

Untersuchung möglicher Wege zur Präparation von Nioboxynitriden mittels thermischer Kurzzeitprozesse

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Goethe – Universität
in Frankfurt am Main

von
Volha A. Matylitskaya
aus Vitebsk

Frankfurt am Main 2008

(D 30)

vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. D. Steinhilber
1. Gutachter: Prof. Dr. B. O. Kolbesen
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Schmidt

Datum der Disputation: 16.03.2009

Meiner Familie

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen, für die Bereitstellung des interessanten Themas, sowie für die ausgezeichnete wissenschaftliche Betreuung und für seine immerwährende Diskussionsbereitschaft, Unterstützung und Förderung während meiner gesamten Promotionszeit.

Außerdem danke ich ihm und seiner Frau Reinhild Kolbesen für die alljährliche Einladung in ihr Haus in Tirol, wo ich einige wundervolle Wochenenden mit den Mitgliedern unseres Arbeitskreises verbracht habe. Dank ihnen habe ich die Alpen und so ein wunderschönes Land wie Österreich für mich entdeckt. Ich bedanke mich für ihre Gastfreundschaft und für eine freundliche und warme Atmosphäre in ihrem Zuhause.

Weiterhin danke ich:

Prof. Dr. G. Kothleitner (Technische Universität Graz) für die Durchführung der TEM/EFTEM- und EELS-Messungen sowie für seine Diskussionsbereitschaft bei der Besprechung der Messergebnisse.

Dr. W. Bock (Technische Universität Kaiserslautern) für die Aufnahme der SIMS-Tiefenprofile.

Prof. Dr. K. Röhl und Dr. K. Thoma (Universität-Gesamthochschule Kassel) für die Bereitstellung der Sputteranlage für die Herstellung der Niobfilme auf dem Si-Substrat.

Prof. Dr. W. Bensch (Universität Kiel) für die nützlichen Ratschläge und die Unterstützung bei der Optimierung der XRD-Daten.

Prof. Dr. M. U. Schmidt und Dr. L. Fink für die Bereitstellung und Hilfe am Röntgendiffraktometer. Ich danke besonders Dr. L. Fink für seine Hilfsbereitschaft bei der Diskussion der XRD-Ergebnisse und bei der Erstellung der kristallographischen Strukturen.

den Firmen Wacker Siltronic AG und Mitsubishi Silicon America Inc. für die Überlassung der Si-Wafer.

Doris Ceglarek für die Messungen am Rasterelektronen- und Rasterkraftmikroskop, sowie für Ihre große Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit.

Györgyi Glanz für die Messungen am Rasterkraftmikroskop.

Ich danke ganz herzlich Regina Mertens für ihre große Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit sowie für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen rund um die dünnen Filme.

Mein großer Dank gilt Oliver Brunkahl, der mich in das Arbeiten mit der RTP-Anlage und dem Röntgendiffraktometer einwies und mir den Umgang mit den Geräten näher brachte. Ich danke ihm auch für die vielen fachlichen Diskussionen und seine stete Hilfsbereitschaft.

Yvonne Filbrandt-Rozario für die Korrektur meiner Publikationen.

Hanan Idrisi für die gute Arbeitsatmosphäre und freundschaftliche Unterstützung.

Martin Lommel und Mathias Guder für ihren Beistand bei technischen Fragen rund um den Computer.

Meiner Arbeitsgruppe, namentlich Dr. Jochen Mähliß, Kuno Mayer, Dr. Steffen Metz, Daniel Possner, Heike Rausch-Simunek, Claudia Rittmeyer, Tito Sanetti, danke ich für das angenehme Arbeitsklima und für die gute Zusammenarbeit.

Ich danke meinem Sohn Jenja und meinem Mann Victor für ihre Liebe, Unterstützung und für ihren Glauben an mich. Ich danke besonders meinem Mann für die vielseitige wissenschaftliche Hilfe während der Promotionszeit.

Publikationen

Nitridation of Niobium Pentoxide Films in Ammonia by Rapid Thermal Processing (RTP)

V. A. Matylitskaya, G. Kothleitner, W. Bock, B. O. Kolbesen

eingereicht bei **Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie (ZAAC)**, November 2008

Nitridation of niobium oxide films by rapid thermal processing.

Matylitskaya V.A., Bock W., Kolbesen B.O.

Analytical and Bioanalytical Chemistry 309 (6), 2008, 1507-1515

Annealing of evaporated and sputtered niobium films in oxygen and nitrogen rich atmospheres by Rapid Thermal Processing (RTP)

Matylitskaya V.A., Brunkahl O., Kothleitner G., Bock W., Kolbesen B.O.

Physica Status Solidi C 4 (6), 2007, 1802-1816

Oxidation and nitridation of niobium films by rapid thermal processing

Matylitskaya V.A., Bock W., Thoma K., Kolbesen B.O.

Microchimica Acta 156, 2006, 33-37

Formation of niobium oxynitrides by rapid thermal processing (RTP)

Matylitskaya V.A., Bock W., Thoma K., Kolbesen B.O.

Apply surface science 252 (1), 2005, 205-210

Teilnahme an Konferenzen

Gehaltene Vorträge

14. Tagung Festkörperanalytik „FKA 14“, Juli 2007, Wien, Österreich
Nitridierung von Nioboxidfilmen mittels Rapid Thermal Processing (RTP)
Matylitskaya V.A., Bock W., Kolbesen B.O.

14. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik „AOFA 14“, September 2006,
Kaiserslautern, Deutschland
Oxidation von in Ammoniak nitridierten Niob-Schichten auf Silizium mittels Rapid Thermal Processing (RTP) Matylitskaya V.A., Bock W., Kolbesen B.O.

Posterbeiträge

15. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik „AOFA 15“, September 2008, Soest,
Deutschland

13. Tagung Festkörperanalytik „FKA 13“, Juni 2005, Chemnitz, Deutschland

13. Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik „AOFA 13“, September 2004, Dresden,
Deutschland

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	1
1 EINLEITUNG	5
1.1 Nitride, Oxide und Oxynitride von Übergangsmetallen	5
1.2 Ziele der Arbeit	7
2 THEORETISCHER TEIL	10
2.1 Wechselwirkung Gas – Festkörperoberfläche	10
2.2 Diffusion in Festkörpern	12
2.2.1 Platzwechsel von Atomen.....	13
2.2.2 Diffusionsmechanismen.....	13
2.2.3 Aktivierungsenergien bei Diffusionsprozessen	15
2.2.4 Erstes Ficksches Gesetz	15
2.2.5 Zweites Ficksches Gesetz	16
2.3 Phasenumwandlung.....	17
2.3.1 Keimbildung	18
2.3.2 Kinetik	18
2.4 Das System Niob-Stickstoff	20
2.4.1 α -Nb(N)-Phase	22
2.4.2 β -Nb ₂ N-Phase	23
2.4.3 γ -Nb ₄ N ₃ -Phase	24
2.4.4 δ -NbN-Phase.....	26
2.4.5 η -NbN-Phase.....	27
2.4.6 Nb ₅ N ₆ -Phase	28
2.4.7 Nb ₄ N ₅ -Phase	28
2.5 Das System Niob-Sauerstoff.....	29
2.5.1 Nb(O)-Phase	30
2.5.2 Niobsuboxide: NbO _x , NbO _y , NbO _z	32
2.5.3 NbO-Phase	33
2.5.4 NbO ₂ -Phase.....	34
2.5.5 Nb ₂ O ₅ -Phase	36
2.6 Das System Niob-Sauerstoff-Stickstoff	38

3	EXPERIMENTELLE METHODEN	41
3.1	DC-Magnetronspütern.....	41
3.2	Rapid Thermal Processing (RTP)	43
3.3	Röntgenbeugung (XRD).....	47
3.4	Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS).....	49
3.5	Transmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (TEM/EELS)	50
3.6	Rasterkraftmikroskopie	50
3.7	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	51
4	BESCHREIBUNG DER AUSGANGSSCHICHTEN.....	52
4.1	200 nm Niob gesputtert auf SiO ₂ /Si-Substrat.....	52
4.2	500 nm Niob gesputtert auf SiO ₂ /Si-Substrat.....	53
5	OXIDATION DER NIOB-SCHICHTEN IN MOLEKULAREM SAUERSTOFF UND FOLGENDE NITRIDIERUNG DER OXIDIERTEN FILME IN AMMONIAK ...	55
5.1	200 nm Niob auf SiO ₂ /Si.....	55
5.1.1	Oxidation in molekularem Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 350 und 500 °C	55
5.1.2	Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in Ammoniak bei 1000°C	64
5.2	500 nm Nb auf SiO ₂ /Si.....	70
5.2.1	Oxidation in molekularem Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 350 und 500 °C	70
5.2.2	Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in Ammoniak bei 1000°C	75
5.3	Zusammenfassung	80
6	OXIDATION VON IN AMMONIAK NITRIDierten NIOBFILMEN	85
6.1	200 nm Niob auf SiO ₂ /Si.....	86
6.1.1	Nitridierung in Ammoniak bei 1000 °C für 1 min.....	86
6.1.2	Oxidation von nitridierten Filmen in Sauerstoff.....	87
6.1.3	Oberflächencharakterisierung der getemperten Proben.....	89
6.1.4	Nitridierung der Nb ₂ O ₅ -Filme	90
6.2	500 nm Niob auf SiO ₂ /Si.....	96
6.2.1	Nitridierung in Ammoniak bei 1000 °C für 1 min.....	96
6.2.2	Oxidation von nitridierten Filmen in Sauerstoff.....	98

6.2.3	Oberflächencharakterisierung der getemperten Proben.....	100
6.2.4	Nitridierung der Nb ₂ O ₅ -Filme	101
6.3	Zusammenfassung	108
7	OXIDATION DER NIOB-SCHICHTEN IN MOLEKULAREM SAUERSTOFF BEI 400 °C UND FOLGENDE NITRIDIERUNG DER OXIDIERTEN FILME IN STICKSTOFF.....	111
7.1	200 nm Niob auf SiO₂/Si.....	112
7.1.1	Oxidation in molekularem Sauerstoff für 1min bei 400 °C.....	112
7.1.2	Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N ₂ bei 600 °C	113
7.1.3	Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N ₂ bei 700 °C	116
7.1.4	Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N ₂ bei 800 und 900 °C.....	117
7.1.5	Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N ₂ bei 1000 °C	119
7.2	500 nm Niob auf SiO₂/Si.....	125
7.2.1	Oxidation in molekularem Sauerstoff für 1min bei 400 °C.....	125
7.2.2	Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N ₂ bei 600 °C	125
7.2.3	Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N ₂ bei 700 und 800 °C	129
7.2.4	Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N ₂ bei 900 und 1000°C	131
7.3	Zusammenfassung	136
8	OXIDATION DER NIOB-SCHICHTEN IN MOLEKULAREM SAUERSTOFF BEI 450 °C UND NACHFOLGENDE NITRIDIERUNG DER OXIDIERTEN FILME IN STICKSTOFF.....	139
8.1	200 nm Niob auf SiO₂/Si.....	140
8.1.1	Oxidation in molekularem Sauerstoff für 1min bei 450 °C.....	140
8.1.2	Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N ₂ bei 600 °C	141
8.1.3	Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N ₂ bei 700 und 800 °C	144
8.1.4	Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N ₂ bei 900 °C	144
8.1.5	Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N ₂ bei 1000 °C	148
8.2	500 nm Niob auf SiO₂/Si.....	149
8.2.1	Oxidation in molekularem Sauerstoff für 80 s bei 450 °C	149
8.2.2	Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N ₂ bei 600 °C	150
8.2.3	Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N ₂ bei 700 und 800 °C	151
8.2.4	Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N ₂ bei 900 und 1000 °C	152
8.3	Zusammenfassung	154
9	DISKUSSION UND ZUSAMMENFASSUNG.....	156
9.1	Diskussion	156
9.2	Zusammenfassung	168

ABKÜRZUNGEN	171
LITERATURVERZEICHNIS.....	172
INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE (ICSD) LISTE.....	182

Kapitel 1

1 Einleitung

1.1 Nitride, Oxide und Oxynitride von Übergangsmetallen

Seit Jahrzehnten spielen dünne Filme in der Festkörperchemie und in der Industrie eine wichtige Rolle. Die speziellen Eigenschaften dünner Filme eröffnen neue Wege und Möglichkeiten in chemischen Untersuchungen von Festkörperreaktionen und damit verbundenen technologischen Prozessen bzw. technischen Anwendungen.

Bei der klassischen Festkörper-Synthese handelt es sich um Volumen-Reaktionen, bei denen pulverförmige Ausgangsstoffe miteinander unter bestimmten Reaktionsbedingungen reagieren. Bei solchen Reaktionen werden über die Interdiffusion der Teilchen, Reaktion und Nukleation oftmals die thermodynamisch stabilsten Produkte gebildet. Es gibt wenige Möglichkeiten den Reaktionsweg zu beeinflussen. Die Kontrolle über Produktzusammensetzung bei Volumen-Reaktionen ist sehr gering. So ist z.B. die Herstellung ternärer Verbindungen unmöglich, sobald thermodynamisch stabilere binäre Produkte entstehen können. Aufgrund der integralen Messmethoden ist es unmöglich bei Volumen-Reaktionen zwischen Prozessen im „bulk“ bzw. an den Grenzflächen zu unterscheiden. Auch die bei vielen Festkörperreaktionen auftretenden Zwischenstufen können oftmals nicht detektiert werden und sind daher wenig erforscht.

Die Darstellung von Materialien in Form dünner Schichten bietet ein alternatives Modell, die Festkörperreaktionen in Bezug auf Reaktivität, Interdiffusion, Grenzflächen und Transportphänomene zu untersuchen. Die schichtweise Anordnung der in der Reaktion beteiligten Stoffe erlaubt zudem die Verfolgung der Reaktion mit oberflächen- und grenzflächensensitiven Methoden. T. Novet and D. C. Johnson gehörten zu den Ersten, die diese Aspekte für die Anorganische Chemie entdeckt und benutzt haben [Nov91]. In ihrer

Arbeit hatten sie neue Ansätze für die kinetisch kontrollierte Synthese der Feststoffe dargestellt, in denen Nukleation und Kristallisation die Geschwindigkeit limitierenden Schritte sind. Dünne Schichten bieten die Möglichkeit kinetisch kontrollierte Phasen abzufangen, die völlig andere Eigenschaften aufweisen können als das „bulk“-Material.

Dünne Filme sind zumeist kristalline, also feste Schichten mit Dicken von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern, welche auf einem Trägermaterial (Substrat) aufgebracht sind. Man unterscheidet einfache Filme mit amorpher oder vielkristalliner Struktur und Filme, in denen die einzelnen Kristalle z.B. in ihrer Ausdehnung die gesamte Filmdicke ausmachen, welche zudem noch eine Vorzugsorientierung (Textur) besitzen. Des Weiteren gibt es epitaktische Filme, bei denen die gesamte Schicht aus einem einzigen dünnen Kristall besteht. Die epitaktischen Filme können nur auf einem einkristallinen Substrat hergestellt werden, welches durch seine Kristallstruktur als eine Art Vorlage für das epitaktische Wachstum des Films dient. Die epitaktischen Filme wachsen um so perfekter, je ähnlicher die Kristallgitter von Film und Substrat an ihrer Grenzfläche in ihren Atomabständen und Winkeln sind.

