growth of both phases according to the XRD investigation. A third and less intense peak occurring at about 521°C corresponds to the decomposition of cubic Cr₃Sb into thermodynamic stable CrSb and elemental Cr. However, the DSC signal below the sharp exothermic peak shows a weak modulation which may be attributed to nucleation before crystal growth quickly occurs. (see Figure 6, top and bottom). The thin film reaction of this multilayered (ML) sample can be described as reaction sequence (2):



Beside various A₃B compounds also elemental chromium is known to crystallize in the space group $Pm\bar{3}n$ as small particles in argon or in thin films with a film thickness of 200–400 Å. The crystallite size was reported to be <200 Å up to about 500 Å in thin films. This chromium modification is discussed as metastable and transfers into *bcc*-Cr (space group: $Im\bar{3}m$) at 400°C [60–63]. Compared to Cr (space group: $Pm\bar{3}n$), the lattice parameter increases with increasing Sb amount in the Cr-Sb films presented here (Table 3), because the atomic radius of Sb is much larger than that of Cr. The lattice parameter expansion is another evidence for the replacement of Cr on $2a$ by Sb leading finally to a new phase with composition very near Cr₃Sb.

Theoretical part

The most probable structure of the metastable compounds under investigation can be determined by total energy calculations. Based on the analysis of the experimental data the calculations have been performed first of all for the Cr₃Sb compound with the Cr₃Si-type (A15 structure).

The first principles calculations show that the total energy minimum as a function of the lattice parameter for the Cr₃Si structure type occurs at 4.79 Å and is about 0.9 eV lower than the minimum for the Heusler-like DO₃ structure indicating that the Cr₃Si structure should be more preferable. In contrast to Heusler-like compounds the Cr₃Sb with the Cr₃Si structure does not exhibit any magnetic moments. The corresponding density of states (DOS) is represented in Figure 7, where well defined metallic properties can be seen. Note that the theoretical optimized lattice parameter is in very good agreement with the experimental value (see Table 3). Figure 7 (top) shows the DOS for different lattice parameters. No pronounced differences can be seen in the DOS except that the energy bands are slightly broadened for the smaller

Tab. 3: Lattice parameter a of different A₃B compounds and of Cr.

	Lattice parameter $a/\text{Å}$	Reference
Cr	4.588(1)/4.60	[59, 60]
	4.55	this work (theor.)
Cr ₆ Sb	4.6796(3)	this work (exp.)
Cr ₃ Sb	4.7941(12)/4.7914(11)	this work (exp.)
	4.79	this work (theor.)
V ₃ Sb	4.9400	[22]
Ti ₃ Sb	5.2183	[15]

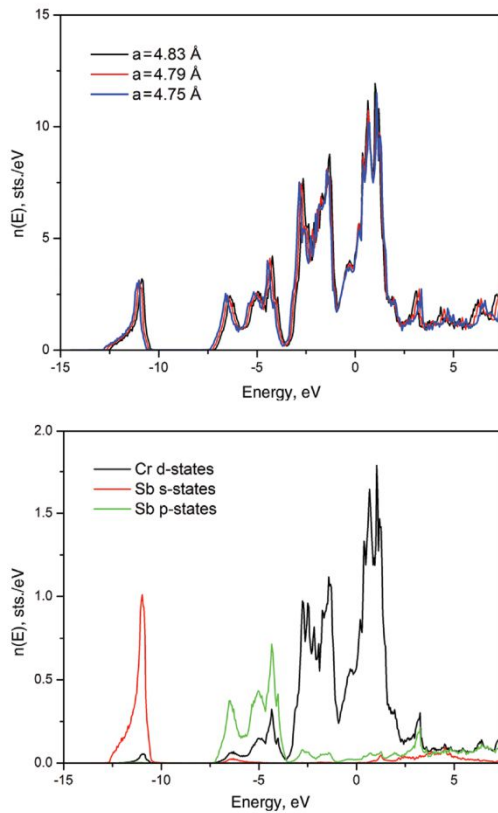


Fig. 7: DOS for Cr₃Sb with Cr₃Si-structure: total DOS for different lattice parameters (top) and partial DOS for Cr *d*-states, Sb *s*-states and Sb *p*-states (bottom).

lattice parameter. The Sb *s*-states (so-called semi-core states) give a contribution to the DOS at -12 eV and the Sb *p*-states give a contribution to the DOS in a window between -7 to -4 eV overlapping with the Cr *d*-states (Figure 7, bottom).

The main contribution around the Fermi level stems from *d*-states of Cr. The DOS maximum of the Cr states is shifted above the Fermi level. This can explain why no Cr spontaneous magnetic moment occurs: the Stoner criterion could not be satisfied because of the low DOS at the Fermi level. However, one can expect that the system can be brought to the magnetic state by moving the Fermi level up in energy towards the DOS maximum, which can be achieved for instance by substitution of a certain amount of Cr atoms by later 3*d*-elements.

In order to get a deeper understanding of the properties of Cr₃Sb in Cr₃Si structure it is helpful to consider the electronic structure of pure Cr in the A15 structure. In fact this phase of Cr had been found experimentally [60–63].

Figure 8 (top) shows the DOS for these two compounds. Note that in general the DOS for Cr 3 *d*-states in both cases look rather similar. However, the band width in the case of Cr A15 is bigger due to a stronger hybridization of 3 *d*-states of Cr atoms occupying Sb position in the compound (see also Figure 8, bottom). The DOS minimum for Cr A15 is located at the Fermi level, indicating the stability of this structure. Note also that the bottom of the *d*-bands in Cr A15 is lying higher in energy than in Cr₃Sb since no hybridization with the *s*- and *p*-states of Sb takes place.

Despite a stronger stability of the Cr₃Si structure we would like to discuss also the Cr₃Sb with the DO₃ structure type exhibiting rather interesting properties, which can be useful for various applications. The electronic structure calculations for Cr₃Sb in the DO₃ structure have been performed for different lattice parameters. Considering all Cr positions for checking purposes as in-equivalent, several calculations have been performed starting with different

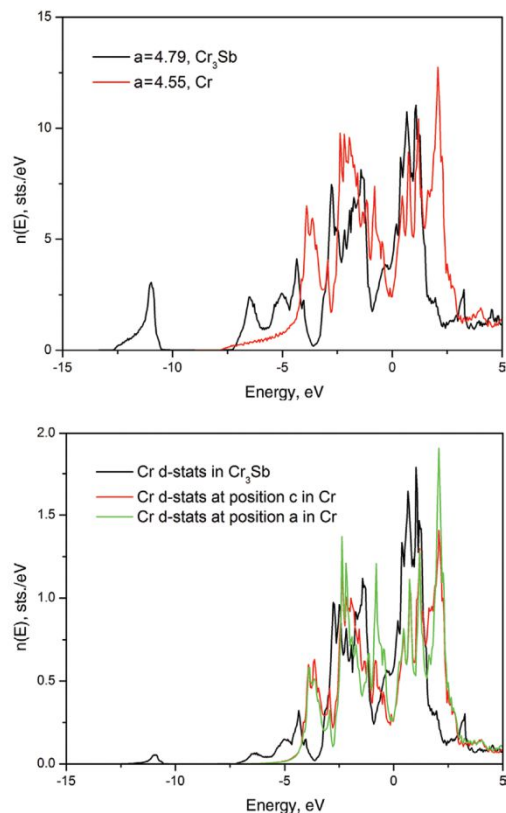


Fig. 8: Total density of state of Cr₃Sb and elemental Cr in the A15 structure (top) and the comparison of the Cr *d*-states of Cr₃Sb and elemental Cr in the A15 structure (bottom).

magnetic configurations. However, all of them converge to the same ferrimagnetic structure with the Cr magnetic moments given in Table 4.

Interesting is that in some regions of lattice parameters (around the minimum of total energy and the maximum of the critical temperature) the system should be half-metallic as it can be seen in the DOS (Figure 9). The DOS for these compounds do not differ noteworthy except for the Fermi level moving from the bottom of the energy gap to the top (see Figure 9, top). In these cases the total spin magnetic moment is close to $-1\mu_B$. This is in line with the Slater Pauling rules for Heusler alloys predicting in the case of half-metallicity an integer spin moment according to the formula $M_i = Z_i - 24$ (where M_i is the total spin moment and Z_i is the number of valence electrons; in case of Cr₃Sb: $M_i = (3 \cdot 6 + 5) - 24 = -1$). A small deviation from this rule can be attributed to the effect of spin-orbit coupling taken into account in the present relativistic calculations, while the Slater Pauling rules have been derived ignoring relativistic effects.

The band gap for Cr_B (Cr at “B” atom position of A₂BSb) is larger than for Cr_A (Cr at “A” atom position). The shift of the Fermi level is caused by the different exchange splitting of the *d*-states due to different lattice parameter. Furthermore it also can be seen in Figure 9 (bottom) that the minority spin 3*d*-states of Cr are crossed by the Fermi level for both types of Cr atoms. Sb *p*-states and Sb *d*-states give a small but non-zero contribution to the DOS at the Fermi level of majority spin states.

The exchange coupling parameters (see Figure 10) are rather sensitive to the change of the lattice constant. The ferrimagnetic order in the Cr₃Sb A₂BSb system occurs due to the antiferromagnetic coupling between the Cr

Tab. 4: Spin moments in Bor magneton for Cr₃Sb in DO₃ structure on different substrates with different lattice constants with ^athe GGA minimum of lattice constant and ^bcorresponding to the maximum of critical temperature (see text). Slater Pauling rules hold for the total magnetic moment.

Lattice parameter	Cr _A	Cr _B	Sb	Total
6.100 Å	-1.6826	2.3429	0.0179	-1.0044
6.125 Å	-1.7434	2.4438	0.0216	-1.0215
6.150 Å ^a	-1.7923	2.5384	0.0259	-1.0203
6.175 Å	-1.8388	2.6283	0.0303	-1.0189
6.200 Å ^b	-1.8829	2.7147	0.0351	-1.0161
6.225 Å	-1.9254	2.7976	0.0401	-1.0132
6.250 Å	-1.9657	2.8782	0.0454	-1.0077
6.275 Å	-2.0049	2.9533	0.0506	-1.0060
6.300 Å	-2.0425	3.0244	0.0555	-1.0051

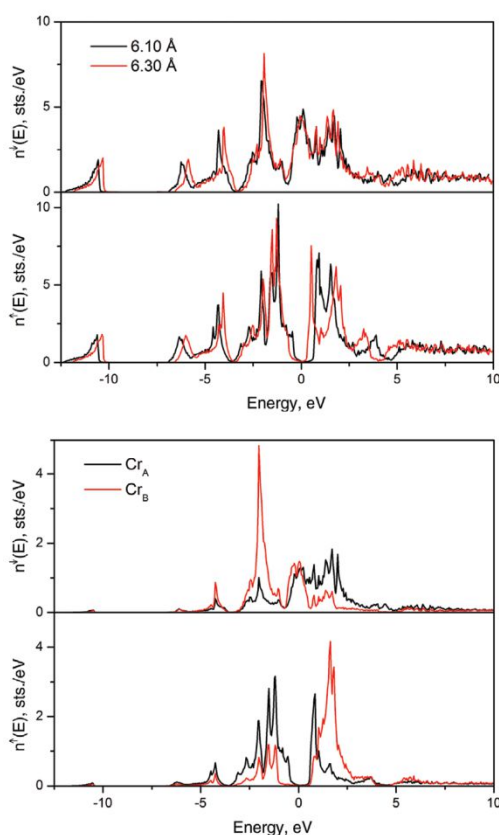


Fig. 9: The movement of the Fermi level from bottom to top in the minority spin channel due to the change of lattice constant. DOS in the majority spin channel stays nearly unaffected (top). The band gap in the minority spin channel is limited by Cr_A *d*-states at top and bottom. The Cr atoms are differentiated by occupying an “A” or “B” atom position in A₂BSb in the DO₃ structure (bottom). In the majority spin channel there is no band gap due to Cr *d*-states at the Fermi level. The small Sb-*p* and Sb-*d* contribution is not given here.

atom in the position “A” (Cr_A) and the Cr atom in the position “B” (Cr_B). A further stabilization comes from the ferromagnetic coupling between Cr_B and Cr_B atoms. The coupling between Cr_A atoms and their nearest neighbor Cr_A atoms changes the sign for larger lattice parameters. This can probably lead to the decrease of the critical temperature for higher lattice constants. The critical temperatures obtained by Monte-Carlo (MC) simulations show a maximum for $a = 6.2$ Å (Figure 11). That is a bigger lattice constant than found for the minimum of total energy from GGA calculations of 6.15 Å. The maximum of critical temperature is around 350 K this means higher than room-temperature but still in a range not suitable for technical applications.

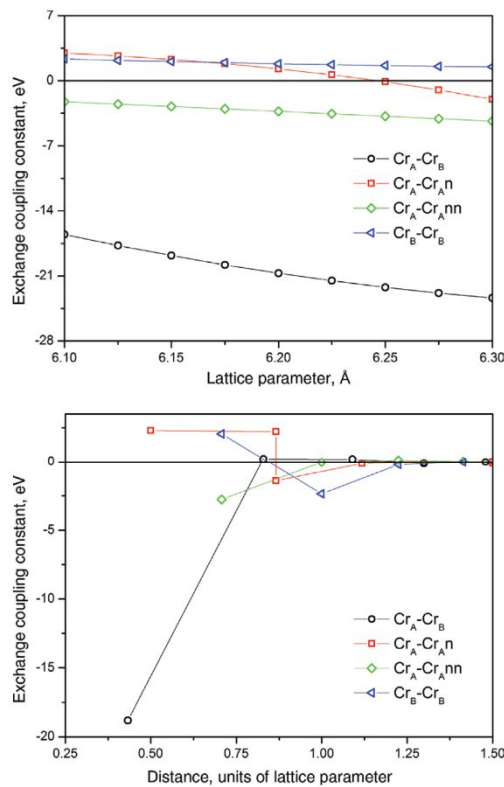


Fig. 10: Exchange coupling constants: The figure at the top shows the dependency of the J_{ij} for different pairs of atoms on the lattice constant. The figure at the bottom displays the exchange coupling constants for the GGA minimum lattice parameter 6.15 Å.

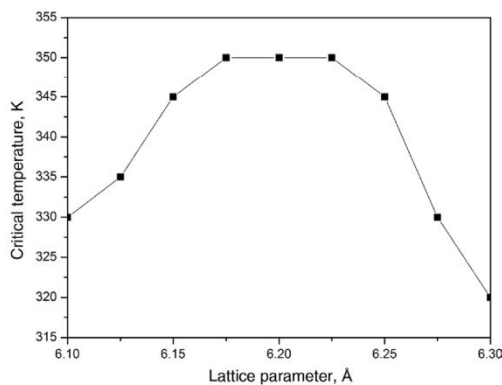


Fig. 11: Critical temperatures obtained from MC simulations based on the exchange coupling constants depending on the lattice constant. The maximum of critical temperature is not at the equilibrium lattice constant of 6.15 Å but at higher lattice constant (6.20 Å).

Conclusion

In summary, a new metastable compound Cr₃Sb crystallizing in the Cr₃Si-type was synthesized starting from an amorphous modulated elemental reactant. A complete interdiffusion of the multilayers was observed before crystallization. However, CrSb was present in the crystalline film beside the new compound Cr₃Sb. The characterization was carried out by means of crystal structure and thermal stability. First principles calculations show that the crystal structure and the lattice parameter of Cr₃Sb as A15 structure agree well with the experimental data. The compound was found to have a non-magnetic metallic ground state. In addition the metastable half-metallic compound with DO₃ structure can be expected to have magnetic properties interesting for technical applications in spintronics, e.g., as a material for information storage devices.

Acknowledgments: The financial support of the State of Bavaria and Schleswig-Holstein and the Deutsche Forschungsgesellschaft (SPP1415) is gratefully acknowledged. Coauthor David C. Johnson acknowledges support from the National Science Foundation under grant DMR-1266217. Coauthor Matthew Stolt and Matti Alesmayehu acknowledge support from the National Science Foundation through CCI grant number CHE-1102637. We appreciate the support and scientific discussions with Prof. Dr. Lorenz Kienle and Dr. Ulrich Schürmann (Inst. Mater. Sci., CAU Kiel), Milias Liu, Julius Köttgen and Prof. Dr. Manfred Martin (Inst. Phys. Chem., RWTH Aachen), Dr. Edmund Welter and Roman Chernikov (HASYLAB, Hamburg), Konstantin Klementiev (MAX IV Laboratory, Lund) as well as Dr. Xi Liu, Christine Koch, Maren Rassmusen, Stefan Suckert and Henning Lühmann.

References

- [1] P. Villars, T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramania, L. Kacprzak, Binary Alloy Phase Diagrams (Eds.). ASM International, 2nd Ed., Materials Park, OH, 1990.
- [2] R. Vogel, R. Reinbach, Das system eisen-chrom-chromsulfid-eisensulfid. *Arch. Eisenhüttenwes.* **1938**, *11*, 457.
- [3] F. Jelinek, The structures of the chromium sulphides. *Acta Crystallogr.* **1957**, *10*, 620.
- [4] T. J. A. Popma, C. F. van Bruggen, Structural and magnetic phase transitions of chromium sulfides Cr_{1-x}S with 0 ≤ x ≤ 0.12. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 73.
- [5] H. Rau, The chromium-sulphur system between 873 K and 1364 K. *J. Less-Common Met.* **1977**, *55*, 205.
- [6] L. M. Corliss, N. Elliott, J. M. Hastings, R. L. Sass, Magnetic structure of chromium selenide. *Phys. Rev.* **1961**, *122*, 1402.

- [7] A. A. Babitsyna, M. A. Chernitsyna, V. T. Kalinnikov, Equilibrium diagram of the chromium-selenium system. *Russ. J. Inorg. Chem.* **1975**, *20*, 1855.
- [8] R. Blachnik, R. Gunia, G. P. Fischer, M. Lutz, H. D.: The chromium-selenium system. *J. Less-Common Met.* **1987**, *134*, 169.
- [9] H. Ipser, K. L. Komarek, K. O. Klepp, Transition metal-chalcogen systems. VIII: The chromium-tellurium phase diagram. *J. Less-Common Met.* **1983**, *92*, 265.
- [10] H. Nowotny, J. Pesi, Untersuchungen im System Titan-Antimon. *Monatsh. Chem.* **1951**, *82*, 336.
- [11] L. D. Dudkin, V. I. Vaidanich, The nature of the electronic conductivity of certain compounds of transition metals with CuAl₃-structure. *Sov. Phys.-Solid State*, **1960**, *2*, 404.
- [12] J. D. Donaldson, A. Kjekshus, D. G. Nicholson, F. Rakke, Properties of titanium antimonide (TiSb₂) and vanadium antimonide (VSb₂). *J. Less-Common Met.* **1975**, *41*, 255.
- [13] J. F. Smith, The Sb-V (antimony-vanadium) system. *J. Alloy Phase Diagrams* **1989**, *5*, 189.
- [14] M. Venkatraman, J. P. Neumann, The Cr-Sb (Chromium-Antimony) System. *Bull. Alloys Phase Diagrams* **1990**, *11*, 435.
- [15] G. Melnyk, W. Tremel, The titanium-iron-antimony ternary system and the crystal and electronic structure of the interstitial compound Ti₃FeSb₂. *J. Alloys Compd.* **2003**, *349*, 164.
- [16] B. Grison, P. A. Beck, The crystal structure of VSb. *Acta Crystallogr.* **1962**, *15*, 807.
- [17] Y. Noda, M. Shimada, M. Koizumi, High-pressure synthesis and magnetic properties of the solid solution MnCrSb and CrMnSb (0 ≤ x, y ≤ 1.0). *J. Solid State Chem.* **1983**, *49*, 215.
- [18] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, Compounds and pseudobinary alloys with the CuAl₃ (C16)-type structure. 1. Preparation and x-ray results. *J. Less-Common Met.* **1972**, *27*, 169.
- [19] T. Harada, T. Kanomata, Y. Takahashi, O. Nashima, H. Yoshida, T. Kaneko, Structural and electrical properties of Cr_{1-x}Ru_xSb₂. *J. Alloys Compd.* **2004**, *383*, 200.
- [20] H. Takizawa, K. Uheda, T. Endo, A new ferromagnetic polymorph of CrSb₂ synthesized under high pressure. *J. Alloys Compd.* **1999**, *287*, 145.
- [21] S. E. Rasmussen, R. G. Hazell, Preparation of single phase and single crystals in the vanadium-gallium-antimony system. Crystal structure of V₆GaSb. *Acta Chem. Scand. Ser. A.* **1978**, *32*, 785.
- [22] A. Junod, F. Heiniger, J. Muller, P. Spitzli, Supraconductivité et chaleur spécifique d'alliages basés sur Ti₃Sb. *Helv. Phys. Acta* **1970**, *43*, 59.
- [23] S. Ramakrishnan, A. K. Nigam, G. Chandra, Susceptibility and upper critical field studies on A-15 superconducting titanium antimonide (Ti₃Sb) compound. *Solid State Commun.* **1984**, *52*, 641.
- [24] B. T. Matthias, T. H. Geballe, V. B. Compton, Superconductivity. *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35*, 1.
- [25] L. D. Hartsough, Stability of A15 type phases. *J. Phys. Chem. Solids* **1974**, *35*, 1691.
- [26] X. M. Zhang, X. F. Dai, H. Y. Jia, G. F. Chen, H. Y. Liu, H. Z. Luo, Y. Li, X. Yu, G. D. Liu, W. H. Wang, G. H. Wu, Electronic structures and magnetism of Cr₂Z (Z = Si, Ge, Sb) with DO₃ structures. *Comput. Mater. Sci.* **2012**, *65*, 456.
- [27] N. Pienack, W. Bensch, In situ monitoring the formation of crystalline solids. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 2014.
- [28] M. Noh, C. D. Johnson, M. D. Hornbostel, J. Thiel, D. C. Johnson, Control of reaction pathway and the nanostructure of final products through the design of modulated elemental reactants. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1625.
- [29] D. C. Johnson, Controlled synthesis of new compounds using modulated elemental reactants. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3*, 159.
- [30] R. Schneidmiller, M. D. Hornbostel, D. C. Johnson, Kinetics of formation of molybdenum selenides from modulated reactants and structure of the new compound Mo₃Se. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5894.
- [31] J. R. Williams, M. Johnson, D. C. Johnson, Composition dependence of the nucleation energy of iron antimonides from modulated elemental reactants. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1645.
- [32] J. R. Williams, D. C. Johnson, Synthesis of the new metastable skutterudite compound NiSb₃ from modulated elemental reactants. *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4127.
- [33] A. L. E. Smally, M. L. Jespersen, D. C. Johnson, Synthesis and structural evolution of RuSb₃, a new metastable skutterudite compound. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2486.
- [34] M. Behrens, R. Kiebach, W. Bensch, Synthesis of thin Cr₃Se₄ films from modulated elemental reactants via two amorphous intermediates: a detailed examination of the reaction mechanism. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2704.
- [35] M. Behrens, J. Tomforde, E. May, R. Kiebach, W. Bensch, D. Häußler, W. Jäger, A study of the reactivity of elemental Cr/Se/Te thin multilayers using X-ray reflectometry, in situ X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy. *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 3330.
- [36] M. Regus, G. Kuhn, S. Mankovsky, H. Ebert, W. Bensch, Investigations of the crystallization mechanism of CrSb and CrSb₂ multilayered films using in-situ X-ray diffraction and in-situ X-ray reflectometry. *J. Solid State Chem.* **2012**, *196*, 100.
- [37] N. T. Nguyen, B. Howe, J. R. Hash, N. Liebrecht, D. C. Johnson, Synthesis of [(VSe₂)_n]_{1,06}[(TaSe₂)_n] superlattices using a hybrid approach: self-assembly of amorphous nanostructured reactants. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 118.
- [38] C. Chiritescu, D. G. Cahill, N. Nguyen, D. C. Johnson, A. Bodapati, P. Keblinski, P. Zschack, Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe₂ crystals. *Science* **2007**, *315*, 351.
- [39] F. R. Harris, S. Standridge, C. Feik, D. C. Johnson, Design and synthesis of [(Bi₂Te₃)_x(TiTe₂)_y] superlattices. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5453.
- [40] Q. Lin, C. L. Heideman, N. Nguyen, P. Zschack, C. Chiritescu, D. G. Cahill, D. C. Johnson, Designed synthesis of families of misfit-layered compounds. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *15*, 2382.
- [41] R. Atkins, J. Wilson, P. Zschack, C. Grosse, W. Neumann, D. C. Johnson, Synthesis of [(SnSe)_{1,15}m](TaSe₂)_n ferecrystals: structurally tunable metallic compounds. *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 4594.
- [42] M. M. Smeller, C. L. Heideman, Q. Lin, M. Beekman, M. D. Anderson, P. Zschack, I. M. Anderson, D. C. Johnson, Structure of turbostratically disordered misfit layer compounds [(PbSe)_{0,99}1][WSe₂1], [(PbSe)_{1,00}1][MoSe₂1], and [(SnSe)_{1,03}1][MoSe₂1]. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2632.
- [43] R. Atkins, D. B. Moore, D. C. Johnson, Insights into the self-assembly of ferecrystalline compounds from designed amorphous precursors. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1744.
- [44] R. Atkins, S. Disch, Z. Jones, I. Haeusler, C. Grosse, S. F. Fischer, W. Neumann, P. Zschack, D. C. Johnson, Synthesis, structure and electrical properties of a new tin vanadium selenide. *J. Solid State Chem.* **2013**, *202*, 128.

- [45] C. Grosse, R. Atkins, H. Kirmse, A. Mogilatenko, W. Neumann, D. C. Johnson, Local structure and defect chemistry of [(SnSe)_{1.15}]_m(TaSe₂)_n ferecrystals – A new type of layered intergrowth compound. *J. Alloys Compd.* **2013**, 579, 507.
- [46] D. B. Moore, M. Beekman, S. Disch, P. Zschack, I. Hausler, W. Neumann, D. C. Johnson, Synthesis, structure, and properties of turbostratically disordered (PbSe)_{1.18}(TiSe₂)₂. *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2404.
- [47] M. Beekman, S. Disch, S. Rouvimov, D. Kasinathan, K. Koepf, H. Rosner, P. Zschack, W. S. Neumann, D. C. Johnson, Controlling size-induced phase transformations using chemically designed nanolaminates. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 13211.
- [48] L. Fister, X. M. Le, J. McConnell, T. Novet, D. C. Johnson, Deposition system for the synthesis of modulated, ultrathin-film composites. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1993**, 11, 3014.
- [49] A. Coelho, Topas Academic, 4.1 ed.; Coelho Software: Brisbane, Australia, 2007.
- [50] L. B. McCusker, R. B. von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, P. Scardi, Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 36.
- [51] R. W. Cheary, A. Coelho, A fundamental parameters approach to x-ray line-profile fitting. *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, 25, 109.
- [52] M. Järvinen, Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 25, 525.
- [53] D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louer, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens, B. H. Toby, Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. *J. Appl. Crystallogr.* **2004**, 37, 911.
- [54] M. Fukuto, M. D. Hornbostel, D. C. Johnson, Use of superlattice structure to control reaction mechanism: kinetics and energetics of Nb₅Se₄ formation. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9136.
- [55] H. Ebert, D. Koedderitzsch, J. Minar, Calculating condensed matter properties using the KKR-Green's function method—recent developments and applications. *Rep. Prog. Phys.* **2011**, 74, 096501/1.
- [56] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [57] W. Heisenberg, Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik.* **1928**, 49, 619.
- [58] A. I. Liechtenstein, M. I. Katsnelson, V. P. Antropov, V. A. Gubanov, Local spin density functional approach to the theory of exchange interactions in ferromagnetic metals and alloys. *J. Magn. Magn. Mater.* **1987**, 67, 65.
- [59] A. I. Snow, Magnetic moment orientation and thermal expansion of antiferromagnetic CrSb. *Rev. Mod. Phys.* **1953**, 25, 127.
- [60] K. Kimoto, I. Nishida, An electron diffraction study on the crystal structure of a new modification of chromium. *J. Phys. Soc. Jpn.* **1967**, 22, 744.
- [61] I. Nishida, K. Kimoto, Crystal habit and crystal structure of fine chromium particles: an electron microscope and electron diffraction study of fine metallic particles prepared by evaporation in argon at low pressures (III). *Thin Solid Films* **1974**, 23, 179.
- [62] C. G. Granqvist, G. J. Milanowski, R. A. Buhrman, A15 Type structure of chromium films and particles. *Phys. Lett. A* **1975**, 54, 245.
- [63] C. J. Doherty, J. M. Poate, R. J. H. Voorhoeve, Vacuum-evaporated films of chromium with the A-15 structure. *J. Appl. Phys.* **1977**, 48, 2050.

5.4 Substitution von Chrom durch Vanadium in der Verbindung Cr_3Sb

Die Kooperation zwischen den Arbeitsgruppen Bensch (Kiel) und Johnson (Eugene, OR – USA) begann im Jahr 2013 nach einem Besuch von Prof. David C. Johnson im Institut für Anorganische Chemie der CAU Kiel. Die langjährige Erfahrung der Arbeitsgruppe um Prof. Johnson [216] mit der Synthese und Charakterisierung dünner Filme, sowie die Verfügbarkeit einer Vielzahl weiterer Untersuchungsmethoden am benachbarten „Center for Advanced Materials Characterization in Oregon – CAMCOR“ (*deut.*: Zentrum für Charakterisierung moderner Materialien) [217], ermöglichte eine Erweiterung der Untersuchungen auf ein ternäres System, wie es für die zweite Förderperiode im Schwerpunktprogramm (SPP 1415) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) beantragt wurde.

Als besonders geeignet erschien die Synthese und Untersuchung der Reaktivität von (Cr/V/Sb)-Filmen, aufgrund der Ähnlichkeit bekannter Verbindungen der beiden binären Systeme, wie CrSb und VSb oder CrSb_2 und VSb_2 (siehe Kap. 1.4 und 5.1). Die chromanalogen Verbindungen von V_3Sb_2 oder $\text{V}_{14.9}\text{Sb}_{18}$ sind bislang nicht bekannt, aber möglicherweise durch Einbringen von Vanadium, beispielsweise als $\text{Cr}_{3-x}\text{V}_x\text{Sb}_2$, darstellbar.

Potentiell neue, metastabile kristalline Verbindungen können auch in den intermetallischen Verbindungen Cr_2VSb und V_2CrSb (Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$) gesehen werden. Erste theoretische Rechnungen dieser sogenannten Heusler-Legierungen⁵ ($L2_1$ -Struktur) weisen auf interessante physikalische Eigenschaften für Anwendungen im Bereich der Spintronik⁶ hin. [220, 221] Weiterhin kann als Ergänzung der bisherigen Arbeiten zu Cr-Sb mit einer gezielten Substitution der Einfluss von Vanadium auf die Bildung der kubischen Phase $(\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Sb}$ ermittelt werden.

⁵ Heusler-Legierungen setzen sich aus Übergangsmetallen (X , Y) und p -Blockelementen (Z) mit der allgemeinen Summenformel XYZ (halbe Heusler-Legierung) bzw. X_2YZ (vollständige Heusler-Legierungen) zusammen. Eine Besonderheit besteht im ferromagnetischen Verhalten, wobei die konstituierenden Elemente nicht zwingend ferromagnetisch sein müssen. [218]

⁶ Die Spintronik (aus: Spin und Elektronik) ist ein Bereich der Nanoelektronik und beruht auf dem magnetischen Moment eines Elektrons zur Informationsverarbeitung bzw. -darstellung. [219]

Im weiteren Verlauf dieses Kapitels wird einerseits die Bestimmung geeigneter Abscheidparameter für die Substitution von (Cr/Sb)-Multifilmen mit Vanadium diskutiert und andererseits erfolgt eine Diskussion der bisherigen Ergebnisse aus den Experimenten der vanadiumsubstituierten Phase Cr₃Sb.

5.4.1 Kalibrierung der binären Systeme Cr-Sb und V-Sb

Chrom, Vanadium und Antimon werden im Arbeitskreis von Prof. Johnson bereits in einer Aufdampfanlage (im Weiteren als Kammer 2 bezeichnet) [176] zur Darstellung binärer Systeme unterschiedlicher Kombinationen eingesetzt. Somit war eine grobe Abschätzung des Tooling-Faktors der einzelnen Elemente möglich ($TF \approx 33\%$ [222]). Für die Kombinationen Cr-Sb und V-Sb bzw. Cr-V-Sb fehlten bislang Erfahrungswerte zur gezielten Herstellung von (Cr/V/Sb)-Multifilmen in Kammer 2.

Aus Untersuchungen von Multifilmen zur Darstellung von ternären Verbindungen wie CuInSe₂ oder CuCr₂Se₄ ist bekannt, dass die Bildung binärer Verbindungen vermieden werden kann, wenn die Dicke der Wiederholeinheit des ternären Systems die kritische Schichtdicke der binären Verbindungen aus den konstituierenden Elementen nicht überschreitet. [155] Dies machte eine getrennte Kalibrierung der binären Systeme Cr-Sb und V-Sb erforderlich. Als Startwert diente das bekannte Schichtdickenverhältnis von chromreichen (Cr/Sb)-Multifilmen mit einem (Cr:Sb)-Verhältnis von 3:1 bei einer Doppelschichtdicke von ca. 14 Å, welche zuvor in Kiel hergestellt und untersucht wurden (siehe Kap. 5.2 und Kap. 5.3).

Durch sukzessive Reduktion der Elementarschichtdicken der Übergangsmetalle mittels Variation der Shutter-Öffnungszeit von Chrom bzw. Vanadium, bei konstanter Shutter-Öffnungszeit der Antimon-Quelle, erfolgte zunächst die Abscheidung von (Cr/Sb)- bzw. (V/Sb)-Multifilmen auf (100)-Si als Substrat. Während der ersten Vorversuche mit den binären Systemen Cr-Sb und V-Sb wurden Filme mit einem Antimongehalt von 12.0 at-% bis 60.9 at-% und einer Wiederholeinheit von 3.5 Å bis 31.1 Å abgeschieden. Mit diesen Zusammensetzungen sollen die Multifilme als Basis zur Kalibrierung der Abscheidung für Verbindungen des kubischen V₃Sb, trigonalen V₃Sb₂ oder tetragonalen V_{14.9}Sb₁₈, als auch zur Untersuchung der Reaktivität der Multifilme in Abhängigkeit der Doppelschichtdicke, dienen.

Unmittelbar nach der Bedampfung erfolgte die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und der tatsächlich abgeschiedenen Schichtdicken der Multi-

filme mit Hilfe von EPMA-Untersuchungen und XRR-Messungen (Tab. A1). Der Vergleich des Übergangsmetallgehalts in Abhängigkeit von der vorgegebenen Metallschichtdicke und eine nichtlineare Regression dieser Daten (Kap. 4.4) gibt einen direkten Rückschluss auf die zu verwendenden Abscheidungsparameter (Abb. 17).