Das Substrat hat eindeutigen Einfluss auf die Struktur der darauf aufgetragenen Schichten. Durch die Wahl eines geeigneten Substrates kann den Schichten eine Struktur aufgezwungen werden, die sie unter gewöhnlichen Bedingungen nie einnehmen würden. Dieses pseudomorphe Wachstum kann zur Bildung von metastabilen Phasen führen. Unterschiede zwischen den Atomabständen des Substrates und der auf dem Substrat aufwachsenden Schicht führen zu Fehlanpassungen, wodurch die Schicht gestaucht oder gedehnt werden kann. Änderungen in den Atomabständen des Materials verursachen eine Änderung seiner physikalischen Eigenschaften, was die Möglichkeit bietet, die Materialeigenschaften zweckgebunden herzustellen.

Niob, wie auch andere Übergangsmetalle, bildet binäre Verbindungen mit Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, welche viele attraktive physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Diese Verbindungen besitzen große Härten, hohen Schmelzpunkte, hohe Abriebfestigkeiten, hohe Korrosions- und Diffusionsresistenzen sowie attraktive elektronische und optische Eigenschaften [Oya96, ToL71, ZhZ04, FeB03]. So zeigen z. B. die Niobnitride Supraleitereigenschaften unterhalb 17.3 K [Lid01]. Die Nioboxide demonstrieren ein breites Spektrum von elektrischen Eigenschaften, die von dielektrischen bei Nb_2O_5 zu den halbleitenden bei NbO_2 und zu den metallischen bei NbO

variieren [ZhZ04]. Die Kombination der Eigenschaften von Metallen und Keramiken bestimmt ihre breite Anwendung in der Industrie und in der Medizin [PiC04].

Das Einsatzgebiet der binären Verbindungen des Niobs wird durch die Möglichkeit ihrer Präparation in Form dünner Filme erweitert. Beschichtungen aus Niobnitriden werden für den Oberflächenschutz von Bauteilen in Anlagen verwendet, welche eine extreme Temperaturbelastung aushalten müssen, wie z. B. in Turbinenmotoren oder in Raumschiffen [HaZ97]. Die Verwendung der Niobnitride als Diffusionsbarriere in der Mikroelektronik kann als potenzielles Einsatzgebiet betrachtet werden [AlR05]. Die dünnen Filme des Nb_2O_5 werden als Gassensoren verwendet, da das Nb_2O_5 eine gute Sensitivität gegenüber Wasserdampf [KuW93] und Sauerstoff [KoT83, DeB93] aufweist.

Während des letzten Jahrzehntes haben die Metalloxynitride, $\text{Me}_x\text{N}_y\text{O}_z$ (Me – Übergangsmetall), ein besonderes Interesse aufgrund ihrer unerwarteten und interessanten Eigenschaften geweckt. Die Oxynitride der Übergangsmetalle kombinieren die Eigenschaften ihrer Bestandteile: den Metallnitriden und den größtenteils ionischen Oxiden. Die Herstellung von Nioboxynitriden in Form von dünnen Schichten wurde wenig untersucht. Die meisten in der Literatur beschriebenen Methoden wurden auf pulverförmigen Präparaten entwickelt [ScN54, BuS65, StZ70, RoC75, WeS77, HeM92, KiS94, HoL96, ScO97, BrR00, YaM00]. Die meisten vorgeschlagenen Ansätze für die Nioboxynitrid-Synthese basieren auf der Ammonolyse der unterschiedlichen niobhaltigen Verbindungen bei hohen Temperaturen. Das ternäre Nb-O-N-System und die in der Literatur beschriebenen Methoden für die Nioboxynitrid-Synthese werden im Kapitel 2.6 besprochen.

1.2 Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit wird die Präparation von Nioboxynitriden mittels thermischer Kurzzeitprozesse (Rapid Thermal Processing (RTP)) in dünnen Metallfilmen untersucht. Die für diese Arbeit verwendeten Nb-Filme wurden mittels Magnetronsputtern auf ein thermisch oxidiertes Siliziumsubstrat (SiO_2/Si -Substrat) aufgebracht. Die SiO_2 -Schicht hat eine Dicke von 100 nm und vermeidet die unerwünschte Reaktion zwischen Si und Nb, die zur Bildung von Niobsiliziden bei der RTP-Temperatur führen kann. Um die Nioboxynitride zu präparieren wurden die Nb-Filme in mehreren Schritten mittels RTP behandelt. Durch die Variation der Ansatzreihenfolge (Oxidation und Nitridierung), der Reaktionsgase, der

Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit sowie der Schichtdicke der Proben wurde die Möglichkeit der Bildung der Nioboxynitride untersucht.

Die analytische Hauptmethode zur Charakterisierung der Reaktionsprodukte ist dabei die Röntgenbeugung (XRD). Die weiteren analytischen Methoden, die zur Charakterisierung der getemperten Filme verwendet wurden, sind Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy (AFM)).

Im Folgenden wird ein Überblick der Doktorarbeit gegeben: Im *Kapitel 2* werden die theoretischen Grundlagen der Wechselwirkungen zwischen Gas und Festkörperoberfläche, der Diffusion in Festkörpern sowie der Phasenumwandlungen in Festkörpern kurz besprochen. Eine besondere Aufmerksamkeit wird den binären Systemen Nb-N bzw. Nb-O und dem ternären System Nb-O-N gewidmet.

Das *Kapitel 3* beschreibt die bei dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden, die zur Charakterisierung der Nb-Filme vor und nach den RTP-Temperungen verwendet wurden.

Das *Kapitel 4* beschreibt die bei dieser Arbeit verwendeten Ausgangsschichten des Niobs. Im *Kapitel 5* wird die Möglichkeit der Bildung der Nioboxynitride durch die Nitridierung der zuerst oxidierten Niobfilme untersucht. Die as-deposited 200 und 500 nm dicken Niobfilme wurden zuerst in einer Sauerstoffatmosphäre für unterschiedliche Zeiten (1, 2 und 5 min) im Temperaturbereich zwischen 350 und 500 °C oxidiert. Weiterhin wurden die oxidierten Filme in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C nitridiert. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bildung des Nb₂O₅ bei der Oxidation einen wesentlichen Einfluss auf die Struktur und Oberflächenrauigkeit der oxidierten Filme hat. Die Nitridierung der im O₂-Strom oxidierten Nb-Filme gibt Hinweise, dass die Bildung der Nioboxynitride durch die RTP-Temperung von Nb₂O₅-Filmen in NH₃ zustande kommt.

Im *Kapitel 6* wird die Experimentreihe vorgestellt, bei der die Oberflächenqualität der getemperten Proben durch die Änderung der Ansatzreihenfolge verbessert wurde. Die Ausgangsfilme des Niobs wurden zuerst in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C nitridiert und weiterhin in einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Die Proben, bei denen die komplette Umwandlung des Films in Nb₂O₅ stattgefunden hat, werden nochmals in NH₃

nitridiert. Die dreifache Temperung der Filme wurde durchgeführt, um Nioboxynitride mit einer akzeptablen Oberflächenqualität herzustellen.

In der im *Kapitel 7* beschriebenen Versuchsreihe wurden die Niobfilme bei tiefen Temperaturen im O₂-Strom oxidiert, so dass die Bildung der sauerstoffarmen Phasen Nb(O) und NbO_m erfolgt. Diese gebildeten substöchiometrischen Phasen wurden weiterhin in einer Stickstoffatmosphäre für 1 min im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C nitridiert. Die Nitridierung in molekularem Stickstoff, welcher eine deutlich niedrigere Reaktivität als Ammoniak aufweist, wurde durchgeführt um die Bildung der stickstoffreichen Niobnitride zu vermeiden und eventuell eine Phase zu bilden, welche sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff enthält.

Im *Kapitel 8* wurde die Möglichkeit der Bildung der Nioboxynitride durch die Nitridierung der unvollständig oxidierten Niobfilme untersucht. Die Oxidationszeiten und die Oxidationstemperatur wurden so gewählt, dass die beginnende Bildung des Niobpentoxides bei diesen Reaktionsbedingungen erfolgt. Die as-deposited 200- und 500-nm-Niobfilme wurden zuerst in einer Sauerstoffatmosphäre für unterschiedliche Zeiten (200 nm Filme für 1 min, 500 nm Filme für 80 s) bei 450 °C oxidiert und weiterhin wurden die oxidierten Filme in molekularem Stickstoff in einem Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C nitridiert.

Im *Kapitel 9* werden die bei der Arbeit erhaltenen Ergebnisse diskutiert und zusammengefasst.

Kapitel 2

2 Theoretischer Teil

2.1 Wechselwirkung Gas – Festkörperoberfläche

Prozesse zwischen Gasen und Festkörperoberflächen spielen eine entscheidende Rolle in der Industrie, und zwar sowohl in positiver als auch in negativer Hinsicht (etwa bei der Katalyse oder bei der Korrosion). Die Oberflächen, die mit Gasen in Kontakt kommen, werden sehr schnell von Gasteilchen bedeckt. Wie schnell das geschieht, kann mit der kinetische Gastheorie abgeschätzt werden. Die Anzahl der Stöße pro Zeiteinheit und pro Flächeneinheit ist dann:

$$Z_w = p / (2\pi mkT)^{1/2} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Z_w ist die Anzahl Stöße ($\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$), p der Gasdruck (mbar), T die absolute Temperatur (K), m die Masse des Teilchens (kg), k die Boltzmann-Konstante ($1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$).

Wenn sich Teilchen an einer Oberfläche ansammeln, spricht man von *Adsorption*; die adsorbierte Substanz nennt man *Adsorbat*. Das Material, aus dem die Oberfläche besteht, heißt *Adsorbens* oder *Substrat*.

Es gibt zwei Möglichkeiten, wie Moleküle und Atome an Oberflächen haften können. Die *Physisorption* (eigentlich physikalische Adsorption) beruht auf Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat. Bei der *Chemisorption* (chemische Adsorption) werden die Teilchen über eine chemische (oft kovalente) Bindung an die Oberfläche gebunden. Die Teilchen haben die Tendenz, Adsorptionsplätze einzunehmen, bei denen sie eine möglichst große Koordinationszahl erreichen. Die Enthalpie der Chemisorption ist viel größer als die der Physisorption. Ob in einem gegebenen Fall Chemisorption oder Physisorption vorliegt, lässt sich in der Regel aus dem Zahlenwert der

Adsorptionsenthalpie ablesen. Bei Werten bis herab zu -25 kJmol^{-1} spricht man von Physisorption und bei Werten unter -40 kJmol^{-1} von Chemisorption. Genauer kann man den Zustand der adsorbierten Teilchen mit Hilfe spektroskopischer Methoden bestimmen [Atk90].

Abgesehen von Sonderfällen ist die Chemisorption immer exotherm. Dies lässt sich wie folgt durch die Gibbs-Funktion zeigen (Gl. 2.2):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{Gl. 2.2})$$

ΔG ist die Änderung der freien Enthalpie (kJmol^{-1}), ΔH die Änderung der Enthalpie (kJmol^{-1}), ΔS die Änderung der Entropie ($\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) und T die absolute Temperatur (K). Ein spontaner Prozess verlangt ein negatives ΔG . Weil aber bei der Adsorption die Bewegungsfreiheit des Adsorbats verringert wird, muss ΔS negativ sein. ΔG muss aber, damit der Adsorptionsprozess überhaupt thermodynamisch möglich ist, negativ sein. Das ist bei negativem ΔS nur der Fall, wenn ΔH negativ, also der Prozess exotherm ist. Ausnahmen von dieser Regel sind möglich, wenn das Adsorbat dissoziiert oder auf der Oberfläche sehr beweglich ist.

Die Adsorptionsenthalpie hängt von der Belegung der Oberfläche ab, weil auch zwischen den adsorbierten Teilchen Wechselwirkungen bestehen. Für Teilchen, die sich abstoßen, nimmt der Betrag der Adsorptionsenthalpie bei höher Bedeckung ab. Solche Teilchen siedeln sich so lange ungeordnet auf einer Oberfläche an, bis der durch eine hohe Bedeckung erlangte Platzmangel eine gewisse Ordnung erzwingt. Wenn sich die Adsorbatteilchen gegenseitig anziehen, dann lagern sie sich gern zu Inseln zusammen, die, wenn die Adsorption weitergeht, einfach größer werden. Bei solchen Systemen beobachtet man gelegentlich Übergänge zwischen geordneten und ungeordneten Zuständen, wenn man durch Erwärmen in Temperaturbereiche kommt, in denen die Wärmebewegung stärker wird als der ordnende Einfluss der Teilchen-Anziehung [Atk90].

In Abb. 2.1 [Atk90] ist der Zusammenhang zwischen der potentiellen Energie eines Teilchens und seinem Abstand von der Oberfläche des Substrats dargestellt. Nähert sich ein Teilchen der Oberfläche an, so verringert sich seine Energie, wenn es in das erste Potentialminimum kommt, das der Physisorption entspricht. Oft brechen Moleküle auseinander, wenn sie in den chemisorbierten Zustand übergehen, dabei nimmt die Energie zuerst wieder zu, sinkt dann aber stark ab, wenn die Bindung zwischen dem Adsorbat und dem Substrat voll ausgebildet ist. Auch wenn die Teilchen bei der Adsorption nicht

auseinanderbrechen, kann zuerst ein Anstieg der potentiellen Energie erfolgen, bevor die Adsorbat-Substrat-Bindung ausgebildet wird. Es ist zu erwarten, dass zwischen den Minima der potentiellen Energie für die Physisorption und für die Chemisorption eine Energieschwelle liegt. Allerdings kann diese Schwelle sehr niedrig sein und muss, wie in Abb. 2.1 dargestellt, die Energie des isolierten ruhenden Teilchens nicht übertreffen. In einem solchen Fall setzt die Adsorption keine Aktivierung voraus und wird deshalb schnell erfolgen. Ohne Aktivierung laufen z.B. viele Adsorptionsvorgänge auf sauberen Metalloberflächen ab. In manchen Fällen liegt die Schwelle höher; dann erfordert die Adsorption eine Aktivierungsenergie und läuft langsamer ab [Atk90].

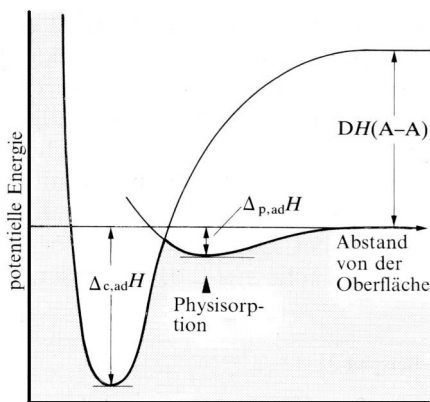


Abb. 2.1 [Atk90]

Die Profile der potentiellen Energie für die dissoziative Chemisorption eines A-A-Moleküls. $\Delta_{p,ad}H$ ist die Enthalpie der nicht-dissoziativen Physisorption, $\Delta_{c,ad}H$ die Enthalpie der Chemisorption (bei $T = 0$).

Desorption ist die Umkehrung der Adsorption. Für die Desorption eines Adsorbates ist immer eine Aktivierung erforderlich, denn die Teilchen müssen aus einer Potentialmulde herausgehoben werden.

2.2 Diffusion in Festkörpern

Unter *Diffusion* versteht man die Bewegung von Atomen oder Molekülen durch Festkörper oder Flüssigkeiten [Ask96]. Die Diffusion wirkt in Richtung des Ausgleiches von Konzentrationsunterschieden, d. h. sie führt zu einer homogenen Zusammensetzung der betreffenden Substanz. Diffusion ist von grundlegender Bedeutung bei der Wärmebehandlung von Metallen und der Keramikproduktion, bei der Herstellung von Transistoren und Solarzellen, für Erstarrungsvorgänge und für die elektrische Leitung in vielen keramischen Materialien.

2.2.1 Platzwechsel von Atomen

Atome in einem Kristall führen ständig unregelmäßige Schwingungen um ihre Gleichgewichtsposition im Gitter aus, deren Intensität gleichbedeutend mit der Temperatur des Kristalls ist. Die mit diesen Bewegungen verbundene kinetische Energie wird deshalb als thermische Energie der Atome bezeichnet. Bei den ständigen Stößen zwischen benachbarten Gitteratomen findet auch ein Energieaustausch statt. Ein besonders starker Stoß kann ein Atom von seinem normalen Gitterplatz zu einer nahegelegenen Leerstelle befördern oder ein Atom von einem Zwischengitterplatz zum nächsten. Atome können Korngrenzen überspringen und damit eine Verschiebung der Korngrenze bewirken.

In dem Maße, wie die Temperatur, d.h. die thermische Energie der Atome zunimmt, vergrößert sich auch das Diffusionsvermögen der Atome oder Gitterfehler. Der Zusammenhang zwischen Häufigkeit der Platzwechsel (Rate der atomaren Sprünge) und Temperatur (thermische Energie) wird durch die Arrhenius-Gleichung (Gl. 2.3) beschrieben:

$$\text{Sprungrate} = c_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 2.3})$$

wobei c_0 eine Konstante, R die Gaskonstante ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T die absolute Temperatur (K) und Q die Aktivierungsenergie (Jmol^{-1}) ist. Dieser Gleichung liegt die statistische Berechnung der Wahrscheinlichkeit zu Grunde, bei der ein Atom durch einen thermischen Stoß die zusätzliche Energie Q erhält, die für einen Platzwechsel erforderlich ist. Die Platzwechselrate hängt von der Anzahl der diffundierenden Atome ab [Ask96].

2.2.2 Diffusionsmechanismen

Auch in völlig reinen Festkörpern ändern Atome gelegentlich ihre Position im Gitter. Diesen Vorgang, der in Einklang mit der Thermodynamik (Zunahme der Entropie) steht, bezeichnet man als *Selbstdiffusion*. Obwohl Selbstdiffusion in allen Stoffen stattfindet, hat sie für das Materialverhalten praktisch keine Bedeutung.

Auch Atome fremder Elemente können in einen Festkörper hinein diffundieren. Zwei Mechanismen sind für den Ablauf der Diffusion von besonderer Bedeutung: Leerstellendiffusion und Zwischengitterdiffusion.

2.2.2.1 Leerstellendiffusion

Selbstdiffusion und Diffusion von Substitutionsatomen (Fremdatome auf Gitterplätzen) verlaufen in der Weise, dass ein Atom von seinem Gitterplatz auf eine benachbarte Leerstelle übergeht. Am ursprünglichen Gitterplatz ist eine neue Leerstelle entstanden (Abb. 2.2). Diese sogenannte *Leerstellendiffusion* oder *Fehlstellendiffusion* ist demnach mit zwei gegeneinander gerichteten Strömen von Atomen bzw. Leerstellen verbunden. Die mit der Temperatur steigende Anzahl an Leerstellen bestimmt wesentlich die Intensität der Selbstdiffusion und der Diffusion von Substitutionsatomen.

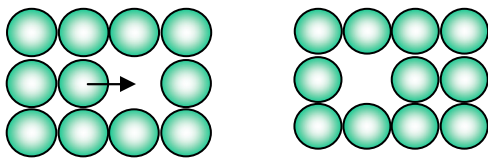


Abb. 2.2

Schematische Darstellung einer
Leerstellendiffusion

In realen Systemen muss weiterhin noch beachtet werden, dass sich die in der Diffusion beteiligten Atome unterscheiden. Auch die Leerstellen im Kristallgitter sind vom energetischen Standpunkt aus nicht alle gleich, so dass es zu einer bevorzugten Einlagerung von Atomen an bestimmten Plätzen kommen kann. Durch solche Effekte ist die Bewegung der diffundierenden Atome nicht mehr zufällig, sondern wird von der Umgebung beeinflusst.

2.2.2.2 Zwischengitterdiffusion

Bei dieser Diffusionsart wechseln kleine Zwischengitteratome von ihren Zwischengitterplätzen zum jeweils nächsten über. Der Mechanismus verläuft wegen der großen Anzahl von Zwischengitterplätzen und da er keine Leerstellen benötigt, sehr schnell (Abb. 2.3).

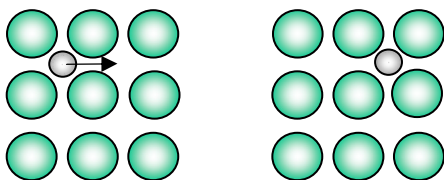


Abb. 2.3

Schematische Darstellung einer
Zwischengitterdiffusion

In kubisch-raumzentrierten Kristallgittern verläuft die Diffusion über Zwischengitter-Plätze so, dass nur die Oktaederlücken, nicht aber die Tetraederlücken, besetzt werden.

2.2.3 Aktivierungsenergien bei Diffusionsprozessen

Ein diffundierendes Atom muss sich zwischen den in der Umgebung liegenden Atomen hindurchbewegen, um eine andere Position zu erreichen. Das Atom befindet sich zunächst auf einem relativ stabilen Platz, seine kinetische Energie ist gering. Um auf einen neuen Platz zu gelangen, muss es eine Energiebarriere überwinden. Der hierfür nötige Energiebetrag, den das Atom durch einen gelegentlich vorkommenden, besonders starken thermischen Stoß erhält, ist die *Aktivierungsenergie* Q . Ein Zwischengitteratom benötigt normalerweise weniger Energie, um sich an den umgebenden Atomen vorbeizudrängen. Daher sind die Aktivierungsenergien für die Diffusion von Zwischengitteratomen kleiner als die für Leerstellendiffusion. Eine kleine Aktivierungsenergie bedeutet schnelle Diffusion.

Im Allgemeinen sind Aktivierungsenergien für die Diffusion in dichtgepackten Kristallstrukturen größer als für die Diffusion in Strukturen niedriger Packungsdichte. Da die Aktivierungsenergie mit der Stärke der atomaren Bindung ansteigt, ist sie für die Diffusion in Stoffen mit hoher Schmelztemperatur relativ groß.

In ionisch gebundenen Stoffen, wie Keramik, kann ein diffundierendes Ion nur auf einen ladungsmäßig äquivalenten Gitterplatz übergehen. Um diesen zu erreichen, muss es sich zwischen benachbarten, entgegengesetzt geladenen Ionen hindurchbewegen und eine relativ große Strecke zurücklegen. Aus diesen Gründen ist die Aktivierungsenergie hoch und die Diffusionsgeschwindigkeiten in Stoffen mit Ionenbindung sind kleiner, als in Metallen [Ask96].

2.2.4 Erstes Ficksches Gesetz

Als Maß für die Geschwindigkeit des Diffusionsvorgangs dient der *Diffusionsstrom* J , der angibt, wie viele Atome pro Zeiteinheit durch die Einheitsfläche hindurchtreten. Die mathematische Beziehung zur Bestimmung des Diffusionsstromes heißt *erstes Ficksches Gesetz* (Gl. 2.4):

$$J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

J ist der Diffusionsstrom ($\text{Atome} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), D der Diffusionskoeffizient ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) und $\Delta c / \Delta x$ das Konzentrationsgefälle ($\text{Atome} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{cm}^{-1}$). Das Konzentrationsgefälle

(Konzentrationsgradient) ist zeitlich stationär und beschreibt die Ortsabhängigkeit der Zusammensetzung des Materials: Δc ist die Änderung der Konzentration auf einer Länge Δx . Ein Konzentrationsgefälle entsteht z.B., wenn Stoffe unterschiedlicher Zusammensetzung miteinander verbunden werden oder wenn Gase oder Flüssigkeiten mit einem Festkörper in Kontakt stehen. Eine andere Ursache sind bei Materialbearbeitung entstehende Nichtgleichgewichtszustände.

Der Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizient D und Temperatur T kann auch wie die oben erwähnte Sprungrate durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben werden (Gl. 2.5).

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Q ist die Aktivierungsenergie (Jmol^{-1}), R die Gaskonstante ($8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) und T die absolute Temperatur (K). D_0 ist für das betrachtete Diffusionssystem eine Konstante.

Der Diffusionskoeffizient eines Stoffes und der Diffusionsstrom werden mit steigender Temperatur größer. Bei höheren Temperaturen sind die diffundierenden Atome auf Grund ihrer größeren thermischen Energie in der Lage, Energiebarrieren leichter zu überwinden und zu neuen Gitterplätzen zu gelangen. Diffusion wird bedeutend bei Temperaturen oberhalb etwa dem 0.4 fachen der Schmelztemperatur (in Kelvin) eines Stoffes [Ask96].

2.2.5 Zweites Ficksches Gesetz

Als *zweites Ficksches Gesetz* wird die Differentialgleichung (Gl. 2.6) bezeichnet:

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) \quad (\text{Gl. 2.6})$$

Mit deren Hilfe kann berechnet werden, wie sich die in einem Festkörper vorhandenen Konzentrationsunterschiede im Laufe der Zeit ändern. Die Konzentration ändert sich an jeder Stelle mit einer Geschwindigkeit, die der zweiten Ableitung der Konzentration nach dem Ort proportional ist. Wenn irgendwo die Konzentration von Ort zu Ort sehr verschieden ist, so ändert sich dort die Konzentration auch zeitlich sehr schnell. Die Lösungen der Gleichung hängen von den Konzentrationswerten an den Grenzen des betrachteten Volumens ab. Die zweite Ficksche Gleichung beschreibt mathematisch das, was man intuitiv als Folge des Bestrebens der natürlichen Systeme ansieht – Sprünge in der Verteilung der Substanzen auszugleichen [Atk90].

Außer *Volumendiffusion*, wo sich die Atome von einem Gitter- oder Zwischengitterplatz zum nächsten bewegen, unterscheidet man Korngrenzendiffusion und Oberflächendiffusion. Wegen der im Vergleich zum ungestörten Kristall geringeren Packungsdichte des Korngrenzenbereiches ist hier auch die Aktivierungsenergie für atomare Fortbewegung kleiner. Daher ist *Korngrenzendiffusion* sehr effektiv. Noch leichter ist *Oberflächendiffusion* möglich, da die Bewegung von Atomen längs Oberflächen noch weniger Einschränkungen unterliegt.

2.3 Phasenumwandlung

Phasenumwandlungen spielen in der Festkörperchemie und insbesondere in der Metallurgie eine wichtige Rolle. Technologisch wichtige, massive Materialien bestehen in der Regel aus einer Vielzahl kleiner Kristalle (Körner), die in ihren Orientierungen mehr oder weniger statistisch regellos verteilt vorliegen. Die durch die Körner festgelegte Mikrostruktur eines Werkstoffes bestimmt viele seiner technologisch wichtigen Eigenschaften. Die neue Struktur entsteht bei einer Phasenumwandlung im festen Zustand über die Bildung vieler Kristallkeime der neu gebildeten Phase und deren Wachstum, bis dieses Wachstum der neuen Körner durch gegenseitige Berührung beendet wird. Keimbildung, Wachstum und Zusammenstoßen der neu gebildeten Körner (Phasen) sind die Mechanismen, die eine Phasenumwandlung im Festkörper bestimmen [MiS06, MiS02].

Man unterscheidet zwei Arten der Phasenumwandlungen, die als diskontinuierliche bzw. polymorphe und kontinuierliche Phasenumwandlungen bezeichnet werden. Der Reaktionsablauf bei der *diskontinuierlichen Phasenumwandlung* ist durch Keimbildung mit nachfolgendem sukzessivem Wachstum der neuen Phase innerhalb einer Festkörpermatrix gekennzeichnet. Der dabei neu entstandene Kristallkeim hat eine andere Struktur und Zusammensetzung als die Matrix. Zwischen Keim und Matrix bildet sich eine Phasengrenze mit einer definierten Grenzflächenenergie aus. Eine derartige diskontinuierliche Phasenumwandlung hat meist einen großen Betrag, ist jedoch räumlich sehr begrenzt.

Für die *kontinuierliche Phasenumwandlung* ist eine homogene räumliche Verteilung einzelner Komponenten mit wenig scharfen Phasenübergängen charakteristisch. Diese Art der Phasenumwandlung hat typischerweise eine fluktuierende bzw. wechselnde Zusammensetzung, die sich zeitlich verändert.

2.3.1 Keimbildung

Bei der *Keimbildung* oder Nukleation lagern sich wenige Kristallbausteine zu einer dreidimensional periodischen Anordnung – dem *Keim* – zusammen, der ebene Begrenzungsflächen besitzt. Die Kantenlänge eines Keims ist nur wenige Gitter-Translationen groß [Bor02].

Die Keimbildung kann innerhalb einer Matrix homogen oder heterogen verlaufen. Unter *homogener Keimbildung* versteht man die Keimbildung in der „reinen“ Matrix ohne Beteiligung von Fremdkörperoberflächen oder Defekten.

Als *heterogene Keimbildung* bezeichnet man auf Fremdoberflächen stattfindende Keimbildung. Bei dieser Art der Phasenumwandlung setzt die Keimbildung bevorzugt an Grenzflächen ein, die bereits in der Struktur vorhanden sind, da sich hierbei in der Energiebilanz der Anteil der Grenzflächenenergie verringert. Zu diesen Plätzen gehören Korngrenzen und Gitterdefekte. Die Keimbildung endet mit der Herausbildung wachstumsfähiger stabiler Partikel (Keime) [Ask96, Atk90].