Da der Fokus bei der Substitution zunächst auf einem (Cr:Sb)- bzw. (V:Sb)-Verhältnis von 3:1 lag und die Filme mit sehr dünnen Übergangsmetallschichten offensichtlich mehr Chrom bzw. Antimon enthalten als erwartet, wurden die Daten der Multifilme mit kleinerer Metallschichtdicke ($d < 8 \text{ \AA}$) nicht in die Regression einbezogen (Abb. 17, offene Symbole).

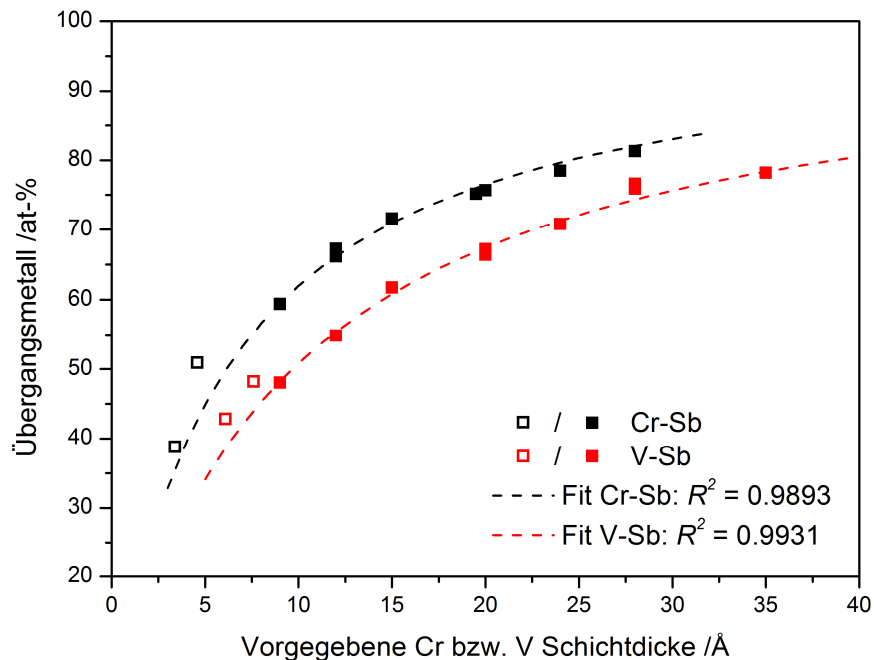


Abb. 17: Übergangsmetallgehalt vs. vorgegebene Schichtdicke des Übergangsmetalls im (Cr/Sb)- bzw. (V/Sb)-Multifilm bei konstanter Antimonschichtdicke $d_{Sb}^* = 18.0 \text{ \AA}$.

Mit einem Wert von $k_{Cr} = 0.00341(4)$ bzw. $k_V = 0.00537(7)$ weist die Ausgleichskurve eine geringere Abweichung bei einem Übergangsmetallgehalt von etwa 75 at-% auf. Daraus ergibt sich für die Synthese von binären Multifilmen mit einem Verhältnis von 3:1 eine nominelle Schichtdicke von $d_{Cr,1}^* = 18.4 \text{ \AA}$ für Chrom und $d_{V,1}^* = 29.0 \text{ \AA}$ für Vanadium, bei einer Antimonschichtdicke von $d_{Sb,1}^* = 18.0 \text{ \AA}$. Die teilweise signifikante Abweichung des Übergangsmetallgehalts zum Erwartungswert bei ca. 40-50 at-% ist vermutlich in den extrem dün-

nen Elementschichten begründet. Für diese Filme wurde eine tatsächliche Doppelschichtdicke von ca. 6 Å in beiden Systemen aus den XRR-Daten ermittelt. Aufgrund der konstanten Abscheideraten bei der Verdampfung und konstanter Antimonschichtdicken der unterschiedlichen Multifilme untereinander ist die Bestimmung der tatsächlichen Antimonschichtdicke möglich. Entsprechend des erläuterten Zusammenhangs von der gemessenen Dicke der Wiederholeinheit und der vorgegebenen Chrom- bzw. Vanadiumschichtdicke (Kap. 4.4), konnten die Elementarschichtdicken mit $d_{Sb} = 5.9(5)$ Å für Cr-Sb und $6.0(4)$ Å für V-Sb ermittelt werden (Abb. 18).

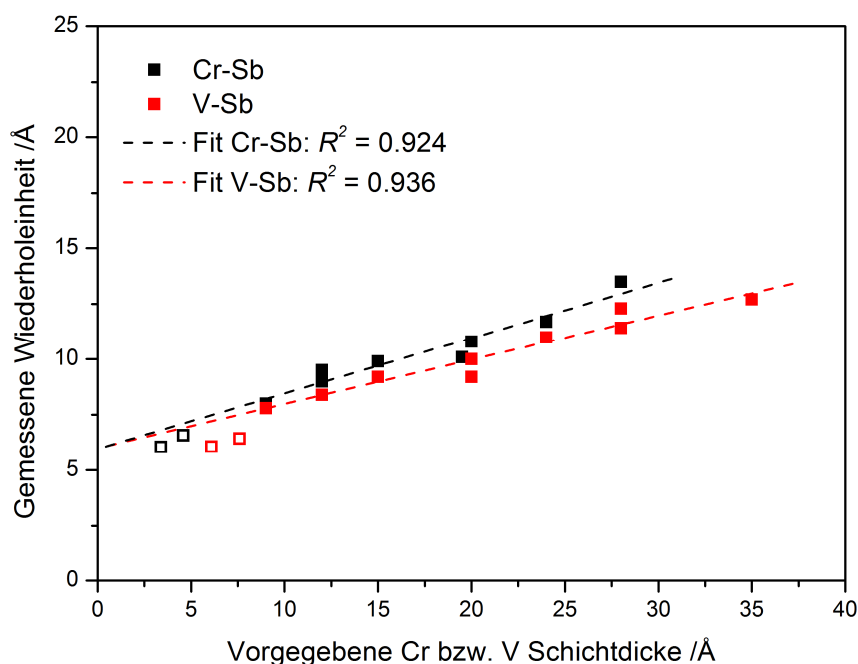


Abb. 18: Gemessene Dicke der Wiederholeinheit vs. vorgegebene Chrom- bzw. Vanadiumschichtdicke von (Cr/Sb)- und (V/Sb)-Multifilmen mit linearer Regression der Daten zur Bestimmung der tatsächlichen Antimonschichtdicke. Die vorgegebene Antimonschichtdicke beträgt 18 Å. Filmproben mit einer dünneren Wiederholeinheit sind mit offenen Symbolen gekennzeichnet und nicht in die Regression einbezogen.

Im Rahmen der Abweichung stimmen die Antimonschichtdicken sehr gut überein, was einem Tooling-Faktor für Antimon von $TF_{Sb,1} \approx 33$ % entspricht. Der Tooling-Faktor für Chrom bzw. Vanadium errechnet sich aus der Steigung der linearen Regression und beträgt für Chrom $TF_{Cr,1} \approx 25$ % und für Vanadium $TF_{V,1} \approx 20$ %. Die Abweichung des Tooling-Faktors erklärt sich durch die unterschiedlichen Abstände der Elektronenstrahlquellen zum Substrat. Hierbei ist im Besonderen Antimon in der Effusionszelle mit einer größeren „in Vakuumlänge“

näher am Substrat als die beiden Elektronenstrahlverdampfer für Chrom bzw. Vanadium, wodurch mehr Material auf dem Substrat aufgedampft wird.

Die (Cr/Sb)-Multifilme dienen teilweise zur Untersuchung der Reaktivität von chromreichen Filmen mit einem Cr-Anteil von bis zu 75 at-%, was bereits in Kap. 5.2 bzw. Kap. 5.3 diskutiert wurde. Deshalb beschränkt sich der folgende Abschnitt auf (Cr/Sb)- und (V/Sb)-Multifilme mit einer vergleichbaren Doppelschichtdicke bei gleichem Verhältnis (3:1) von Übergangsmetall zu Antimon.

Die Untersuchung von (V/Sb)-Multifilmen erwies sich als besonders interessant, da bislang noch keine Arbeiten zur Durchmischung von (V/Sb)-Schichten vorliegen. *In-situ* XRR- und XRD-Experimente erfolgten in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 350 °C an (V/Sb)-Multifilmen mit einer vergleichbaren Doppelschichtdicke und bei gleichem Verhältnis von Übergangselement zu Antimon (3:1). Dazu wurde ein Multifilm (MR127) mit einer (V/Sb)-Wiederholeinheit von $d_{(V/Sb)} = 12.3 \text{ \AA}$ und 75.9 at-% Vanadium mit einer Schrittweite von 10 °C und einer Heizrate von 2 °C/min stufenweise isotherm in Heliumatmosphäre getempert. Die Interdiffusion der Elemente wurde anhand der Intensitätsabnahme des ersten Satellitenmaximums und die Kristallisation von kubischem V_3Sb (Raumgruppe: $Pm\bar{3}n$) anhand der Intensitätszunahme des (211)-Reflexes verfolgt.

Ein Vergleich der normierten Intensitäten der *in-situ* XRR- und *in-situ* XRD-Daten belegt die Reaktivität des Films deutlich (Abb. 19). Die Durchmischung der elementaren Schichten des amorphen Multifilms ist bereits bei 100 °C abgeschlossen und es bildet sich eine amorphe Zwischenphase. Diese amorphe Phase ist bis 300 °C stabil und kristallisiert beim weiteren Aufheizen phasenrein als V_3Sb . Die Aktivierungsenergie für die Durchmischung der Schichten beträgt 0.9(1) eV und ist deutlich geringer als die Aktivierungsenergie für die Kristallisation von V_3Sb mit 6.1(8) eV.

Weitere temperaturabhängige *in-situ* XRR- und *in-situ* XRD-Experimente an (V/Sb)-Multifilmen mit Doppelschichtdicken von 16.0 Å, 20.8 Å und 31.1 Å zeigen keinen signifikanten Unterschied für die Kristallisationstemperatur von V_3Sb . Die Interdiffusion der dickeren (V/Sb)-Doppelschichten setzt weit unterhalb von 300 °C ein, jedoch erfolgt keine komplette Durchmischung vor der Kristallisation von V_3Sb (Abb. A2).

Die kritische Schichtdicke, bei der eine vollständige Durchmischung der Elementschichten vor Kristallisationsbeginn erfolgt, ist für (V/Sb)-Multifilme mit einer Doppelschichtdicke von etwa 12 Å und einem Vanadiumanteil von ca. 75 at-% unterschritten.

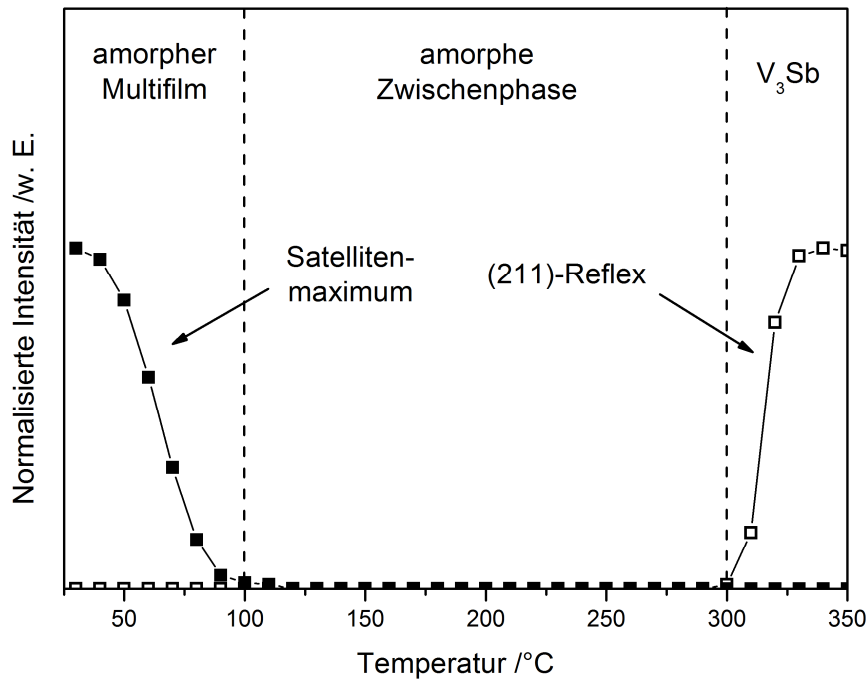


Abb. 19: Normierte Intensitäten des ersten Satellitenmaximums und des (211)-Reflexes der binären Verbindung V_3Sb (MR127) in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Verbindungslinien verdeutlichen ausschließlich die Intensitätsänderungen (Volllinie) bzw. die vollständige Durchmischung der Schichten und den Beginn der Kristallisation von V_3Sb (Strichlinie).

In einem weiteren *in-situ* XRD-Experiment wurde ein (V/Sb)-Multifilm mit 75 at-% Vanadium bis zu einer Temperatur von 700 °C aufgeheizt und gibt Aufschluss über die Zersetzung der kubischen Verbindung V_3Sb . Zwischen 450 °C und 500 °C zersetzt sich V_3Sb offensichtlich in elementares Antimon und das orthorhombische VSb_2 bei gleichzeitiger Oxidation von Vanadium zu V_2O_3 , was auf Restsauerstoff in der Heliumatmosphäre zurückzuführen ist (Abb. A3). Eine EDX-Analyse nach der *in-situ* XRD-Untersuchung lässt auf ein Verdampfen von Antimon oberhalb der Schmelztemperatur von 630 °C schließen ($V:Sb:O \approx 1.9:0.2:6.2$).

Über die Reaktivität von (Cr/V)-Multischichtsystemen ist bislang noch wenig bekannt. Jedoch wird von Untersuchungen des Volumenmaterials aus Hochtemperatursynthesen berichtet, welche eine vollständige Mischbarkeit im gesamten Cr-V-Phasenraum belegen. Unabhängig vom Cr:V-Verhältnis liegt die Schmelztemperatur dabei oberhalb von 1800 °C. [223] Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Übergangsmetalle möglicherweise nicht vor der Durchmischung mit Antimon kristallisieren.

Die Untersuchungen zur Reaktivität von (Cr/Sb)- und (V/Sb)-Multifilmen mit einem Übergangsmetallgehalt von ~ 75 at-% belegen, dass die Bildung einer ternären Phase (Cr-V-Sb) möglich sein könnte (Kap. 5.1-5.3), wenn die Wiederholeinheit die kritische Schichtdicke der binären Systeme nicht überschreitet. Als Folgerung der bisherigen Ergebnisse und in Anlehnung an vergleichbare Untersuchungen in ternären Systemen (z. B. Cu-Cr-Se [155]) wurde für die weiteren Synthesen eine Dicke der (Cr/V/Sb)-Wiederholeinheit von nicht mehr als 10 \AA angestrebt. Die zweite Versuchsreihe umfasste daher nur Multifilme mit einem Cr:Sb- bzw. V:Sb-Verhältnis von etwa 3:1. Die Herstellung dieser Proben wurde durch eine Halbierung der Abscheidezeiten realisiert, d. h. durch die Halbierung der elementaren Schichtdicken aus den ersten Vorversuchen. Zusätzlich beträgt die vorgegebene Antimonschichtdicke für alle Filme $d_{Sb,2}^* = 9.0 \text{ \AA}$. Eine Auflistung der Filme ist in Tab. A2 im Anhang zu finden.

Bei den Ergebnissen der zweiten Versuchsreihe ist eine größere Abweichung in der chemischen Zusammensetzung im Vergleich zu den Daten dickerer Wiederholeinheiten aus der ersten Versuchsreihe offensichtlich (Abb. A4). Der Unterschied zu den Befunden der Multifilme mit $d_{Sb,1}^* = 18.0 \text{ \AA}$ kann auf die extrem dünnen Elementschichten zurückgeführt werden. Bei Elementarschichtdicken im Bereich von wenigen Atomlagen resultiert die Variation der Schichtdicke, beispielsweise durch eine Grenzflächenrauigkeit von ca. $\pm 1 \text{ \AA}$, in einer hohen relativen Dickenänderung und somit in einer größeren Abweichung der Zusammensetzung. Zusätzlich ist eine Desorption von Antimon durch die nachfolgende Bedampfung mit Chrom aufgrund des hohen Wärmeeintrags der deutlich heißeren Chromzelle denkbar. Die vorgegebenen Elementarschichtdicken der Übergangsmetalle in reinen Cr_3Sb - bzw. V_3Sb -Filmen entspricht $d_{Cr,2}^* = 7,6 \text{ \AA}$ und $d_{V,2}^* = 11.6 \text{ \AA}$ und dienen zur Berechnung der Übergangsmetallschichtdicken für die Substitutionsreihe $\text{Cr}_{3-x}\text{V}_x\text{Sb}$ ($0 \leq x \leq 3$).

Die Bestimmung der tatsächlichen Schichtdicken erfolgte durch XRR-Messungen in einem Winkelbereich von 0° bis maximal $6^\circ \theta$. Die zu erwartenden Satellitenmaxima der zugehörigen Wiederholeinheit mit einer Dicke von $\leq 10 \text{ \AA}$, konnte nicht beobachtet werden, da die XRR-Kurven ab einem Winkel von ca. $2^\circ \theta$ keine Oszillation aufweisen (Abb. 20). Dies kann auf den geringen Elektronendichteunterschied von Chrom und Vanadium und kaum ausgeprägten Wiederholeinheiten zurückgeführt werden, die auf sehr dünne Elementschichten und einer Grenzflächenrauigkeit von wenigen Ångström zurückzuführen ist. Anhand der Position der Kiessig-Maxima wurden die Gesamtschichtdicke und die nominelle Dicke der Wiederholeinheit, unter Berücksichtigung der Anzahl der Doppelschichten, ermittelt.

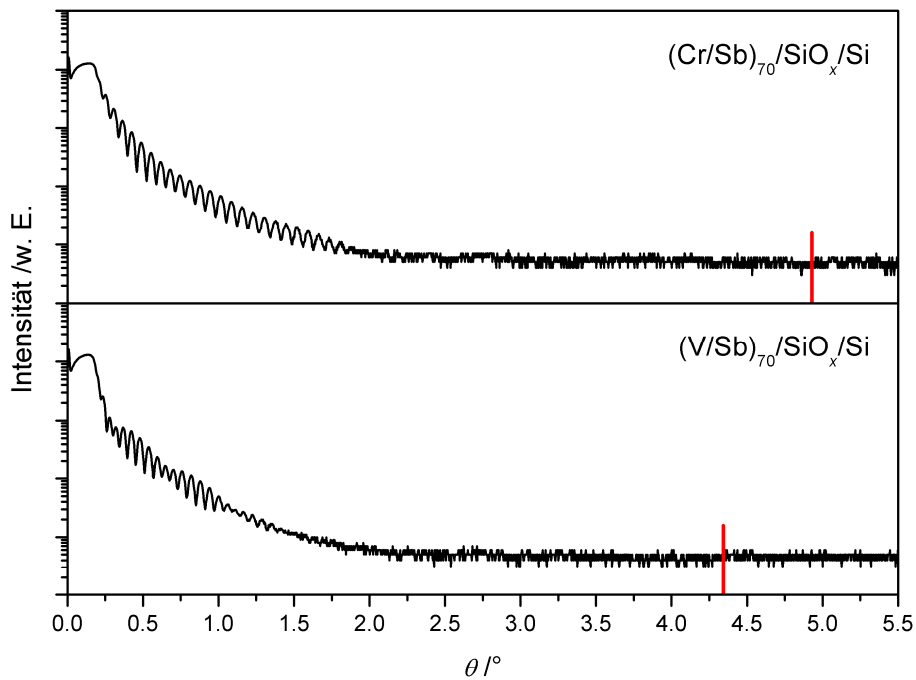


Abb. 20: XRR-Kurven von ausgewählten, dünnen (Cr/Sb)- (MR200, oben) und (V/Sb)- (MR197, unten) Multifilmen mit einem Übergangsmetallgehalt von 71.9 at-% bzw. 74.5 at-% und einer Gesamtschichtdicke von 31.7 nm bzw. 35.9 nm. Die zu erwartende Position der ersten Satellitenmaxima ist rot markiert.

Die Bestimmung der tatsächlichen Antimonschichtdicke in den (Cr/Sb)- und (V/Sb)-Filmen ergibt einen Wert von $d_{Sb,2} = 1.9(4) \text{ \AA}$ für Cr-Sb- und $d_{Sb,2} = 1.7(5) \text{ \AA}$ für V-Sb-Filme (Abb. 21), was einem Tooling-Faktor von $TF_{Sb,2} \approx 20 \%$ entspricht. Die beiden Werte stehen zwar in guter Übereinstimmung, jedoch liegen sie unter dem Erwartungswert von ca. 3 \AA , der halben Antimonschichtdicke aus der ersten Versuchsreihe. Bereits in diesen Vorversuchen ist eine Abweichung der tatsächlichen Doppelschichtdicke zu kleineren Werten bei sehr dünnen Elementschichten ($d_{Cr,V^*} < 8 \text{ \AA}$) zu erkennen (Abb. 18). Der Tooling-Faktor der Übergangsmetalle entspricht dabei $TF_{Cr,2} \approx 43 \%$ und $TF_{V,2} \approx 30 \%$. Die Daten der binären Systeme Cr-Sb und V-Sb ermöglichen somit die Berechnung der Elementschichtdicken eines ternären Schichtsystems $(Cr/V/Sb)_{ML}$ zur Herstellung von Multifilmen mit einer ca. $6\text{-}7 \text{ \AA}$ dicken Wiederholeinheit und einer Zusammensetzung von $Cr_{3-x}V_xSb$ ($1 \leq x \leq 3$).

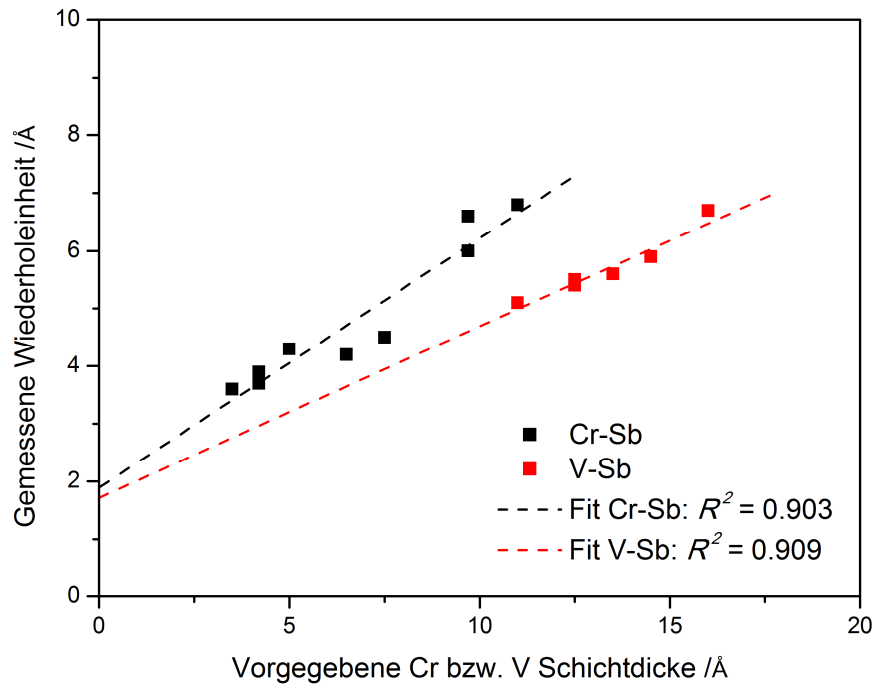


Abb. 21: Gemessene Dicke der Wiederholeinheit vs. vorgegebene Chrom- bzw. Vanadiumschichtdicke von (Cr/Sb)- und (V/Sb)-Multifilmen mit linearer Regression der Daten zur Bestimmung der Antimonschichtdicke.

5.4.2 Herstellung von $\text{Cr}_{3-x}\text{V}_x\text{Sb}$ ($1 \leq x \leq 3$) Multifilmen

Die Schichtdickenberechnung für die vorgegebenen Chrom- und Vanadiumschichten ternärer Multifilme mit dem Aufbau $(\text{Cr/V/Sb})_{ML}/\text{SiO}_x/\text{Si}$ und einem Übergangsmetall-zu-Antimon-Verhältnis von 3:1 erfolgte unter Berücksichtigung der Proportionalität von Stoffmengenverhältnis und Schichtdickenverhältnis der Übergangsmetalle. Die vorgegebene Gesamtschichtdicke der Übergangsmetalle $d_{(\text{Cr/V})}^*$ in der Wiederholeinheit errechnet sich mit (Gl. 14), bei einer vorgegebenen Antimonschichtdicke von $d_{\text{Sb},2}^* = 9 \text{ \AA}$:

$$(Gl. 14) \quad d_{(\text{Cr/V})}^* = d_{\text{Cr}}^* + d_{\text{V}}^* = x_{\text{Cr}} \cdot 8.2 \text{ \AA} + (1 - x_{\text{Cr}}) \cdot 11.2 \text{ \AA}$$

wobei d_{Cr}^* und d_{V}^* den vorgegebenen Schichtdicken der elementaren Übergangsmetallschichten und x_{Cr} dem Stoffmengenanteil von Chrom im Film entsprechen. Die Werte $d_{\text{Cr},2}^* = 8.2 \text{ \AA}$ und $d_{\text{V},2}^* = 11.2 \text{ \AA}$ sind die Übergangsmetallschichtdicken der reinen Cr_3Sb bzw. V_3Sb Filme aus der zweiten Versuchsreihe ($d_{\text{Sb}}^* = 9 \text{ \AA}$).

Im Weiteren wurde das Verhältnis der Schichtdicken von Chrom bzw. Vanadium dem gewünschten, elementaren Atomverhältnis im Film angepasst, d. h. der Chromanteil von 100 at-% bis 0 at-% variiert.

Um Filmproben für unterschiedliche Untersuchungen bereitzuhalten, erfolgte eine simultane Bedampfung verschiedener Substrate. Dazu wurden PMMA-beschichtete 6“-Siliziumwafern mit blanken, ca. 4x4 cm² Siliziumsubstraten und 2x2 cm SiO₂-Substraten, 100 nm SiO₂ auf (100)-Si, bestückt.

Die Schichtdicken der Filme, sowie deren Zusammensetzung, wurden nach dem Bedampfen ermittelt und sind in den Tab. A1 und Tab. A2 aufgelistet. Aufgrund der Abwesenheit der Satellitenmaxima erfolgte die Bestimmung der nominellen Dicken der Wiederholeinheit anhand der errechneten Gesamtschichtdicke und der Anzahl der Wiederholeinheiten *ML*. In Abb. 22 ist die Zusammensetzung der unterschiedlichen Filme entlang der pseudo-binären Verbindungslinie Cr₃Sb-V₃Sb dargestellt, deren Schichtdicke ≤60 nm (rot) und 124.5 nm (blau) beträgt. Vier Filme weisen einen leicht erhöhten Antimonanteil auf, der auf eine Abweichung der Abscheideraten zurückzuführen ist. Die Zusammensetzung der weiteren Filme Cr_{3-x}V_xSb (0 ≤ x ≤ 3) wurde in guter Übereinstimmung mit den Erwartungswerten erhalten. Der Film mit der Zusammensetzung 2:1:1 wurde im Weiteren detaillierter röntgenographisch untersucht.

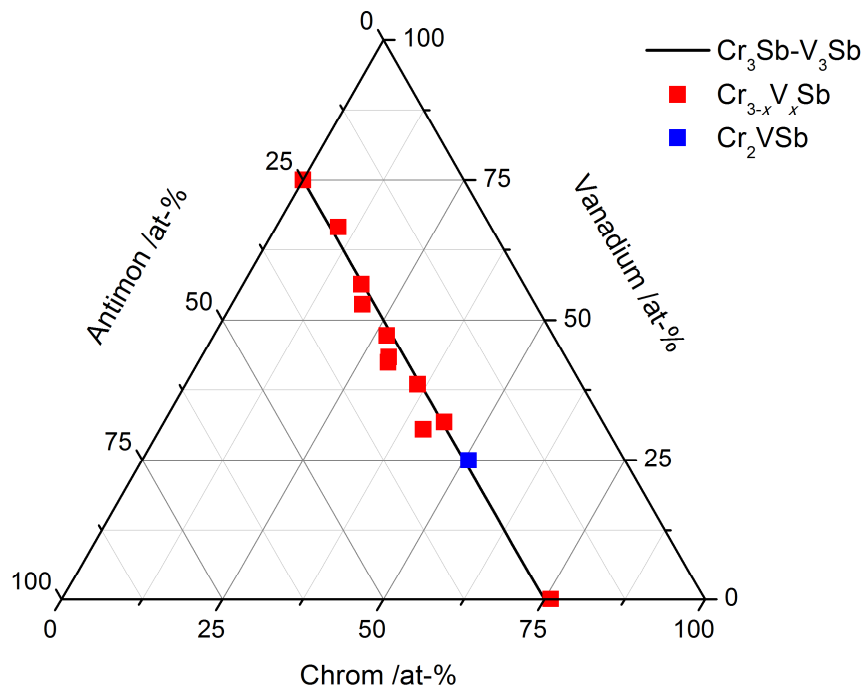


Abb. 22: Elementare Zusammensetzung der hergestellten (Cr/V/Sb)-Multifilme entlang Cr_{3-x}V_xSb (0 ≤ x ≤ 3). Die Zusammensetzung der Probe MR170 (blau) entspricht einem Verhältnis von Cr₂VSb und weist eine Gesamtschichtdicke von 124.5 nm auf, während die weiteren Proben (MR210-218, rot) nur eine Dicke von 20.2 nm bis 58.6 nm aufweisen.

5.4.3 *In-situ* Röntgenbeugung an (Cr/V/Sb)-Filmen

Um die Reaktivität der Filme zu untersuchen, wurden temperaturlöste *in-situ* Röntgenbeugungsexperimente in einem Temperaturbereich von 28 °C bis 550 °C bzw. 700 °C mit einer Schrittweite von 10 °C und einer Heizrate von 2 °C/min stufenweise isotherm in Heliumatmosphäre durchgeführt. In Abb. 23 ist eine Übersicht der Diffraktogramme von 200 °C bis 550 °C der Probe MR170 mit einem Cr:V:Sb-Verhältnis von 2:1:1 dargestellt. Der Film ist nach dem Abscheiden amorph und weist lediglich eine Modulation im Bereich von 36° bis 47° 2θ auf. Eine kubische Phase im Cr_3Si -Typ, sowie eine hexagonale Phase im NiAs-Typ, beginnen bei einer Temperatur von ca. 370 °C zu kristallisieren. Beim weiteren Aufheizen bis 550 °C deutet sich bei den schwach ausgeprägten (102)- und (110)-Reflexen der hexagonalen Phase eine Verschiebung zu kleinerem bzw. größerem Winkel an (um 40.7° und 44.0° 2θ). Diese Änderung der Reflexlage entspricht einer geringfügigen Kontraktion bzw. Expansion der Gitterparameter a bzw. c , welche auch von CrSb im NiAs-Typ als Volumenmaterial und Film bekannt ist. [57, 58, 224]

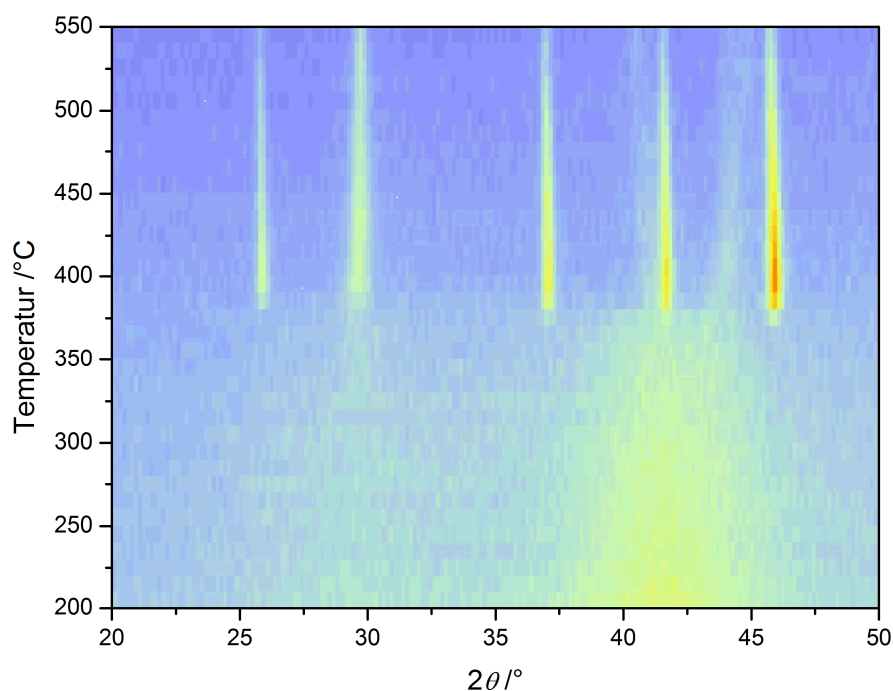


Abb. 23: Diffraktogramme einer temperaturlösten *in-situ* Untersuchung an einem Film mit einem Cr:V:Sb-Verhältnis von 2:1:1 im Temperaturbereich von 200 °C bis 550 °C. Die Reflexe bei 25.9°, 36.9°, 41.5° und 45.6° 2θ sind der kubischen Phase und die Reflexe bei 29.7°, 40.7° und 44.0° 2θ der hexagonalen Phase zuzuordnen (Abb. A5).

In den temperaturlaufgelösten Diffraktogrammen ist ab 400 °C eine Abnahme der Reflexintensität der kubischen Phase zu beobachten und bei $T = 550\text{ °C}$ kann zusätzlich kristallines Chrom (Raumgruppe: $Im\bar{3}m$) identifiziert werden. Dies deutet auf eine Zersetzung der kubischen Phase $(Cr,V)_3Sb$ hin.