Welche Art der Keimbildung bei einer Phasenumwandlung überwiegt, hängt im Wesentlichen von der Konzentration und dem Charakter der Defekte ab. Phasenumwandlungen, die von weniger großen thermodynamischen Zwängen getrieben werden finden praktisch nur an Defekten statt. Bei geringer Anzahl der vorhandenen Defekte überwiegt die homogene Keimbildung [CaH83, Sch95].

Der Keim zieht weitere Bausteine an und lagert sie entsprechend der dreidimensionalen Periodizität auf den Flächen an. Dadurch werden neue Netzebenen gebildet. Das kontinuierliche Wachsen eines Keims bis zum fertigen Kristall nennt man *Kristallwachstum*.

2.3.2 Kinetik

Die Gesamtgeschwindigkeit oder Kinetik des Umwandlungsvorgangs hängt sowohl von der Keimbildung als auch vom Wachstum ab. Je mehr Keime bei einer bestimmten Temperatur vorhanden sind, umso mehr Plätze stehen auch für das Wachstum zur Verfügung, so dass die Phasenumwandlung in kürzerer Zeit abgeschlossen ist. Andererseits erhöht sich mit steigender Temperatur der Diffusionskoeffizient, so dass sich bei gleicher Keimanzahl infolge der größeren Wachstumsgeschwindigkeit ebenfalls die Umwandlungszeit verkürzt.

Für die Umwandlungsgeschwindigkeit bzw. den Anteil der transformierten Materialmenge in Abhängigkeit von der Zeit gilt die Avrami-Beziehung (Gl. 2.7):

$$f = 1 - \exp(-ct^n) \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Hierin bedeuten c und n temperaturabhängige Konstanten, t – die Zeit (s) und f – der Umwandlungsanteil. In der grafischen Darstellung dieses Zusammenhangs ergibt sich für den Anteil f ein S-förmiger Verlauf (Abb. 2.4). Während der Inkubationszeit t_0 ist noch keine Umwandlung beobachtbar. Diese Zeit wird für die Keimbildung beansprucht. Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist in dieser Anfangsphase nur gering. Nach Ablauf der Inkubationszeit beschleunigt sich das Wachstum, um sich gegen Ende der Transformationszeit wieder zu verlangsamen, da sich die Quellen für die diffundierenden Atome erschöpfen. Die Zeit τ gibt an, wann die Umwandlung bis zur Hälfte abgeschlossen ist. Ihr Reziprokwert ($1/\tau$) wird als Maß für die Umwandlungsgeschwindigkeit benutzt [Ask96].

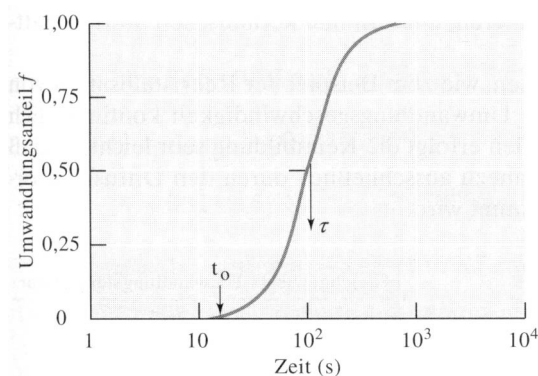


Abb. 2.4 [Ask96]

S-förmiger Verlauf der Umwandlungsgeschwindigkeit von kfz-Eisen bei konstanter Temperatur.

Bei vielen Phasenumwandlungen kühlt sich das Material tiefer ab, als für die Umwandlung unter Gleichgewichtsbedingungen erforderlich wäre. Da sowohl die Keimbildung als auch das Wachstum von der Temperatur abhängt, wirkt sich die Unterkühlung auf beide Einflussgrößen der Umwandlungskinetik aus. Die Keimbildungsrate wächst mit zunehmender Unterkühlung an (zumindest gültig bis zu einem gewissen Ausmaß der Unterkühlung). Gleichzeitig nimmt die Wachstumsgeschwindigkeit der neuen Phase ab, da sich die Diffusion mit größerer Unterkühlung verringert. Bei jeder Temperatur wird die Umwandlungsgeschwindigkeit durch das Produkt von Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit gebildet (Abb. 2.5a). Bei einer kritischen Unterkühlung durchläuft die Umwandlungsgeschwindigkeit ein Maximum. Dem entspricht nach Abb. 2.5b ein Minimum der Umwandlungszeit, die sich reziprok zur Geschwindigkeit verhält.

Dieser C-förmige Verlauf ist typisch für viele Umwandlungsvorgänge, die in Metallen, Gläsern und keramischen Stoffen stattfinden.

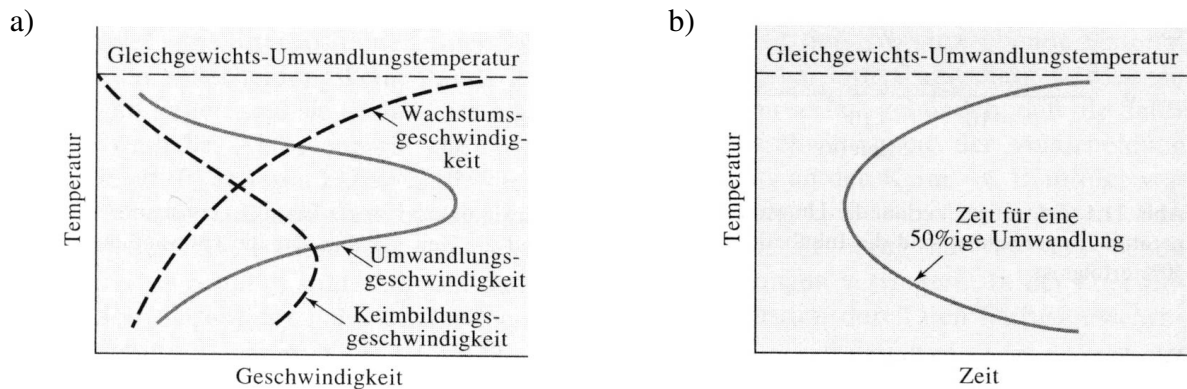


Abb. 2.5 [Ask96]

Die Geschwindigkeit einer Phasenumwandlung ist das Produkt aus Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit. Die Temperaturabhängigkeit beider Faktoren ergibt für die Geschwindigkeit der Phasenumwandlung ein Maximum bei einer kritischen Temperatur (a). Dieses Maximum entspricht dem Minimum der benötigten Umwandlungszeit in der benachbarten C-Kurve (b).

Bei einigen Umwandlungsprozessen, wie z.B. der Rekristallisation von kaltverformten Metallen, nimmt die Umwandlungsgeschwindigkeit kontinuierlich mit der Temperatur ab. In diesen Fällen erfolgt die Keimbildung sehr leicht, so dass die Umwandlungsgeschwindigkeit nahezu ausschließlich durch den Diffusionsvorgang, also die Wachstumsphase, bestimmt wird [Ask96].

Das Wachstum eines Kristallkeimes erfolgt normalerweise durch Diffusion und Umverteilung von Atomen. Die diffundierenden Atome müssen sich von ihren Ursprungspositionen lösen, durch das umgebende Material bis zum Kristallkeim wandern und in diesem Gitter durch den Transport über die Phasengrenzfläche eingebaut werden. Der langsamere der aufeinanderfolgenden Schritte bestimmt dabei die Gesamtkinetik des Kristallwachstums. Man unterscheidet Grenzflächen- und Diffusionskontrolliertes Wachstum. Meist ist der Transport über die Grenzfläche wesentlich schneller als die Diffusion bis hin zur Grenzfläche, weswegen sich die Diffusion des Stoffes zur Grenzfläche oft geschwindigkeitslimitierend auswirkt.

2.4 Das System Niob-Stickstoff

Das System Niob-Stickstoff wurde in vielen Arbeiten detailliert untersucht [BrJ52, BrE61, BrK64, BrKe83, BrKe84, Ter71, Gme70, OyO74, LeE86, BLe97, JLe98, LeB00].

Trotzdem ist die Existenz mancher Nitridphase nicht gesichert. G. Brauer [BrE61] bemerkte, dass man die Abweichungen in den Aussagen über die Zahl der bestehenden Niobnitridphasen, ihre Zusammensetzung und Kristallstruktur auf nicht beachtete Verunreinigungen zurückführen soll. Vor allem ist der Einfluss des Sauerstoffes, der bei der Reindarstellung der Nitride schwer auszuschließen ist, auf die Phasengleichgewichte unklar [Oya96]. Im System Niob-Stickstoff werden in vielen Arbeiten folgende binäre Nitridphasen angegeben: (a) α -Nb(N) – die feste Lösung des Stickstoffes in Niob; (b) hexagonales β -Nb₂N; (c) tetragonales γ -Nb₄N₃; (d) kubisches δ -NbN; (e) hexagonales η -NbN [BrKe83, BrKe84, LeB00, BLe97, JLe98]. Niobnitride mit höherem Nitridierungsgrad als NbN, hexagonales Nb₅N₆ und tetragonales Nb₄N₅, wurden in mit Ammoniak nitridierten aufgedampften dünnen Filmen des Niobs identifiziert [Ter71]. Einige Untersuchungen deuten darauf hin, dass das tetragonale γ -Nb₄N₃ sowie das hexagonale η -NbN keine binären Phasen sind, sondern dass sie durch Sauerstoff stabilisiert werden [ScN54, Hua96].

In der Literatur sind verschiedene Versionen über das Phasendiagramm des Systems Niob-Stickstoff zu finden, welche oft im Widerspruch zueinander stehen [BrE61, GuS67, BrKe83, Hua96]. Das ist insbesondere der Fall für die Phasenreaktionen, in welchen γ -Nb₄N₃ beteiligt ist. In den letzten Jahrzehnten wurden die Phasenübergänge des Nb-N-Systems bei Lengauer et al. untersucht [JLe98, LeB00]. In Abb. 2.6 ist das Nb-N-Phasendiagramm, das für Stickstoff-Gleichgewichtsdrücke ≤ 30 bar charakteristisch ist, dargestellt. Phasengrenzen wurden sowohl im Gleichgewichtszustand als auch im Nichtgleichgewichtszustand, wo der Stickstoffgehalt oberhalb oder unterhalb der Gleichgewichtswerte liegt, angegeben.

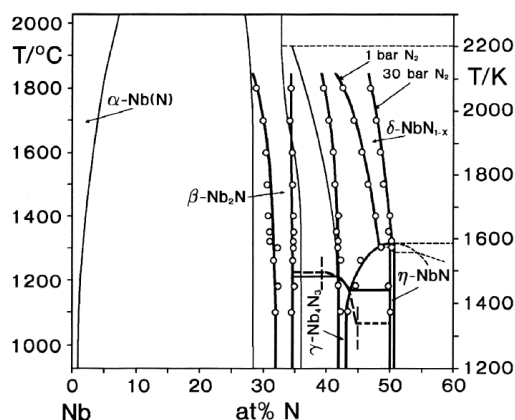


Abb. 2.6 [LeB00]

Phasendiagramm Niob-Stickstoff. Durchgezogene Linien stellen die Phasenübergänge für die Proben im Gleichgewichtszustand dar. Die gestrichelte Linie zeigt den Nichtgleichgewichtszustand des δ -NbN_{1-x}/ γ -Nb₄N_{3±x} Überganges. Zwei Gleichgewichtsisobare (1 und 30 bar N₂) sind auch aufgeführt.

Eine ausführliche Darstellung der Phasentransformation im Nb-N-System bei den Temperaturen, die unterhalb 1400 °C liegen, ist in Abb. 2.7 [LeB00] dargestellt (Ausschnitt

des vollständigen Nb-N-Phasendiagramms Abb. 2.6). So liegt z.B. in den Proben, die bei 1100 °C getempert wurden, der Homogenitätbereich der γ -Nb₄N_{3±x}-Phase bei 41.9 – 43.4 At.-% N.

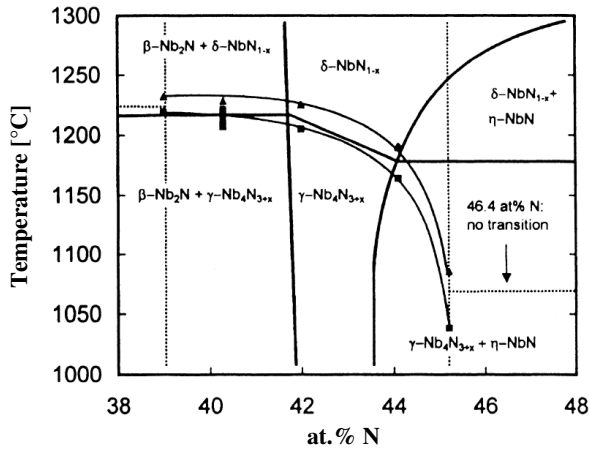


Abb. 2.7 [LeB00]

Phasendiagramm Niob-Stickstoff unterhalb 1400 °C (Ausschnitt des vollständigen Nb-N-Phasendiagramms). Durchgezogene Linien stellen die Phasenübergänge für die Proben im Gleichgewichtszustand dar. Gestrichelte Linien zeigen die Phasengrenzen im Nichtgleichgewichtszustand. Dreiecke und Quadrate bezeichnen entsprechend Erhitzungs- und Abkühlungsvorgänge der γ -Nb₄N_{3±x}/ δ -NbN_{1-x}-Phasentransformation.

2.4.1 α -Nb(N)-Phase

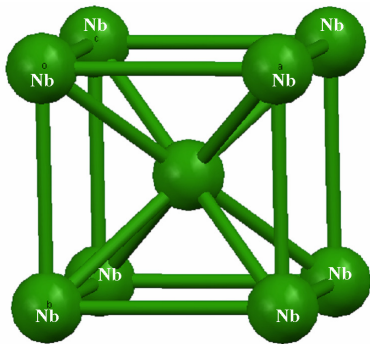


Abb. 2.8 (ICSD CCode 170906)

Die Elementarzelle des *bcc*-Gitters des Niobs (Raumgruppe: $Im\bar{3}m$, Symmetriegruppe: 229). Die grünen Kugeln stellen die Nb-Atome dar.

Die α -Nb(N)-Phase ist die feste Lösung von Stickstoff im Kristallgitter des kubisch-raumzentrierten Niobs. Die Kristallstruktur des Niobs ist in Abb. 2.8 dargestellt. Bei der Diffusion des Stickstoffes besetzen die N-Atome die Oktaederlücken zwischen den Nb-Atomen, was zu einer Ausdehnung des Kristallgitters und einer damit verbundenen Vergrößerung der Gitterparameter führt. So verursacht z.B. eine Auflösung von etwa 2 At.-% N im Kristallgitter des Niobs eine Zunahme seiner Gitterkonstante von 3.301 bis 3.303 Å [ScN54]. Die Löslichkeit des Stickstoffes in Niob ist sehr gering, was einen engen Existenzbereich der α -Nb(N)-Phase unterhalb 1500 °C verursacht (Abb. 2.6). Mit weiter steigenden Temperaturen dehnt sich der Existenzbereich aus bis zu 14 At.-% N (2.5 Gewichts-%) bei 2400 °C und 1 atm [EIK60].