In Ergänzung zur temperaturlaufgelösten *in-situ* XRD-Untersuchung erfolgte ein isothermes Röntgenbeugungsexperiment bei 360 °C für die Dauer von 18 h (Abb. A6), um die Bildung der kubischen Phase zu begünstigen, bevor die Nukleation bzw. Kristallisation der stabilen hexagonalen Phase einsetzt. Zu Beginn des Experiments lag die Probe röntgenamorph vor und kristallisierte erst nach 4 h. Ebenso wie bei der temperaturlaufgelösten Untersuchung beginnt die Kristallisation beider Phasen. Die Geschwindigkeit des Kristallwachstums wurde anhand der integrierten Intensitäten des (101)-Reflexes der hexagonalen Phase und des (200)-Reflexes der kubischen Phase bestimmt und ist bei beiden Phasen nach ca. 9 h beendet. Bis zum Ende des Experiments nach 18 h bleiben die Reflexlagen und Reflexintensitäten unverändert, was auf ein Erliegen des Kristallwachstums schließen lässt. Zum Vergleich wurde ein weiteres Bruchstück mit gleicher Zusammensetzung und unter gleichen Bedingungen bis zu einer Temperatur von 390 °C aufgeheizt, bei der die Reflexe der kubischen Phase in der Übersichtsmessung am intensivsten ausgeprägt waren (Abb. A5).

Die EDX-Analysen nach den *in-situ* Experimenten zeigen keine signifikante Änderung in der Zusammensetzung der Filme ($Cr:V:Sb = 2.1:1.0:1.0$). Diese Methode erlaubt jedoch keine detailliertere Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Kristallite, da die Ergebnisse der EDX-Analyse aufgrund des polykristallinen Charakters der Proben nur einem Mittelwert über die gesamte Filmdicke entsprechen.

Für Rietveld-Verfeinerungen wurden die Besetzungsfaktoren der Übergangsmetalle auf den speziellen Positionen (0,0,0) der hexagonalen und $(\frac{1}{4},0,\frac{1}{2})$ der kubischen Phase zunächst dem Verhältnis der Elementanalyse gleichgesetzt. Aus den Verfeinerungen der *ex-situ* XRD-Daten von Proben der gleichen Zusammensetzung bei 360 °C, 390 °C und 550 °C, konnten die Gitterparameter, sowie die Größe der kohärent streuenden Domänen (CS) der Phasen ermittelt werden (Tab. 2). Die Kristallitgrößen des hexagonalen $(Cr_{0.67}V_{0.33})Sb$ und des kubischen $(Cr_2V)Sb$ unterschieden sich deutlich und bleiben bei niedrigeren Temperaturen nahezu unverändert. Bis 550 °C scheinen die Kristallite der hexagonalen Phase zu wachsen, während sich die kubische Phase offensichtlich zersetzt.

Tab. 2: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von unterschiedlich getemperten Filmen mit einem Cr:V:Sb-Verhältnis von 2:1:1 (MR170). Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. CS = Größe der kohärent streuenden Domänen.

Temperatur	Phase	$a / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	CS / nm
360 °C	kub. (Cr,V) ₃ Sb	4.8431(3)		24(1)
	hex. (Cr,V)Sb	4.1142(7)	5.5236(21)	9(1)
390 °C	kub. (Cr,V) ₃ Sb	4.8428(4)		24(1)
	hex. (Cr,V)Sb	4.1131(7)	5.5314(21)	9(1)
550 °C	kub. (Cr,V) ₃ Sb	4.8456(3)		22(1)
	hex. (Cr,V)Sb	4.0596(5)	5.6663(13)	15(1)
	kub. Cr	2.9023(6)		14(2)

Die Zersetzung der kubischen Phase wird auch anhand der Intensitätsabnahme der Reflexe in Abb. 23 deutlich. Die Temperaturabhängigkeit des Gitterparameters a der kubischen Phase ist im untersuchten Temperaturbereich sehr gering (0.1 %), während die hexagonale Phase eine deutliche Kontraktion bzw. Expansion des Gitterparameters a (-1.3 %) bzw. c (+2.6 %) aufweist.

Die temperaturlösenden *in-situ* Untersuchungen der weiteren Filme ergeben, dass die kubische und hexagonale Phase auch in (Cr/V/Sb)-Filmen koexistieren. Erst ab einem Vanadiumgehalt von 9.8 at-% kann die kubische Phase ohne Nebenphase kristallisieren. Die Gitterparameter der kubischen Phase aller Proben sind in Abb. 24 zusammengestellt. Ein linearer Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter a der kubischen Phase und dem Chrom- bzw. Vanadiumanteil ist für die Produkte ersichtlich, die einen großen kristallinen Anteil der kubischen Phasen aufweisen, und entspricht der Vegard'schen Regel⁷ für Substitutionsmischkristalle. Bei einem großen Anteil der hexagonalen Phase weist die kubische Phase einen kleineren Gitterparameter auf als durch die Vegard'sche Regel erwartet wird und verhält sich nur in grober Näherung linear mit dem Chromgehalt. Eine Abhängigkeit der Gitterparameter a und c vom Chrom- bzw. Vanadiumgehalt ist bei der hexagonalen Phase nicht eindeutig zu erkennen. Als Ergänzung sind die Diffraktogramme der kristallinen Filme (Cr_{3-x}V_xSb), mit unterschiedlichen kubischen und hexagonalen Anteilen, in Abb. A7 gegenübergestellt.

⁷ Die Vegardsche Regel beschreibt den linearen Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter eines Mischkristalls bzw. einer Legierung mit dem prozentualen Anteil der Konstituenten. [225]

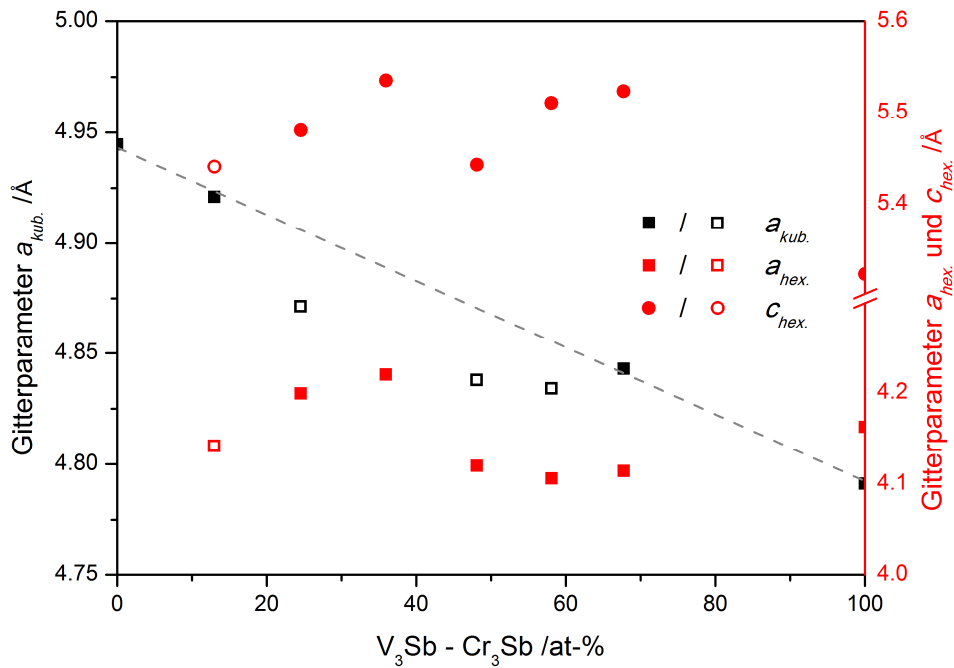


Abb. 24: Gitterparameter a der kubischen Phase $\text{Cr}_{3-x}\text{V}_x\text{Sb}$ sowie a und c der hexagonalen Phase $\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x\text{Sb}$ vs. Chromanteil in der pseudobinären Phase $\text{Cr}_3\text{Sb}-\text{V}_3\text{Sb}$. Die deutlich erkennbare bzw. dominierende Phase ist als gefülltes Symbol dargestellt, während die kristalline Phase mit nur sehr geringem Anteil durch ein offenes Symbol gekennzeichnet ist (siehe auch Abb. A7).

Eine Ausnahme in der Substitutionsreihe stellen die Proben mit einem Antimon-gehalt von mehr als 25 at-% dar (z. B. MR211, MR214). Bei diesen kristallisiert nur die hexagonale Phase als $(\text{Cr}_{1-x}\text{V}_x)\text{Sb}$ aus. Auch in den weiteren *in-situ* XRD-Experimenten konnte der Strukturtyp der Heusler-Legierungen mit der allgemeinen Summenformel X_2YZ bzw. Y_2XZ nicht beobachtet werden (vgl. Abb. A7). Die vorläufigen Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen basieren allerdings rein auf der Annahme, dass die Besetzung der Atompositionen der Übergangselemente dem gemessenen Verhältnis aus den EPMA-Analysen des Films entspricht, welche möglicherweise von der realen Zusammensetzung abweichen. Werden vanadiumhaltige Filme über 550 °C getempert erfolgt eine vollständige Zersetzung der kubischen Phase, wie beispielsweise bei einem Cr:V:Sb-Verhältnis von 1.7.1.3:1.0. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung kann das Wachstum der hexagonalen Phase $(\text{Cr},\text{V})\text{Sb}$ fortgesetzt (Abb. A8) oder die Bildung weiterer Phasen wie VSb_2 und elementares Antimon beobachtet werden (Abb. A3).

5.4.4 Dynamische Differenzkalorimetrieuntersuchung der $\text{Cr}_{3-x}\text{V}_x\text{Sb}$ Filme

Um die Nukleation, Kristallisation und Zersetzung der kubischen Phase in Abhängigkeit der Zusammensetzung zu ermitteln, wurden von den bereits untersuchten Proben DSC-Messungen durchgeführt. Diese Messungen erfolgten aufgrund der Gerätespezifikation in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 550 °C und einer Heizrate von 15 °C/min in einer Glovebox in Stickstoffatmosphäre. Die Messkurven sind in Abb. 25 zusammengefasst. Bei den meisten Proben ist eine Modulation des Signals vor dem eigentlichen, exothermen Kristallisationsereignis zu erkennen, was auf eine Durchmischung der Elemente und/oder Nukleation der kubischen und hexagonalen Phase hindeutet. Das intensive exotherme Signal für die Kristallisation der Filme mit einem Cr:V:Sb-Verhältnis von 3:0:1, 2:1:1 und 0:3:1 ist in der relativ großen Gesamtschichtdicke der Filme (ca. 120 nm) begründet, einer etwa dreimal höheren Probenmasse. Eine deutlich erhöhte Kristallisationstemperatur ist bei den ternären Proben zu beobachten und entspricht den Beobachtungen der *in-situ* XRD-Untersuchungen. Ein weiteres, exothermes Ereignis tritt bei der Messung des (Cr/Sb)-Films bei 500 °C auf. Dieses Signal kann der Umwandlung des metastabilen Cr_3Sb in das thermodynamisch stabile CrSb und elementarem Chrom zugeordnet werden. Die Zersetzungstemperaturen für die (Cr/V/Sb)-Filme treten offensichtlich bei den DSC-Untersuchungen oberhalb von 550 °C auf. Die unterschiedlichen Bedingungen im experimentellen Aufbau (XRD vs. DSC) können eine Temperaturverschiebung verursachen. Zu berücksichtigen ist beispielsweise die unterschiedliche Probenform, die bei den *in-situ* XRD-Untersuchungen als dünner Film auf einem Substrat vorliegen, während die Proben bei den DSC-Messungen vom Substrat abgelöst, pulverähnlich in einem Tiegel erhitzt werden. Zusätzlich können die Heizrate sowie die unterschiedliche Atmosphäre und der unterschiedliche Wärmeübertrag bei den Experimenten Einfluss auf die Messungen ausüben.

Bei einem Cr:V:Sb-Verhältnis von 1.7:1.3:1.0 (Abb. 25, blau) ist ein deutlicher Anstieg im DSC-Signal bei einer Temperatur ab 500 °C zu erkennen und entspricht der weiteren Kristallisation der hexagonalen Phase (Cr,V)Sb. Dies wird im Vergleich mit einer *in-situ* XRD-Untersuchung der gleichen Probe bei Temperaturen bis 700 °C deutlich (Abb. A8).

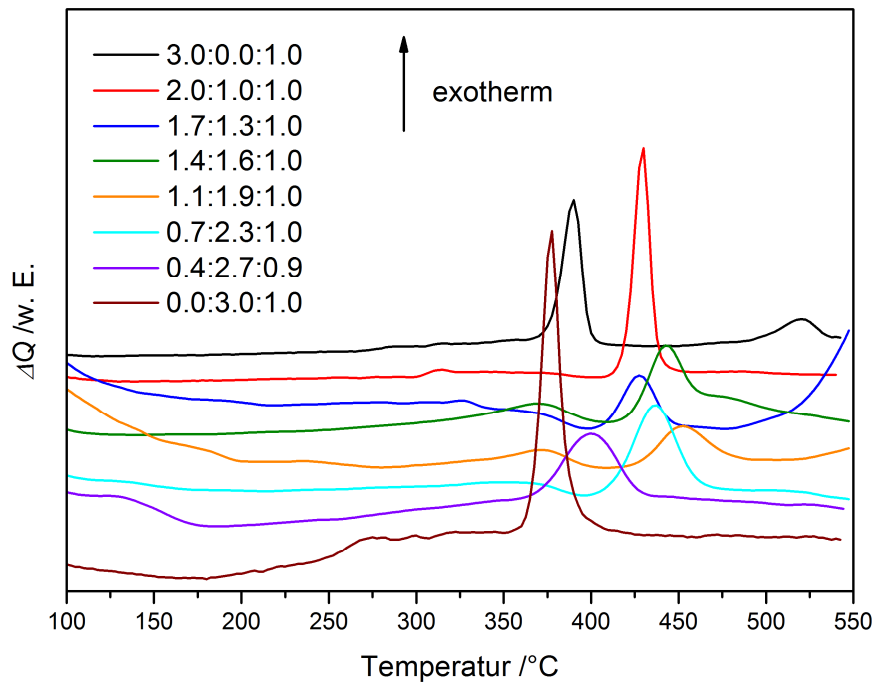


Abb. 25: Dynamische Differenzkalorimetriekurven von Filmen mit unterschiedlichem $\text{Cr}_3\text{Sb-V}_3\text{Sb}$ Verhältnis (Legende: Cr:V:Sb). Proben (siehe auch Tab. A1 und Tab. A2): MR161 (schwarz), MR170 (rot), MR215 (blau), MR213 (grün), MR211 (orange), MR212 (hellblau), MR210 (violett) und MR163 (braun).

5.4.5 Zusammenfassung: Vanadiumsubstituierte Cr_3Sb -Multifilme

Die erfolgreiche Darstellung unterschiedlich dicker $\text{Cr}_3\text{Sb-V}_3\text{Sb}$ -Multifilme ermöglichte das Einbringen von Vanadium in die neue, metastabile kristalline Phase Cr_3Sb . Als Nebenphase tritt nahezu unabhängig vom Cr:V-Verhältnis die hexagonale Phase $(\text{Cr,V})\text{Sb}$ (NiAs-Struktur) auf. Erst bei einem sehr hohen Vanadiumanteil kristallisiert kubisches $(\text{Cr,V})_3\text{Sb}$ ohne Nebenprodukt. Die Existenz einer ternären Verbindung, wie der Heusler-Legierung mit den Zusammensetzungen Cr_2VSb bzw. V_2CrSb , konnte nicht bestätigt werden. Allerdings gelang die Herstellung einer Probe mit der exakten Zusammensetzung 50 at-% V, 25 at-% Cr und 25 at-% Sb bisher nicht. Möglicherweise hat die Bildung der hexagonalen Phase Einfluss auf die Reaktivität der Elemente in den Filmen und verhindert somit die Bildung einer ternären Phase Cr_2VSb .

In Ergänzung zu den (Cr/Sb)-Multifilmen erscheinen die V_3Sb -Multifilme aufgrund der Interdiffusion ihrer (V/Sb)-Doppelschichten weit unterhalb der Kristallisationstemperatur vielversprechend, um weiterführende Kenntnisse zur Reaktivität von Multifilmen im Bezug auf Diffusion, Nukleation und Kristallisation abzuleiten.

Weitere Synthesen mit der exakten Zusammensetzung für V_2CrSb , aber auch mit einem Überschuss an Chrom bzw. Vanadium, könnten weitere Hinweise zur Reaktivität von Filmen im ternären System Cr-V-Sb liefern. Ein geringfügiger Überschuss an Chrom bzw. Vanadium, also ein Übergangsmetallgehalt von mehr als 75 at-%, erscheint aufgrund der Bildung der kubischen Phasen Cr_3Sb und V_3Sb in den beiden binären Systemen vielversprechend.

Um detailliertere Erkenntnisse über die kristallinen Phasen, deren chemischer Zusammensetzung und der Reaktivität des ternären Systems zu erhalten, ist die Durchführung weiterer Untersuchungen, wie Elektronenrückstreuungsdiffraktion oder Transmissionselektronenmikroskopie, in Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Johnson geplant. Die Aufklärung der lokalen Zusammensetzung, lokaler Fluktuationen und der Struktur der kristallinen Phasen ermöglicht eine exaktere Verfeinerung der Daten und somit genauere Werte für die Gitterparameter und Kristallitgrößen. Außerdem könnten weitere Rückschlüsse auf die Reaktivität der Filme und die Bildung der kubischen bzw. hexagonalen Verbindungen $Cr_{3-x}V_xSb$ und $Cr_{1-x}V_xSb$ abgeleitet werden.

5.5 Darstellung der neuen, metastabilen kristallinen Verbindung CrSb₃

Die bisherigen Untersuchungen zum Chrom-Antimon-System auf Filmbasis beschränkten sich auf die chromreiche Seite des Phasendiagramms. So erlaubte die Ähnlichkeit zu den binären Systemen Ti-Sb und V-Sb oder Ni-In bzw. Mn-Sb die Vorhersage und erfolgreiche Synthese der neuen, metastabilen Verbindungen Cr_{1+x}Sb (Kap. 5.2) und Cr₃Sb (Kap. 5.3). Auf der antimonreichen Seite des Cr-Sb-Phasendiagramms sind unterschiedliche Stöchiometrien in Anlehnung an die Chromchalkogenide (z. B. Cr₃S₄, Cr₂Se₃ oder CrTe₃) denkbar. [19, 22, 226] Zudem waren Untersuchungen auf der Basis von dünnen Filmen an verschiedenen antimonreichen Übergangsmetallantimoniden erfolgreich, wie die neuen, metastabilen Verbindungen FeSb₃, NiSb₃ oder RuSb₃ belegen. [109, 111, 138] Für die Synthese und Charakterisierung von antimonreichen Filmen wurden unterschiedliche Doppelschichtendicken abgeschieden und die Zusammensetzung durch die Änderung der Antimonschichtdicke, ausgehend von CrSb_{1+x} im Bereich von etwa $0 < x \leq 4$, variiert.

5.5.1 Synthese von antimonreichen (Cr/Sb)-Multifilmen

Zur Untersuchung der Reaktivität antimonreicher Filme wurde Chrom und Antimon auf (100)-Si Substrat aufgedampft, die einem Multischichtsystem (Cr/Sb)_{ML}/SiO_x/Si, mit $34 \leq ML \leq 380$, entsprechen. Ein weiterer Film wurde als Vorversuch durch co-verdampfen von Chrom und Antimon bei 1221 °C bzw. 370 °C auf (100)-Si Substrat abgeschieden. Um die Kristallisation der elementaren Antimonschichten oder der thermodynamisch stabilen Phasen CrSb und CrSb₂ bereits beim Abscheiden zu vermeiden, erfolgte die Bedampfung mit Flüssigstickstoffkühlung des Substrats.

Durch sukzessive Änderung der Antimonschichtdicken konnten Multifilme mit einem Antimongehalt von 53 at-% bis 86 at-% erhalten werden. Die vorgegebene Chromschichtdicke betrug dabei konstant 5 Å bzw. 1 Å für die jeweilige Versuchsreihe.

Die Schichtdickenbestimmung der Multifilme mit den größeren Wiederholeinheiten ($d_{Cr^*} = 5 \text{ \AA}$) erfolgte anhand der Position der Satellitenmaxima aus den Röntgenreflektometriemessungen direkt nach dem Abscheiden (Abb. 26) durch Verwendung der modifizierten Bragg-Gleichung (Kap. 4.2.1). Bei den Filmen mit kleinerer Wiederholeinheit ($d_{Cr^*} = 1 \text{ \AA}$) war die Bestimmung der gesamten Film-

dicke bzw. der Wiederholeinheit teilweise nicht möglich, da die XRR-Kurven in den meisten Fällen keine Kiessig- oder Satellitenmaxima aufweisen. In grober Näherung wurden die Schichtdicken auf der Basis konstanter Abscheideraten berechnet (Tab. A3). Dies erfolgte unter Berücksichtigung der reduzierten Abscheidezeiten bzw. Schichtdicken für die dünneren Wiederholeinheiten und den ermittelten Schichtdicken der Multifilme mit größeren Wiederholeinheiten.

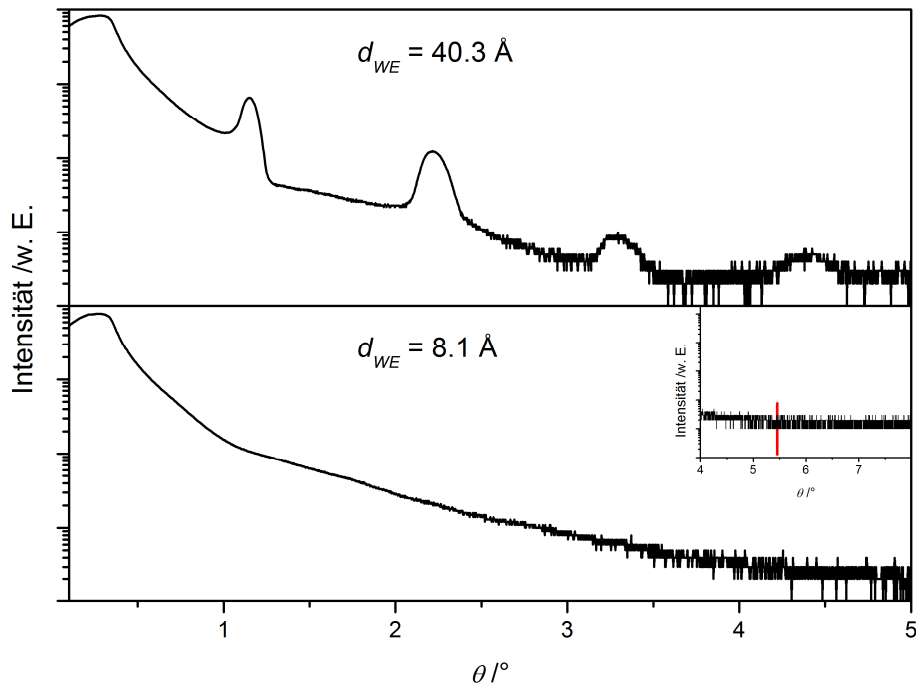


Abb. 26: Röntgenreflektometriekurven von antimonreichen (Cr/Sb)-Filmen mit unterschiedlichen dicken Wiederholeinheiten. Bei der Bedampfung vorgegebene Schichtdicken bestehend aus $d_{Cr}^* = 5 \text{ \AA}$ und $d_{Sb}^* = 25 \text{ \AA}$ (MR91St2, oben), sowie $d_{Cr}^* = 1 \text{ \AA}$ und $d_{Sb}^* = 5 \text{ \AA}$ (MR102St1, unten). Der Ausschnitt (unten, rechts) zeigt die zu erwartende Position der Satellitenmaximums für eine Wiederholeinheit von ca. 8 \AA .

Ein Vergleich⁸ bzw. eine nichtlineare Regression der elementaren Zusammensetzung und der vorgegebenen Antimonschichtdicken ermöglicht den Rückschluss auf die exakten Abscheideparameter (Abb. 27). Für weitere Untersuchungen können daher Filme auf PMMA- oder SiO_2 -beschichteten Substraten mit einer gezielten Schichtdicke und Zusammensetzung hergestellt werden. Die Ausgleichskurven bzw. die Vorfaktoren $k_{5\text{\AA}}$ und $k_{1\text{\AA}}$ wurden anhand des Antimongehalts und der vorgegebenen Antimonschichtdicken der entsprechenden

⁸ Aufgrund der Inhomogenität der Multifilme, die unter Flüssigstickstoffkühlung hergestellt wurden (Kap. 4.1.1), bezieht sich dieser Vergleich ausschließlich auf die Bruchstücke St2 der hier diskutierten Multifilme (Tab. A3).

Multifilme mit einer konstanten Chromschicht von $d_{Cr}^* = 5 \text{ \AA}$ bzw. $d_{Cr}^* = 1 \text{ \AA}$ ermittelt und betragen $k_{5\text{\AA}} = 0.01534(5)$ bzw. $k_{1\text{\AA}} = 0.01504(121)$. Zur Herstellung von Multifilmen mit beispielsweise 75 at-% Antimon sind elementare Schichtdicken für Antimon und Chrom mit $d_{Sb}^* = 22.9 \text{ \AA}$ und $d_{Cr}^* = 5.0 \text{ \AA}$ bzw. $d_{Sb}^* = 4.5 \text{ \AA}$ und $d_{Cr}^* = 1.0 \text{ \AA}$ erforderlich.

Bei der Reproduktion der Multifilme für weitere Untersuchungen ist eine Abweichung bei der Zusammensetzung zu berücksichtigen. Aufgrund der größeren Steigung der Ausgleichskurve, insbesondere bei sehr kleinen Wiederholeinheiten, kann eine geringfügige Änderung der Antimonschichtdicke eine größere Änderung in der Zusammensetzung verursachen (Abb. 27, rot).

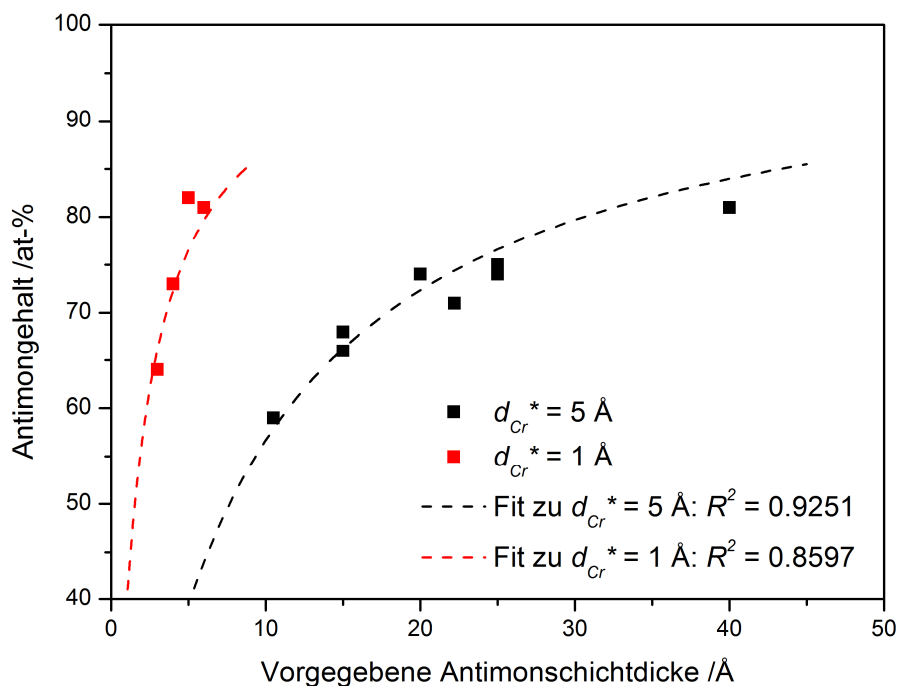


Abb. 27: Antimongehalt vs. vorgegebener Antimonschichtdicke d_{Sb}^* in (Cr/Sb)-Multifilmen bei konstanter Chromschichtdicke $d_{Cr}^* = 5 \text{ \AA}$ (schwarz) bzw. $d_{Cr}^* = 1 \text{ \AA}$ (rot) im Vergleich mit der nichtlinearen Regression für beide Versuchsreihen.

Die Inhomogenität der chemischen Zusammensetzung spiegelt sich auch in einer lokalen Änderung der Elementschichtdicken wieder. Als Konsequenz schwankt die Doppelschichtdicke der einzelnen Bruchstücke (Quadranten 1-4) zwischen etwa 4 \AA und 8 \AA . Um die Übersicht zu wahren und das Augenmerk auf den Einfluss und die Berechnung der Schichtdicken zu legen, bezieht sich die Diskussion zur Kalibrierung im Weiteren nur auf die Bruchstücke St2 (Tab. 3). Durch eine lineare Regression der gemessenen Doppelschichtdicken in Abhän-

gigkeit von der vorgegebenen Antimonschichtdicke, konnte die Chromschichtdicke in den Bruchstücken St2 mit $d_{Cr} = 3.4(6) \text{ \AA}$ ermittelt werden (Abb. 28). Die elementare Chromschicht ist folglich um ca. ein Drittel dünner als bei der Bedampfung angenommen ($d_{Cr}^* = 5 \text{ \AA}$), was einem Tooling-Faktor von $TF_{Cr} \approx 68 \%$ entspricht. Der Tooling-Faktor für Antimon wurde direkt aus der Steigung, die sich durch die lineare Regression ergibt, entnommen und beträgt $TF_{Sb} 134 \%$. Bauartbedingt unterschieden sich diese Werte von den Tooling-Faktoren für Chrom bzw. Antimon der Kammer 2 in Eugene (AK Prof. Johnson) und sind auf die unterschiedlichen Positionen und Winkel relativ zum Substrat bzw. Schwingquarz zurückzuführen. Auf eine Berechnung bzw. Diskussion der Daten von Filmen mit kleineren Elementschichten wird an dieser Stelle verzichtet, da die XRR-Kurven in den meisten Fällen keine Satellitenmaxima zeigen (Abb. 26).

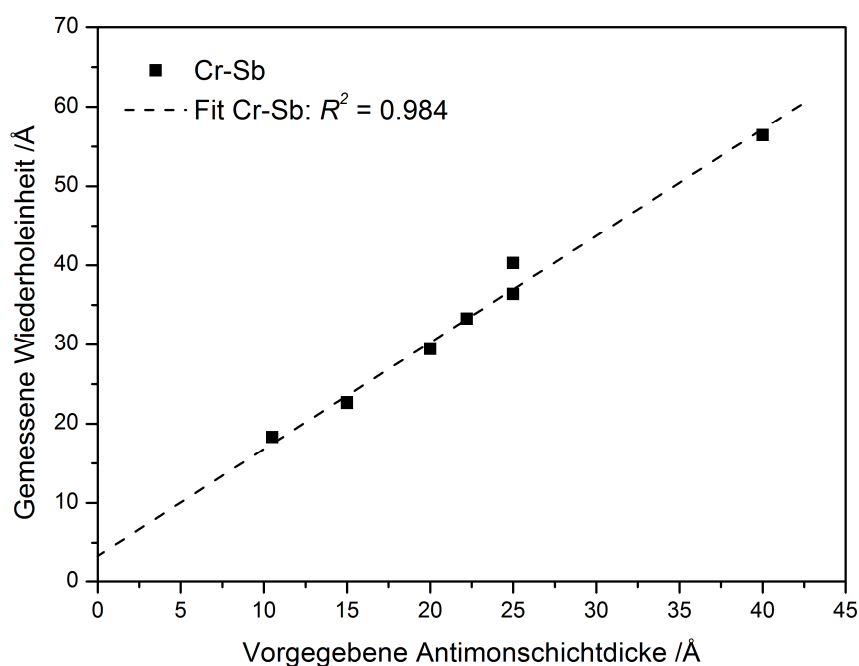


Abb. 28: Gemessene Dicke der Wiederholeinheit vs. vorgegebene Antimonschichtdicke von (Cr/Sb)-Multifilmen mit linearer Regression der Daten zur Bestimmung der Chromschichtdicke ($d_{Cr} = 3.4(6) \text{ \AA}$).

5.5.2 Temperaturaufgelöste *in-situ* Röntgenbeugung

Die Reaktivität der (Cr/Sb)-Multifilme wurde mit Hilfe von temperaturaufgelösten *in-situ* XRD-Experimenten in Heliumatmosphäre mit einer Heizrate von 2 °C/min und einer Schrittweite von 10 °C untersucht. Zunächst erfolgten die *in-situ* Untersuchungen an Multifilmen mit einer Doppelschichtdicke von 18.3 Å bis 49.9 Å.

Nach dem Abscheiden sind die Multifilme amorph. Die Diffraktogramme der Proben mit einem Antimonanteil von bis zu 66 at-% und einer Doppelschichtdicke von ≤ 23 Å zeigen lediglich eine Modulation des Untergrunds bei 30° und 42° 2θ . Mit höherem Antimonanteil und einer Wiederholeinheit von ≥ 40 Å weisen die Proben eine stärker ausgeprägte Modulation bei 23° 2θ und eine schwach ausgeprägte Modulation bei höheren Beugungswinkeln auf (Abb. A9). Der erhöhte Untergrund bei ca. 24° 2θ kann dem (003)-Reflex des Antimons zugeordnet werden und entspricht den Beobachtungen an (Cr/Sb)-Filmen mit einem Antimonanteil von 66 at-% und einer Doppelschichtdicke von $d_{WE} \approx 66$ Å (Kap. 5.1). Um die kristallinen Phasen abzufangen, die sich aus dem amorphen Zustand bilden, wurden die Experimente, in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung bzw. der Reaktivität der Filme, bei Temperaturen zwischen 130 °C und 270 °C abgebrochen. Ein Vergleich der *in-situ* XRD-Messungen unterschiedlicher Zusammensetzungen ist in Abb. 29 und Tab. 3 dargestellt. Nahezu unabhängig von der chemischen Zusammensetzung beginnen die Proben zwischen 120 °C und 130 °C zu kristallisieren (Abb. 30 und Abb. A10).

Bei niedrigem Antimonanteil (57 at-% Sb, MR94St2) bildet sich zunächst das thermodynamisch stabile CrSb. Im weiteren Verlauf kristallisiert bei etwa 150 °C ein geringer Anteil von orthorhombischem CrSb₂, welches durch die schwach ausgeprägten (101)- und (111)-Reflexe identifiziert werden kann. Mit einem Antimonanteil von 62 at-% und einer Doppelschichtdicke von ca. 20 Å kristallisieren CrSb und CrSb₂ zwischen 120 °C und 150 °C aus (Abb. A10).

In Ergänzung zu den bisherigen Ergebnissen von CrSb₂-Multifilmen wurde die Proben mit einem Antimonanteil von 66 at-% (MR95St2, MR95St4), 75 at-% (MR91St2, MR95St4) und 80 at-% (MR90St1, MR90St3) einer *in-situ* XRR- und *in-situ* XRD-Messung unterzogen (Abb. 30). Die Messzeit der einzelnen XRR- bzw. XRD-Messungen wurde so gewählt, dass die Dauer der isothermen Stufe ca. 25 min betrug. Dadurch soll eine einheitliche Heizrate und somit die Vergleichbarkeit von separaten XRR- und XRD-Messungen an unterschiedlichen Proben gewährleistet sein.

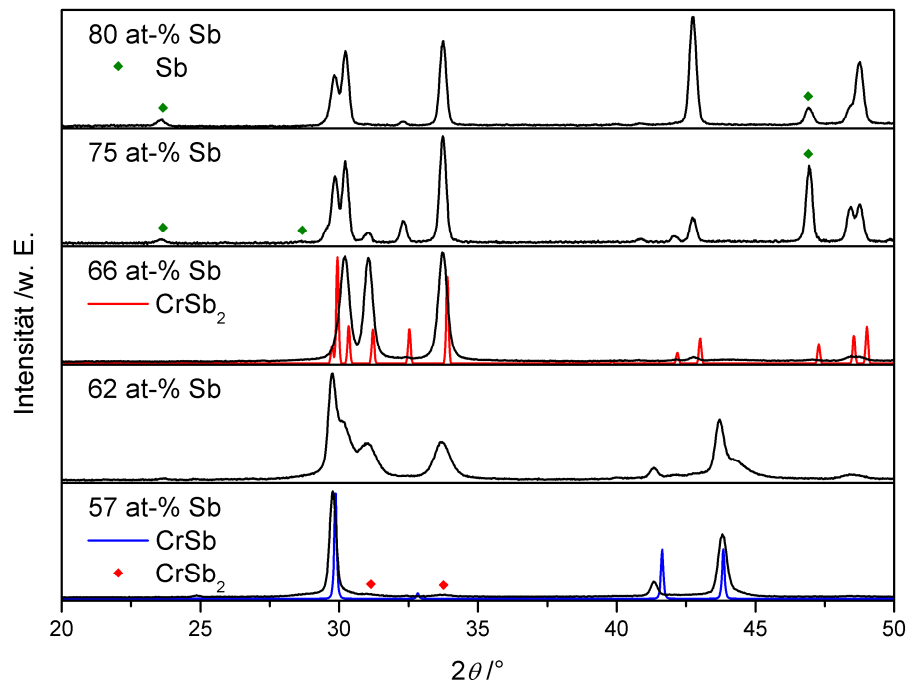


Abb. 29: Vergleich der *in-situ* XRD-Diagramme mit unterschiedlichem Antimongehalt ($d_{WE} = 18$ bis 46 \AA) und den berechneten Diffraktogrammen von CrSb_2 (rot) und CrSb (grün). Die Symbole geben die zusätzlichen Phasen Antimon (blau) und CrSb_2 (rot) an. MR90St3: 80 at-% Sb, MR91St2: 75 at-% Sb, MR95St2: 66 at-% Sb, MR95St1: 62 at-% Sb, MR94St2: 57 at-% Sb.

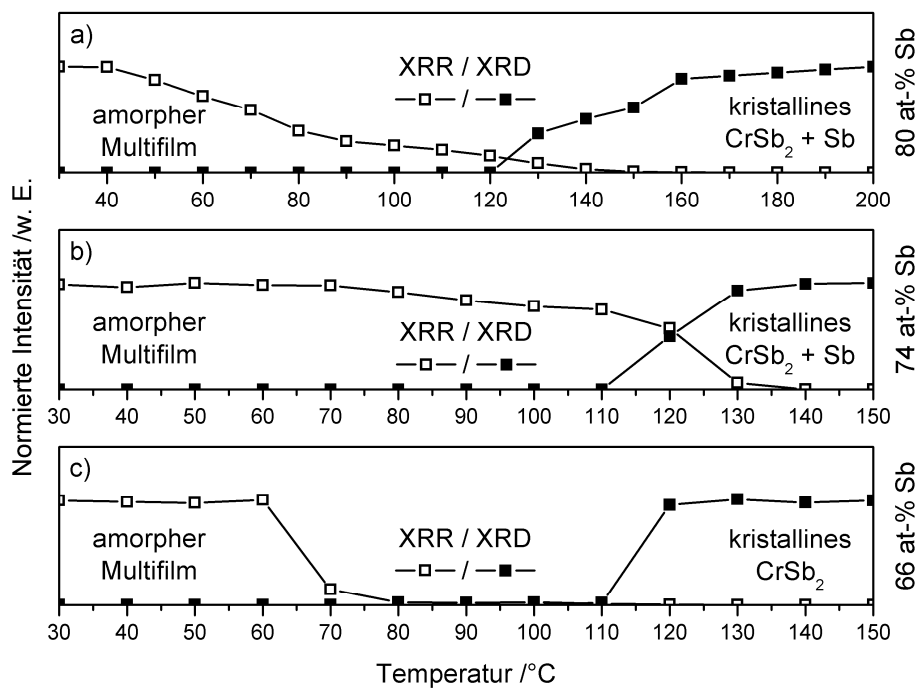


Abb. 30: Normierte Intensitäten des ersten Satellitenmaximums und des Reflexes bei $29.8^\circ 2\theta$ von Filmen mit a) 80 at-% (MR90St1+3), b) 75 at-% (MR91St4) und c) 66 at-% (MR95St2) Antimon in Abhängigkeit der Temperatur. Die Verbindungslinien verdeutlichen ausschließlich die Intensitätsänderungen.

Die Elementschichten der Multifilme mit 80 at-% und 66 at-% beginnen sich bei einer Temperatur von $T > 40\text{ °C}$ bzw. 60 °C zu durchmischen. Bevor die Kristallisation von CrSb_2 bei 130 °C bzw. 120 °C beobachtet wird, ist die Interdiffusion der Doppelschichten nahezu vollständig abgeschlossen. Die Durchmischung der Schichten des Films MR90St1 mit 80 at-% ist erst nach Beginn der Kristallisation bei einer Temperatur von $T = 180\text{ °C}$ abgeschlossen. Während der Interdiffusion der Schichten ändert sich die Intensität der Modulation bei $23^\circ 2\theta$ ((003)-Sb) nur geringfügig. Eine deutliche Abnahme der Intensität geht mit der Kristallisation einher und deutet auf einen Verbrauch von Antimon durch die Bildung der kristallinen Phase CrSb_2 hin. Erst ab einer Temperatur von 260 °C wird der (111)-Reflex von orthorhombischem CrSb_2 beobachtet. Der Film MR95St2 mit dem stöchiometrischen Verhältnis von 1:2 kristallisiert als CrSb_2 ohne Nebenphase.

Im Gegensatz dazu zeigen Multifilme mit einer Doppelschichtdicke von etwa 46 Å bis 50 Å und 75 at-% Antimon, eine geringfügige Interdiffusion der elementaren Schichten vor Beginn der Kristallisation von CrSb_2 . Die vollständige Durchmischung dieser Schichten und die Kristallisation laufen parallel in einem Temperaturbereich zwischen 110 °C und 150 °C ab.

Im Allgemeinen ereignet sich die Kristallisation in den unterschiedlichen Filmen in relativ kleinen Temperaturbereichen, sodass aus den erhaltenen Daten kein genauer Wert für die Aktivierungsenergie nach Arrhenius zur Durchmischung der Schichten bzw. für die Nukleation/Kristallisation ermittelt werden konnte (Abb. A11).

Dennoch zeigt ein Vergleich der *in-situ* XRR- und XRD-Daten in einer Auftragung nach Arrhenius, dass sich die Elemente bei moderaten Temperaturen nicht durchmischen und eine geringfügige bis deutlich fortgeschrittene Interdiffusion vor der Kristallisation einsetzt (Abb. A11a-c, Bereich: I und II). Teilweise scheint die Diffusion in zwei Stufen abzulaufen. Unterhalb der Kristallisationstemperatur nimmt die Intensität der Satellitenmaxima der Filme mit 80 at-% bzw. 66 at-% langsamer ab, d. h. die Durchmischung ist langsamer, was möglicherweise durch eine einsetzende Nukleation als Diffusionsbarriere verursacht wird (Abb. A11a und c, Bereich: II*). Eine vollständige Durchmischung der Doppelschichten erfolgt erst mit Beginn bzw. Abschluss der Kristallisation (Abb. A11 a-c, Bereich: III und IV).

Die Filme der zweiten Versuchsreihe mit einer Doppelschichtdicke von $<10\text{ Å}$ sind nach dem Abscheiden weitgehend röntgenamorph und es wird kein signifikanter Unterschied in der Modulation des Untergrunds der Diffraktogramme beobachtet. Ein erhöhter Untergrund bei $24^\circ 2\theta$, wie bei den dickeren Doppel-

schichten, wird auch bei deutlichem Antimonüberschuss nicht gefunden (Abb. A12). Zu Beginn erfolgten Übersichtsmessungen mit einer Schrittweite von 10°C , um eine möglicherweise neue, metastabile kristalline Phase abzufangen und deren Kristallisationstemperatur zu ermitteln. Dazu wurden Filme mit einem Antimongehalt von 65 at-% bis 81 at-% mittels *in-situ* XRD zwischen Raumtemperatur und 120°C mit einer Heizrate von $2^\circ\text{C}/\text{min}$ getempert. Die Kristallisation setzt bei allen Proben zwischen 100°C bzw. 110°C ein (Abb. A13a-g). Der Einfluss der Zusammensetzung von Filmen mit einer Wiederhol-einheit von $<10\text{Å}$ auf das kristalline Produkt ist in Abb. 31 dargestellt. Bei einem Antimonanteil von etwa 66 at-% kristallisiert orthorhombisches CrSb_2 . Zwischen 72 at-% und 77 at-% Sb können die Reflexlagen nicht mehr eindeutig CrSb_2 oder elementarem Antimon zugeordnet werden. Nanokristallines Antimon ist bei einem Anteil von etwa 80 at-% Sb als Nebenphase in den Filmen enthalten.

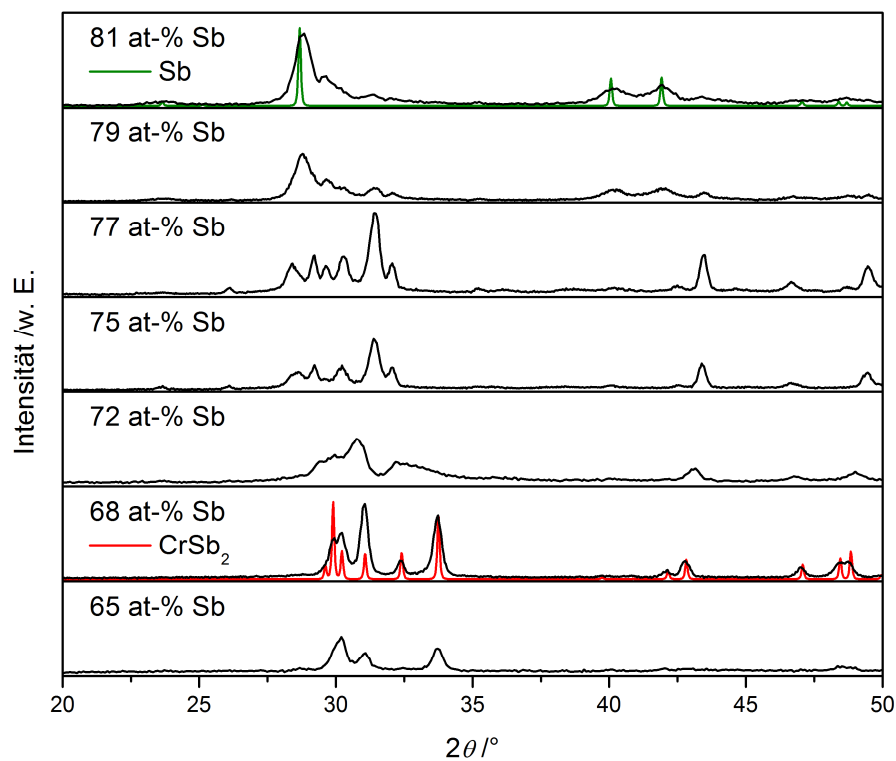


Abb. 31: Vergleich der *in-situ* Diffraktogramme von Multifilmen ($d_{WE} < 10\text{Å}$) mit unterschiedlichem Antimongehalt bei 120°C und den berechneten Diffraktogrammen von orthorhombischem CrSb_2 und trigonalem Sb.

Beim weiteren Heizen der Probe mit 75 at-% Sb ist ein erneuter Phasenwechsel ab einer Temperatur von ca. 200 °C zu beobachten. Dabei bildet sich das thermodynamisch stabile CrSb₂ und elementares Antimon (Abb. 32 und Abb. A13). Die im Anschluss an die *in-situ* XRD-Untersuchung durchgeführten EDX-Messungen zeigen keine signifikante Änderung in der Zusammensetzung. Die maximale Heiztemperatur während der *in-situ* Untersuchungen beider Versuchsreihen ist für jede Probe zusammen mit den beobachteten kristallinen Phasen in Tab. 3 aufgelistet. Mit den sehr breiten und überlappenden Reflexen des nanokristallinen Produkts ist eine Zuordnung zu möglicherweise isotypen Verbindungen oder Verbindungen mit der allgemeinen Summenformel MX₃ schwierig ($M = \text{Übergangsmetall}$ und $X = p\text{-Blockelement}$). Das Beugungsmuster deutet jedoch darauf hin, dass möglicherweise eine neue kristalline Phase erhalten wurde. Die Kristallisation der beobachteten Phasen läuft in sehr kleinen Temperaturbereichen ab, was das Abfangen eines „reinen“ Produkts erschwert. Die Bestimmung einer Aktivierungsenergie der Kristallisation führt daher zu sehr großen Abweichungen. Aufgrund der sehr schwach ausgeprägten bzw. nicht vorhandenen Satellitenmaxima konnten keine Auswertungen von *in-situ* XRR-Untersuchungen an den Filmen der zweiten Versuchsreihe durchgeführt werden. Entsprechend sind ein Vergleich der Interdiffusion von dicken und dünnen Doppelschichten und die Bestimmung der Aktivierungsenergie der Durchmischung dünner Wiederholeinheiten nicht möglich.

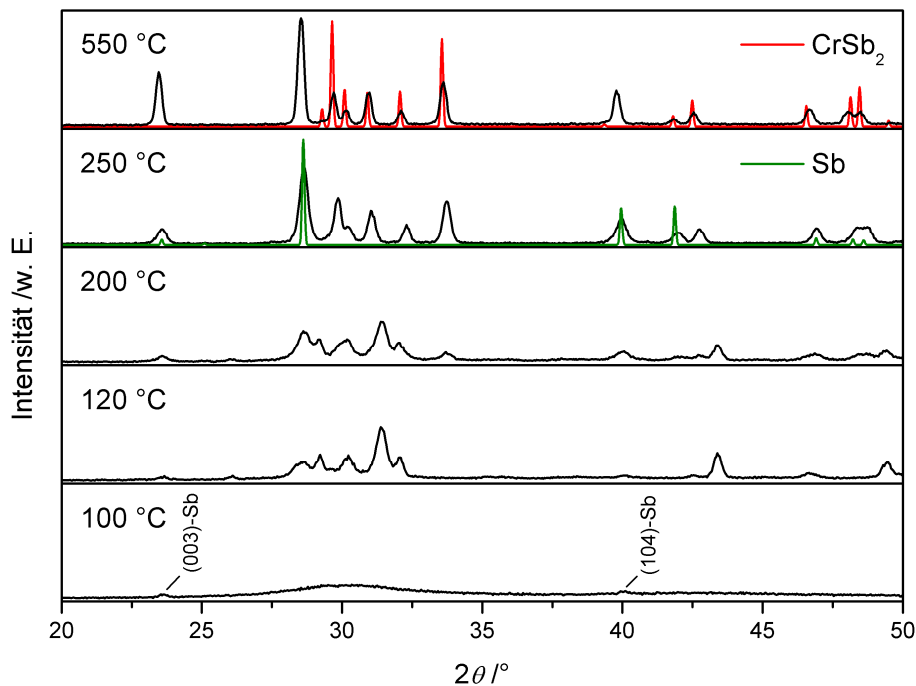


Abb. 32: Temperaturaufgelöste *in-situ* Difraktogramme des Films MR98St3 (75 at-% Sb, $d_{Sb} \sim 7.4 \text{ \AA}$) mit den berechneten Difraktogrammen von CrSb und Sb.

Tab. 3: Details der Cr-Sb-Proben zur Untersuchung der Reaktivität von antimonreichen Multifilmen. Oben (MR102-98): Filme mit einer Wiederholeinheit $d_{ML} < 10 \text{ \AA}$. Unten (MR88-95): Multifilme mit einer Doppelschichtdicke von $d_{ML} > 18 \text{ \AA}$. Mitte (MR52St1): Film durch Co-verdampfen hergestellt. Der Antimongehalt entspricht der Zusammensetzung nach den *in-situ* Untersuchungen.

Film	$d_{Cr/Sb}$ (d_{Cr}/d_{Sb}) / \AA	ML	Sb /at-%	$T_K / ^\circ\text{C}$	beobachtete Phase(n)
MR101St1	ca. 4.7‡	380	65(3)	130	CrSb ₂
MR101St3	ca. 4.7‡	380	68(3)	200	CrSb ₂
MR99St4	ca. 6.0‡	300	72(3)	200	CrSb ₃ + CrSb ₂ + Sb
MR98St3	7.4	220	75(3)	550	CrSb ₃ → CrSb ₂ + Sb
MR98St1	8.1	220	77(3)	120	CrSb ₃ + Sb
MR102St1	7.4‡	250	78(3)	130	CrSb ₃ + Sb
MR98St2	9.4	220	81(3)	120	CrSb ₃ + CrSb ₂ + Sb
MR52St1	~812.5	co	76(3)	130	CrSb ₃
MR94St2	18.3 (3.4/14.9)	97	57(3)	150	CrSb + CrSb ₂ + Sb
MR95St1	19.2 (3.4/15.8)	75	62(3)	150	CrSb ₂ + CrSb + Sb
MR95St2	22.6 (3.4/19.2)	75	66(3)	150	CrSb ₂
MR89St1	32.5 (3.4/29.1)	50	74(3)	130	CrSb ₂ + Sb
MR91St2	40.3 (3.4/36.9)	50	75(3)	220	CrSb ₂ + Sb
MR91St4	39.4 (3.4/36.0)	50	74(3)	150	CrSb ₂ + Sb
MR90St1	49.9 (3.4/46.5)	34	81(3)	270	CrSb ₂ + Sb
MR90St3	46.5 (3.4/43.1)	34	80(3)	270	CrSb ₂ + Sb

ML: Anzahl der Wiederholeinheiten eines Multifilms

‡ Schichtdicke aus reduzierter Abscheidezeit ermittelt

CrSb₃: potentiell neue, metastabile Phase

5.5.3 Charakterisierung des co-verdampften (Cr/Sb)-Films

Die Schichtdicke des co-verdampften Films konnte aufgrund der fehlenden Kiessig-Maxima nicht aus den XRR-Messungen ermittelt werden (Abb. A15). Die anschließenden EDX-Analysen ergaben einen Anteil von 74(3) at-% Antimon. Im abgeschiedenen Zustand ist der Film nahezu röntgenamorph und weist eine vergleichbare Modulation des Untergrunds auf, wie die Multifilme mit einer Doppelschichtdicke von ca. 7-8 Å und ähnlichem Antimongehalt (vgl. Abb. 32). Die temperaturlaufgelöste *in-situ* XRD-Untersuchungen erfolgten mit gleicher Schrittweite und Heizrate bis zu einer Temperatur von 130 °C, um die unbekannte Phase mit weiteren Methoden zu charakterisieren. Dabei bestätigen sich die Beobachtungen der Untersuchungen der Probe MR98St3 (Abb. A16). Im Diffraktogramm ist bei 130 °C deutlich zu erkennen, dass die Reflexe der unbekannt Phase nicht den Phasen des Chrom-Antimon-Systems zugeordnet werden können (Abb. 33). Die Reflexe bei 28.48°, 40.10° und 51.26° 2θ lassen vermuten, dass elementares Antimon in geringen Mengen in der Probe vorhanden ist. Eine Überlappung mit Reflexen von Antimon ist daher nicht auszuschließen. Aufgrund der sehr breiten und sich überlappenden Reflexe konnten bisher keine Rückschlüsse auf die Struktur der vorliegenden Phase gezogen werden.

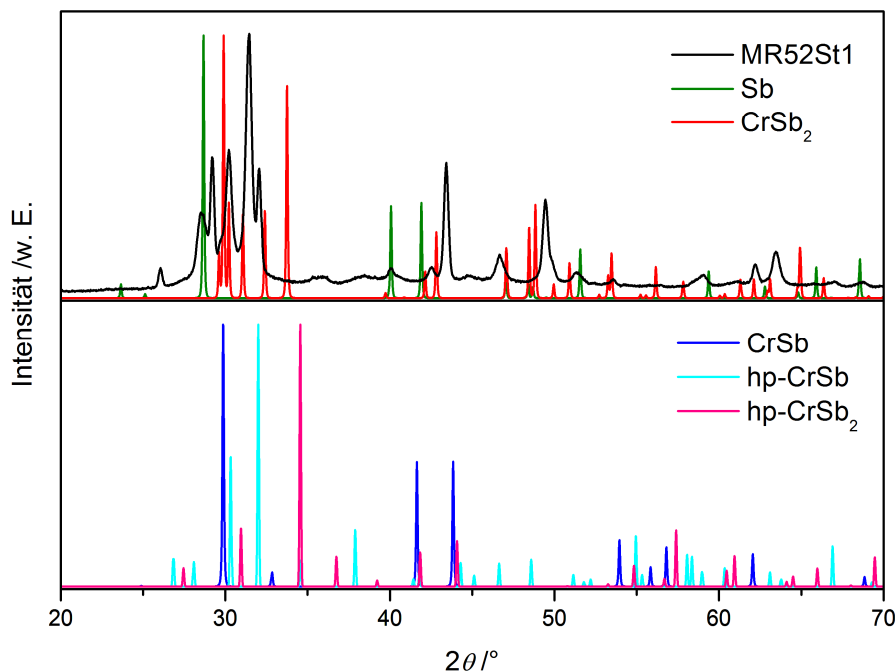


Abb. 33: Vergleich des beobachteten Diffraktogramms der co-verdampften Probe MR51St2 mit den berechneten Diffraktogrammen für CrSb (blau), CrSb₂ (rot) und elementares Antimon (grün).

Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung lässt sich die Kristallitgröße in grober Näherung abschätzen. Anhand des Reflexes bei $43.42^\circ 2\theta$ wurde eine Kristallitgröße von etwa 27 nm ermittelt. Die Zusammensetzung der Probe nach der *in-situ* Untersuchung zeigt im Rahmen der Genauigkeit der EDX-Analyse keine Veränderung der Zusammensetzung (76(3) at-%).

In Vorbereitung zur Strukturaufklärung mittels Elektronenbeugungstomographie erfolgte die Präparation einer Lamelle aus dem Film mit einem fokussierten Ionenstrahl. Erste Aufnahmen im HAADF-Modus zeigen eine relativ homogene Zusammensetzung (Abb. 34a+b). Die Gesamtschichtdicke beträgt etwa 170 nm. Der kristalline Charakter der Filmprobe ist auch in den Elektronenbeugungs- und Hochauflösungsaufnahmen deutlich zu erkennen (Abb. 34c). Als Ursache für den Kontrastunterschied in dem kristallinen Bereich der Probe (Abb. 34b+d) muss ein Gradient in der Zusammensetzung oder eine unterschiedliche Lamellendicke berücksichtigt werden. Die aus den XRD-Daten abgeschätzte Kristallitgröße entspricht in etwa der Korngröße aus der TEM-Untersuchung (Abb. 34d). Die bisherigen Ergebnisse der XRD- und TEM-Untersuchungen sind jedoch nicht ausreichend, um weitere Aussagen über die Kristallstruktur abzuleiten.

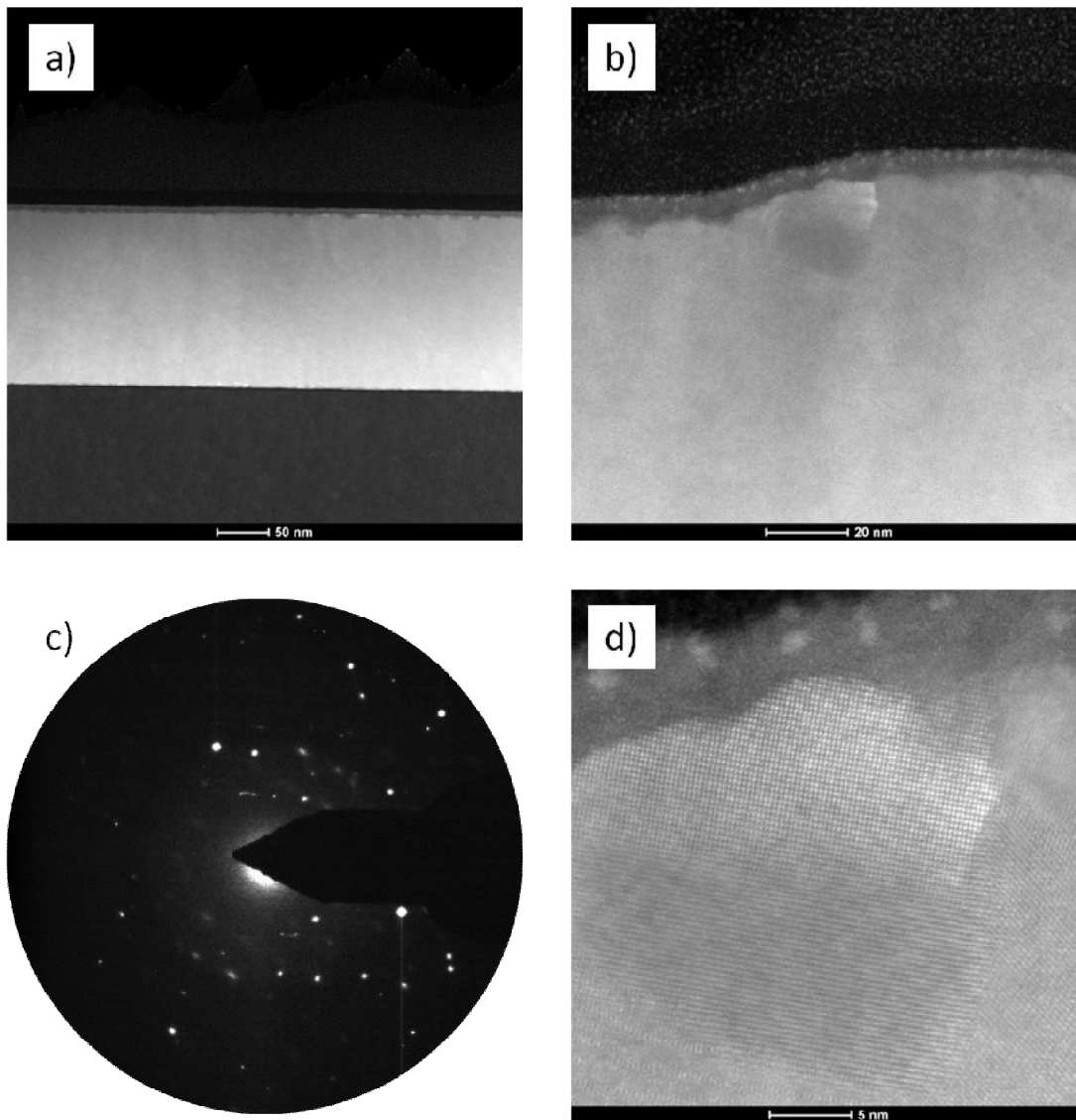


Abb. 34: TEM-Aufnahmen im HAADF-Modus und Elektronenbeugung an der Probe MR52St1: a) ausgewählter Bereich als Übersicht und zur Bestimmung der Schichtdicke (ca. 170 nm), b) Kristallit im oberflächennahen Bereich des Films, c) ED eines kristallinen Bereichs, d) HRTEM-Ausschnitt des Kristallits in b).

5.5.4 Zusammenfassung: Antimonreiche Cr-Sb Multifilme

Die bisherigen Untersuchungen an antimonreichen (Cr/Sb)-Multifilmen weisen ein interessantes Verhalten in Bezug auf die chemische Reaktivität auf. Bereits bei 50 °C bis 70 °C beginnen die Atome der unterschiedlichen Elementschichten teilweise sich zu durchmischen. Die Kristallisationstemperatur der Phasen liegt mit etwa 100 °C weit unter den üblicherweise notwendigen Temperaturen klassischer Hochtemperatursynthesen. Bei dünnen (Cr/Sb)-Doppelschichtdicken ($d \approx 22.6 \text{ \AA}$) mit einem Antimonanteil von 66 at-% konnte eine vollständige Interdiffusion der Schichten vor der Kristallisation beobachtet werden.

Die Filme, die durch co-Verdampfung hergestellt wurden oder als Multifilm eine Wiederholeinheit von $<10 \text{ \AA}$ und einen Antimonanteil von etwa 75 at-% (bsp. MR98St3 oder MR52St1) aufweisen, haben ein außerordentlich großes Potential, um ein tieferes Verständnis über den Einfluss der Zusammensetzung auf die Kristallinität, Phasenbildung und Struktur zu gewinnen. Dabei lässt die Bildung einer kristallinen Phase, die nicht den bekannten Chromantimoniden zugeordnet werden kann, und die anschließende Zersetzung in die thermodynamisch stabilen Phasen vermuten, dass es sich bei der unbekannt Phase um eine weitere Nichtgleichgewichtsphase handelt.

Die zu den bekannten Chromchalkogeniden isotypen Cr_xSb_y -Verbindungen, wie Cr_3X_4 mit 57 at-% Sb oder Cr_5X_8 mit 62 at-% Sb, konnten jedoch nicht beobachtet werden (siehe Kap. 1.3).

6 Zusammenfassung

Der Chrom-Antimon-Phasenraum wurde mit Hilfe modulierter elementarer Reaktanten und einer anschließenden *in-situ* Charakterisierung eingehend auf das Diffusions-, Nukleations- und Kristallisationsverhalten untersucht. Aus den Ergebnissen dieser Experimente konnten die Reaktionsmechanismen der unterschiedlichen (Cr/Sb)-Filme abgeleitet werden.

Multifilme mit einer Zusammensetzung entsprechend der thermodynamisch stabilen Phasen CrSb und CrSb₂ und einer Doppelschichtdicke von 53.7 Å bzw. 66.5 Å, kristallisieren an der Grenzfläche zwischen den Chrom- und Antimon-schichten. Interessanterweise ist die Aktivierungsenergie für die Kristallisation von CrSb mit $E_a = 1.1(1)$ eV niedriger als für die Durchmischung der Schichten mit $E_a = 1.8(2)$ eV. Im Gegensatz dazu zeigen dünnere Wiederholeinheiten mit 11.4 Å für CrSb- und 22.6 Å für CrSb₂-Multifilme eine nahezu vollständige bzw. komplette Durchmischung der Schichten bevor die Kristallisation einsetzt. Bei den dünneren (Cr/Sb)-Multischichten liegt die Aktivierungsenergie für die Interdiffusion mit 0.5(1) eV deutlich unterhalb der Aktivierungsenergie für die Bildung von kristallinem CrSb, was die Änderung von einer diffusionskontrollierten zu einer nukleationskontrollierten Reaktion deutlich macht. Die Kristallisation der thermodynamisch stabilen Phasen wird in einem Temperaturbereich zwischen 90 °C und 120 °C beobachtet und liegt somit weit unterhalb der üblichen Temperaturen von klassischen Volumensynthesen. Weitere metastabile Phasen konnten bei einem Cr:Sb-Verhältnis von 1:1 und 1:2 nicht erhalten werden, was durch die relativ niedrige freie Enthalpie von CrSb und CrSb₂ erklärt werden kann. [51]

Die neue, kristalline metastabile Phase Cr₃Sb kristallisiert im Cr₃Si-Typ (A15-Struktur) und konnte in Multifilmen über eine amorphe Zwischenphase erhalten werden. Die Durchmischung der Schichten erfolgt deutlich vor der Kristallisation, jedoch entsteht das thermodynamisch stabile CrSb in der NiAs-Struktur als Nebenphase. Filme mit vergleichbarer Zusammensetzung und geringfügig kleinerer Wiederholeinheit zeigen keine Modulation der elementaren Schichten. Bei diesen Filmen kann bereits nach dem Abscheiden eine nanokristalline Phase Cr_{~6}Sb, ebenfalls in der A15-Struktur, nachgewiesen werden. Die Gitterparameter von reinem Cr in der A15-Struktur, Cr_{~6}Sb und Cr₃Sb folgen dabei der Vegard'sche Regel für Substitutionsmischkristalle.

Bei den Vorversuchen zur Substitution von Cr_3Sb mit Vanadium konnten gezielt unterschiedlich dicke (V/Sb)-Multifilme hergestellt und deren Schichtdicken exakt ermittelt werden. Dünne Multifilme mit einem V:Sb-Verhältnis von 3:1 durchmischen sich bei einer Doppelschichtdicke von 12.3 \AA weit unterhalb der Kristallisationstemperatur von $300 \text{ }^\circ\text{C}$ vollständig. Hingegen ist die Interdiffusion von dickeren Wiederholeinheiten (16.6 \AA bis 31.1 \AA) erst mit Kristallisation von V_3Sb abgeschlossen. Nahezu unabhängig vom Vanadiumanteil wird in den ternären Filmen die Bildung der kubischen Phase $(\text{Cr,V})_3\text{Sb}$ (A15-Struktur) sowie eine hexagonale Nebenphase $(\text{Cr,V})\text{Sb}$ (NiAs-Struktur), vergleichbar zum binären Cr_3Sb , beobachtet. Erst bei einem sehr hohen Vanadiumgehalt ab etwa 10 at-% wird kaum bzw. keine hexagonale Phase gefunden. Beträgt der Antimonanteil mehr als 25 at-% kristallisiert ausschließlich die hexagonale Phase. Bei den substituierten Filmen wurde die Kristallisation einer ternären Phase, wie beispielsweise Cr_2VSb oder V_2CrSb , nicht festgestellt. Der Gitterparameter a der kubische Substitutionsreihe $\text{Cr}_{3-x}\text{V}_x\text{Sb}$, mit $0 \leq x \leq 3$, verhält sich entsprechend der Vegard'schen Regel und nimmt mit zunehmendem Vanadiumgehalt zu.

Bei Multifilmen mit einem Chromanteil von $<75 \text{ at-}\%$ und Doppelschichtdicken von $\sim 15 \text{ \AA}$ wird eine deutlich fortgeschrittene Interdiffusion vor der Kristallisation beobachtet. Besonders deutlich zeigt sich die Bildung einer neuen metastabilen Phase bei Multifilmen mit ca. 73 at-%. Die beobachteten Phasen Cr_{1+x}Sb ($0 < x \leq 0.6$) kristallisieren in einer hexagonalen Struktur. Ein Teil der zusätzlichen Chromatome besetzt die Atompositionen $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$ bzw. $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$ und führt zum Übergang von der NiAs- zur Ni_2In -Struktur mit einer Expansion bzw. Kontraktion der Einheitszelle entlang $[100]$ bzw. $[001]$.