Die α - β -Phasenumwandlung erfordert eine erhebliche Umordnung der Nb-Atome von der kubisch-raumzentrierten zur hexagonal dicht gepackten Anordnung. Da Brauer anmerkt, dass dieser Weg energetisch nicht ungünstig ist, darf daraus geschlossen werden, dass er auch bei allotropen Umwandlungen einiger Metalle (Ti, Zr, Cr) durchlaufen wird [BrE61].

2.4.2 β -Nb₂N-Phase

Die β -Nb₂N-Phase hat eine hexagonal dichte Einlagerungsstruktur (α -W₂C-Typ) (Abb. 2.9). Die Phasenexistenzbreite erstreckt sich von NbN_{0,40} bis NbN_{0,50}, was einer Atomkonzentration des Stickstoffes von etwa 28 bis 34 % entspricht [BrE61, BrJ52, ScN54]. Die röntgenographisch gemessenen Gitterkonstanten der β -Nb₂N-Phase haben bei pulverförmigen Niobnitriden Werte für a von 3.050 bis 3.058 Å und c von 4.948 bis 4.961 Å ergeben [Chr76, Ter65, BrJ52, GuS67]. Die hexagonale Gitterkonstante c nimmt in diesem Bereich mit der Vergrößerung des Stickstoffgehaltes zu. Am stärksten ändert sich die Gitterkonstante c in der Nähe der Phasengrenze NbN_{0,50}. Die hexagonale Gitterkonstante a dagegen ist mit ihrem Wert von 3.056 Å praktisch ganz unabhängig vom Stickstoffgehalt [BrE61, BrJ52].

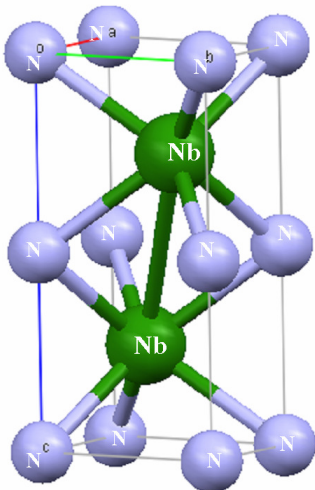


Abb. 2.9 (ICSD Ccode 76387)

Die Elementarzelle des hexagonalen Gitters des Nb₂N (Raumgruppe: $P6_3/mmc$, Symmetriegruppe 194). Die grünen und violetten Kugeln stellen entsprechend die Nb- und N-Atome dar.

Brauer und Kern [BrKe84] berichten in ihrer Arbeit, dass der $\beta \rightarrow \gamma/\delta$ Phasenübergang durch den Einbau von Stickstoff in die β -Nb₂N-Phase bei Temperaturen von 1400, 1500 und 1600 °C und entsprechenden Einstellungen von Druck und Temperungszeit realisiert wurde.

Die $\beta \rightarrow \delta$ Phasenumwandlung wurde später ebenfalls durch Berger et al. [BL97] untersucht. Sie stellten fest, dass die reversible Reaktion $\beta\text{-Nb}_2\text{N} + \text{N}_2 \leftrightarrow \delta\text{-NbN}_{1-x}$ bei 1200 bis 1400 °C einen Stickstoffdruck von 4 bis 10 mbar benötigt. Dieser Druck ist höher als der

bei Brauer und Kern [BrKe84] für das Gleichgewicht $\beta\text{-Nb}_2\text{N}/\delta\text{-NbN}_{1-x}/\text{N}_2$ in diesem Temperaturbereich angegebene Druck. Kein Hinweis auf die Bildung der $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_{3\pm x}$ -Phase, die nach den Angaben von Brauer und Kern [BrKe84] in dieses Gleichgewicht einbezogen ist, wurde gefunden.

2.4.3 $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ -Phase

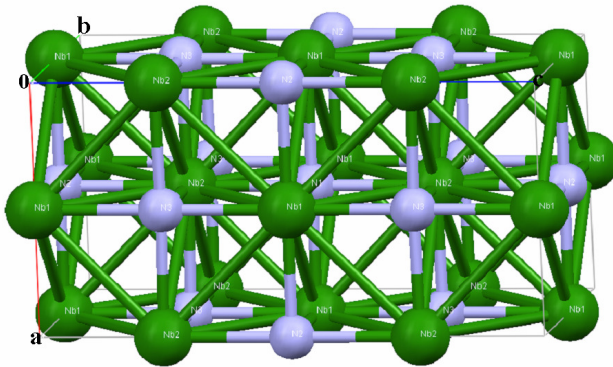


Abb. 2.10 (ICSD Ccode 87269)

Die Elementarzelle des tetragonalen Gitters des $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ (Raumgruppe: $I4/mmm$, Symmetriegruppe: 139). Die grünen und violetten Kugeln stellen entsprechend die Nb- und N-Atome dar.

Gitterkonstanten: $a = 4.386$, $b = 4.386$, $c = 8.683$

Der Homogenitätbereich der tetragonalen $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ -Phase erstreckt sich nach den Angaben von Brauer und Esselborn [BrE61] bei Versuchstemperaturen um $1300\text{ }^\circ\text{C}$ von $\text{NbN}_{0.75}$ bis $\text{NbN}_{0.79}$. Sie weisen darauf hin, dass die Achsen des tetragonal-flächenzentrierten Gitters der γ -Phase (Abb. 2.10) in diesem Bereich eine deutliche Änderung des c/a -Verhältnisses mit steigendem Stickstoffgehalt erleiden. Eine spätere Untersuchung des Nb-N-Systems von Jouguet et al. [JLe98] zeigt, dass sich der Existenzbereich der $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ -Phase bis auf das molare Verhältnis $[\text{N}]/[\text{Nb}] = 0.84$ ausbreitet. Bei der tetragonalen Elementarzelle der γ -Phase hat die c -Achse etwa die doppelte Länge der kubischen Elementarzelle der $\delta\text{-NbN}$ -Phase [Che71].

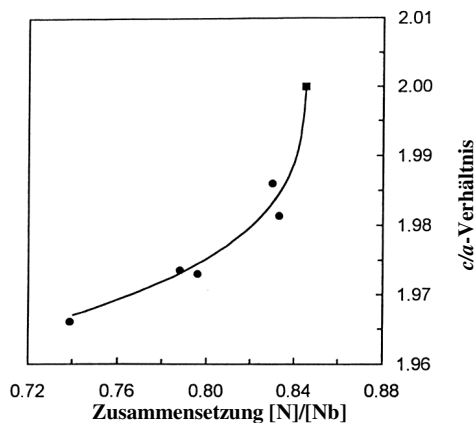


Abb. 2.11 [JLe98]

c/a -Verhältnis der tetragonalen Elementarzelle der $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_{3\pm x}$ -Phase (Kreis) als Funktion der Zusammensetzung. $[\text{N}]/[\text{Nb}]$ – das molare Verhältnis zwischen Stickstoff und Niob.

Bei $c/a = 2$ nimmt die Elementarzelle die fcc -Struktur der $\delta\text{-NbN}$ -Phase an (Quadrat).

In Abb. 2.11 [JLe98] ist die Abhängigkeit zwischen dem c/a -Verhältnis der tetragonal-transformierten δ -NbN-Elementarzelle und Zusammensetzung der Probe im Bereich der Bildung der γ -Nb₄N_{3±x}-Phase dargestellt.

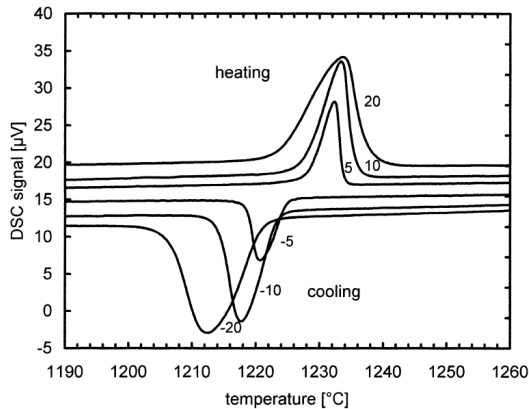


Abb. 2.12 [LeB00]

Aufheizungs- und Abkühlungsvorgänge mit unterschiedlichen Aufheizungs- und Abkühlungsraten (K/min). Oben: Aufheizungs Vorgänge (γ -Nb₄N_{3±x} → δ -NbN_{1-x}), unten Abkühlungsvorgänge (δ -NbN_{1-x} → γ -Nb₄N_{3±x}).

Der γ -Nb₄N_{3±x} → δ -NbN_{1-x} Phasenübergang wurde bei Lengauer et al. [LeB00, BLe97] als Funktion der Probenzusammensetzung untersucht. Diese haben festgestellt, dass die γ -Nb₄N_{3±x} → δ -NbN_{1-x} Phasenumwandlung im Temperaturbereich zwischen 1070 °C (45.2 At.-% N) und 1225 °C (38.9 At.-% N) verläuft. Im Gleichgewichtszustand enthält die γ -Nb₄N_{3±x}-Phase in diesem Temperaturintervall nur 42 – 44.0 At.-% N. Sie zeigten, dass die γ -Nb₄N_{3±x}/ δ -NbN_{1-x}-Phasentransformation auch in dem Fall detektiert wurde, in dem der Stickstoffgehalt kleiner oder größer als die entsprechende Gleichgewichtszusammensetzung der γ -Nb₄N_{3±x}-Phase ist. Außerdem wurde festgestellt, dass die γ -Nb₄N_{3±x}/ δ -NbN_{1-x}-Phasentransformation im Temperaturbereich 1100 – 1300 °C reversibel ist. Bei der Erhitzung der Probe verläuft der γ -Nb₄N_{3±x} → δ -NbN_{1-x} Phasenübergang. Die entgegengerichtete Phasentransformation (δ -NbN_{1-x} → γ -Nb₄N_{3±x}) passiert bei der Abkühlung der Probe. Der Verlauf des γ -Nb₄N_{3±x} ↔ δ -NbN_{1-x} Phasenüberganges ist in Abb. 2.7 dargestellt. Dreiecke und Quadrate bezeichnen entsprechende Erhitzungs- (γ -Nb₄N_{3±x} → δ -NbN_{1-x}) und Abkühlungsvorgänge (δ -NbN_{1-x} → γ -Nb₄N_{3±x}) als Funktion der Zusammensetzung der Probe bei der Phasentransformation. Die Bildung der tetragonalen γ -Nb₄N_{3±x}-Phase beim δ -NbN_{1-x} → γ -Nb₄N_{3±x} Phasenübergang ist mit einer Verzerrung des Kristallgitters verbunden, was das Aufkommen von Stress verursacht. Bei der entgegengerichteten Phasentransformation trat keine Gitterverzerrung auf. Solches Verhalten führt zu einer stark ausgeprägten Temperaturhysterese bei der Änderung der Abkühlungsrate im Vergleich zur Änderung der Aufheizungsrate. Eine Steigerung der

Abkühlungsrate führt zur deutlichen Verschiebung der Reaktionstemperatur zu niedrigeren Werten bei der $\delta\text{-NbN}_{1-x} \rightarrow \gamma\text{-Nb}_4\text{N}_{3\pm x}$ Phasenumwandlung (Abb. 2.12).

Die $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_{3\pm x}/\delta\text{-NbN}_{1-x}$ -Phasenumwandlung wurde auch in früheren Arbeiten von Shchurik und Tomilin [ShT71] sowie Brauer und Kern [BrKe83] untersucht.

Im Temperaturbereich zwischen 1400 und 1800 °C bilden sich die zwei stabilen Nitridphasen: $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ und $\delta\text{-NbN}_{1-x}$ [JLe98]. Die $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_{3\pm x}$ -Phase ist bei diesen Temperaturen instabil.

2.4.4 $\delta\text{-NbN}$ -Phase

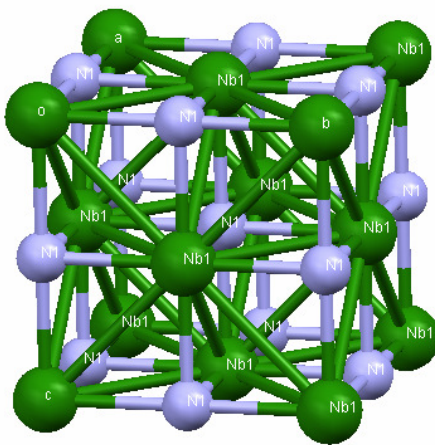


Abb. 2.13 (ICSD CCode 982)

Die Elementarzelle des *fcc*- Gitters des $\delta\text{-NbN}$ (Raumgruppe: $Fm\bar{3}m$, Symmetriegruppe: 225). Die grünen und violetten Kugeln stellen entsprechend die Nb- und N-Atome dar.

$\delta\text{-NbN}_{1-x}$ kristallisiert in einer *fcc* Natriumchlorid Struktur (kubisch-flächenzentriertes Gitter) (Abb. 2.13). Diese Phase kann als eine Hochtemperaturmodifikation des Niobnitrides betrachtet werden. Herstellung und physikalische Eigenschaften von $\delta\text{-NbN}_{1-x}$ wurden in vielen Arbeiten beschrieben [BrJ52, BrE61, BrK64, BrKe83, ShT71, TiS72, BoN 82]. Eine der späteren Untersuchungen des kubischen $\delta\text{-NbN}_{1-x}$ wurde bei Lengauer und Ettmayer [LeE86] durchgeführt. Sie berichteten, dass kompaktes $\delta\text{-NbN}_{1-x}$ durch mehrtägiges Erhitzen eines Niobdrahtes in Stickstoff bei einem Druck von 4 MPa und Temperaturen von 1273 bis 1923 K hergestellt wurde. Die dabei erhaltenen Proben hatten Zusammensetzungen von $\text{NbN}_{0,924}$ bis $\text{NbN}_{0,975\pm 0,002}$. Der Gitterparameter a stieg mit dem Stickstoffgehalt von $a = 0,43884$ nm für $\text{NbN}_{0,924}$ bis $a = 0,43913$ nm für $\text{NbN}_{0,975}$ an. Lengauer und Ettmayer stellten fest, dass die Besetzung des Niobteilgitters mit zunehmendem Stickstoffanteil linear abfällt. Eine Extrapolation dieser Werte ergab für stöchiometrisches $\delta\text{-NbN}$ einen Leerstellenanteil von $2,9 \pm 0,4\%$ auf beiden Teilgittern.

Die δ/η -Phasentransformation wurde bei Brauer und Kern [BrKe84] beschrieben. Sie berichten, dass der $\eta \rightarrow \delta$ Phasenübergang bei 95 Torr 1350 °C und bei 51 Torr 1300 °C rasch erfolgt. Dagegen erwies sich die Rückumwandlung von $\delta \rightarrow \eta$ als stark gehemmt. Präparate der δ -Form ließen sich stark mit Stickstoff „übersättigen“, ohne dass die erwartende Bildung des η -Nitrides zustande kommt.