Auf der antimonreichen Seite des Phasendiagramms zeigen (Cr/Sb)-Multifilme durch Variation des Antimongehalts und der Doppelschichtdicke ein unterschiedliches Diffusions- und Kristallisationsverhalten. Während Multifilme mit einer Doppelschichtdicke von $>22 \text{ \AA}$ und einem Antimongehalt von mehr bzw. weniger als 75 at-% beginnen sich bereits vor der Kristallisation zu durchmischen, kristallisieren Multifilme mit ca. 75 at-% an der Grenzfläche zwischen den elementaren Schichten. Dabei entstehen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung CrSb_3 oder CrSb_2 und elementares Antimon. Wird die Wiederholeinheit auf $<10 \text{ \AA}$ reduziert bildet sich eine antimonreiche Phase, die weder dem kristallinen Antimon noch dem orthorhombischen CrSb_2 zugeordnet werden kann. Hier kann ein weiteres, metastabiles Chromantimonid angenommen werden, da sich diese Phase bei etwa $200 \text{ }^\circ\text{C}$ in das thermodynamisch stabile CrSb_2 und elementares Antimon zersetzt.

7 Ausblick

Durch die bisherigen Untersuchungen an (Cr/Sb)-Multifilmen konnten weitere Nichtgleichgewichtsverbindungen im Chrom-Antimon-System dargestellt werden. Die Fragen nach der Struktur und der thermischen Stabilität einer antimonreichen Phase $CrSb_3$ müssen mit Transmissionselektronenmikroskopie- und Kalorimetrieuntersuchungen geklärt werden. Zur Strukturbestimmung eignet sich die sogenannten Rotationselektronendiffraktometrie [227] oder automatisierte Elektronenbeugungstomographie [228], um nanokristalline Strukturen zu analysieren. Zur Bestimmung der (meta-)Stabilität müssen Filme mit amorphem $CrSb_3$ für Kalorimetrieexperimente auf PMMA-beschichtetem Substrat abgeschieden werden. Aufgrund vieler antimonhaltiger Materialien, die im Bezug auf ihre thermoelektrischen Eigenschaften diskutiert werden [229, 230], erscheint die Deposition auf SiO_2 -Substraten und eine anschließenden Untersuchung der physikalischen Eigenschaften vielversprechend.

Die weiteren Forschungsarbeiten werden sich mit der chromreichen Phase Cr_3Sb beschäftigen. Ein besonderer Schwerpunkt soll auf dem epitaktischen Abscheiden auf unterschiedlichen Substraten und der Substitution von Chrom bzw. Antimon liegen. Nach *ab-initio* Rechnungen sollte Cr_3Sb im Fe_3Si -Typ (DO_3 -Struktur) mit einem Gitterparameter von $a \approx 6.15-6.2 \text{ \AA}$ als metastabile Phase vorliegen (siehe Kap. 5.3 und [231]). In der DO_3 -Struktur zählt Cr_3Sb zu den Heusler-ähnlichen Verbindungen, die sich durch ihre interessanten physikalischen Eigenschaften im Bereich der Spintronik auszeichnen. Durch co-Verdampfen von Chrom und Antimon und epitaktischem Abscheiden auf BaF_2 -Substrat, das einen Gitterparameter von 6.264 \AA [232] aufweist, könnte diese metastabile Phase erhalten werden. Die Gitterfehlpassung⁹ wird durch BaF_2 auf unter 2 % reduziert. Bei Abweichungen des Gitterparameters bieten sich Alternativen zum BaF_2 -Substrat an, wie $AlSb$ mit $a = 6.135 \text{ \AA}$, $GaSb$ mit $a = 6.095 \text{ \AA}$ [233] oder KCl mit $a = 6.288 \text{ \AA}$ [234]. Ein weiterer Vorteil dieser Substrate ist deren elektrische Eigenschaft als Halbleiter bzw. Isolator. Dadurch kann bei Messungen der elektrischen Leitfähigkeit ein Beitrag des Substrats ausgeschlossen werden.

Die strukturelle Vielfalt von Cr_3Sb in der DO_3 -Struktur könnte durch die Kombination oder Substitution mit Kupfer erweitert werden. Im Kuper-Antimon-

⁹ Der Unterschied bzw. die Abweichung des Gitterparameters einer Verbindung, die epitaktisch auf ein einkristallines Substrat abgeschieden wird.

System ist das Antimonid bei einem Cu:Sb-Verhältnis von 3:1 dimorph und kommt in einer orthorhombischen Phase (ϵ -Cu₃Sb) bzw. in der DO₃-Struktur als Hochtemperaturphase (β -Cu₃Sb) vor. Aufgrund der Phasenbreite von β -Cu₃Sb variiert der Gitterparameter zwischen 5.811 Å und 6.038 Å und kann durch den Kupferanteil gegebenenfalls dem Cr₃Sb angepasst werden. [235] Zum epitaktischen Abscheiden von Cr₃Sb könnte eine Cu₃Sb-Zwischenschicht auf (100)-Siliziumsubstrat vorgelegt und durch Tempern in die Hochtemperaturphase überführt werden. Unterschiedliche Depositionsmöglichkeiten können bei der Substitution von Chrom mit Kupfer durch co-Verdampfen oder als Multifilm verfolgt werden. Beide Syntheserouten entlang der pseudo-binären Verbindungslinie Cr₃Sb-Cu₃Sb ermöglichen die Untersuchung des Einflusses von Kupfer auf das Kristallisationsverhalten und die auftretenden Strukturen. Dabei könnten möglicherweise die Heusler-Legierungen Cr₂CuSb und Cu₂CrSb erhalten werden. Bei der Synthese von Multifilmen kann aufgrund des großen Diffusionskoeffizienten von einer Durchmischung der Elementschichten vor Kristallisationsbeginn ausgegangen werden. Bei hinreichend kleinen (Cr/Sb/Cu/Sb)-Elementschichtdicken sind [(Cr₃Sb)_m(Cu₃Sb)_n]-Multifilme denkbar (mit m bzw. $n = 1, 2, 3, \dots$), analog zu den „Misfit“-Verbindungen. [160] Derartige Multifilme bestehen aus (Cr/Sb)- bzw. (Cu/Sb)-Doppelschichten mit ca. 6 Å, was einer Cr₃Sb- bzw. Cu₃Sb-Monolage entspricht.

Ein weiterer synthetischer Ansatz kann die Substitution von Antimon durch Selen oder Tellur darstellen. Einerseits kann die Substitution der (Cr/Sb)-Filme von Zusammensetzungen der bekannten Chromchalkogeniden ausgehen, wie beispielsweise entlang der pseudo-binären Linie Cr₂Te₃-Cr₂Sb₃. Andererseits erscheint auch auf der Grundlage von Untersuchungen zur Stabilität der A15-Strukturen die Deposition von (Cr/Te)-Multifilmen bei einem Verhältnis von 3:1 Erfolg versprechend [127], da das Atomradienverhältnis mit $r_{Cr}/r_{Te} \approx 0.94$ in dem zu erwartenden Bereich liegt ($0.92 < r_A/r_B < 1.08$).

8 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Bensch angefertigt. Ich möchte mich bei allen bedanken, die mich während dieser Zeit unterstützt und zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle gilt mein besonderer Dank meinem Doktorvater Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die damit verbundene Vergabe dieser interessanten Aufgabenstellung, einer ständigen Diskussionsbereitschaft sowie der Gelegenheit für Forschungsreisen, aber auch der Bereitstellung von Personalmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Die zahlreichen und konstruktiven Diskussionen mit Prof. Dr. Christian Näther und Dr. Nicole Pienack sowie die angenehme Atmosphäre schätze ich sehr.

Ohne die Motivation und der Empfehlung zur Promotion durch Prof. Dr. Alfred Lechner, wäre ich sicherlich nicht um all die Erfahrungen der vergangenen Zeit reicher. Dafür ein herzliches „Vergelt's Gott“.

Diese umfangreiche Forschung ist ohne Kooperationen kaum durchführbar. Besonders dankbar bin ich für die Unterstützung von Prof. Dr. Hubert Ebert, Gerhard Kuhn und Dr. Sergey Mankovsky für ihre theoretischen Arbeiten, Prof. Dr. David C. Johnson einschließlich seiner gesamten Arbeitsgruppe für die Bereitstellung ihrer Aufdampfanlage, diversen Analysemethoden sowie die Diskussionsbereitschaft, Prof. Dr. Lorenz Kienle, Dr. Ulrich Schürmann, Dr. Venkata Sai Kiran Chakravadhanula und Christin Szillus für die elektronenmikroskopischen Arbeiten sowie Dr. Oliver Riemenschneider und Frau Schwitzke am Rasterelektronenmikroskop.

Für die Lösung technischer Problemstellungen und der Möglichkeit auch weniger wissenschaftliche Tätigkeiten durchführen zu können, danke ich Ralf Suren und seinem Werkstattteam sowie den Hausmeistern Peter Puttig und Hartmut Pietsch sehr herzlich. Es wäre sonst häufig eine sehr trockene Strecke gewesen.

Ebenso möchte ich die wunderbare Hilfsbereitschaft unserer Sekretärinnen Ines Pohlmann und Britta Bahn sowie Cornelia Möller, Bettina Köpke-Borkowski, Birgit Andersen und Ute Sobotta erwähnen.

Ohne die großartige und schnelle Unterstützung durch die Bibliothekarinnen Nicola Schmitz und Selma Schulz hätte manches noch wesentlich länger gedauert. Vielen Dank!

Ich danke auch dem gesamten Arbeitskreis für die schöne Zeit am Institut. Dabei möchte ich die technische Unterstützung durch Maren Rasmussen und Henning Lühmann nicht vergessen.

In besonderer Erinnerung sind die zahlreichen Diskussionen und Gespräche in den Büros der Dūfis und Solvos. Zeit für Spaß und Motivation waren dabei mindestens genauso wichtig und hilfreich wie die wissenschaftlichen Themen. Besten Dank!

Bekanntlich wird die Frustrationsgrenze während einer Promotion oftmals ausgereizt. Mit Euch (Anna-Lena, Jessica, Jana, Lydia sowie Christine, Dirk und Enrique) war diese Zeit wesentlich leichter zu überstehen.

Außerdem möchte ich mich bei der gelegentlichen, aber viel zu seltenen Schafkopfrunde für das Ass bzw. die Sau im Ärmel bedanken.

Aus der Ferne hatte ich stets die Unterstützung und das Verständnis meiner Familie, bei der ein Besuch für mich immer eine willkommene Abwechslung war.

Herzlichen Dank auch an Steffi, die viel Geduld und Verständnis für meine oft endlosen Arbeitstage aufbrachte. Kaum jemand anderem konnte ich so oft von Goldfischen erzählen. Ich danke ihr auch für die künstlerische Unterstützung in dieser Arbeit – einfach genial!

9 Publikationsliste

Die im Laufe dieser Arbeit entstandenen Publikationen und Tagungsbeiträge in Form von Vorträgen und Postern, sind im folgenden Abschnitt aufgelistet.

9.1 Veröffentlichungen und eingereichte Manuskripte

- Investigations of the crystallization mechanism of CrSb and CrSb₂ multilayered films using *in-situ* X-ray diffraction and *in-situ* X-ray reflectometry” von Matthias Regus, Gerhard Kuhn, Sergiy Mankovsky, Hubert Ebert und Wolfgang Bensch, *J. Solid State Chem.* 2012, 196, 100-109.
- “Untersuchung der Reaktivität von Cr-Sb-Multifilmen“ von Matthias Regus und Wolfgang Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012, 638(10) 1585.
- “Experimental and theoretical investigation of the new, metastable compound Cr₃Sb” von Matthias Regus, Gerhard Kuhn, Svitlana Polesya, Sergiy Mankovsky, Matti Alemayehu, Matthew Stolt, David C. Johnson, Hubert Ebert and Wolfgang Bensch, *Z. Kristallogr.* 2014, 229(7), 505-515.
- “Synthesis and Characterization of Metastable (Cr,V)₃Sb” von Matthias Regus, Wolfgang Bensch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2014, 640(11), 2400.
- “Characterization of Cr-rich Cr-Sb Multilayer Films: Syntheses of a New Metastable Phase Using Modulated Elemental Reactants” von Matthias Regus, Sergiy Mankovsky, Svetlana Polesya, Gerhard Kuhn, Jeffrey Ditto, Ulrich Schürmann, Markus Winkler, Christian Näther, Jan D. König, Kilian Bartholomé, Harald Böttner, Lorenz Kienle, David C. Johnson, Hubert Ebert und Wolfgang Bensch, *J. Solid State Chem.*, 2015, 230, 254-265.
- “Structural and magnetic properties of CrSb compounds: NiAs structure” von Svitlana Polesya , Gerhard Kuhn , Sergiy Mankovsky , Hubert Ebert , Matthias Regus and Wolfgang Bensch, *J. Phys.: Condens. Matter* 2012, 24, 036004-9.
- “Magnetic properties of CrSb compounds with zinc-blende and wurtzite structures” von Gerhard Kuhn , Svitlana Polesya , Sergiy Mankovsky , Jan Minár, Hubert Ebert , Matthias Regus and Wolfgang Bensch, *J. Phys.: Condens. Matter* 2012, 24, 306005-14.

- “Electronic structure and magnetic properties of CrSb₂ and FeSb₂ investigated via ab initio calculations” von Gerhard Kuhn, Sergiy Mankovsky, Hubert Ebert, Matthias Regus und Wolfgang Bensch, *Physical Review B* 2013, 87, 085113-8.
- “Electronic structure and magnetic properties of Mn_{1-x}Cr_xSb alloys” von Gerhard Kuhn, Matthias Thubauville, Svitlana Polesya, Sergiy Mankovsky, Diana Benea, Matthias Regus, Wolfgang Bensch and Hubert Ebert, *J. Phys.: Condens. Matter* 2014, 26, 416002-9.

9.2 Präsentationen

- „Experimental Investigation of the Cr-Sb-System“ von Matthias Regus und Wolfgang Bensch, Berichtskolloquium des SPP1415, Boppard, 7.10.2011.
- „Reaktivität von Multifilmen am Beispiel des Cr-Sb-Phasenraums“ von Matthias Regus und Wolfgang Bensch, AC-Kolloquium 20012/13, Kiel, 20.11.2012.

9.3 Posterbeiträge

- “Cr-Sb-Multifilms Fabricated by Physical Vapour Deposition“ von Matthias Regus und Wolfgang Bensch, Norddeutsches Doktorandenkolloquium, Greifswald, 24.9.2010.
- “Experimental Investigation by Preparing Thin Films” von Matthias Regus und Wolfgang Bensch, Berichtskolloquium des SPP1415, Boppard, 7.10.2011.
- „Untersuchung des Phasenraums mit Hilfe von dünnen Filmen“, von Matthias Regus und Wolfgang Bensch, 16. Tagung - Festkörperanalytik, Wien, 5.6.2011.
- “Cr-Sb-Multifilms and there Characterisation” Von Matthias Regus und Wolfgang Bensch, Wissenschaftsforum der GDCh, Bremen, 6.9.2011.
- “Presentation of Antimony-rich Cr/Sb Compounds for Thermoelectric Application” von Matthias Regus und Wolfgang Bensch, ZFM-Summer School 2012 - Functional Solids, Celle, 25.7.2012.

- “Experimental and Theoretical Investigation of the Cr-Sb System“ von Matthias Regus, Gerhard Kuhn, Hubert Ebert und Wolfgang Bensch, Workshop: *In-situ* Characterisation, Wismar, 29.3.2012.
- “Theoretical and Experimental Investigation of New Metastable Cr-Sb Compounds“ von Gerhard Kuhn, Sergiy Mankovsky, Svitlana Polesya, Hubert Ebert, Matthias Regus und Wolfgang Bensch, 16. Tagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Darmstadt, 18.9.2012.
- „Theoretische und experimentelle Erkundung des Phasenraums der Systeme Cr-Sb und Cr-Sb-Te“ von Gerhard Kuhn, Sergiy Mankovsky, Svitlana Polesya, Hubert Ebert, Matthias Regus und Wolfgang Bensch, Vernetzungstreffen - SPP1415, Eisenach, 2.5.2013.
- “Synthesis and Characterisation of Metastable $(Cr,V)_3Sb$ “ von Matthias Regus und Wolfgang Bensch, 17. Tagung der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung, Darmstadt, 16.9.2014.
- „Experimentelle und theoretische Erkundung des Phasenraums Cr-Sb sowie die Substitution durch Vanadium, Kupfer und Tellur“ von Matthias Regus, Svitlana Polesya, Sergiy Mankovsky, Gerhard Kuhn, Bastian Barton, Ute Kolb, Hubert Ebert und Wolfgang Bensch, Berichtskolloquium – SPP1415, Bad Sooden-Allendorf, 6.5.2015.

10 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Diese Dissertation wird erstmalig im Rahmen eines Promotionsvorhabens ausschließlich an dieser Stelle vorgelegt. Die Arbeit ist nach Inhalt und Form, abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Betreuer, meine eigene Arbeit, welche unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden ist. Dies ist mein erster Promotionsversuch.

Kiel, den 20.5.2015

Matthias Regus

11 Lebenslauf

Matthias Regus
Dipl.-Ing. (FH)

*24.11.1981 in Pegnitz
Staatsangehörigkeit: deutsch

1992 – 1997	Schule Hauptschule mit Qualifizierendem Hauptschulabschluss in Ebermannstadt
09/2000 – 07/2003	Berufsoberschule mit Fachgebundener Hochschulreife in Bamberg
08/1997 – 09/2000	Berufspraxis vor dem Studium Berufsausbildung zum Schreiner bei Schreinerei Sponsel in Muggendorf
09/2003 – 06/2004	Zivildienst Zivildienst beim Sozialdienst kath. Frauen in Bamberg
10/2004 – 2/2009	Studium Mikrosystemtechnik an der Hochschule Regensburg (Fachhochschule für angewandte Wissenschaften) Praxissemester (WS 2005/06): NanoWorld Services GmbH in Erlangen; Charakterisierung von AFM-Spitzen Praxissemester (SS 2007): DuPont ECK Technology Ltd. in East Kilbride - Scotland; New Product Testing Zusatzausbildung: Ausbildung zur Sicherheitsfachkraft (SiFa)
04/2009 – 11/2009	Berufspraxis nach dem Studium Hochschule Regensburg Technischer Mitarbeiter, Betreuung von Studenten in Praktika und Diplomarbeit
ab 12/2009	Promotion Institut für Anorganische Chemie, CAU Kiel Festkörperchemie: Experimentelle Untersuchung von Nichtgleichgewichtsphasen im Phasenraum von Chrom-Antimon Forschungsaufenthalt: (07/2013 und 08/2014) Arbeitskreis von Prof. David C. Johnson an der University of Oregon in Eugene, OR – USA

12 Anhang

12.1 Abbildungen

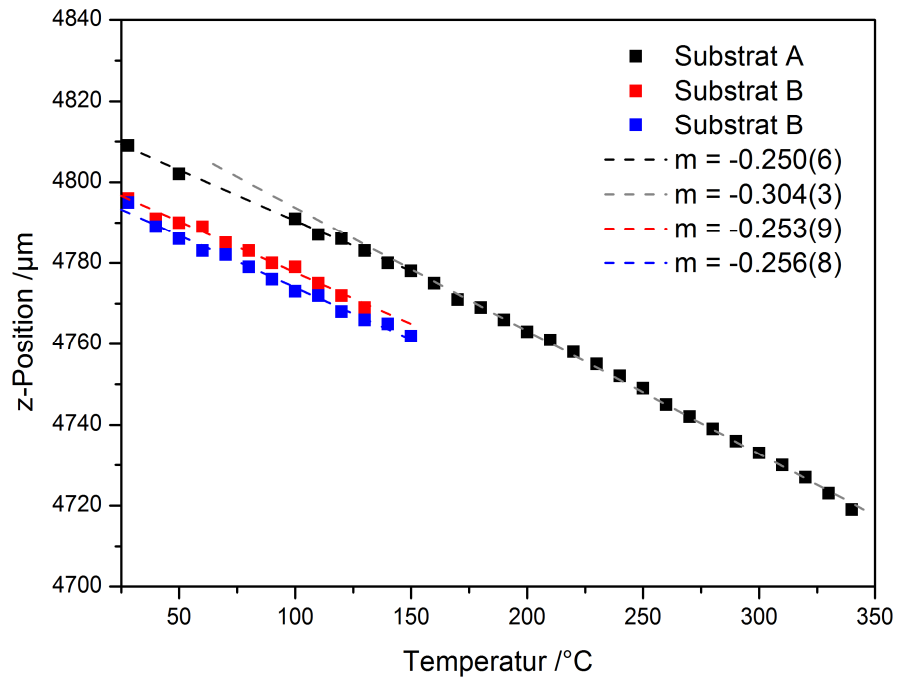


Abb. A1: Absolute z-Position vs. Temperatur zur Kalibrierung der Höhenjustage des HTK-Probenhalter. Unabhängig vom Substrat zeigt sich im Rahmen der Messgenauigkeit eine temperaturabhängige Steigung und somit eine temperaturabhängige, relative Änderung der z-Position.

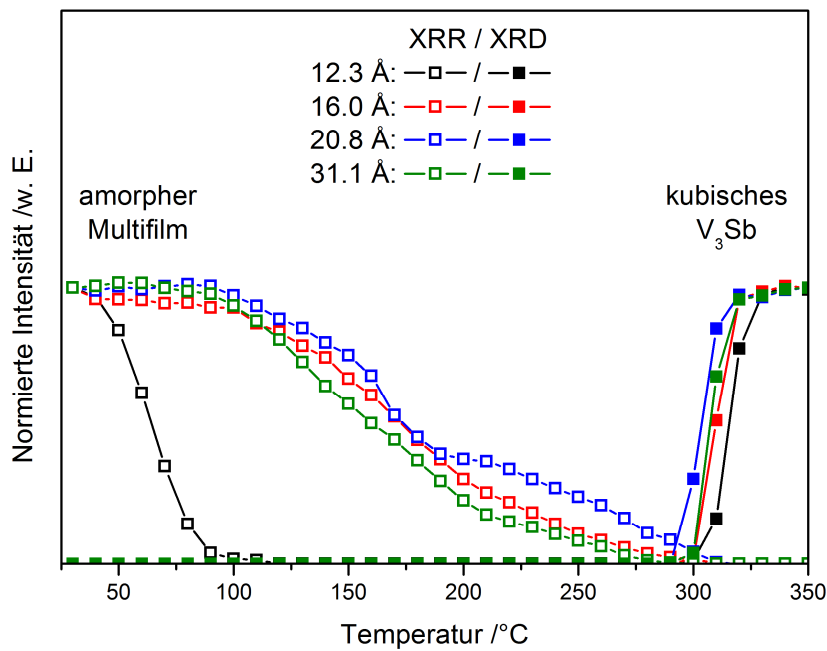


Abb. A2: Darstellung der temperaturabhängigen Interdiffusion von (V/Sb)-Doppelschichten und Kristallisation des kubischen V_3Sb der Multifilm mit unterschiedlich dicken Wiederholeinheiten und einem Vanadiumanteil von ca. 75 at-%. MR127: 12.3 Å (schwarz), MR163: 16.0 Å (rot), MR171: 20.8 Å (blau), MR172: 31.1 Å (grün).

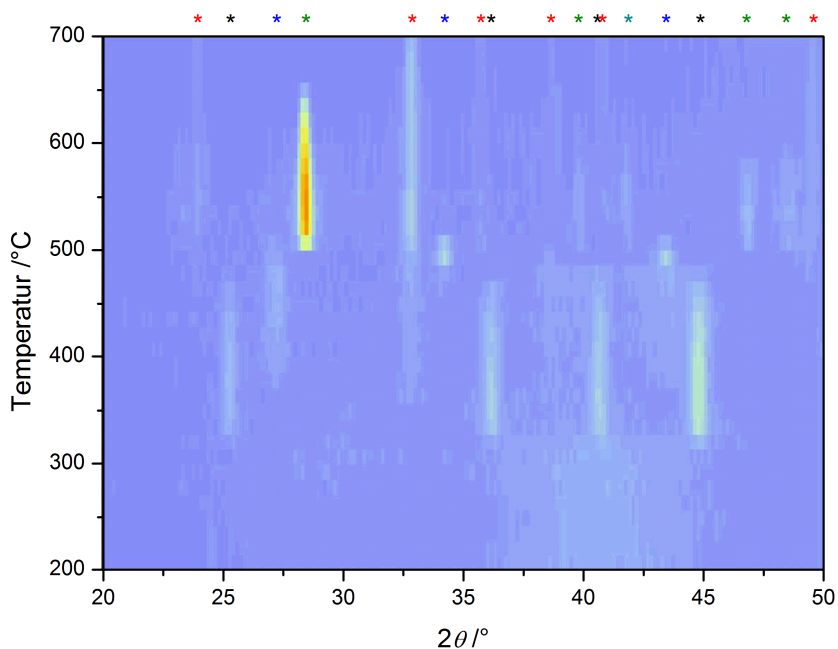


Abb. A3: Ausgewähltes Beispiel einer *in-situ* XRD Untersuchung. Mit den temperaturaufgelösten Diffraktogrammen kann die Reaktivität eines Films mit der Zusammensetzung V_3Sb (MR197) in einem Temperaturbereich von 300 °C bis 700 °C verfolgt werden (2 °C/min, $\Delta T = 10$ °C). V_3Sb ($Pm\bar{3}n$): schwarz, V_3Sb_2 ($I4/m\bar{c}m$): blau, Sb ($R\bar{3}m$): grün, V_2O_3 ($R\bar{3}c$): rot.

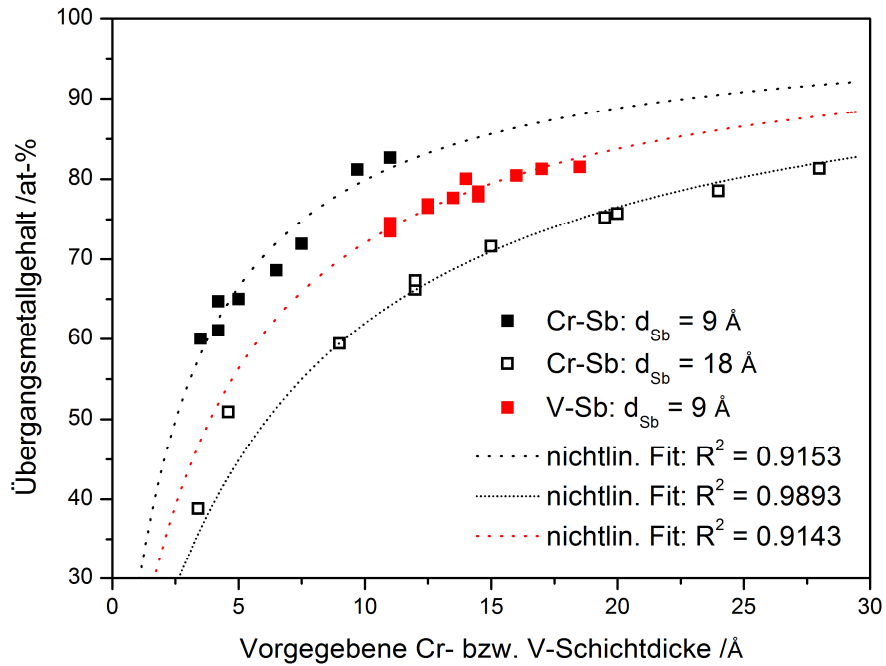


Abb. A4: Übergangsmetallgehalt von (Cr/Sb)- und (V/Sb)-Filmen mit unterschiedlich dicken Elementschichten und konstanter Antimonschichtdicke ($d_{Sb} = 9 \text{ \AA}$) zur Bestimmung der Abscheidparameter für Cr_3Sb und V_3Sb bzw. $\text{Cr}_{3-x}\text{V}_x\text{Sb}$ ($k_{Cr} = 0,00280(10)$ und $k_V = 0,00431(6)$) sowie ein Vergleich der nichtlinearen Regression für (Cr/Sb)-Multifilme mit $d_{Sb} = 18 \text{ \AA}$ (offene Symbole).

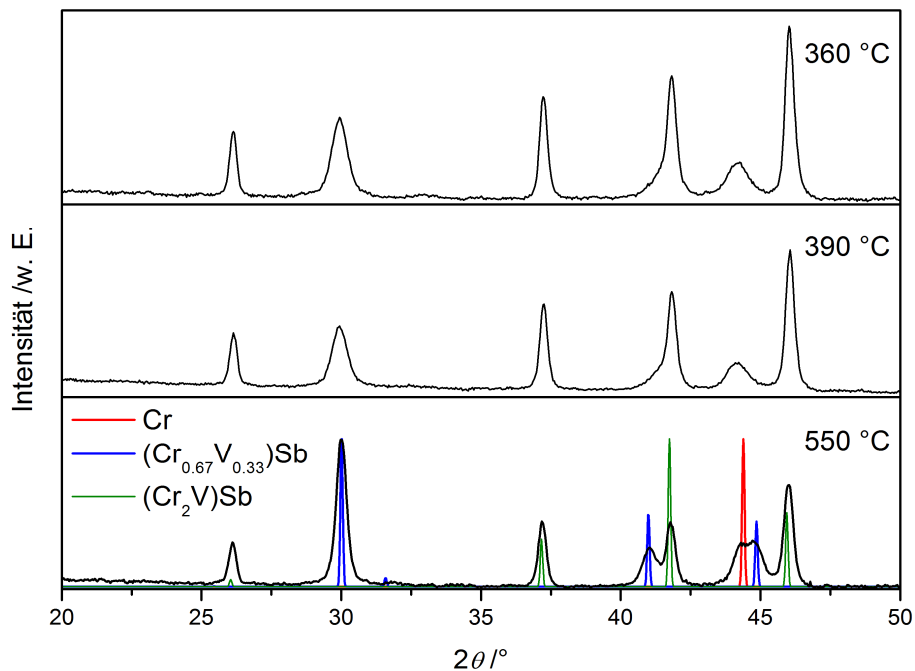


Abb. A5: *Ex-situ* Röntgendiffraktogramme von substituiertem Cr_3Sb (MR170) mit einem Cr:V:Sb-Verhältnis von 2:1:1 nach dem Tempern bei 360 °C, 390 °C und 550 °C im Vergleich mit den beobachteten Phasen Cr (rot), $(\text{Cr}_{0.67}\text{V}_{0.33})\text{Sb}$ (blau) und $(\text{Cr}_2\text{V})\text{Sb}$ (grün).

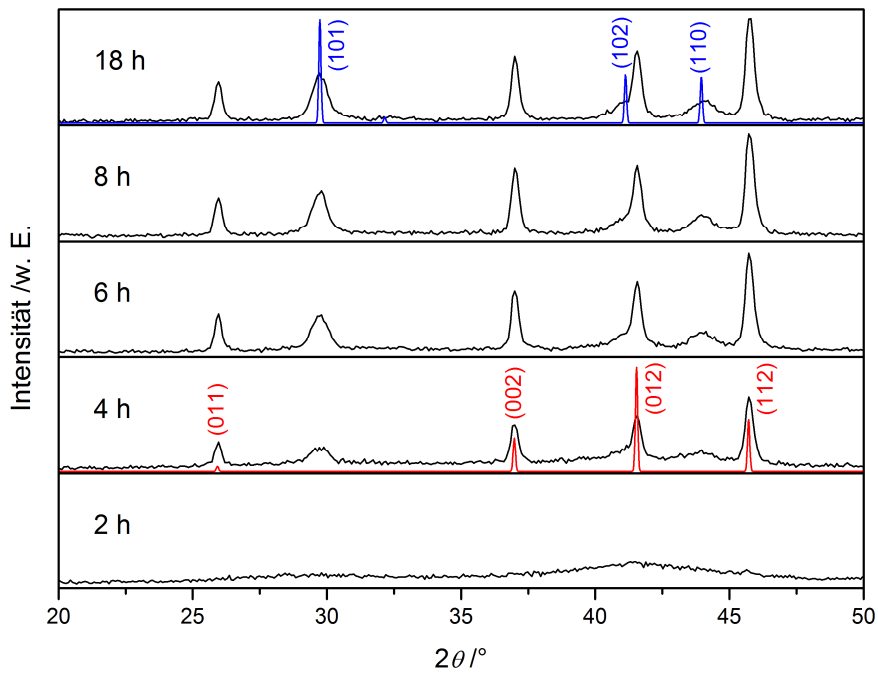


Abb. A6: Diffraktogramme einer isothermen *in-situ* Untersuchung an einem Cr_2VSb Film (MR170) bei einer Temperatur von 360 °C über einen Zeitraum von 18 h im Vergleich mit den berechneten Diffraktogrammen der kubischen (rot) und hexagonalen (blau) Phase.

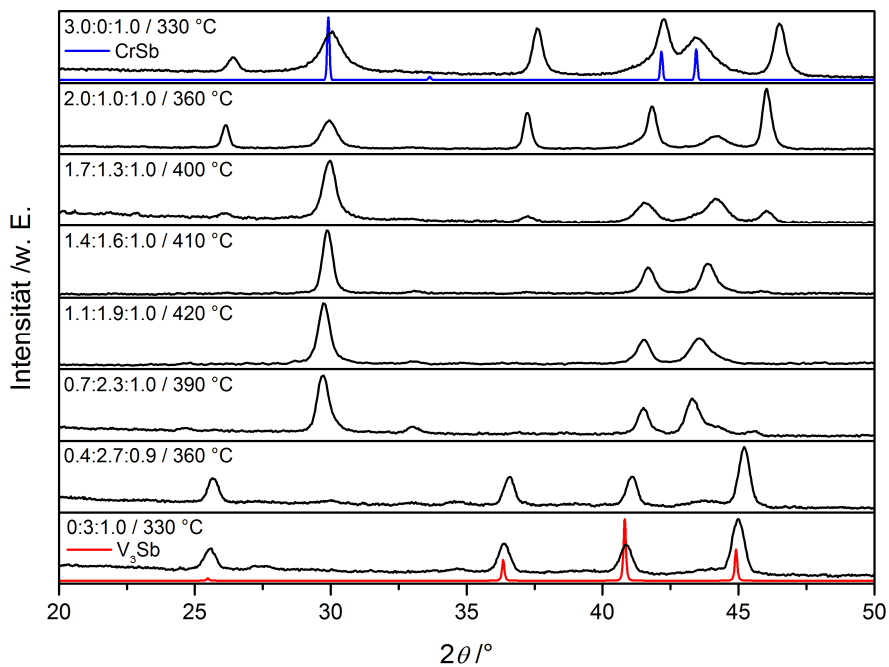


Abb. A7: Gegenüberstellung von *ex-situ* Diffraktogrammen der Substitutionsreihe $\text{Cr}_{3-x}\text{V}_x\text{Sb}$ im Vergleich zu den berechneten Diffraktogrammen der kubischen und hexagonalen Phase.

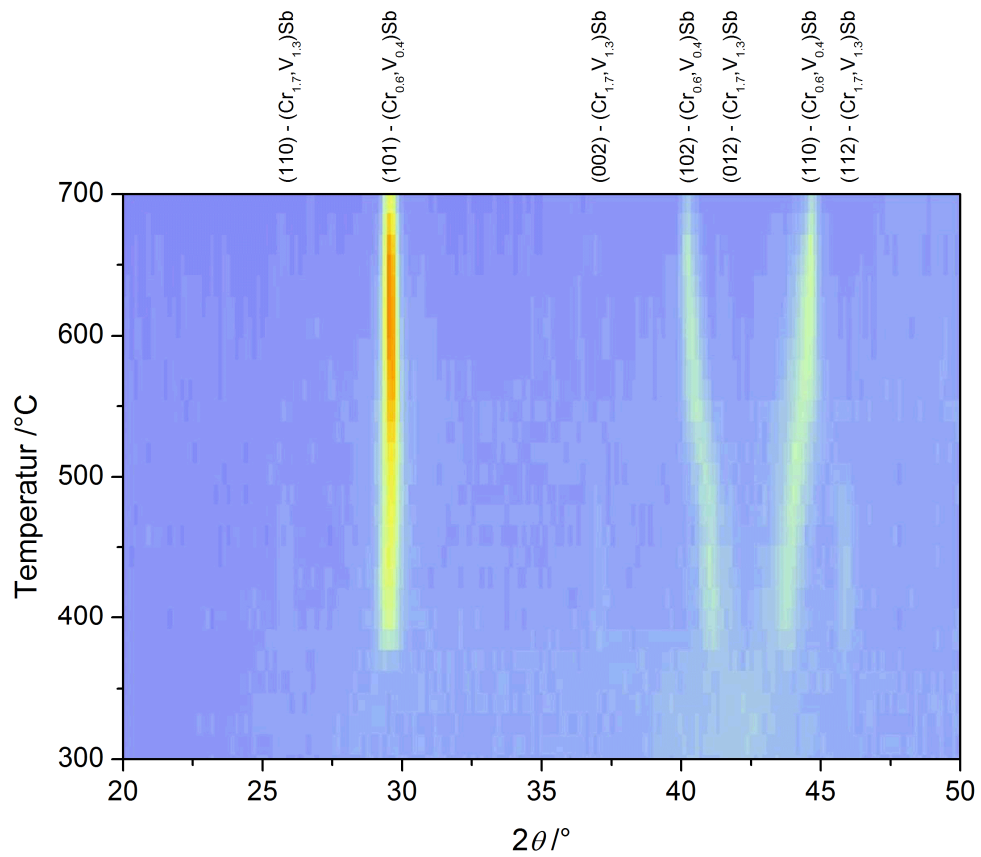


Abb. A8: Ausgewähltes Beispiel einer *in-situ* XRD-Untersuchung. Die temperaturlösten Diffraktogramme lassen die Reaktivität eines Films mit einer Zusammensetzung von $(\text{Cr}_{1.7}\text{V}_{1.3})\text{Sb}$ (MR215) in einem Temperaturbereich von 300 °C bis 700 °C verfolgen. Heizrate: 2 °C/min; Schrittweite: $\Delta T = 10$ °C.

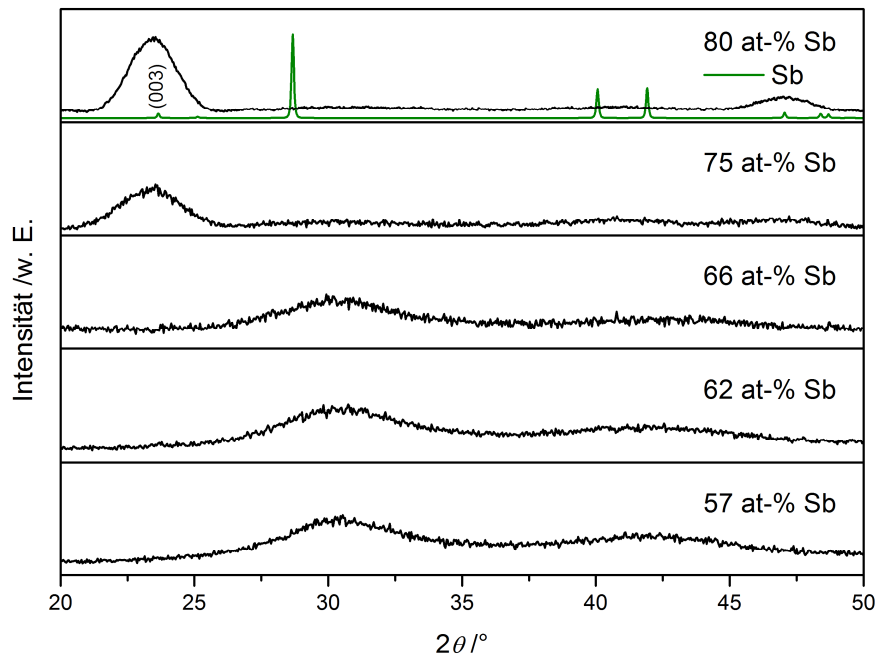
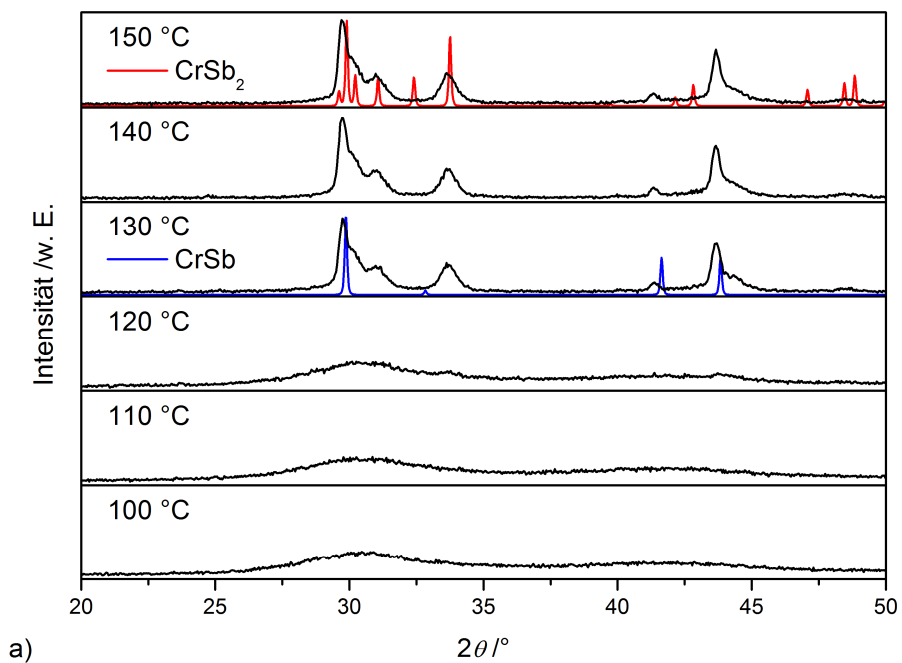
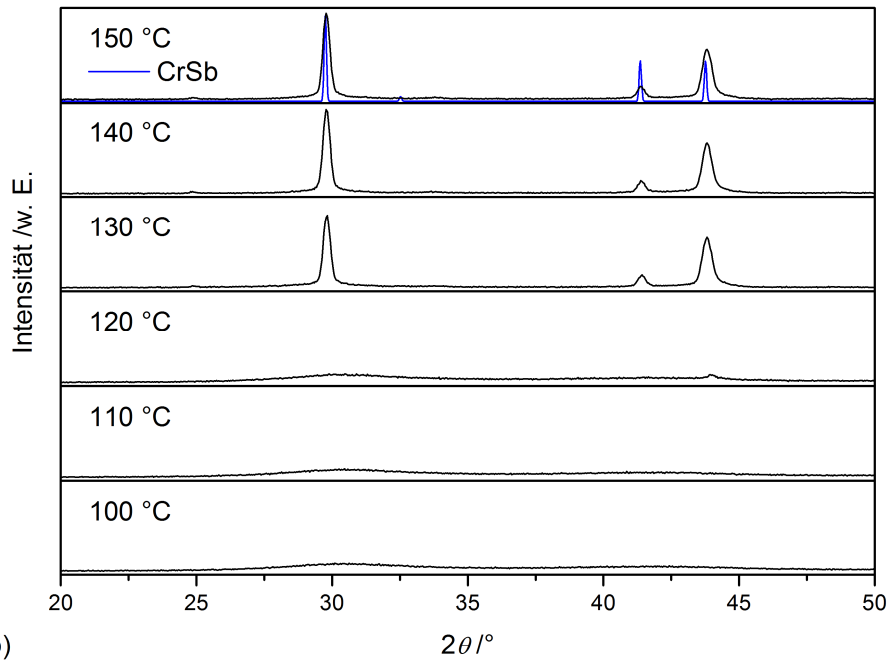


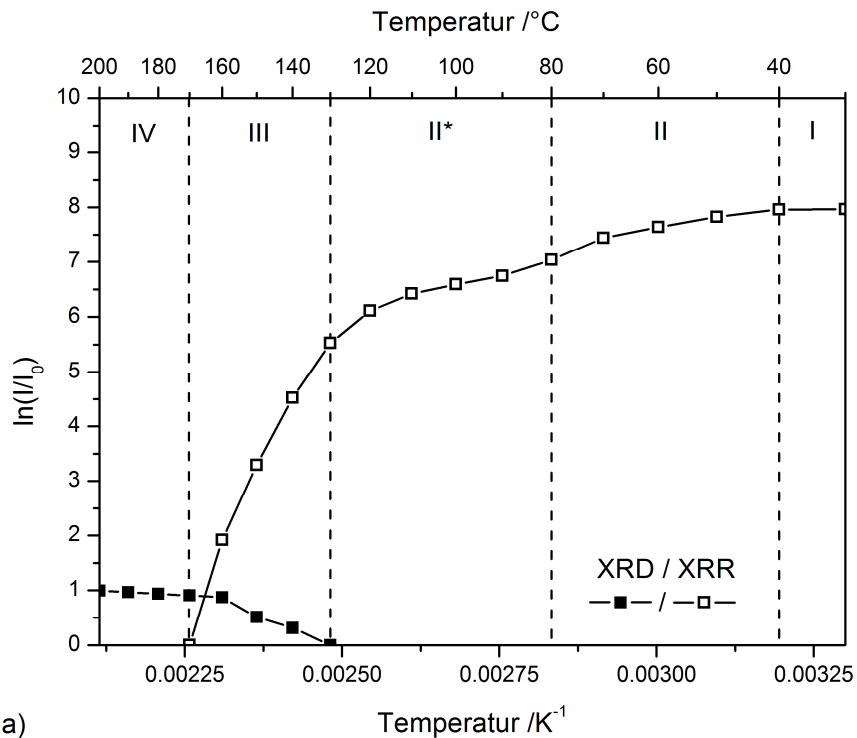
Abb. A9: Röntgendiffraktogramme von Multifilmen mit unterschiedlichem Antimon-
gehalt und einer Doppelschichtdicke von 18.3 Å bis 46.5 Å nach dem Ab-
scheiden ($d_{Cr} = 3.4 \text{ \AA}$).





b)

Abb. A10: Stufenweise temperaturlaufgelöste *in-situ* XRD-Untersuchung von (Cr/Sb)-Multifilmen mit einem Antimongehalt von a) 62 at-% (MR95St1) bzw. b) 57 at-% (MR94St2) und einer Doppelschichtdicke von 18.3 Å bzw. 19.2 Å. Die *in-situ* Experimente erfolgten von Raumtemperatur bis 150 °C mit einer Heizrate von 2 °C/min und einer Schrittweite von 10 °C.



a)

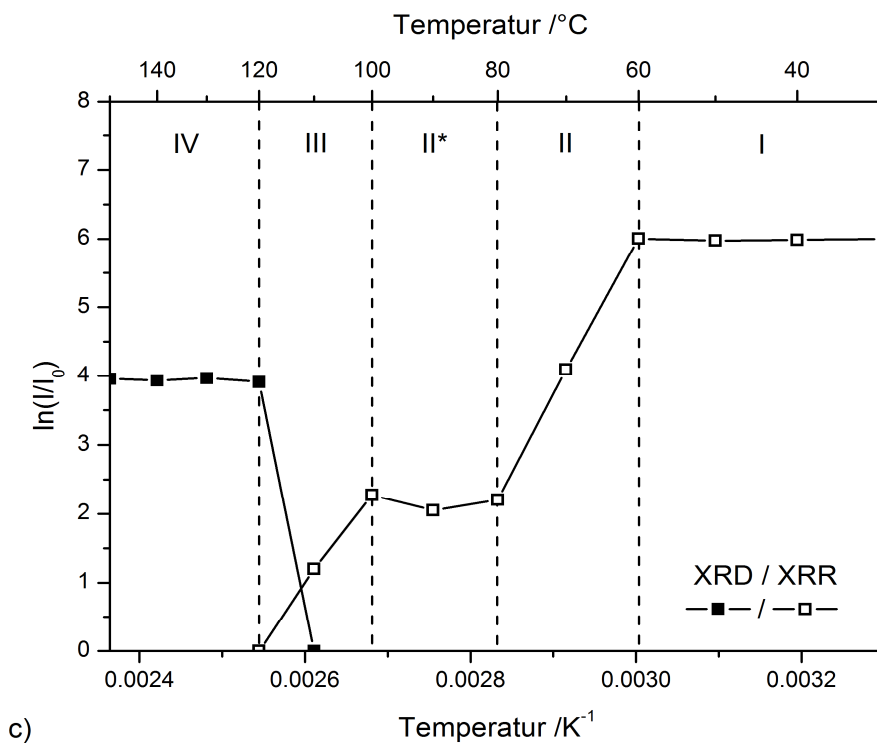
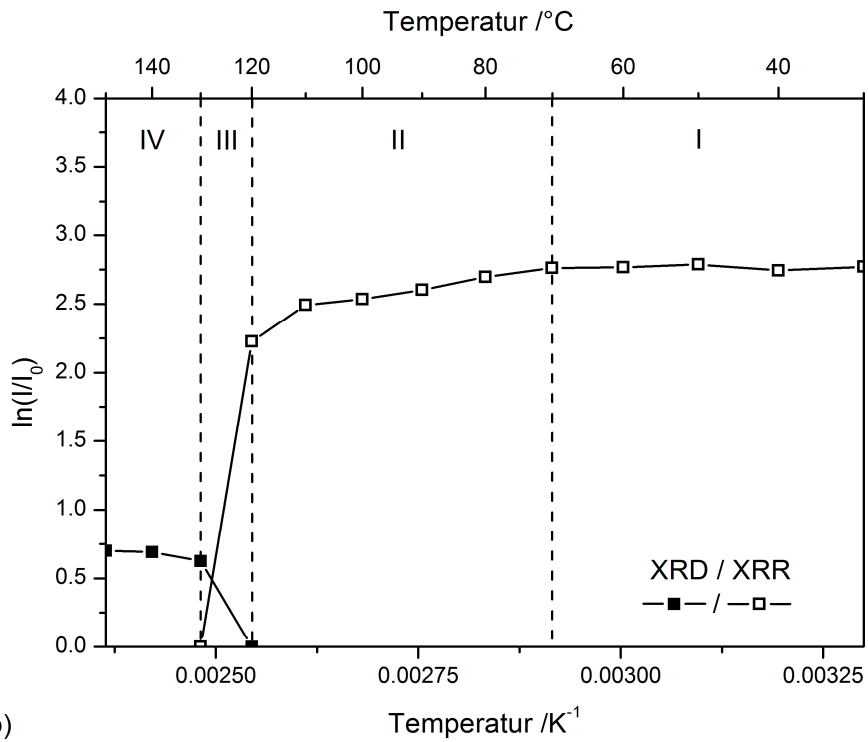


Abb. A11: Vergleich der temperaturlösten *in-situ* XRR- und XRD-Daten nach Arrhenius: a) 80 at-%, MR90St1+3; b) 74 at-%, MR91St4; c) 66 at-%, MR95St2. Die Bereiche I-III bzw. IV verdeutlichen die unterschiedlichen Zustände der Multifilme während der *in-situ* Untersuchungen. Die Verbindungslinien verdeutlichen ausschließlich die Intensitätsänderungen.

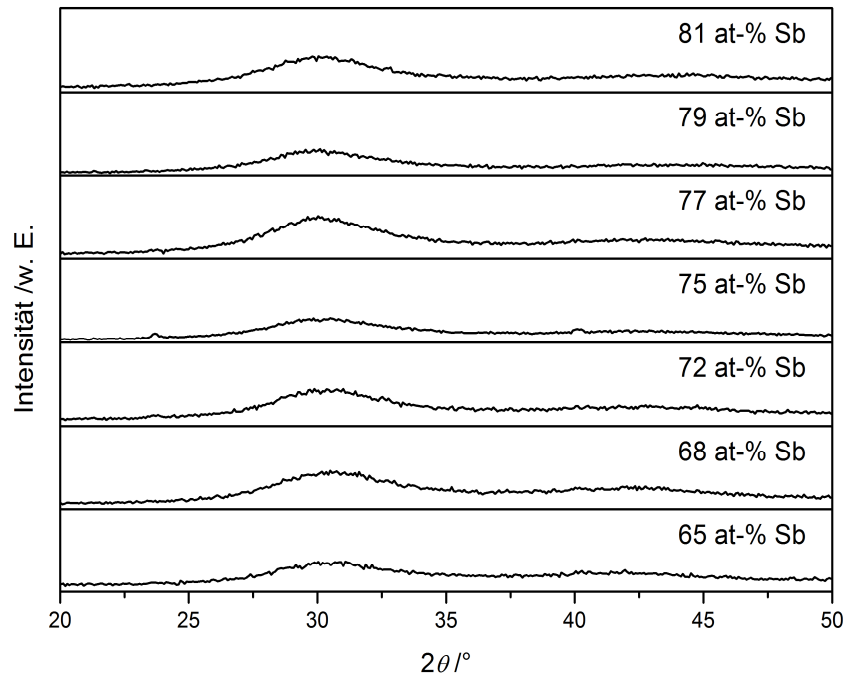
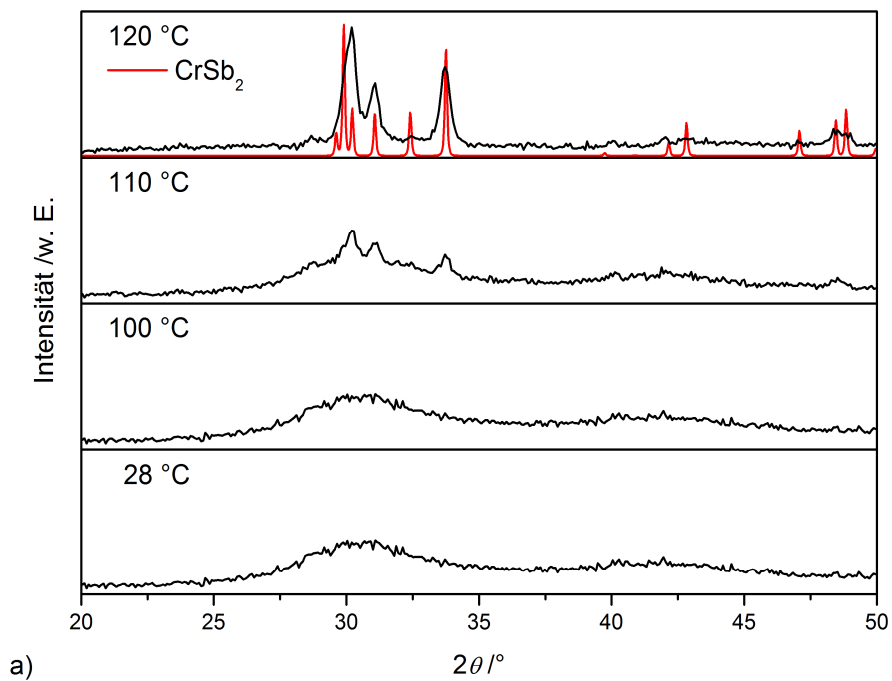
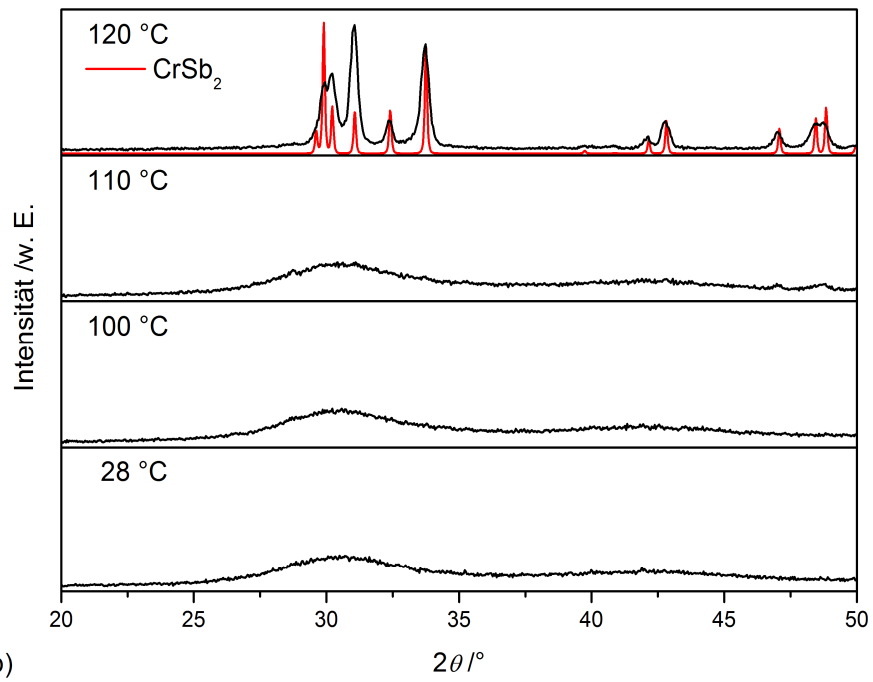


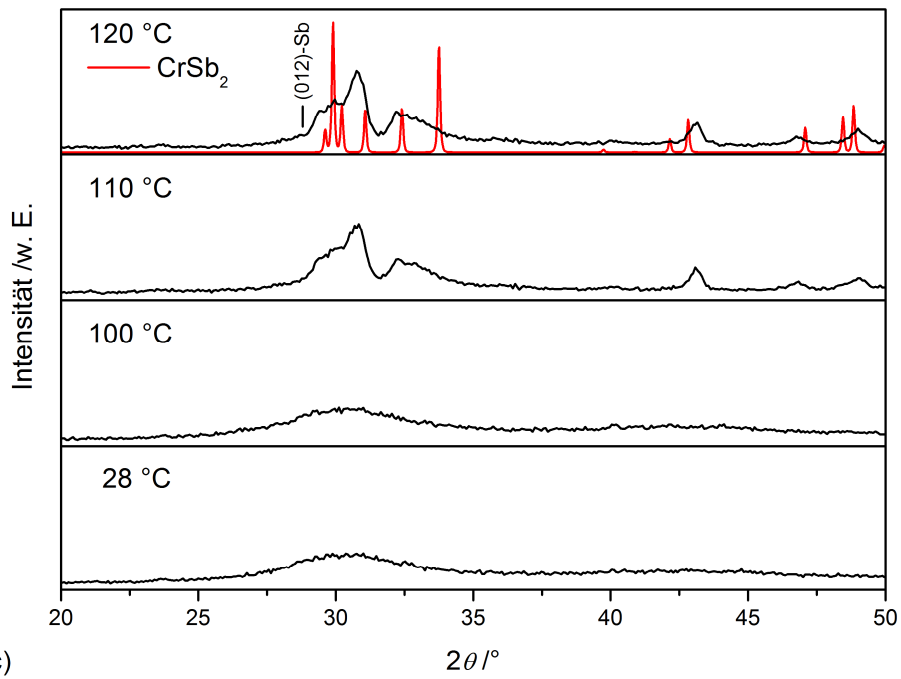
Abb. A12: Röntgendiffraktogramme von Multifilmen mit unterschiedlichem Antimon-
gehalt nach dem Abschieden. Die Filme besitzen eine Doppelschichtdicke
von $<10 \text{ \AA}$ (vgl. Abb. A13a-g).



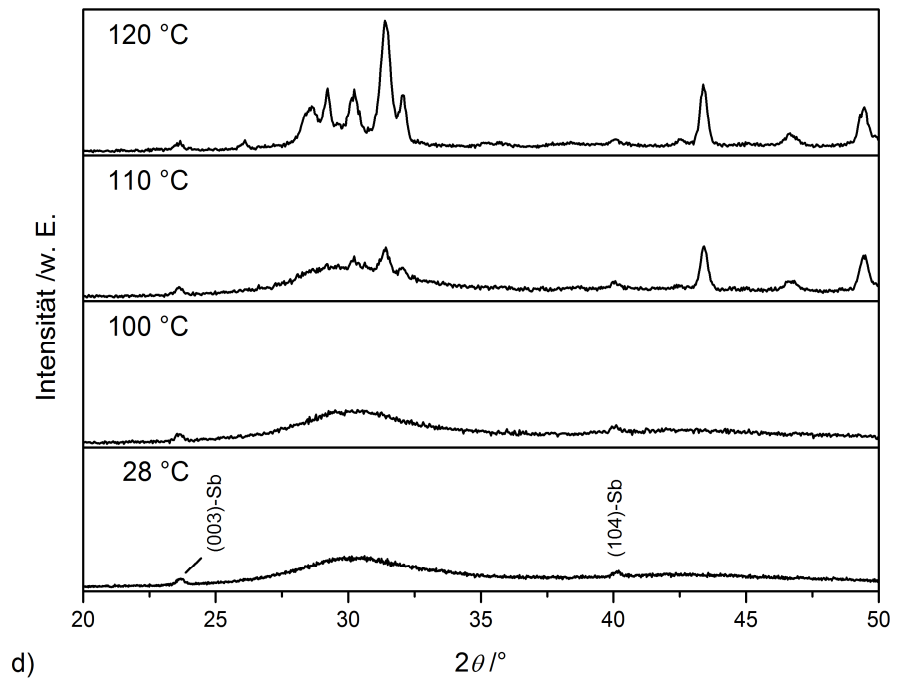
a)



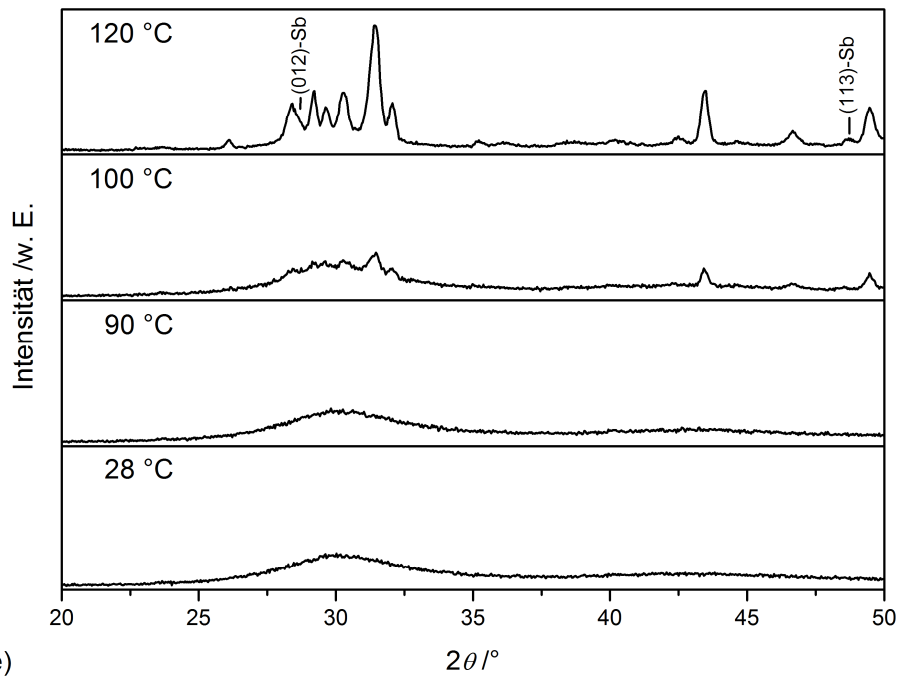
b)



c)



d)



e)

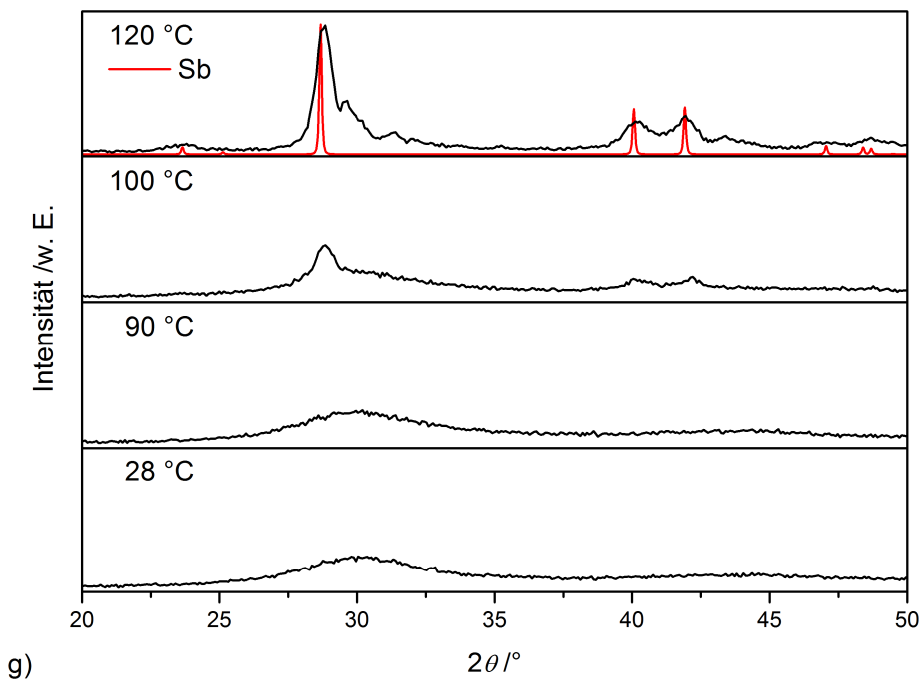
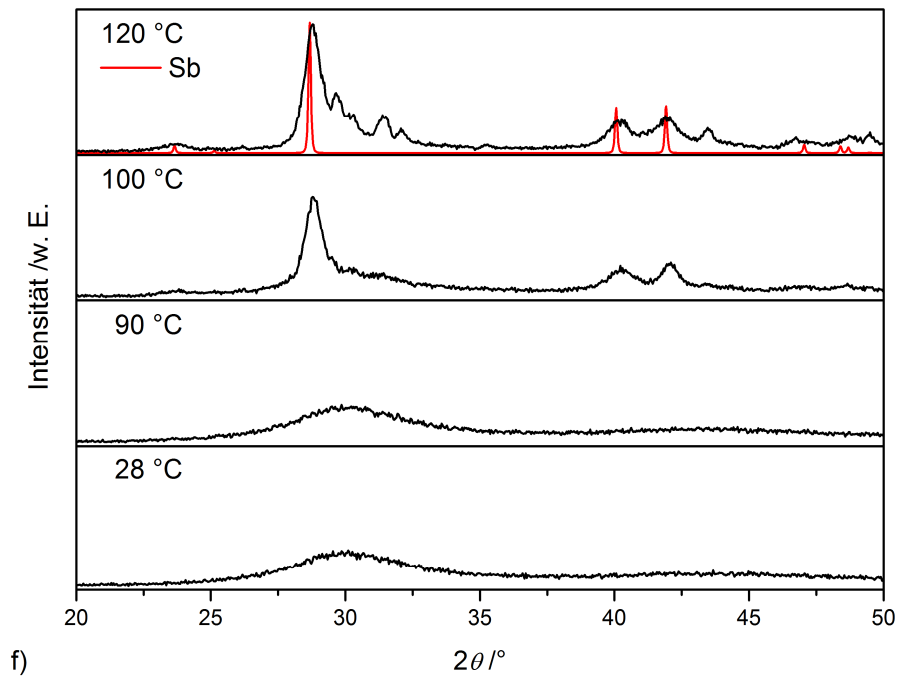


Abb. A13: Diffraktogramme von temperaturlösten *in-situ* XRD-Untersuchungen von Multifilmen mit unterschiedlichem Antimongehalt: a) MR101St1: 65 at-%, b) MR101St3: 68 at-%, c) MR99St4: 72 at-%, d) MR98St3: 75 at-%, e) MR98St1: 77 at-%, f) MR102St1: 78 at-%, g) MR98St2: 81 at-%.

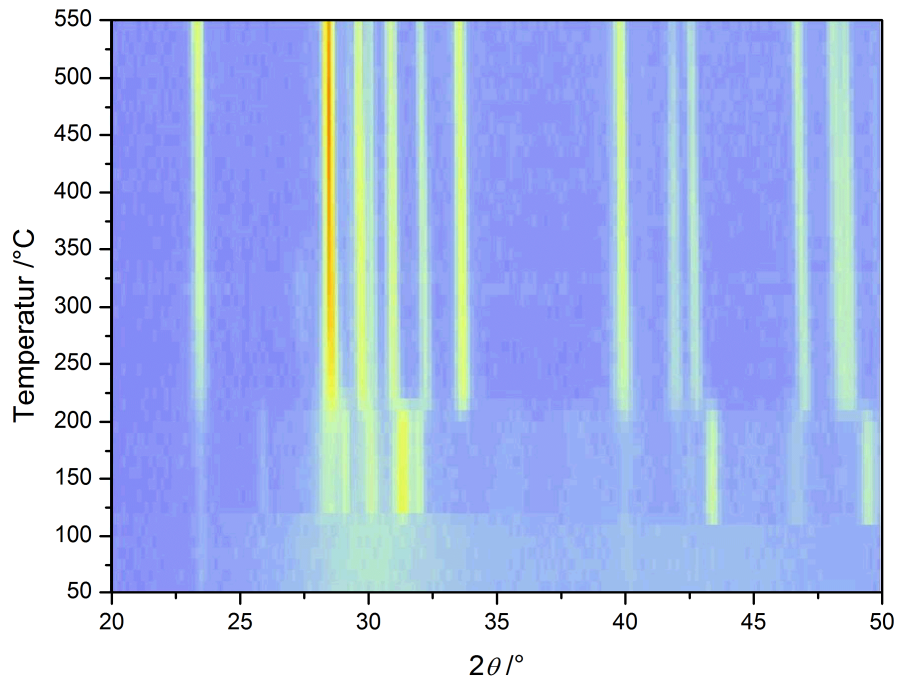


Abb. A14: Diffraktogramme einer temperaturlaufgelösten *in-situ* XRD-Messung des Multifilms MR98St3 mit 75 at-% Antimon und einer Wiederholeinheit von 7.4 Å in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 550 °C.