Die von Brauer und Esselborn [BrE61] durchgeführten Untersuchungen von Phasenumwandlungen im Nb-N-System haben gezeigt, dass ein Zerfall der δ -NbN-Phase nur bei Temperaturen unterhalb 1230 °C eintritt. Dabei wandelt sich die δ -NbN in die metastabile hexagonale δ' -Phase um, die in die γ - und η -Phase disproportioniert. Die δ' -Phase, welche einen sehr engen Homogenitätsbereich hat, wurde in mehreren Arbeiten beschrieben [BrJ52, BrE61, ScN54, Ter71]. Die Zusammensetzung des δ' -NbN entsprach nach den Angaben von Brauer und Esselborn [BrE61] einem N/Nb molaren Verhältnis von 0.97 bis 0.98. Brauer und Esselborn [BrE61] geben die folgenden Werte für die Gitterkonstanten des δ' -NbN an: $a = 2.968$ (2.968 Å [ScN54]) und $c = 5.549 \pm 0.001$ Å (5.535 Å [ScN54]).

2.4.5 η -NbN-Phase

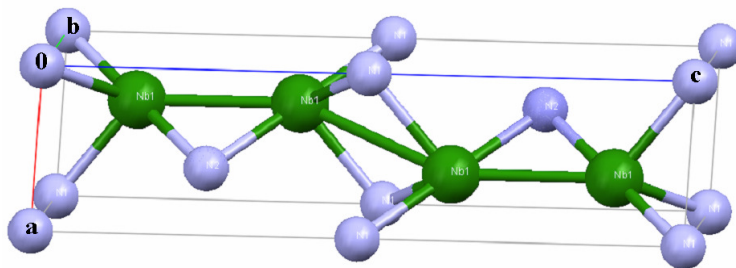


Abb. 2.14 (ICSD CCode 76008)

Die Elementarzelle des η -NbN (Raumgruppe: $P6_3/mmc$, Symmetriegruppe: 194). Die grünen und violetten Kugeln stellen entsprechend die Nb- und N-Atome dar.

Die η -NbN-Phase hat eine hexagonale Kristallstruktur (Abb. 2.14). Diese Phase besitzt ein sehr schmales Homogenitätsgebiet und hat eine Zusammensetzung von NbN bis Nb_{0,987}N [BrE61]. η -NbN hat eine gewisse Fehlordnung, die vom Typ her eine Leerstellenbildung im Teilgitter der Niobatome aufweist [BrE61]. In der Literatur sind folgende Werte für die Gitterkonstanten des hexagonalen η -NbN angegeben: $a = 2.951$ bis 2.960 und $c = 11.234$ bis 11.271 Å [BrJ52, ScN54, BrE61, Ter65, Gme70, Ter71].

η -NbN kann als eine Tieftemperaturphase betrachtet werden. Sie existiert nach den Angaben von Brauer und Kern über 1400 °C nicht mehr [BrKe83]. Hier tritt nur die δ -Phase auf. Diese Daten wurden später bei Lengauer et al. bestätigt [LeB00]. Sie stellten fest, dass

die obere Stabilitätsgrenze der η -NbN-Phase zwischen 1300 (η -NbN anwesend) und 1320 °C (η -NbN abwesend) liegt.

Die durchgeführten Untersuchungen des Nb-N-Systems von Berger et al. [BLe97] und Kim et al. [KiF90] deuten darauf hin, dass die γ -Nb₄N_{3±x}- und η -NbN-Phase als binäre Nitridphasen betrachten werden können. Diese Schlussfolgerung widerspricht den früheren Eingaben von Schönberg [ScN54] und Huang [Hua96], die behaupten, dass γ -Nb₄N_{3±x}- und η -NbN-Phase durch Sauerstoff stabilisiert sind.

2.4.6 Nb₅N₆-Phase

Die hexagonale Nb₅N₆-Phase wurde in mit Ammoniak bei 800 °C nitridierten, dünnen Filmen des Niobs mittels Elektronbeugung nachgewiesen [Ter71]. Die erhaltene Nb₅N₆-Phase hat die Gitterparameter $a = 5.193$ und $c = 10.38$ Å. Eine Aufheizung des Nb₅N₆ in Vakuum bei höheren Temperaturen (1100 – 1200 °C) führt zur Bildung der hexagonalen δ' -NbN-Phase.

2.4.7 Nb₄N₅-Phase

Die Nb₄N₅-Phase hat eine tetragonale Struktur mit den Gitterparametern $a = 6.873$ und $c = 4.298$ Å (Abb. 2.15). Diese Phase wurde durch Nitridierung von Niobfilmen in Ammoniak hergestellt. Terao vermutete in seiner Arbeit, dass diese Phase kein reines Nitrid ist, sondern auch kleine Mengen von Sauerstoff enthält [Ter65, Ter71].

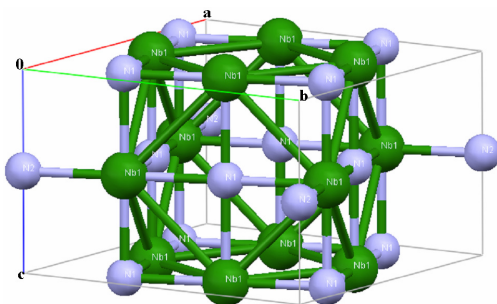


Abb. 2.15 (ICSD CCode 26251)

Die Elementarzelle des tetragonalen Gitters des Nb₄N₅ (Raumgruppe: $I4/m$, Symmetriegruppe 87). Die grünen und violetten Kugeln stellen entsprechend die Nb- und N-Atome dar.

2.5 Das System Niob-Sauerstoff

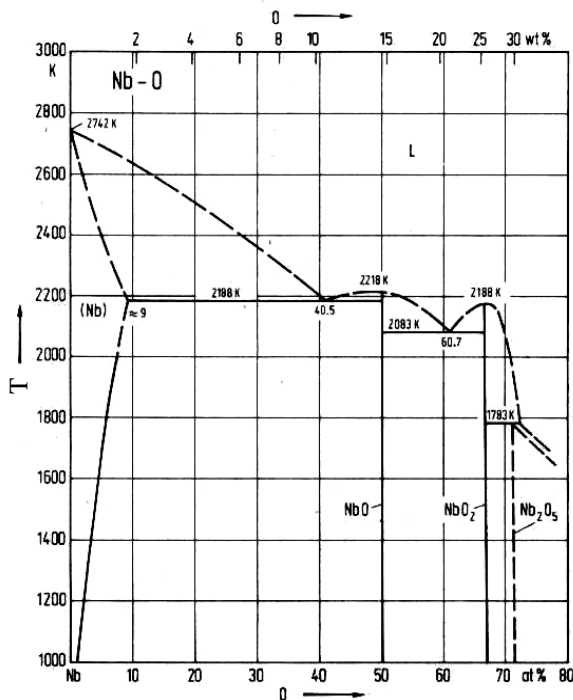


Abb. 2.16 [LaB97]

Phasendiagramm Niob-Sauerstoff

Das System Niob-Sauerstoff wurde in vielen Arbeiten untersucht [Bra41, GuA58, EIR60, AyG60, Bla62, She66, PaE67, She68, Gme70, Kim73, KoS74, NaK80, PoC86, Hal87, HeM92, BoC97]. Die sauerstoffreichste Niobverbindung entspricht einer Zusammensetzung von Nb₂O₅. Das Niobpentoxid tritt in pseudo-hexagonaler, orthorhombischer und monokliner Form auf. Außer Nb₂O₅ bilden Niob und Sauerstoff zwei weitere thermodynamisch stabile Oxidphasen NbO und NbO₂ sowie beim Beginn der Oxidation – die feste Lösung des Sauerstoffes in Niob – Nb(O). Die NbO-Phase hat eine kubisch-flächenzentrierte (*fcc*) Kristallstruktur. Die NbO₂-Phase tritt in zwei Modifikationen auf. Die Tieftemperaturform des NbO₂ hat eine verzernte Rutilstruktur mit einem tetragonal-raumzentrierten (*bct*) Gitter. Die NbO₂-Phase mit einer höheren Symmetrie bildet sich bei hohen Temperaturen und hat eine normale Rutilstruktur (tetragonales Kristallgitter).

Die thermodynamischen Untersuchungen der Nioboxide zeigen, dass die Nb₂O₅-Phase ($\Delta G^0 = -1764.9 \text{ kJmol}^{-1}$) stabiler als die beiden anderen Oxidphasen NbO ($\Delta G^0 = -379.5 \text{ kJmol}^{-1}$) und NbO₂ ($\Delta G^0 = -739.9 \text{ kJmol}^{-1}$) ist [VeD02, Gme70]. Im Gleichgewichtszustand ist die Bildung der energetisch günstigeren Nb₂O₅-Phase bei der genügenden Menge des Sauerstoffes in Nb-O-System bevorzugt.

In Abb. 2.16 ist das Phasendiagramm des Nb-O-Systems mit den Existenzbereichen der stöchiometrischen Nioboxide und der festen Lösung des Sauerstoffes in Niob dargestellt [LaB97].

Außer den stöchiometrischen Nioboxiden deuten mehrere Untersuchungen auf die Existenz von unstöchiometrischen Nioboxiden, die sich im Zusammensetzungsbereich zwischen NbO_2 und Nb_2O_5 bilden [BIM65, GrN67, GrN69, ScB69, Kim73, Mar74, NaK80]. Naito et al. [NaK80] und Kimura [Kim73] berichteten über die Bildung von fünf unstöchiometrischen Nioboxiden, nämlich $\text{Nb}_{12}\text{O}_{29}$, $\text{Nb}_{22}\text{O}_{54}$, $\text{Nb}_{47}\text{O}_{116}$, $\text{Nb}_{25}\text{O}_{62}$ und $\text{Nb}_{53}\text{O}_{132}$, welche bei hohen Temperaturen oberhalb 1000 °C im Zusammensetzungsbereich zwischen NbO_2 und Nb_2O_5 entstehen.

Im Zusammensetzungsbereich zwischen der festen Lösung des Sauerstoffes in Niob – Nb(O) und dem stöchiometrischen NbO bilden sich die metastabilen Niobsuboxide. Die Niobsuboxide wurden als NbO_x , NbO_y und NbO_z bezeichnet [KoK61, Nie66, Gme70]. NbO_x , NbO_y und NbO_z bilden sich als Ausscheidungen in den mit dem Sauerstoff übersättigten Nb-Mischkristallen. NbO_x bildet sich nur im Temperaturbereich von 270 bis 500 °C, NbO_y – von 350 bis 500 °C und NbO_z – von 400 bis 700 °C. Oberhalb der angegebenen Temperaturbereiche sind die Suboxide nicht beständig [Gme70].

2.5.1 Nb(O)-Phase

Die Oxidation des Niobs im molekularen Sauerstoff kann durch die folgenden Schritte beschrieben werden: 1) Diffusion von O_2 -Molekülen zur Nb-Oberfläche; 2) Adsorption und anschließende Dissoziation der O_2 -Moleküle an der Nb-Oberfläche; 3) Übergang von O-Ionen in das Metallgitter und Diffusion der O-Ionen im Nb-Gitter [Gme70]. Nach den Angaben von Gebhardt et al. [GeR63] ist die Adsorption und anschließende Dissoziation der O_2 -Moleküle, zwischen 1060 und 1650 °C und O_2 -Drücken zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $2 \cdot 10^{-3}$ Torr, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Gesamtprozesses. Die Untersuchungen der Oxidationskinetik des Niobs bei tieferen Temperaturen zeigten, dass die Oxidationsgeschwindigkeit durch die Diffusionseigenschaften der gebildeten Oxidschicht im Kontakt mit dem Metall bestimmt wurde [GuA58, AyG60, PaE67, She68]. Bei der Oxidation des Niobs besetzen die O-Ionen die Oktaederlücken des kubisch-raumzentrierten Niobgitters [PoD59, Ter63]]. Die Auflösung des Sauerstoffes im *bcc*-Gitter des Niobs und die Bildung der Nb(O) festen Lösung führen zu einer Ausdehnung des Kristallgitters und

einer damit verbundenen Vergrößerung der Gitterparameter. In Abb. 2.17 ist die Abhängigkeit zwischen dem Gitterparameter des Niobs und dem Gehalt des aufgelösten Sauerstoffes grafisch dargestellt [KoS74]. Abb. 2.17 fasst die Messergebnisse von mehreren Arbeiten [Sey54, GeR63, TaD67, KoS74] zusammen.

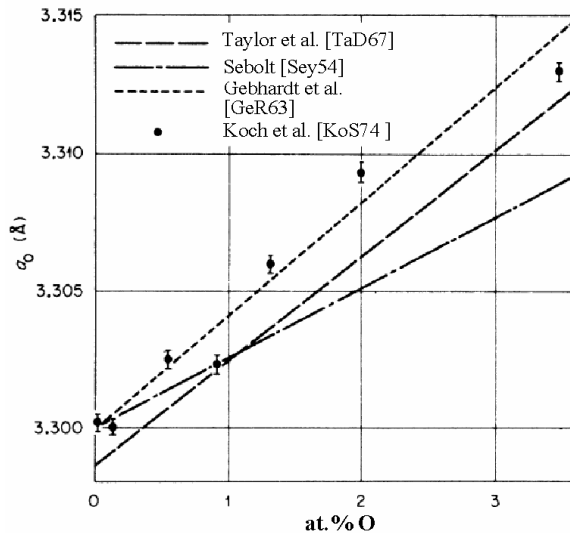


Abb. 2.17 [KoS74]

Gitterparameter a des *bcc*-Gitters des Niobs in Abhängigkeit von der Atomkonzentration des in Niob aufgelösten Sauerstoffes. Die zusammengefasste Darstellung der Messergebnisse von Taylor et al. [TaD67], Sebolt [Sey54], Gebhardt et al. [GeR63] und Koch et al. [KoS74].

Die maximale Löslichkeit von Sauerstoff im Kristallgitter des Niobs hängt von der Temperatur ab. Brauer schrieb in seiner Arbeit, dass das Lösungsvermögen des reinen Niobgitters für Sauerstoff geringer als 0.05 Atome je Niobatom (oder kleiner als 0.8 Gew.-%) sein muss [Bra41]. Nach den Angaben von Gmelin [Gme70] beträgt die maximale Löslichkeit des Sauerstoffes in einem Niobgitter 1.1 At.-% bei 750 °C und 5.5 At.-% bei 1540 °C. Elliott [EIR60] berichtet in seiner Arbeit, dass die maximale Löslichkeit von Sauerstoff in Niob von 0.25 Gew.-% (1.43 At.-%) bei 500 °C auf 0.72 Gew.-% (4.0 At.-%) bei 1915 °C ansteigt. Abb. 2.18 zeigt die Abhängigkeit der maximalen Löslichkeit des Sauerstoffes in Niob von der Temperatur [Gme70]. Diese Ergebnisse gelten für die homogenen festen Lösungen des Sauerstoffes in Niob, obwohl eine diffusions-kontrollierte Oxidation des Niobs bei den Temperaturen unterhalb 1000 °C oft inhomogen verläuft. Die Oxidation des Niobs erfolgt bei den tiefen Temperaturen durch Segregation und Abscheidung des Sauerstoffes im Nb-Gitter [NoK62, GeR63, LaG66, Gme70, JoR76, ShF79, Hal87].

Nach den Angaben von Taylor et al. [TaD67] scheint die in fester Lösung aufgenommene O-Menge kaum vom O-Partialdruck abzuhängen, sondern vom beeinflussenden Gesamtdruck.

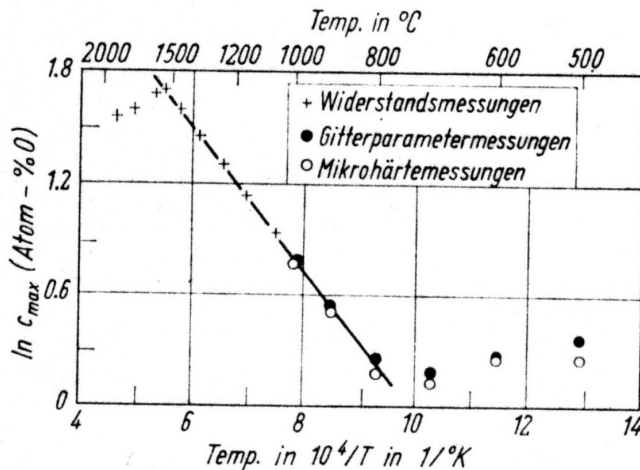


Abb. 2.18 [Gme70]

Die maximale Löslichkeit des Sauerstoffes im Kristallgitter des Niobs bei unterschiedlichen Temperaturen.

Bei der Oxidation des Niobs werden einige Bindungen zwischen den Nb-Atomen im *bcc*-Gitter und die kovalente Bindung in O₂ gebrochen, dabei entsteht eine neue Bindung zwischen Niob und Sauerstoff. Die Bindungsenergien (*b*) haben die folgenden Werte: $b(\text{Nb-Nb}) = 1.9 \text{ eV}$ (183.3 kJmol^{-1}), $b(\text{O-O}) = 2.5 \text{ eV}$ (241.2 kJmol^{-1}), $b(\text{Nb-O}) = 7 \text{ eV}$ (680 kJmol^{-1}) für den chemisorbierten Sauerstoff auf dem reinen Niob [Vij69]. Die große Nb-O Bindungsstärke ist auf die lokalisierten gerichteten *d*-Bindungen zwischen Nb und O zurückzuführen [VaW80].

2.5.2 Niobsuboxide: NbO_x, NbO_y, NbO_z

Bei der Oxidation des Niobs wird bei allmählich steigendem Sauerstoffangebot zunächst O im Nb-Gitter gelöst. Wenn lokal bestimmte O/Nb-Verhältnisse erreicht werden, z.B. 1:6 oder 1:4, tritt eine langperiodische Ordnung der O-Atome ein. Dabei schließen sich immer mehrere Elementarzellen zu einer Überzelle zusammen. So entstehen die metastabilen Suboxidphasen NbO_x, NbO_y und NbO_z. Die Gitter dieser Suboxidphasen sind also alle verwandt mit dem Metallgitter des Nb. Erst, wenn die Zusammensetzung der NbO-Phase erreicht wurde, entsteht ein neuer Gittertyp. Die O-Atome nehmen bei den Suboxidphasen die Oktaeder- und Tetraederplätze ein [StR66]. Die Bildung der Niobsuboxide erfolgt bei tiefen Temperaturen entlang der Korngrenzen und auf den Defektstellen des Niobs, wo die Aufnahme des Sauerstoffes besser verläuft [ShF79, MuY85, Hal87]. Die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme hängt stark von der Orientierung des Niobs ab. Bei 350 °C verläuft die Aufnahme von Sauerstoff schneller für (111) als für (100) orientiertes Niob [CrB81].

In der NbO_x-Phase liegen die auf Grund von chemischen Analysen gefundenen Sauerstoffkonzentrationen zwischen 2.6 und 3.6 Gew.-%. NbO_x hat die Bruttoformel Nb₆O

mit einem großen Homogenitätsbereich [BrM62, Gme70]. NbO_x bildet sich im Temperaturbereich von 270 bis 500 °C. Bei den Temperaturen oberhalb 500 °C sind die NbO_x -Ausscheidungen nicht mehr beständig [KoK61, BrM62]. Die NbO_x -Phase ist tetragonal ($c/a = 0.97$) und bildet sich durch eine tetragonale Verzerrung des Nb-Gitters. Die Gitterparameter variieren nach den unterschiedlichen Angaben a von 3.384 bis 3.397 Å, c von 3.274 bis 3.276 Å [BrM62, Nor62, Ter63]. Parallel mit dem tetragonalen NbO_x bildet sich eine Überstruktur des NbO_x , deren Achsen gegenüber dem Nb-Gitter vervierfacht sind ($a = 13.5$ Å, $c = 13.1$ Å) [StR67]. Einige Untersuchungen deuten auf ein epitaktisches Wachstum der NbO_x -Phase auf der Nb-Oberfläche [BrM62, LaG66, JoR76].

Die NbO_y -Phase besteht aus zwei Phasen, die als (*a*)- und (*b*)-Phase bezeichnet wurden. Die Formel für die (*a*)-Phase ist nicht bekannt. Die (*b*)-Phase entspricht einer Zusammensetzung von Nb_4O [StR65, Gme70]. NbO_y bildet sich im Temperaturbereich von 350 bis 500 °C. $\text{NbO}_y(a)$ hat bei den Ausscheidungen in dünnen Nb-Folien eine kubische Kristallstruktur mit der Gitterkonstante $a = 6.9$ Å [StR65]. $\text{NbO}_y(b)$ hat eine tetragonale Kristallstruktur mit $a = 6.65$, $c = 3.325$ Å. Die Elementarzelle von Nb_4O besteht aus 4 Unterzellen, deren jede aus einer kubisch-raumzentrierten Elementarzelle des Niobgitters dadurch hervorgeht, dass in jeweils zwei Kantenmitten Sauerstoffatome eingelagert werden [StR65].

Die genaue Zusammensetzung des NbO_z ist nicht bekannt. Nach den Angaben von Norman [Nor62] liegt der Sauerstoffgehalt in NbO_z bei etwa 50 At.-% des Sauerstoffes. Die kristallographischen Untersuchungen zeigten, dass NbO_z eine tetragonale Kristallstruktur ($c/a = 0.724$) hat. Die Gitterkonstanten unterscheiden sich leicht in den verschiedenen Angaben: $a = 6.643$, $c = 4.807$ [BrM62]; $a = 6.644$, $c = 4.806$ [Ter63]; $a = 6.645$, $c = 4.805$ [Nor62].

2.5.3 NbO-Phase

Die NbO-Phase hat eine kubisch-flächenzentrierte (*fcc*) Kristallstruktur (Abb. 2. 19). Das NbO-Gitter kann als eine NaCl-Struktur mit einer gesamten Gitterplatzbesetzung von nur 75% und mit 25% geordnet verteilten Lücken aufgefasst werden [Bra41, AnM57]. Die Elementarzelle des NbO enthält drei Nb-Atome und drei O-Atome. Der Homogenitätsbereich der NbO-Phase ist wesentlich kleiner als ± 3 At.-% O, weil die Gitterkonstante des NbO sich bei Proben mit dem unterschiedlichen Sauerstoffgehalt nicht ändert [Bra41, AlS58]. Brauer behauptete, dass die Konstanz der Gitterparameter der

verschiedenen Oxidproben gegen die Möglichkeit einer veränderlichen Zusammensetzung von NbO spricht [Bra41]. Die Gitterkonstante des NbO liegt nach den unterschiedlichen Angaben im Bereich von 4.209 bis 4.211 Å [Bra41, AlS58, AnM57, Bla62, KoSu61, BoW66].

Die Untersuchungen des NbO/Nb-Systems von Arfaoui et al. [ArC02] ergaben, dass die relative Anordnung des NbO-Nanokristalls von der Orientierung des unterliegenden Nb-Gitters abhängt. Die NbO-Phase entwickelt sich in einer epitaktischen Beziehung mit der Nb-Schicht, auf deren Oberfläche diese Phase aufwächst. In jedem NbO-Kristall ist eine (111)-Ebene parallel zu einer (110)-Ebene des Niobs, und eine (110)-Ebene des NbO ist parallel zu einer (111)-Ebene des Niobs.

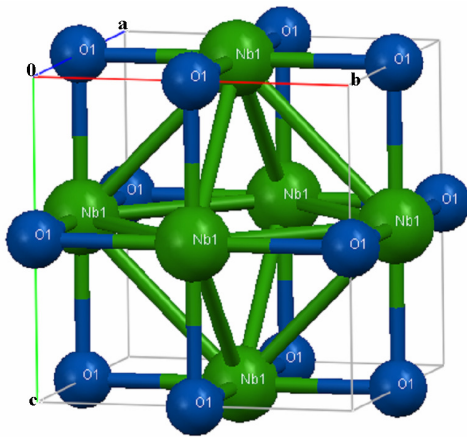


Abb. 2.19 (ICSD CCode 14338)

Die Elementarzelle des *fcc*-Gitters des NbO (Raumgruppe: $Pm\bar{3}m$, Symmetriegruppe: 221). Die grünen und blauen Kugeln stellen entsprechend die Nb- und O-Atome dar.

2.5.4 NbO₂-Phase

Die NbO₂-Phase existiert in zwei Modifikationen: in einer Tieftemperatur- und einer Hochtemperaturform. Die Strukturen und Eigenschaften dieser beiden NbO₂-Phasen wurden in vielen Arbeiten untersucht [MaA55, MaB62, JaW66, SaS67, RoS69, RaR73, ShA74, CRa76, PyA76, AxP77, PyA78, RiS78, KaR79, PoF79, GeK85, BoF94, Eye02, ZhZ04]. Die Tieftemperaturform des NbO₂ hat verzerrte Rutilstruktur mit einem tetragonalraumzentrierten (*bct*) Gitter. Die Hochtemperaturform des NbO₂ besitzt normale Rutilstruktur mit einem tetragonalen Gitter. Bei etwa 810 °C erleiden diese beiden Formen des Niobdioxides eine reversible Phasenumwandlung. Die Phasenumwandlung von Hochtemperatur- zur Tieftemperaturform des NbO₂ ist mit einem Metall-Halbleiter-Übergang verbunden. Schäfer et al. [ScB69] stellten fest, dass es sich bei dem Phasenübergang um einen diffusionslosen Vorgang handelt.

Eine der ersten Untersuchungen der Nioboxide von Brauer [Bra41] zeigte, dass der Homogenitätsbereich von Niobdioxid keine nachweisbare Ausdehnung besitzt. Die späteren Untersuchungen des Niobdioxides bestätigten die von Brauer erhaltenen Ergebnisse. Schäfer et al. [ScB69] schrieben, dass die NbO_2 -Phase bei 1300 °C einen Existenzbereich von NbO_2 bis $\text{NbO}_{2.024}$ hat. Bei 1100 °C wurde eine obere Phasengrenze von $\text{NbO}_{2.003}$ und eine untere Phasengrenze von NbO_x mit $x = 1.9975 \pm 0.0025$ angegeben [JaW66].

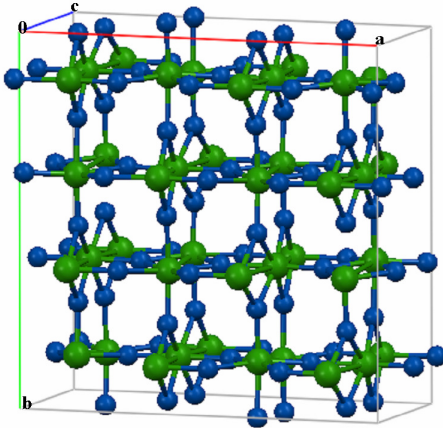


Abb. 2.20 (ICSD CCode 28500)

Die Elementarzelle des *bct*-Gitters des NbO_2 (Raumgruppe: $I4_1/a$, Symmetriegruppe: 88). Die grünen und blauen Kugeln stellen entsprechend die Nb- und O-Atome dar.

Die Tieftemperaturform des NbO_2 mit verzerrter Rutilstruktur gehört zur Raumgruppe $I4_1/a$ (Abb. 2.20). Die Struktur von dieser NbO_2 -Form kann als eine Überstruktur einer Subzelle vom Rutiltyp beschrieben werden. Die Struktur ist wie beim Rutiltyp aus NbO_6 -Oktaedern aufgebaut, die über gemeinsame Kanten zu Ketten verbunden sind; diese werden durch Verknüpfung der Oktaeder über gemeinsame Ecken zusammengehalten. Die Besonderheit dieser Struktur besteht darin, dass zwei alternierende Nb-Nb-Abstände (2.7 und 3.3 Å) innerhalb der Ketten auftreten, wodurch die Nb-Nb-Atompaare entlang der *c*-Achse entstehen [MaB62, AlS58, Gme70, PyA76, BoF94]. Die Abstände zwischen Nb-Nb-Atompaaren weichen stark von den entsprechenden Abständen im Rutiltyp-Gitter ab. Außerdem liegen die Nb-O-Abstände der Tieftemperaturform des NbO_2 im Bereich von 1.91 bis 2.25 Å und weichen von den Werten der Rutilform (2.00 und 2.08 Å) ab. Dieser Unterschied zwischen den Nb-O-Abständen beider Formen kann durch zickzackähnliche Verschiebung der Niobatome parallel zur [110] Richtung der Rutilsubzelle erklärt werden [BoF94, Eye02]. Bei einer kritischen Temperatur (T_t – die Phasentransformationstemperatur) wurden die Nb-Nb-Bindungen der verzerrten Rutilstruktur entlang der *c*-Achse gebrochen. Diese kritische Temperatur liegt nach den unterschiedlichen Angaben im Bereich von 810 bis 850 °C [JaW66, SaS67, RaR73, ShA74, PyA76, AxP77, PyA78].

Die Gitterkonstanten des tetragonal-raumzentrierten NbO₂ (*a* und *c*) liegen folgendermaßen im Zusammenhang mit den Gitterparametern der Hochtemperaturform des NbO₂ (*a_R* und *c_R*): $a \approx 2\sqrt{2}a_R$ und $c \approx 2c_R$ mit $a_R = 4.8464$ und $c_R = 3.0316$ Å [MaA55, BoF94, BoF97]. Die Gitterparameter der Tieftemperaturform des NbO₂ betragen nach Marinder $a = 13.68$ und $c = 5.97$ Å [MaB62], nach Magneli et al. $a = 13.71$, $c = 5.985$ Å [MaA55], nach Pynn et al $a = 13.66$, $c = 5.964$ Å [PyA76], und nach Terao $a = 13.681$, $c = 5.976$ Å [Ter63].