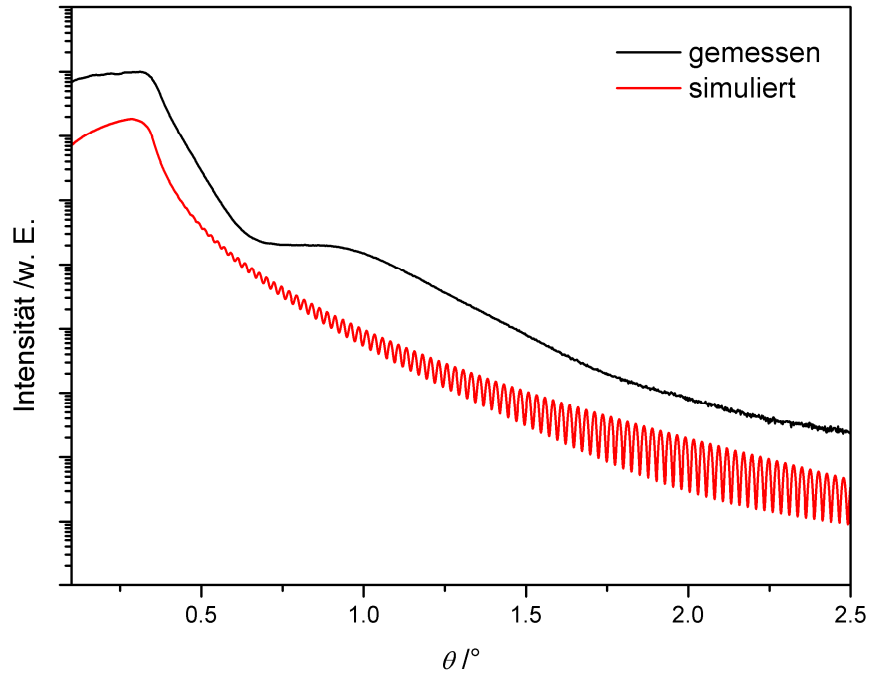


Abb. A15: Gemessene Reflektometrieurve des co-verdampften Films MR52St1 mit einer Zusammensetzung von 76 at-% Antimon im abgeschiedenen Zustand (schwarz) und die simulierte Reflektometrieurve mit einer Schichtdicke von 170 nm.

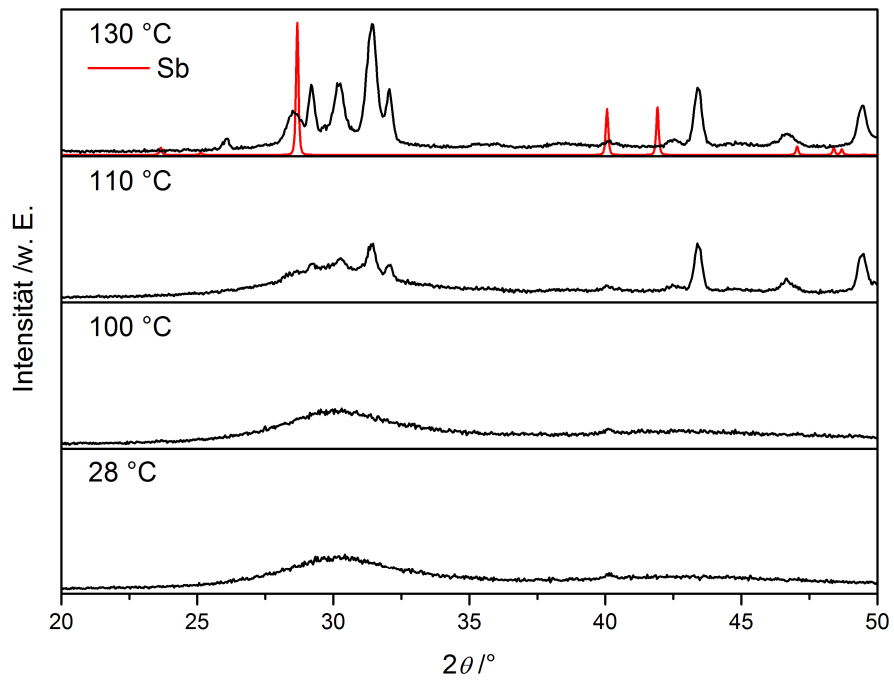


Abb. A16: Diffraktogramme der temperaturlösten *in-situ* XRD-Untersuchung des Films MR51St2 mit einem Antimongehalt von ca. 75 at-%.

12.2 Ergänzende Tabellen

Tab. A1: Probenbezeichnung und Details der Multifilme der ersten Vorversuchsreihe zur Synthese und Charakterisierung von (Cr/Sb)-, (V/Sb)- und (Cr/V/Sb)-Multifilmen mit einer konstanten Antimonschicht von $d_{Sb}^* = 18 \text{ \AA}$.

Film	$d_{Cr}^* / \text{\AA}$	$d_V^* / \text{\AA}$	$d_{Sb}^* / \text{\AA}$	$d_{WE}^* / \text{\AA}$	$d_{WE} / \text{\AA}$	$x_{Cr} / \text{at-\%}$	$x_V / \text{at-\%}$	$x_{Sb} / \text{at-\%}$
MR121	28.0	0	18.0	46	13.5	81.3	0.2	18.5
MR122	24.0	0	18.0	42	11.7	78.5	0.2	21.2
MR123	20.0	0	18.0	38	10.8	75.7	0.3	24.0
MR124	15.0	0	18.0	33	9.9	71.6	0.3	28.0
MR125	12.0	0	18.0	30	9.0	66.2	0.4	33.4
MR126	9.0	0	18.0	27	8.0	59.4	0.5	40.2
MR136	30.0	0	18.0	48	16.6	85.0	0.2	14.9
MR137	40.0	0	18.0	58	20.5	87.9	0.2	12.0
MR138	50.0	0	18.0	68	24.7	90.0	0.2	9.8
MR127	0	28.0	18.0	46	12.3	0.2	75.9	23.8
MR128	0	24.0	18.0	42	11.0	0.3	70.8	28.9
MR129	0	20.0	18.0	38	10.0	0.3	67.2	32.5
MR130	0	15.0	18.0	33	9.2	0.4	61.7	37.9
MR131	0	12.0	18.0	30	8.4	0.4	54.9	44.7
MR132	0	9.0	18.0	27	7.8	0.5	48.0	51.5
MR139	0	35.0	18.0	53	12.7	0.3	78.2	21.5
MR140	0	45.0	18.0	63	15.1	0.2	82.7	17.1
MR141	0	65.0	18.0	83	20.9	0.3	86.5	13.3
MR133	0	20.0	18.0	38	9.2	0.1	66.4	33.4
MR134	12.0	0	18.0	30	9.5	67.3	0.1	32.7
MR135	14.4	0	10.8	25	8.5	80.5	0.0	19.5
MR142	11.3	1.3	18.0	31	9.2	65.3	4.1	30.6
MR143	9.1	4.9	18.0	32	9.5	53.5	15.2	31.3
MR144	0	7.6	18.0	26	6.4	0.2	48.2	51.7
MR145	0	6.1	18.0	24	6.1	0.3	42.8	57.0
MR146	0	29.5	36.0	66	15.3	0.2	60.1	39.7
MR147	0	7.4	9.0	16	3.9	0.2	60.7	39.1
MR148	0	22.1	27.0	49	11.5	0.2	60.6	39.3
MR149	0	44.2	54.0	98	20.7	0.2	59.0	40.9

MR150	29.2	0	27.0	56	13.8	71.5	0.2	28.4
MR151	9.7	0	9.0	19	4.9	73.6	0.2	26.2
MR152	38.9	0	36.0	75	19.1	73.3	0.1	26.6
MR153	58.4	0	54.0	112	30.0	74.7	0.1	25.2
MR154	17.5	0	36.0	54	13.9	56.9	0.2	42.9
MR155	4.4	0	9.0	13	3.5	54.8	0.2	45.0
MR156	13.2	0	27.0	40	11.1	62.8	0.1	37.0
MR157	26.3	0	54.0	80	21.6	59.2	0.2	40.6
MR158	0	28.0	18.0	46	11.4	0.2	76.6	23.2
MR159	9.7	0	9.0	19	N. A.	82.8	0.0	17.1
MR160	26.3	0	25.2	52	18.9	84.5	0.0	15.5
MR161	19.5	0	18.0	38	10.1	75.2	0.1	24.8
MR162	0	14.3	9.0	23	4.9	0.1	81.4	18.6
MR163	0	42.8	27.0	70	16.0	0.1	76.2	23.7
MR164	29.2	0	27.0	56	16.6	77.8	0.1	22.1
MR165	3.4	0	18.0	21	6.0	38.8	0.2	60.9
MR166	4.6	0	18.0	23	6.6	50.9	0.2	48.9
MR167	4.4	0	9.0	13	3.6	58.5	0.2	41.4
MR168	5.7	0	9.0	15	4.3	66.5	0.1	33.3
MR169	10.5	0	9.0	20	6.2	79.1	0.1	20.8
MR170	6.5	4.8	9.0	20	5.4	50.8	24.9	24.3
MR171	0	57.0	36.0	93	20.8	0.1	74.8	25.2
MR172	0	85.5	54.0	140	31.1	0.1	74.0	26.0

d^* : bei der Abscheidung vorgegebene Dicke der Wiederholeinheit

d : gemessene Dicke der Wiederholeinheit

Tab. A2: Probenbezeichnung und Details der Filme der zweiten Versuchsreihe zur Synthese und Charakterisierung von (Cr/Sb)-, (V/Sb)- und (Cr/V/Sb)-Filmen mit einer konstanten Antimonschichtdicke von $d_{Sb}^* = 9 \text{ \AA}$.

Film	$d_{Cr}^* / \text{\AA}$	$d_V^* / \text{\AA}$	$d_{WE}^* / \text{\AA}$	$d_{WE} / \text{\AA}$	$x_{Cr} / \text{at-\%}$	$x_V / \text{at-\%}$	$x_{Sb} / \text{at-\%}$
MR194	6.5	0	16	4.2	68.6	0	31.4
MR195	3.5	0	13	3.6	60	0	40
MR196	5.0	0	14	4.3	65.0	0	35.0
MR197	0	11.0	20	5.1	0	74.5	25.5
MR198	0	16.0	25	6.7	0	80.4	19.6
MR199	0	13.5	23	5.6	0	77.7	22.3
MR200	7.5	0	17	4.5	71.9	0	28.1
MR201	4.2	0	13	3.7	61.1	0	38.9
MR202	9.7	0	19	6.0	61.5	0	38.5
MR203	0	12.5	22	5.5	0	76.8	23.2
MR204	0	14.5	24	5.9	0	78.4	21.6
MR205	0	12.5	22	5.4	0	76.4	23.6
MR206	0	14.5	24	5.9	0	77.9	22.1
MR207	11.0	0	20	6.8	82.7	0	17.3
MR208	4.2	0	13	3.9	64.7	0	35.3
MR209	9.7	0	19	6.6	81.2	0	18.8
MR210	0.9	10	20	5.5	9.8	66.6	23.7
MR211	2.7	7.5	19	5.3	27.0	47.2	25.8
MR212	1.8	8.7	20	5.3	18.4	56.3	25.2
MR213	3.7	6.2	19	5.0	36.1	38.5	25.4
MR214	2.7	7.5	19	4.8	29.5	42.4	28.0
MR215	4.6	5.0	19	5.3	43.6	31.8	24.7
MR216	0.9	10	20	6.8	20.4	52.8	26.8
MR217	4.6	5.0	19	2.9	41.0	30.5	28.5
MR218	2.7	7.5	19	4.5	29.2	43.3	27.5

d^* : bei der Abscheidung vorgegebene Dicke der Wiederholeinheit

d : gemessene Dicke der Wiederholeinheit

Tab. A3: Details der antimonreichen Multifilme: vorgegebene Elementschichtdicken, gemessene Doppelschichtdicken, Anzahl der Wiederholeinheiten und Zusammensetzung der (Cr/Sb)-Multifilme.

Filme	$d_{Cr^*} / \text{\AA}$	$d_{Sb^*} / \text{\AA}$	$d_{WE} / \text{\AA}$	m	d_{Film} / nm	$x_{Sb} / \text{at-\%}$
MR68St1			24.2		145.0	72
MR68St2	5.0	20.0	29.4	60	176.4	74
MR68St3			23.8		142.7	70
MR68St4			29.0		173.8	72
MR69St1			19.9		149.4	66
MR69St2	5.0	15.0	22.7	75	170.3	68
MR69St3			19.3		144.9	64
MR69St4			22.4		168.0	68
MR88St1			29.1		159.8	70
MR88St2	5.0	22.2	33.3	55	183.2	71
MR88St3			27.8		153.1	69
MR88St4			32.7		179.9	71
MR89St1			32.5		162.4	74
MR89St2	5.0	25.0	36.4	50	182.0	75
MR89St3			30.4		152.0	72
MR89St4			36.0		180.0	74
MR90St1			49.9		169.6	81
MR90St2	5.0	40.0	56.4	34	191.8	81
MR90St3			46.5		158.1	80
MR90St4			55.0		186.9	81
MR91St1			34.9		174.3	72
MR91St2	5.0	25.0	40.3	50	201.5	74
MR91St3			33.8		169.1	71
MR91St4			39.4		196.9	74
MR92St1			46.3		161.9	85
MR92St2	3.0	40.0	60.2	35	210.5	86
MR92St3			51.9		181.8	84
MR92St4			60.4		211.4	87

MR94St1			15.8		153.2	55
MR94St2	5.0	10.5	18.3	97	177.5	59
MR94St3			16.2		157.1	53
MR94St4			18.3		177.5	58
MR95St1			19.2		144.0	62
MR95St2	5.0	15.0	22.6	75	169.8	66
MR95St3			19.8		148.4	61
MR95St4			22.5		169.0	65
MR98St1			8.1		177.5	77
MR98St2	1.0	6.0	9.4	220	207.5	81
MR98St3			7.4		162.1	75
MR98St4			9.3		205.1	78
MR99St1						69
MR99St2	1.0	4.0	6.1 [†]	300	183 [†]	73
MR99St3						69
MR99St4						72
MR101St1						65
MR101St2	1.0	3.0	4.7 [†]	380	179 [†]	64
MR101St3						68
MR101St4						68
MR102St1						79
MR102St2	1.0	5.0	7.4 [†]	250	185 [†]	82
MR102St3						77
MR102St4						80

*d**: bei der Abscheidung vorgegebene Dicke der Wiederholeinheit

d: gemessene Dicke der Wiederholeinheit

[†] Schichtdicken anhand der Abscheidezeiten bzw. -raten und den ermittelten Tooling-Faktoren berechnet.

13 Literaturverzeichnis

- [1] Ipser, H., Komarek, K. L., Klepp, K. O., Transition Metal-Chalcogen Systems VIII: The Cr-Te Phase Diagram. *J. Less-Common Met.* 1983, 92, 265–282, DOI: 10.1016/0022-5088(83)90493-9.
- [2] Chattopadhyay, G., The Cr-Te (Chromium-Tellurium) System. *J. Phase Equil.* 1994, 15, 431–440, DOI: 10.1007/BF02647574.
- [3] Haraldsen, H., Neuber, A., Magnetochemische Untersuchungen. XXVII. Magnetische und röntgenographische Untersuchungen am System Chrom-Tellur. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1937, 234, 353–371, DOI: 10.1002/zaac.19372340407.
- [4] Chevreton, M., Bertaut, E. F., Jellinek, F., Quelques remarques sur le système Cr-Te. *Acta Cryst.* 1963, 16, 431, DOI: 10.1107/S0365110X63001134.
- [5] Grønvold, F., Westrum, E. F., Thermodynamic Aspects of the Magnetic Transitions in the Chromium Tellurides Heat Capacities of Cr₅Te₆, Cr₃Te₄ and Cr₂Te₃ from 5 to 350 K. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1964, 328, 272–282, DOI: 10.1002/zaac.19643280510.
- [6] Canadell, E., Jovic, S., Brec, R., Rouxel, J., Electronic structure and properties of anionic mixed valence and layered CrTe₃: The question of extended tellurium bonding in transition metal tellurides. *J. Solid State Chem.* 1992, 98, 59–70, DOI: 10.1016/0022-4596(92)90070-C.
- [7] Hashimoto, T., Yamaguchi, M., Magnetic Properties of Cr₇Te₈. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1969, 27, 1121–1126, DOI: 10.1143/JPSJ.27.1121.
- [8] Bensch, W., Helmer, O., Näther, C., Determination and Redetermination of the Crystal Structures of Chromium Tellurides in the Composition Range CrTe_{1.56}–CrTe_{1.67}: Trigonal di-Chromium tri-Telluride Cr₂Te₃, Monoclinic penta-Chromium octa-Telluride Cr₅Te₈, and the Five Layer Superstructure of Trigonal penta-Chromium octa-Telluride Cr₅Te₈. *Mater. Res. Bull.* 1997, 32, 305–318, DOI: 10.1016/S0025-5408(96)00194-8.
- [9] Viswanathan, R., Sai Baba, M., Lakshmi Narasimhan, T. S., Balasubramanian, R. *et al.*, Homogeneity ranges and thermodynamic properties of the Te-rich phases in the Cr-Te system. *J. Alloys Compds.* 1994, 206, 201–210, DOI: 10.1016/0925-8388(94)90036-1.
- [10] Roberts, L. E. J., *Solid state chemistry*, 1st edn., Butterworths; University Park Press, London, Baltimore, 1975.
- [11] Eto, T., Ishizuka, M., Endo, S., Kanomata, T. *et al.*, Pressure-induced structural phase transition in a ferromagnet CrTe. *J. Alloys Compds.* 2001, 315, 16–21, DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01237-8.

- [12] Ohta, S., Magnetic Properties of $(\text{Cr}_{1-u}\text{V}_u)_3\text{Te}_4$. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1985, 54, 1076–1086, DOI: 10.1143/JPSJ.54.1076.
- [13] Hamasaki, T., Hashimoto, T., Yamaguchi, Y., Watanabe, H., Neutron diffraction study of Cr_2Te_3 single crystal. *Solid State Comm.* 1975, 16, 895–897.
- [14] Huang, Z.-L., Kockelmann, W., Telling, M., Bensch, W., A neutron diffraction study of structural and magnetic properties of monoclinic Cr_5Te_8 . *Solid State Sciences* 2008, 10, 1099–1105, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.11.013.
- [15] Massalski, T. B., Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams: Cr-S (Chromium-Sulfur)*, 2nd edn., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [16] Massalski, T. B., Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams: Cr-Se (Chromium-Selenium)*, 2nd edn., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [17] Massalski, T. B., Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams: Cr-Te (Chromium-Tellurium)*, 2nd edn., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [18] Sharp, D. W., *Transition metals*, 1st edn., Butterworths; University Park Press, London, Baltimore, 1974.
- [19] Jellinek, F., The structures of the chromium sulphides. *Acta Cryst.* 1957, 10, 620–628, DOI: 10.1107/S0365110X57002200.
- [20] Rau, H., The chromium-sulphur system between 873 K and 1364 K. *J. Less-Common Met.* 1977, 55, 205–211, DOI: 10.1016/0022-5088(77)90194-1.
- [21] Babitsyna, A. A., Chernitsyna, M. A., Kalinnikov, V. T., Equilibrium Diagram of the Chromium-Selenium System. *Russ. J. Inorg. Chem.* 1975, 20, 1855–1861.
- [22] Blachnik, R., Gunia, P. G., Fischer, M., Lutz, H. D., Das System Chrom-Selen. *J. Less-Common Met.* 1987, 134, 169–177, DOI: 10.1016/0022-5088(87)90554-6.
- [23] Colgan, D. C., Powell, A. V., A combined time-of-flight powder neutron and powder X-ray diffraction study of ternary chromium sulfides, $\text{V}_x\text{Cr}_{3-x}\text{S}_4$ ($0 < x < 1.0$). *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 1579, DOI: 10.1039/jm9960601579.
- [24] Ueda, Y., Kosuge, K., Urabayashi, M., Hayashi, A. *et al.*, Phase diagram and metal distribution of the $(\text{Cr}_x\text{Ti}_{1-x})_3\text{Se}_4$ system ($0 \leq x \leq 1$) with the Cr_3S_4 -type structure. *J. Solid State Chem.* 1985, 56, 263–267, DOI: 10.1016/0022-4596(85)90066-0.
- [25] Lafond, A., Deudon, C., Meerschaut, A., Sulpice, A., X-ray structure determination and magnetic properties of a new misfit layer compound:

- yttrium chromium sulfide; $(Y_{0.930.07S})_{1.28}CrS_2$. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* 1994, 31, 967–978.
- [26] van Bruggen, C. F., Haange, R. J., Wiegers, G. A., Boer, D. de, $CrSe_2$, a new layered dichalcogenide. *Physica B+C* 1980, 99, 166–172, DOI: 10.1016/0378-4363(80)90226-0.
- [27] Zhang, J. H., Birdwhistell, T. L., O'Connor, C. J., Magnetic and electrical properties of a new chromium telluride phase: $CrTe_2$. *Solid State Comm.* 1990, 74, 443–446, DOI: 10.1016/0038-1098(90)90323-4.
- [28] Massalski, T. B., Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams: Cr-N (Chromium-Nitrogen)*, 2nd edn., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [29] Massalski, T. B., Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams: Cr-P (Chromium-Phosphorus)*, 2nd edn., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [30] Massalski, T. B., Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams: As-Cr (Arsenic-Chromium)*, 2nd edn., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [31] Massalski, T. B., Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams: Cr-Sb (Chromium-Antimony)*, 2nd edn., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [32] Fjellvåg, H., Kjekshus, A., Stomberg, R., Zingales, R. *et al.*, Solid Solution Phases with MnP Type Structure: $T_{(1-t)}Ni_{(t)}P$ (T = Titanium--Cobalt). *Acta Chem. Scand.* 1986, 40a, 8–16, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.40a-0008.
- [33] Noda, Y., Shimada, M., Koizumi, M., High-pressure synthesis and magnetic properties of the solid solution $MnCr_xSb$ and $CrMn_ySb$ ($0 \leq x, y \leq 1.0$). *J. Solid State Chem.* 1983, 49, 215–218, DOI: 10.1016/0022-4596(83)90115-9.
- [34] Thadani, P., Toth, L. E., Zbasnik, J., Low temperature heat capacities of transition metal phosphides. *J. Phys. Chem. Solids* 1975, 36, 987–991, DOI: 10.1016/0022-3697(75)90179-1.
- [35] Boller, H., Wolfsgruber, H., Nowotny, H., Röntgenographische Untersuchungen in den Systemen Chrom-Silicium (Germanium)-Arsen. *Monatsh. Chem.* 1967, 98, 2356–2361, DOI: 10.1007/BF00902434.
- [36] Artigas, M., Bacmann, M., Fruchart, D., Fruchart, R., La structure cristalline de Cr_2P : Distorsion orthorhombique de la structure hexagonale de type Fe_2P . *J. Solid State Chem.* 1996, 123, 306–312, DOI: 10.1006/jssc.1996.0184.
- [37] Pearson, W. B., The Cu_2Sb and related structures. *Z. Kristallogr.* 1985, 171, 23–39, DOI: 10.1524/zkri.1985.171.1-2.23.
- [38] Jeitschko, W., Johnson, V., High pressure Mn_2As with Fe_2P -type structure. *Acta Cryst.* 1972, B28, 1971–1973, DOI: 10.1107/S0567740872005345.

- [39] Maaref, S., Madar, R., Chaudouet, P., Senateur, J. P. *et al.*, Crystal chemistry of $M_{12}P_7$ phases in relation with the M_2P phosphides. *J. Solid State Chem.* 1981, *40*, 131–135, DOI: 10.1016/0022-4596(81)90372-8.
- [40] Berger, R., Zacharis, H. M., Pekkarinen, A., Andresen, A. F. *et al.*, The Crystal Structures of beta- V_5As_3 , gamma- V_5As_3 and Cr_5As_3 . *Acta Chem. Scand. A* 1976, *30*, 363–369, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.30a-0363.
- [41] Baurecht, H.-E., Boller, H., Nowotny, H., Die Kristallstruktur des Chromarsenids Cr_4As_3 . *Monatsh. Chem.* 1970, *101*, 1696–1703, DOI: 10.1007/BF01152083.
- [42] Selte, K., Hjersing, H., Kjekshus, A., Andresen, A. F. *et al.*, Magnetic Structures and Properties of $CrP_{(1-x)}As_{(x)}$. *Acta Chem. Scand.* 1975, *29a*, 695–698, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.29a-0695.
- [43] Selte, K., Kjekshus, A., Jamison, W. E., Andresen, A. F. *et al.*, Magnetic Structure and Properties of $CrAs$. *Acta Chem. Scand.* 1971, *25*, 1703–1714, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.25-1703.
- [44] Selte, K., Kjekshus, A., Andresen, A. F., Pilotti, Å. *et al.*, On Phase Transitions between the MnP and $NiAs$ Type Structures. *Acta Chem. Scand.* 1973, *27*, 3195–3206, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.27-3195.
- [45] Onodera, A., Mimasaka, M., Sakamoto, I., Okumura, J. *et al.*, Structural and electrical properties of $NiAs$ -type compounds under pressure. *J. Phys. Chem. Solids* 1999, *60*, 167–179, DOI: 10.1016/S0022-3697(98)00278-9.
- [46] Jeitschko, W., Donohue, P. C., High-pressure CrP_2 and $CrAs_2$ with $OsGe_2$ -type structure and crystal chemistry of transition-metal dipnictides. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* 1973, *29*, 783–789, DOI: 10.1107/S0567740873003341.
- [47] Harada, T., Kanomata, T., Takahashi, Y., Nashima, O. *et al.*, Structural and Electrical Properties of $Cr_{1-x}Ru_xSb_2$. *J. Alloys Compds.* 2004, *383*, 200–204, DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.05.042.
- [48] Takizawa, H., Uheda, K., Endo, T., A new ferromagnetic polymorph of $CrSb_2$ synthesized under high pressure. *J. Alloys Compds.* 1999, *287*, 145–149, DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00056-0.
- [49] Jeitschko, W., Donohue, P. C., The high pressure synthesis, crystal structure, and properties of CrP_4 and MoP_4 . *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* 1972, *28*, 1893–1898, DOI: 10.1107/S0567740872005187.
- [50] Okamoto, H., Cr-Sb (chromium-antimony). *J. Phase Equil.* 1992, *13*, 438–439, DOI: 10.1007/BF02674996.
- [51] Venkatraman, M., Neumann, J. P., The Cr-Sb (Chromium-Antimony) system. *Bull Alloy Phase Diagr* 1990, *11*, 435–440, DOI: 10.1007/BF02898255.

- [52] Haraldsen, H., Rosenquis, Terkel, Gronvold, Fredrik, The System Chromoim-Antimony And Its Relations To Some Similar Systems. *Arch. Math. Naturvidensk* 1948, 95–135.
- [53] Speight, J. D., Metastable phases in liquid-quenched alloys of chromium and manganese with antimony. *Metall. Trans. B* 1972, 3, 1011–1012, DOI: 10.1007/BF02647685.
- [54] Kjekshus, A., Walseth, K. P., On the Properties of the Cr_{1+x}Sb , Fe_{1+x}Sb , Co_{1+x}Sb , Ni_{1+x}Sb , Pd_{1+x}Sb , and Pt_{1+x}Sb Phases. *Acta Chem. Scand.* 1969, 23, 2621–2630, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.23-2621.
- [55] Ryzhkovskii, V. M., Goncharov, V. S., Effect of high-pressure high-temperature processing on the phase composition and magnetic state of Mn_{1+x}Sb ($0 \leq x \leq 1.0$) alloys. *Inorg. Mater.* 2010, 46, 226–231, DOI: 10.1134/S0020168510030039.
- [56] Kjekshus, A., Pearson, W. B., Phases with the nickel arsenide and closely related structures. *Prog. Solid State Chem.* 1964, 1, 83–174.
- [57] Willis, B. T. M., Crystal structure and antiferromagnetism of CrSb. *Acta Cryst.* 1953, 6, 425–426, DOI: 10.1107/S0365110X53001162.
- [58] Snow, A., Magnetic Moment Orientation and Thermal Expansion of Antiferromagnetic CrSb. *Rev. Mod. Phys.* 1953, 25, 127, DOI: 10.1103/RevModPhys.25.127.
- [59] Bhattacharya, B., Masson, D., Composition Dependence of the Thermodynamic Activity and Lattice Parameter of ζ Nickel-Indium. *Mater. Sci. Eng.* 1976, 22, 133–140, DOI: 10.1016/0025-5416(76)90145-2.
- [60] Fakidov, I. G., Afanas'ev, A. Y., The Electrical Conductivity of a Chromium-Antimony Antiferromagnetic Compound. *Fizika Metallov i Metallovedenie* 1958, 6, 176–177.
- [61] Kuz'menko, P. P., Suprunenko, P. A., Galina, G. A., Investigation fo Properties of The Antiferromagnetic Compound CrSb. *Issled. Elektron. Svoistv Metal. Splavov* 1967, 63–67.
- [62] Snow, A. I., Neutron Diffraction Investigation of The Atomic Magnetic Moment Orientation in The Antiferromagnetic Compound CrSb. *Phys. Rev.* 1952, 85, 365, DOI: 10.1103/PhysRev.85.365.
- [63] Lotgering, F. K., Gorter, E. W., Solid solutions between ferromagnetic and antiferromagnetic compounds with NiAs structure. *J. Phys. Chem. Solids* 1957, 3, 238–249, DOI: 10.1016/0022-3697(57)90028-8.
- [64] Reimers, W., Hellner, E., Treutmann, W., Heger, G., Magnetic phase diagram of the system $\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ($0 \leq x \leq 1$). *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1982, 15, 3597–3615, DOI: 10.1088/0022-3719/15/16/017.

- [65] Nakayama, N., Dohnomae, H., Shinjo, T., Structural and Magnetic Properties of Cr/Sb Multilayered Films. *J. Phys.* 1988, *49*, 1775–1776.
- [66] Shinjo, T., Nakayama, N., Moritani, I., Dohnomae, H. *et al.*, Structural and Magnetic Properties of 3d/Sb Multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* 1991, *93*, 35–38, DOI: 10.1016/0304-8853(91)90299-P.
- [67] Dohnomae, H., Shintaku, K., Nakayama, N., Shinjo, T., Structural and Magnetic Properties of Cr/Sb Multilayers. *Appl. Surf. Sci.* 1992, *60/61*, 807–812, DOI: 10.1016/0169-4332(92)90516-Z.
- [68] Dohnomae, H., Shintaku, K., Nakayama, N., Shinjo, T., Magnetic Structure of CrSb/Sb Superlattices. *J. Magn. Magn. Mater.* 1993, *126*, 346–348, DOI: 10.1016/0304-8853(93)90622-9.
- [69] Dohnomae, H., X-Ray Diffraction and Electron Microscopy Study of Cr/Sb Multilayered Films. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1994, *33*, 1499–1508, DOI: 10.1143/JJAP.33.1499.
- [70] Li, S., Duh, J.-G., Bao, F., Liu, K.-X. *et al.*, Ferromagnetic CrSb Thicker Films Epitaxially Grown on NaCl (100) Substrates. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008, *41*, 1–4, DOI: 10.1088/0022-3727/41/17/175004.
- [71] Li, S., Fang, J., Chen, Q., Cao, S. *et al.*, Ferromagnetic Properties and Thickness Effect of Nanocrystalline CrSb Films Deposited on KCl (100) Substrate. *Current Nanoscience* 2009, *5*, 212–215.
- [72] Li, S., Tian, Z., Fang, J., Duh, J.-G. *et al.*, Zinc-blende Ferromagnetic CrSb Film on KCl (100) Substrates. *Solid State Comm.* 2009, *149*, 196–198, DOI: 10.1016/j.ssc.2008.11.022.
- [73] Deng, J.-J., Zhao, J.-H., Bi, J.-F., Zheng, Y.-H. *et al.*, Growth and Magnetic Properties of Zincblende CrSb Epilayers on Relaxed and Strained (In, Ga)As Buffers. *Chin. Phys. Lett.* 2006, *23*, 493–496, DOI: 10.1103/PhysRevB.67.172411.
- [74] Deng, J., Zhao, J., Bi, J., Niu, Z. *et al.*, Growth of Thicker Zinc-Blende CrSb Layers by Using (In, Ga)As Buffer Layers. *J. Appl. Phys.* 2006, *99*, 1–7, DOI: 10.1063/1.2192247.
- [75] Zhao, J. H., Matsukura, F., Takamura, K., Abe, E. *et al.*, Room-Temperature Ferromagnetism in Zincblende CrSb Grown by Molecular-Beam Epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* 2001, *79*, 2776–2778, DOI: 10.1063/1.1413732.
- [76] Zhao, J. H., Matsukura, F., Takamura, K., Chiba, D. *et al.*, Zincblende CrSb/GaAs Multilayer Structures with Room-Temperature Ferromagnetism. *Mat. Sci. Semicond. Proc.* 2003, *6*, 507–509, DOI: 10.1016/j.mssp.2003.07.008.

- [77] Galanakis, I., Mavropoulos, P., Zinc-blende compounds of transition elements with N, P, As, Sb, S, Se, and Te as half-metallic systems. *Phys. Rev. B* 2003, *67*, DOI: 10.1103/PhysRevB.67.104417.
- [78] Liu, B.-G., Robust Half-Metallic Ferromagnetism in Zinc-Blende CrSb. *Phys. Rev. B* 2003, *67*, 1–4, DOI: 10.1103/PhysRevB.67.172411.
- [79] Zhao, Y.-J., Zunger, A., Zinc-blende half-metallic ferromagnets are rarely stabilized by coherent epitaxy. *Phys. Rev. B* 2005, *71*, DOI: 10.1103/PhysRevB.71.132403.
- [80] Kuhn, G., Polesya, S., Mankovsky, S., Minár, J. *et al.*, Magnetic properties of CrSb compounds with zinc-blende and wurtzite structures. *J. Phys.: Condens. Matter* 2012, *24*, 306005(1-9), DOI: 10.1088/0953-8984/24/30/306005.
- [81] Holseth, H., Kjekshus, A., Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure I - Composition of the Binary Pnictides. *Acta Chem. Scand.* 1968, *22*, 3273–3283, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.22-3273.
- [82] Holseth, H., Kjekshus, A., Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure II - On the Crystall Structure of the binary Pnictides. *Acta Chem. Scand.* 1968, *22*, 3284–3292, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.22-3284.
- [83] Li, H. J., Qin, X. Y., Li, D., Transport and thermoelectric properties of CrSb_{2-x}Te_x at low temperatures. *Mater. Sci. Eng. B* 2008, *149*, 53–57, DOI: 10.1016/j.mseb.2007.12.004.
- [84] Li, H. J., Qin, X. Y., Li, D., Xin, H. X., The effect of Sn substitution for Sb on transport and thermoelectric properties of CrSb₂ at low temperatures. *J. Alloys Compds.* 2009, *472*, 400–405, DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.04.071.
- [85] Li, H. J., Qin, X. Y., Li, D., Transport and thermoelectric properties of Cr_{1-x}Mn_xSb₂ at low temperatures. *J. Alloys Compds.* 2009, *467*, 299–304, DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.11.086.
- [86] Li, H., Qin, X., Liu, Y., Di Li, The effect of Ti substitution for Cr on transport and thermoelectric properties of CrSb₂ at low temperatures. *J. Alloys Compds.* 2010, *506*, 917–922, DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.07.116.
- [87] Li, H. J., Qin, X. Y., Liu, Y., Di Li *et al.*, Resistivity, thermopower, and thermal conductivity of nickel doped compounds Cr_{1-x}Ni_xSb₂ at low temperatures. *J. Alloys Compds.* 2011, *509*, 3677–3681, DOI: 10.1016/j.jallcom.2010.12.159.
- [88] Adachi, K., Sato, K., Matsuura, M., Magnetic Properties of CrSb₂. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1969, *26*, 906–910, DOI: 10.1143/JPSJ.26.906.
- [89] Holseth, H., Kjekshus, A., Andresen, A. F., Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure VI - Neutron Diffraction Studies of CrSb₂ and FeSb₂.

- Acta Chem. Scand.* 1970, 24, 3309–3316, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.24-3309.
- [90] Kjekshus, A., Peterzens, P. G., Rakke, T., Andresen, A. F., Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure. Structural and Magnetic Properties of $\text{Cr}_t\text{Fe}_{1-t}\text{Sb}_2$: Structural and Magnetic Properties chromium iron arsenide($\text{Cr}_t\text{Fe}_{1-t}\text{As}_2$), chromium iron antimonide($\text{Cr}_t\text{Fe}_{1-t}\text{Sb}_2$), iron nickel arsenide ($\text{Fe}_{1-t}\text{Ni}_t\text{As}_2$) and iron nickel antimonide($\text{Fe}_{1-t}\text{Ni}_t\text{Sb}_2$). *Acta Chem. Scand. A* 1979, 33, 469–480, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.33a-0469.
- [91] Takizawa, H., Uheda, K., Shimada, M., High Pressure Phase Transition of CrSb_2 . *Rev. High Pres. Sci. Tech.* 1998, 7, 1043–1045, DOI: 10.4131/jshpreview.7.1043.
- [92] Takizawa, H., Uheda, K., Endo, T., Shimada, M., High-pressure synthesis and the magnetic properties of chromium diantimonide. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1998, 499, 139–143.
- [93] Takizawa, H., Yamashita, T., Uheda, K., Endo, T., High pressure crystal chemistry of transition metal diantimonides. *Phys. Status Solidi B* 2001, 223, 35–39, DOI: 10.1002/1521-3951(200101)223:1<35:AID-PSSB35>3.0.CO;2-9.
- [94] Dshemuchadse, J., Steurer, W., Some Statistics on Intermetallic Compounds. *Inorg. Chem.* 2014, DOI: 10.1021/ic5024482.
- [95] Berger, R., El-Sayed, L., Øye, H. A., Näsäkkälä, E., Crystallographic Data on New Arsenides and Antimonides of Titanium and Scandium. *Acta Chem. Scand. A* 1977, 31, 514–516, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.31a-0514.
- [96] Mozharivskiy, Y., Pecharsky, A. O., Bud'ko, S., Miller, G. J., A Promising Thermoelectric Material: Zn_4Sb_3 or $\text{Zn}_{6-\delta}\text{Sb}_5$. Its Composition, Structure, Stability, and Polymorphs. Structure and Stability of $\text{Zn}_{1-\delta}\text{Sb}$. *Chem. Mater.* 2004, 16, 1580–1589, DOI: 10.1021/cm035274a.
- [97] Makovetskii, G. I., Shakhlevich, G. M., Magnetic properties of the $\text{CrS}_{1-x}\text{Se}_x$ system. *Phys. Status Solidi A* 1978, 47, 219–222, DOI: 10.1002/pssa.2210470124.
- [98] Melnyk, G., Tremel, W., The Titanium-Iron-Antimony ternary System and the Crystal and Electronic Structure of the Interstitial Compound Ti_5FeSb_2 . *J. Alloys Compds.* 2003, 349, 164–171, DOI: 10.1016/S0925-8388(02)00921-0.
- [99] Grison, B., Beck, P. A., The crystal structure of VSb . *Acta Cryst.* 1962, 15, 807–808, DOI: 10.1107/S0365110X62002108.
- [100] Havinga, E. E., Damsma, H., Hokkelling, P., Compounds and pseudo-binary alloys with the $\text{CuAl}_2(\text{C16})$ -type structure I. Preparation and X-ray results.

- J. Less-Common Met.* 1972, 27, 169–186, DOI: 10.1016/0022-5088(72)90028-8.
- [101] Donaldson, J. D., Kjekshus, A., Nicholson, D. G., Rakke, T., Properties of TiSb_2 and VSb_2 . *J. Less-Common Met.* 1975, 41, 255–263, DOI: 10.1016/0022-5088(75)90032-6.
- [102] Derakhshan, S., Assoud, A., Kleinke, K. M., Dashjav, E. *et al.*, Planar nets of Ti atoms comprising squares and rhombs in the new binary antimonide Ti_2Sb . *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8295–8302, DOI: 10.1021/ja048262e.
- [103] Massalski, T. B., Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams: Cu-Sb (Copper-Antimony)*, 2nd edn., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [104] Massalski, T. B., Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams: Sb-Ti (Antimony-Titanium)*, 2nd edn., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [105] Smith, J. F., The Sb-V (Antimony-Vanadium) System. *J. Alloy Phase Diagr.* 1989, 3, 189–194.
- [106] Goncharov, V. S., Ryzhkovskii, V. M., High-Pressure Synthesis and Crystal Structure of the New Compound Mn_3Sb . *Inorg. Mater.* 2005, 41, 557–559, DOI: 10.1007/s10789-005-0168-z.
- [107] Hofmann, W., Zur Überstruktur von Cu_3Sb . *Z. Metallkd.* 1941, 33, 373.
- [108] Schubert, K., Burkhardt, W., Esslinger, P., Guenzel, E. *et al.*, Einige strukturelle Ergebnisse an metallischen Phasen. *Naturwissenschaften* 1956, 43, 248–249.
- [109] Williams, J. R., Johnson, M., Johnson, D. C., Composition Dependence of the Nucleation Energy of Iron Antimonides from Modulated Elemental Reactants. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 1645–1649, DOI: 10.1021/ja003791d.
- [110] Schmidt, T., Kliche, G., Lutz, H. D., Structure refinement of skutterudite-type cobalt triantimonide, CoSb_3 . *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* 1987, 43, 1678–1679, DOI: 10.1107/S0108270187090590.
- [111] Williams, J. R., Johnson, D. C., Synthesis of the New Metastable Skutterudite Compound NiSb_3 from Modulated Elemental Reactants. *Inorg. Chem.* 2002, 41, 4127–4130, DOI: 10.1021/ic011131j.
- [112] Miyanishi, S., Akinaga, H., van Roy, W., Tanaka, K., Epitaxial Mn_2Sb thin films grown by molecular-beam epitaxy on (001) GaAs and their magnetic and magneto-optical properties. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70, 2046, DOI: 10.1063/1.118809.
- [113] Heinrich, S., Rexer, H., Schubert, K., Kristallstruktur von Ni_5Sb_2 . *J. Less-Common Met.* 1978, 60, 65–74, DOI: 10.1016/0022-5088(78)90090-5.

- [114] Gunzel, E., Schubert, K., Strukturuntersuchungen im System Kupfer-Antimon. *Z. Metallkd.* 1958, 49, 124–133.
- [115] Nowotny, H., Funk, R., Pesl, J., Kristallchemische Untersuchungen in den Systemen Mn-As, V-Sb, Ti-Sb. *Monatsh. Chem.* 1951, 82, 513–525, DOI: 10.1007/BF00900849.
- [116] Kaiser, J. W., Haase, M. G., Jeitschko, W., Avariety of Different Occupancies in Isotypic Compounds: Ternary Antimonides and Bismuthides with the Ideal Formulas $T_5T'Sb_3$ and $T_5T'Bi_3$ (T= Ti, Zr, Hf; T'= late transition metals) and the binary antimonide $Ti_{4.8}Sb_{3.29}$, all crystalizing with "Filles" Mn_5Si_3 (Hf_5CuSn_3) Type Structure and Structure Refinement of $Ti_5Sb_{2.85}$ with b- Yb_5Sb_3 Type Structure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2001, 627, 2369–2376, DOI: 10.1002/1521-3749(200110)627:10<2369:AID-ZAAC2369>3.0.CO;2-E.
- [117] Bobev, S., Kleinke, H., Instabilities in the Linear Sb Atom Chain of the New Binary Antimonide $Ti_{11-x}Sb_{8-y}$. *Chem. Mater.* 2003, 15, 3523–3529, DOI: 10.1021/cm034328d.
- [118] Steinmetz, J., Malaman, B., Roques, B., Structural study of vanadium antimonide (V_3Sb_2) and titanium antimonide (Ti_5Sb_3). *CR ACAD SCI Serie C: Sciences Chimiques* 1977, 284, 499–502.
- [119] Furuset, S., Fjellvåg, H., Johannesdóttir, J. F., Njardarson, J. T. *et al.*, Synthesis and Crystal Structure of $V_{15}Sb_{18}$. *Acta Chem. Scand.* 1995, 49, 417–422, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.49-0417.
- [120] Rasmussen, S. E., Hazell, R. G., Preparation of Single Phases and Single Crystals in the V-Ga-Sb System. Crystal Structure of V_6GaSb . *Acta Chem. Scand. A* 1978, 32, 785–788, DOI: 10.3891/acta.chem.scand.32a-0785.
- [121] Aoki, K., Fujiwara, S., Kusakabe, M., New Phase Transition into the b.c.c. Structure in Antimony at High Pressure. *Solid State Comm.* 1983, 45, 161–163, DOI: 10.1016/0038-1098(83)90367-8.
- [122] Doherty, C. J., Poate, J. M., Voorhoeve, R. J. H., Vacuum-evaporated films of chromium with the A-15 structure. *J. Appl. Phys.* 1977, 48, 2050, DOI: 10.1063/1.323916.
- [123] Granqvist, C. G., Milanowski, G. J., Buhrman, R. A., A15 type structure of chromium films and particles. *Phys. Lett. A* 1975, 54, 245–246, DOI: 10.1016/0375-9601(75)90184-X.
- [124] Kimoto, K., Nishida, I., An Electron Diffraction Study on the Crystal Structure of a New Modification of Chromium. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1967, 22, 744–756, DOI: 10.1143/JPSJ.22.744.

- [125] Nishida, I., Kimoto, K., Crystal habit and crystal structure of fine chromium particles: An electron microscope and electron diffraction study of fine metallic particles prepared by evaporation in argon at low pressures (III). *Thin Solid Films* 1974, 23, 179–189, DOI: 10.1016/0040-6090(74)90238-7.
- [126] Jauch, W., Schultz, A. J., Heger, G., Single-crystal time-of-flight neutron diffraction of Cr₃Si and MnF₂ comparison with monochromatic-beam techniques. *J. Appl. Crystallogr.* 1987, 20, 117–119, DOI: 10.1107/S002188988708703X.
- [127] Hartsough, L. D., Stability of A15 type phases. *J. Phys. Chem. Solids* 1974, 35, 1691–1701, DOI: 10.1016/S0022-3697(74)80183-6.
- [128] Bargel, H.-J., Schulze, G., *Werkstoffkunde*, 11th edn., Springer, Berlin, 2012.
- [129] Weißbach, W., Dahms, M., *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung ; mit 248 Tabellen*, 18th edn., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2012.
- [130] Williams, R. S., Über die Legierung des Antimons mit Mangan, Chrom, Silizium und Zinn; des Wismuts mit Chrom und Silicium und des Mangans mit Zinn und Blei. *Z. anorg. Chem.* 1907, 55, 1–33.
- [131] Gottstein, G., *Physikalische Grundlagen der Materialkunde: Mit 28 Tabellen*, 3rd edn., Springer, Berlin [u.a.], 2007.
- [132] Gottstein, G., *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Physikalische Grundlagen*, 4th edn., Imprint: Springer Vieweg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [133] Müller, U., *Anorganische Strukturchemie*, 6th edn., Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage, Wiesbaden, Wiesbaden, 2008.
- [134] Massalski, T. B., Okamoto, H., *Binary alloy phase diagrams: Cr-V (Chromium-Vanadium)*, 2nd edn., ASM International, Materials Park, Ohio, 1990.
- [135] Stevens, E. R., Carlson, O. N., V-Ni System. *Metallurgical Transactions* 1970, 1, 1267–1271, DOI: 10.1007/BF02900242.
- [136] Latscha, H. P., Klein, H. A., *Anorganische Chemie: Mit 37 Tabellen*, 9th edn., Springer, Berlin [u.a.], 2007.
- [137] Montanari, E., Righi, L., Calestani, G., Migliori, A. *et al.*, Room Temperature Polymorphism in Metastable BiMnO₃ Prepared by High-Pressure Synthesis. *Chem. Mater.* 2005, 17, 1765–1773, DOI: 10.1021/cm048250s.
- [138] Smalley, Arwyn L. E., Jespersen, M. L., Johnson, D. C., Synthesis and structural evolution of RuSb₃, a new metastable skutterudite compound. *Inorg. Chem.* 2004, 43, 2486–2490, DOI: 10.1021/ic030209o.
- [139] Ohring, M., *Materials science of thin films: Deposition and structure*, 2nd edn., Academic Press, San Diego, CA, 2002.

- [140] Johnson, C. D., Noh, M., Sellinschegg, H., Schneimiller, R., Johnson, D. C., *Handbook of nanostructured materials and nanotechnology: Kinetic control of inorganic solid-state reactions resulting from mechanistic studies using elemental reactants*, 2000.
- [141] Venables, J., *Introduction to surface and thin film processes*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, New York, 2000.
- [142] Reichelt, K., Nucleation and growth of thin films. *Vacuum* 1988, 38, 1083–1099, DOI: 10.1016/0042-207X(88)90004-8.
- [143] Lovell, S., Rollinson, E., Density of Thin Films of Vacuum Evaporated Metals. *Nature* 1968, 218, 1179–1180, DOI: 10.1038/2181179a0.
- [144] Johnson, D. C., Controlled synthesis of New compounds using modulated elemental reactants. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1998, 3, 159–167, DOI: 10.1016/S1359-0286(98)80082-X.
- [145] Noh, M., Johnson, C. D., Hornbostel, M. D., Thiel, J. *et al.*, Control of Reaction Pathway and the Nanostructure of Final Products through the Design of Modulated Elemental Reactants. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1625–1635, DOI: 10.1021/cm9601087.
- [146] Novet, T., Johnson, D. C., New Synthetic Approach to Extended Solids: Selective Synthesis of Iron Silicides via the Amorphous State. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 3398–3403, DOI: 10.1021/ja00009a027.
- [147] Novet, T., McConnell, J. M., Johnson, D. J., Low-Temperature Reaction of Buried Metal-Silicon Interfaces: The Evolution of the Interfacial Structure. *Chem. Mater.* 1992, 4, 473–478, DOI: 10.1021/cm00020a043.
- [148] Jensen, J. M., Kyablue, X. J., Ly, S., Johnson, D. C., Length-scale dependent variation of the first nucleated phase in nickel–silicon multilayers. *J. Appl. Phys.* 2003, 94, 1252, DOI: 10.1063/1.1586465.
- [149] Fukuto, M., Hornbostel, M. D., Johnson, D. C., Use of Superlattice Structure To Control Reaction Mechanism: Kinetics and Energetics of Nb₅Se₄ Formation. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 9136–9140, DOI: 10.1021/ja00099a031.
- [150] Fister, L., Li, X.-M., McConnell, J., Novet, T. *et al.*, Deposition system for the synthesis of modulated, ultrathin-film composites. *J. Vac. Sci. Technol. A* 1992, 11, 3014–3019, DOI: 10.1116/1.578290.
- [151] Fukuto, M., Anderson, J., Hornbostel, M. D., Johnson, D. C. *et al.*, The effect of layer thickness and composition on the kinetics of solid state reactions in the niobium-selenium system studied using superlattice reactants. *J. Alloys Compds.* 1997, 248, 59–65, DOI: 10.1016/S0925-8388(96)02650-3.

- [152] Johnson, C. D., Anderson, K., Gromko, A. D., Johnson, D. C., Variation of the Nucleation Energy of Molybdenum Silicides as a Function of the Composition of an Amorphous Precursor. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, *120*, 5226–5232, DOI: 10.1021/ja9802302.
- [153] Schneidmiller, R., Hornbostel, M. D., Johnson, D. C., Kinetics of Formation of Molybdenum Selenides from Modulated Reactants and Structure of the New Compound Mo_3Se . *Inorg. Chem.* 1997, *36*, 5894–5899, DOI: 10.1021/IC9708125.
- [154] Zotov, N., Ludwig, A., Atomic mechanisms of interdiffusion in metallic multilayers. *Mater. Sci. Eng., C* 2007, *27*, 1470–1474, DOI: 10.1016/j.msec.2006.06.002.
- [155] Anderson, M. D., Thompson, J. O., Johnson, D. C., Avoiding Binary Compounds as Reaction Intermediates in Solid State Reactions. *Chem. Mater.* 2013, *25*, 3996–4002, DOI: 10.1021/cm4019259.
- [156] Noh, M., Johnson, D. C., Designed Synthesis of Solid State Structural Isomers from Modulated Reactants. *J. Am. Chem. Soc.* 1996, *118*, 9117–9122, DOI: 10.1021/JA9617653.
- [157] Nguyen, N. T., Howe, B., Hash, J. R., Liebrecht, N. *et al.*, Synthesis of $[(\text{VSe}_2)_n]_{1.06}[(\text{TaSe}_2)_n]$ Superlattices Using a Hybrid Approach: Self-Assembly of Amorphous Nanostructured Reactants. *Adv. Mater.* 2006, *18*, 118–122, DOI: 10.1002/adma.200501400.
- [158] Harris, F. R., Standridge, S., Feik, C., Johnson, D. C., Design and Synthesis of $[(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{TiTe}_2)_y]$ Superlattice. *Angew. Chem.* 2003, *42*, 5296–5299, DOI: 10.1002/anie.200351724.
- [159] Harris, F. R., Standridge, S., Johnson, D. C., The Synthesis of $[(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x\{(\text{TiTe}_2)_y\}_{1.36}]$ Superlattices from Modulated Elemental Reactants. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127*, 7843–7848, DOI: 10.1021/ja050799k.
- [160] Mortensen, C., Rostek, R., Schmid, B., Johnson, D. C., Investigation of the interdiffusion of Sb and Bi in $[\text{Bi}_2\text{Te}_3]_x[\text{Sb}_2\text{Te}_3]_y$ superlattices. *24th International Conference on Thermoelectrics* 2005, *24*, 261–264, DOI: 10.1109/ICT.2005.1519938.
- [161] Smeller, M. M., Heideman, C. L., Lin, Q., Beekman, M. *et al.*, Structure of Turbostratically Disordered Misfit Layer Compounds $[(\text{PbSe})_{0.99}]_1[\text{WSe}_2]_1$, $[(\text{PbSe})_{1.00}]_1[\text{MoSe}_2]_1$ and $[(\text{SnSe})_{1.03}]_1[\text{MoSe}_2]_1$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2012, *638*, 2632–2639, DOI: 10.1002/zaac.201200408.

- [162] Atkins, R., Wilson, J., Zschack, P., Grosse, C. *et al.*, Synthesis of $[(\text{SnSe})_{1.15}]_m(\text{TaSe}_2)_n$ Ferecrystals: Structurally Tunable Metallic Compounds. *Chem. Mater.* 2012, 24, 4594–4599, DOI: 10.1021/cm302948x.
- [163] Atkins, R., Moore, D. B., Johnson, D. C., Insights into the Self-Assembly of Ferecrystalline Compounds from Designed Amorphous Precursors. *Chem. Mater.* 2013, 25, 1744–1750, DOI: 10.1021/cm400218z.
- [164] Atkins, R., Disch, S., Jones, Z., Haeusler, I. *et al.*, Synthesis, structure and electrical properties of a new tin vanadium selenide. *J. Solid State Chem.* 2013, 202, 128–133, DOI: 10.1016/j.jssc.2013.03.008.
- [165] Moore, D. B., Beekman, M., Disch, S., Zschack, P. *et al.*, Synthesis, Structure, and Properties of Turbostratically Disordered $(\text{PbSe})_{1.18}(\text{TiSe}_2)_2$. *Chem. Mater.* 2013, 25, 2404–2409, DOI: 10.1021/cm400090f.
- [166] Alemayehu, M. B., Mitchson, G., Ditto, J., Hanken, B. E. *et al.*, Charge Transfer between PbSe and NbSe₂ in $[(\text{PbSe})_{1.14}]_m(\text{NbSe}_2)_1$ Ferecrystalline Compounds. *Chem. Mater.* 2014, 26, 1859–1866, DOI: 10.1021/cm404018a.
- [167] Lukoschus, K., Kraschinski, S., Herzog, S., Bensch, W., Design, construction, and performance of a low-cost deposition system for thin film multilayers. *Rev. Sci. Instrum.* 2001, 72, 4297, DOI: 10.1063/1.1406918.
- [168] Lukoschus, K., Kraschinski, S., Näther, C., Bensch, W. *et al.*, Magnetic properties and low temperature X-ray studies of the weak ferromagnetic monoclinic and trigonal chromium tellurides Cr_5Te_8 . *J. Solid State Chem.* 2004, 177, 951–959, DOI: 10.1016/j.jssc.2003.09.041.
- [169] Kraschinski, S., *Chromtelluride Dünnsfilm versus "Bulk" - David gegen Goliath?* Dissertation, Kiel, 2001.
- [170] Herzog, S., *Darstellung und Charakterisierung Dünner Filme in den Systemen Ti-Se, Cr-Se und Cr-Te.* Dissertation, Kiel, 2002.
- [171] Riemenschneider, O., *Darstellung, Charakterisierung und Interkalation der Übergangsmetallchalkogenide NbS_2 , NbSe_2 , TiSe_2 , CrTe_3 , Cr_2Te_3 und Cr_4TiSe_8 .* Dissertation, Kiel.
- [172] Behrens, M., *Mechanismen von Festkörpersynthesen bei moderaten Reaktionstemperaturen an Beispielen aus der Chemie der Chromchalkogenide: Lithium Interkalation in $\text{Cr}_{5-y}\text{Ti}_y\text{Se}_8$ ($y = 1; 2$) und Reaktionen dünner [Cr/Se]-, [Cr/Te]- und [Cr/Se/Te]-Multifilme.* Dissertation, Kiel, 2006.
- [173] Golling, M. C., *Molekularstrahlepitaxie vertikal emittierender InGaAs-Laser-Strukturen mit periodischer Gewinnstruktur*, 1st edn., Cuvillier, Göttingen, 2005.

- [174] N. A., MBE System G.A.: (MBE 1" Bensch), Taunusstein, 2010.
- [175] *EpiCAD: EpiSoft Control System*, EpiMax Ltd., Usk, Gwent (Wales), UK, 2004.
- [176] Marco Ester, *Scheme_chamber.svg*. Email, Eugene (OR), USA, 2014.
- [177] Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H., Genzel, C., *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, 2nd edn., Vieweg & Teubner, Wiesbaden, 2013.
- [178] Bontempi, E., X-ray Reflectivity for the Characterization of Thin Films. *Recent Res. Devel. Chem. Physics* 2004, 5, 461–488.
- [179] Pietsch, U., Holý, V., Baumbach, T., *High-resolution X-ray scattering: From thin films to lateral nanostructures*, 2nd edn., Springer, New York, 2004.
- [180] *X'Pert Reflectivity*, Panalytical B. V., Almelo, NL, 2007.
- [181] *X'Pert HighScore*, Panalytical B. V., Almelo, NL, 2008.
- [182] Azároff, L. V., *Elements of X-ray Crystallography*, McGraw-Hill, New York, 1968.
- [183] Mittemeijer, E. J., Welzel, U., *Modern Diffraction Methods*, Wiley, 2013.
- [184] Dinnebier, R. E., Billinge, S. J. L., *Powder diffraction: Theory and practice*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2008.
- [185] Guinebretière, R., *X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, Wiley, 2013.
- [186] Coelho, A., *Topas Academic: Coelho Software*, Brisbane, Australien.
- [187] McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D. *et al.*, Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Cryst.* 1999, 32, 36–50, DOI: 10.1107/S0021889898009856.
- [188] Cheary, R. W., Coelho, A., A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *J. Appl. Cryst.* 1992, 25, 109–121, DOI: 10.1107/S0021889891010804.
- [189] Delhez, R., Keijsers, T. H., Mittemeijer, E. J., Determination of crystallite size and lattice distortions through X-ray diffraction line profile analysis. *Z. Anal. Chem.* 1982, 312, 1–16, DOI: 10.1007/BF00482725.
- [190] Balzar, D., Audebrand, N., Daymond, M. R., Fitch, A. *et al.*, Size-Strain Line-Broadening Analysis of the Ceria Round-Robin Sample. *J. Appl. Cryst.* 2004, 37, 911–924, DOI: 10.1107/S0021889804022551.
- [191] Järvinen, M., Application of Symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect. *J. Appl. Cryst.* 1993, 26, 525–531, DOI: 10.1107/S0021889893001219.
- [192] Atkins, P. W., Paula, J. de, *Physikalische Chemie: Set aus Lehrbuch und Arbeitsbuch*, 4th edn., Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

- [193] Avrami, M., Kinetics of Phase Change I: General Theory. *J. Chem. Phys.* 1939, 7, 1103–1112, DOI: 10.1063/1.1750380.
- [194] Avrami, M., Kinetics of Phase Change II: Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *J. Chem. Phys.* 1940, 8, 212–224, DOI: 10.1063/1.1750631.
- [195] Avrami, M., Granulation, Phase Change, and Microstructure Kinetics of Phase Change III. *J. Chem. Phys.* 1941, 9, 177–184, DOI: 10.1063/1.1750872.
- [196] Sharp, J. H., Bringley, G. W., Narahari Achar, B. N., Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equations. *J. Am. Ceram. Soc.* 1966, 49, 379–382, DOI: 10.1111/j.1151-2916.1966.tb13289.x.
- [197] Choi, C. S., Prask, H. J., Prince, E., Phase Transitions in Ammonium Nitrate. *J. Appl. Cryst.* 1980, 13, 403–409, DOI: 10.1107/S0021889880012459.
- [198] Arnold, H., Kurtz, W., Richter-Zinnius, A., Bethke, J. *et al.*, The Phase Transition of K_2SO_4 at about 850 K. *Acta Cryst.* 1981, B37, 1643–1651, DOI: 10.1107/S0567740881006808.
- [199] Garratt-Reed, A. J., Bell, D. C., *Energy-dispersive X-ray analysis in the electron microscope*, BIOS, Oxford, 2003.
- [200] Zhou, W., Wang, Z. L., *Scanning microscopy for nanotechnology: Techniques and applications*, Springer, New York, London, 2007.
- [201] Egerton, R. F., *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*, Springer Science+Business Media, New York, 2005.
- [202] Jensen, J. M., Ly, S., Johnson, D. C., Low-Temperature Preparation of High-Temperature Nickel Germanides Using Multilayer Reactants. *Chem. Mater.* 2003, 15, 4200–4204, DOI: 10.1021/cm030385v.
- [203] Wunderlich, B., *Thermal analysis of polymeric materials*, Springer, Berlin, 2005.
- [204] Williams, D. B., Carter, C. B., *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, 2nd edn., Springer US; Springer e-books, Boston, MA, 2009.
- [205] Zenka, D., TEAM Project Achieves Microscopy Breakthrough. <http://investor.fei.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=262968>. Accessed 18 October 2014.
- [206] Fultz, B., Howe, J. M., *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, 3rd edn., Springer, Berlin, New York, 2008.
- [207] Hornbogen, E., Skrotzki, B., *Mikro- und Nanoskopie der Werkstoffe*, 3rd edn., Springer, Berlin, Heidelberg, 2009.

- [208] Thomas, J., Gemming, T., *Analytische Transmissionselektronenmikroskopie: Eine Einführung für den Praktiker*, Springer, Vienna, 2013.
- [209] Rasband, W. S., *ImageJ*, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997-2014.
- [210] Eaton, P. J., West, P., *Atomic force microscopy*, Oxford University Press, Oxford, New York, 2010.
- [211] Foster, A., Hofer, W., *Scanning probe microscopy: Atomic scale engineering by forces and currents*, Springer Science+Business, New York, 2006.
- [212] van der Pauw, L. J., A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect on Discs of Arbitrary Shape. *Philips Res. Repts.* 1958, 13, 1–9.
- [213] van der Pauw, L. J., A Method of Measuring the Resistivity and Hall Coefficient on Lamellae of Arbitrary Shape. *Philips Technical Review* 1958/59, 20, 220–224.
- [214] Ramadan, A. A., Gould, R. D., Ashour, A., On the Van der Pauw method of resistivity measurements. *Thin Solid Films* 1994, 239, 272–275, DOI: 10.1016/0040-6090(94)90863-X.
- [215] Demtröder, W., *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, 6th edn., Springer, Berlin, 2013.
- [216] CSMC, David C. Johnson.
http://sustainablematerialschemistry.org/dave#.U_tuxWPVC71. Accessed 1 August 2014.
- [217] Oregon, U. o., CAMCOR: Center for Advanced Materials Characterization in Oregon – CAMCOR. <http://camcor.uoregon.edu/>. Accessed 1 August 2014.
- [218] Webster, P. J., Heusler alloys. *Contemp. Phys.* 1969, 10, 559–577, DOI: 10.1080/00107516908204800.
- [219] Žutić, I., Das Sarma, S., Spintronics: Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.* 2004, 76, 323–410, DOI: 10.1103/RevModPhys.76.323.
- [220] Li, J., Chen, G., Li, J., Lia, Y. *et al.*, The lower-valence coexisting ferrimagnetic Cr₂VX (X = Ga, Si, Ge, Sb) Heusler compounds: A first-principles study. *Scr. Mater.* 2008, 59, 1107–1110, DOI: 10.1016/j.scriptamat.2008.07.023.
- [221] Xing, N., Gong, Y., Zhang, W., Dong, J. *et al.*, First-principle prediction of half-metallic properties for the Heusler alloys V₂YSb (Y=Cr, Mn, Fe, Co). *Comput. Mater. Sci.* 2009, 45, 489–493, DOI: 10.1016/j.commatsci.2008.11.008.
- [222] Moore, D., Merrill, D., Abscheiden von Cr, V und Sb Schichten und der erwartete Tooling-Faktor: ca. 1/3 vom eingestellten Wert ist tatsächlich auf dem Substrat. Besprechung: mündlich.

- [223] Kocherzhinskii, Y. A., Shishkin, E. A., Fusibility diagram of a chromium-vanadium system. *Metallofizika* 1971, 38, 93–94.
- [224] Regus, M., Kuhn, G., Mankovsky, S., Ebert, H. *et al.*, Investigations of the crystallization mechanism of CrSb and CrSb₂ multilayered films using in-situ X-ray diffraction and in-situ X-ray reflectometry. *J. Solid State Chem.* 2012, 196, 100–109, DOI: 10.1016/j.jssc.2012.06.046.
- [225] Vegard, L., Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z. Physik* 1921, 5, 17–26, DOI: 10.1007/BF01349680.
- [226] Klepp, K. O., Ipsen, H., CrTe₃ - Eine neue Übergangsmetal-Polytellurid. *Angew. Chem.* 1982, 94, 931–932, DOI: 10.1002/ange.19820941222.
- [227] Wan, W., Sun, J., Su, J., Hovmöller, S. *et al.*, Three-Dimensional Rotation Electron Diffraction: Software RED for Automated Data Collection and Data Processing. *J. Appl. Cryst.* 2013, 46, 1863–1873, DOI: 10.1107/S0021889813027714.
- [228] Kolb, U., Mugnaioli, E., Gorelik, T. E., Automated electron diffraction tomography - a new tool for nano crystal structure analysis. *Cryst. Res. Technol.* 2011, 46, 542–554, DOI: 10.1002/crat.201100036.
- [229] Bentien, A., Johnsen, S., Madsen, G. K. H., Iversen, B. B. *et al.*, Colossal Seebeck coefficient in strongly correlated semiconductor FeSb₂. *Europhys. Lett.* 2007, 80, 17008, DOI: 10.1209/0295-5075/80/17008.
- [230] Sootsman, J. R., Chung, D. Y., Kanatzidis, M. G., New and old concepts in thermoelectric materials. *Angew. Chem.* 2009, 48, 8616–8639, DOI: 10.1002/anie.200900598.
- [231] Zhang, X. M., Dai, X. F., Jia, H. Y., Chen, G. F. *et al.*, Electronic structures and magnetism of Cr₃Z (Z=Si, Ge, Sb) with DO₃ structures. *Comput. Mater. Sci.* 2012, 65, 456–460, DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.08.018.
- [232] Hagemann, H., D’Anna, V., Lawson Daku, M., Kubel, F., Crystal Chemistry in the Barium Fluoride Chloride System. *Cryst. Growth Des.* 2012, 12, 1124–1131, DOI: 10.1021/cg201588s.
- [233] Sonomura, H., Nishimura, T., Miyauchi, T., Lattice constants in the Al_xGa_{1-x}Sb system. *Phys. Stat. Sol. (a)* 1980, 61, K51, DOI: 10.1002/pssa.2210610152.
- [234] Walker, D., Verma, P. K., Cranswick, Lachlan M. D., Jones, R. L. *et al.*, Halite-sylvite thermoelasticity. *Am. Mineral.* 2004, 89, 204–210.
- [235] Fürtauer, S., Flandorfer, H., A new experimental phase diagram investigation of Cu–Sb. *Monatsh. Chem.* 2012, 143, 1275–1287, DOI: 10.1007/s00706-012-0737-1.