Die Hochtemperaturform des NbO₂ mit normaler Rutilstruktur (Abb. 2.21), wobei jedes Nb-Atom sich in der Mitte eines Sauerstoffoktaeders befindet, gehört zur Raumgruppe *P4₂/mnm*. Die Gitterparameter des Rutiltyps betragen bei 900 °C nach den Angaben von Sakata et al. $a_R = 4.841$ und $c_R = 3.009$ Å [SaS67]. Bolzan et al. geben die folgenden Werte der Gitterkonstanten des NbO₂ an: $a_R = 4.8464$ und $c_R = 3.0316$ Å [BoF94].

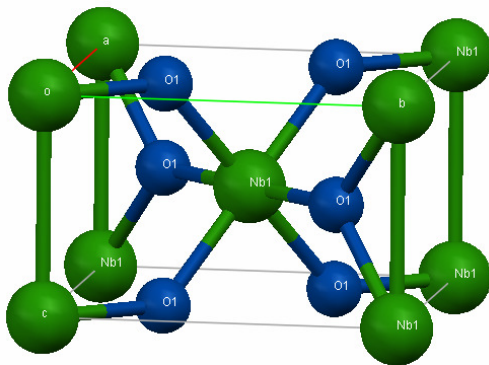


Abb. 2.21 (ICSD CCode 75198)

Die Elementarzelle der Hochtemperaturform des NbO₂ (Rutiltyp) (Raumgruppe: *P4₂/mnm*; Symmetriegruppe: 136). Die grünen und blauen Kugeln stellen entsprechend die Nb- und O-Atome dar.

2.5.5 Nb₂O₅-Phase

Eine der ersten Untersuchungen des Niobpentoxides wurde bei Brauer durchgeführt [Bra41]. Brauer stellte fest, dass die Nb₂O₅-Phase in drei Modifikationen mit verschiedenen Kristallstrukturen vorkommt. Entsprechend der Reihenfolge ihres Auftretens mit steigender Temperatur bezeichnete er diese drei Nb₂O₅-Modifikationen als Tief-, Mittel- und Hochform (abgekürzt T, M, H). Nach den Angaben von Brauer bildet sich die T-Form des Nb₂O₅ im Temperaturbereich von 500 bis 900 °C, die M-Form – von 1000 bis 1100 °C und die H-Form – von 1100 bis 1250 °C. Dabei lässt sich die T → M Umwandlung durch Erhöhung der Temperungszeit nach tieferen Temperaturen verschieben. Brauer bemerkte, dass eine Rückwandlung von H-Nb₂O₅ in die M- oder T-Form auf thermischem Wege nicht erreicht werden konnte. Die genaue Indizierung der gebildeten Nb₂O₅-Phasen ist Brauer nicht gelungen.

Die unterschiedlichen Formen des Niobpentoxides wurden nach Brauer in vielen Arbeiten untersucht [GaW64, ScG66, ShS66, Hal87, JeW91, PiM95, BoC97, OrM98, ChG02, RiP04]. Es wurde festgestellt, dass die Nb₂O₅-Phase in einer hexagonalen, orthorhombischen und monoklinen Modifikation vorkommt. Später wurde eine neue, als die bei Brauer vorgeschlagene, Klassifizierung der Niobpentoxide gebräuchlich [HuZ03, ChG02]. Die Tieftemperaturform des Nb₂O₅ (300 – 500 °C) mit einer pseudohexagonalen Kristallstruktur wurde als TT-Phase (oder γ -Phase) benannt. Die orthorhombische Mitteltemperaturform des Nb₂O₅ (700 – 800 °C) wurde als T-Phase (oder β -Phase) bezeichnet. Die stabilste monokline Hochtemperaturform des Nb₂O₅ (oberhalb 1000 °C) behielt ihre bei Brauer eingeführte Bezeichnung – H-Form (oder α -Phase). Schäfer et al. [ScG66] betonten, dass die Struktur des gebildeten Nb₂O₅ nicht nur von den Reaktionsbedingungen, wie Druck und Temperatur, sondern auch von der verwendeten Herstellungsmethode und bei dünnen Filmen vom Substrat, auf dem die Nb₂O₅-Phase aufwächst, abhängig ist.

In den XRD-Basisdaten sind die folgenden Gitterparameter für die drei Modifikationen des Nb₂O₅ angegeben: für die pseudohexagonale TT-Phase $a = 3.607$, $c = 3.925$ Å (ICDD PDF № 28-0317), für die orthorhombische T-Phase $a = 6.168$, $b = 29.312$, $c = 3.936$ Å (ICDD PDF № 27-1003) oder $a = 6.175$, $b = 29.175$, $c = 3.930$ Å (ICDD PDF № 30-873), für die monokline H-Phase $a = 21.16$, $b = 3.822$, $c = 19.35$ Å und $\beta = 119.5^\circ$ [GaW64].

Die Bildung des Niobpentoxides bei der Oxidation der Niobfilme führt zum Stressaufkommen während der Temperung [CaC58, Dou63, WeL72, LyE95, ChG02, ZhW07]. Cathcart et al. [CaC58] beschrieben in ihrer Arbeit ein Modell für die Oxidation der Niobfilme. Es wurde vermutet, dass die Diffusion der Kationen innerhalb des Oxidfilmes sehr gering im Vergleich zur Diffusion der Anionen ist. Daraus folgte, dass das Wachstum des Oxidfilmes an der Oxid/Metall-Grenzfläche erfolgt. Das Volumen des Niobpentoxides ist viel größer als das Volumen des reinen Niobs ($V(\text{Nb}_2\text{O}_5)/V(\text{Nb}) = 2.68$) [ByT77]. Wenn an dem Oxid/Metall Interface ein Teil des Niobgitters zum Oxid umgewandelt wird, ist die dreidimensionale Ausdehnung des Niobgitters erforderlich um die Metallionen in ihre neuen Positionen im Oxidgitter zu bringen. Die Gitterausdehnung wird durch darüber liegende Oxidschichten unterdrückt und ist mit der Deformation dieser Oxidschichten verbunden. Dadurch entsteht eine Druckspannung im Oxidfilm an der Metall/Oxid-Grenzfläche. Das Wachstum der Oxidschicht ist mit einem kontinuierlichen Zufluß des eindiffundierenden Sauerstoffes verbunden. Die Druckspannung und die

Eindiffusion des Sauerstoffes zur Oxid/Metall-Grenzfläche verursachen das Aufkommen der Zugspannung in den äußeren Schichten des Niobpentoxides. Dadurch entstehen Risse auf der Filmoberfläche, und der Zugang des Sauerstoffes zum Wachstumsbereich des Niobpentoxides wird erleichtert. Das Stressaufkommen in Oxidfilmen und damit verbundene Rissbildung auf der Filmoberfläche bei der Abkühlung oder Aufheizung können auch durch den niedrigen Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Nb_2O_5 ($1.59 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [Dou63]) erklärt werden [ChG02, LyE95].

2.6 Das System Niob-Sauerstoff-Stickstoff

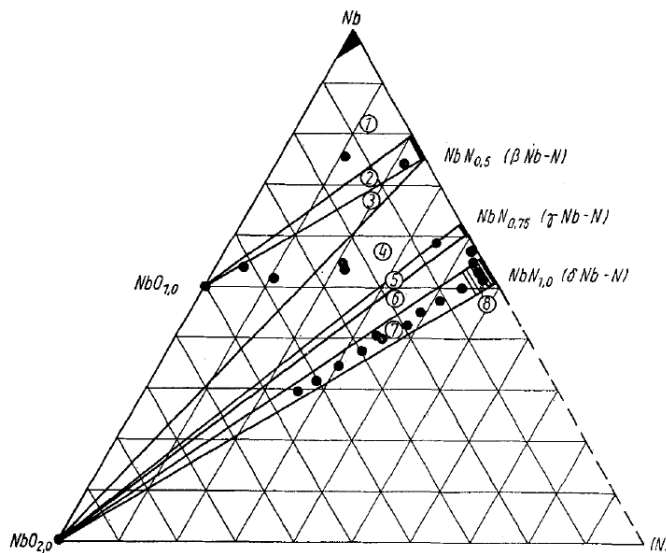


Abb. 2.22 [BrE*61]

Phasenbeziehungen im Bereich Nb-NbO₂-NbN bei 1250 – 1450 °C.

Zustandsfelder:

1. Nb + NbO + β -Nb₂N
2. NbO + β -Nb₂N
3. NbO + NbO₂ + β -Nb₂N
4. NbO₂ + β -Nb₂N + γ -Nb₄N₃
5. NbO₂ + γ -Nb₄N₃
6. NbO₂ + γ -Nb₄N₃ + δ -NbN
7. NbO₂ + δ -NbN(O)
8. δ -NbN(O)

Das ternäre Nb-O-N-System wurde durch Brauer und Esselborn untersucht [BrE61*]. Es wurden die pulverförmigen Gemische aus Nb-Oxiden und Nb-Nitriden (erforderlichenfalls nach Zumischen von Nb-Pulver) durch Pressen und Glühen im Temperaturbereich von 1250 bis 1450 °C unter Argonatmosphäre und 1 atm Druck hergestellt. Die Struktur und Zusammensetzung der hergestellten Proben wurden röntgenographisch und chemisch untersucht. Das Phasendiagramm Nb-NbO₂-NbN (Abb. 2.22 [BrE61*]) erfasst bei Brauer und Esselborn erhaltene Ergebnisse. Abgesehen von einer geringen, nicht sicher nachgewiesenen Sauerstoffaufnahme durch die δ -Phase des Randsystems Nb-N unter Bildung von δ -NbN(O), existieren in diesem Teilsystem keine ternären Phasen, die O und N gleichzeitig in erheblicher Konzentration erhalten. Brauer und Esselborn schrieben, dass weder die Oxide NbO und NbO₂ eine nennenswerte Löslichkeit für Nitride noch die Nitride γ -Nb₄N₃ und β -Nb₂N eine Löslichkeit für die Oxide besitzen. Die Kenntnisse über die

Phasenbeziehungen im ternären System Nb-O-N (Abb. 2.22) sind dort von Nutzen, wo mit Hilfe der Röntgenanalyse eine Entscheidung darüber getroffen werden soll, ob ein Niobnitridpräparat mehr als 1 Gew.-% Sauerstoff enthält. Es soll dazu im Falle der γ -Nb₄N₃- und δ -NbN-Phase auf NbO₂-Reflexe, im Falle von β -Nb₂N-Phase auf die Anwesenheit von NbO-Reflexen geprüft werden [BrE61*].

Die Herstellung der Nioboxynitride ist Brauer und Esselborn [BrE61*] durch die Reaktion von Nb₂O₅ mit NH₃ bei tieferen Temperaturen (750 – 800 °C) gelungen. Sie berichteten über die Bildung einer kubisch kristallisierenden Nioboxynitridphase mit $a \approx 4.32 \text{ \AA}$, die als δ -NbN(O) bezeichnet wurde. Die δ -NbN(O)-Phase hat eine ähnliche Struktur wie δ -NbN und die Zusammensetzung von Nb_{0.76}N_{0.82}O_{0.19} (bei 750 °C) oder Nb_{0.69}N_{0.75}O_{0.25} (bei 800 °C). Die δ -NbN(O)-Phase tritt nur intermediär auf und wandelt sich in hexagonales, strukturell der hexagonalen NbN-Phase eng verwandtes ε -NbN(O) um. Die ε -NbN(O)-Phase hat eine Zusammensetzung von Nb_{0.82}N_{0.81}O_{0.19}. Oberhalb 900 °C zerfallen beide ternäre Phasen in binäre der beiden Randsysteme Nb-O und Nb-N [BrE61*, Gme70].

Die Nb-reichste Nioboxynitridphase wurde als α -Phase bezeichnet. Diese Phase kann als die feste Lösung des Sauerstoffes und Stickstoffes in Niob betrachtet werden [GiW66, GeR67]. Der Gesamtgehalt von N und O nimmt in der α -NbN(O)-Phase mit steigender Temperatur zu. So enthält z.B. die α -NbN(O)-Phase bei 1000 °C 2.3 At.-% (N+O) und bei 1525 °C – 5.5 At.-% (N+O). Die Temperaturabhängigkeit der in Lösung zu haltenden Gesamtmenge (N+O) entspricht etwa der Grenzkonzentration der Nb(O)-Phase. So enthält z.B. bei 1460 °C die α -Nb(N,O)-Phase etwa 3.3 At.-% O und 0.5 bis 0.7 At.-% N. Die beiden Gase, Sauerstoff und Stickstoff, liegen in ionisierter Form im Niobgitter der α -Phase vor[GeR67].

Das ternäre Nb-O-N-System und die Synthesewege der Nioboxynitride wurden auch in anderen Arbeiten untersucht [ScN54, BuS65, StZ70, RoC75, WeS77, HeM92, KiS94, HoL96, ScO97, BrR00, YaM00]. Die meisten vorgeschlagenen Ansätze für die Nioboxynitrid-Synthese basieren auf der Ammonolyse der unterschiedlichen niobhaltigen Verbindungen bei hohen Temperaturen. Nach Buslaev et al. [BuS65] bildet sich aus NbOCl₃ und NH₃ die Verbindung NbO(NH₂)NH, deren Zersetzung bei 600 °C im Argonstrom zu einem Nioboxynitrid mit der Zusammensetzung NbO_{1.08}N_{0.9} führt. Eine ähnliche Methode der NbON-Herstellung wurde bei Weishaupt et al. [WeS77] beschrieben. Kim et al. [KiS94] gelang die Synthese des kubisch flächenzentrierten Nioboxynitrides durch die Ammonolyse von Nb₂O₅ bei 900 – 1100 K. Es wurde festgestellt, dass der

Stickstoffgehalt und die Gitterparameter dieses Oxynitrides mit steigender Präparationstemperatur ebenfalls anstiegen. Ein ähnlicher Ansatz wurde bei Schwartz und Oyama [ScO97] verwendet. Das kubisch flächenzentrierte NbN_xO_y wurde durch die Reaktion zwischen dem pulverförmigen Nb_2O_5 und einem 20 % (V/V) NH_3/He -Gemisch gebildet. Die Ammonolyse des Nb_2O_5 wurde bei Brayner et al. [BrR00] für die Herstellung des makroporösen Nioboxynitrides eingesetzt.

Yamada et al. [YaM00] berichteten über die Herstellung des hexagonalen $\text{Nb}_2\text{N}_{0,88}\text{O}_{0,12}$ durch die Reduktion von Nb_2O_5 in H_2 -Strom mit 0.07 % N_2 . Dieses Oxynitrid hat die gleiche Struktur wie die β - Nb_2N -Phase. Es wurde bemerkt, dass die chemischen Bindungen in diesem Oxynitrid einen wesentlich höheren kovalenten und/oder metallischen Charakter in den ionischen Bindungen haben.

Die Herstellung von Nioboxynitriden in Form dünner Schichten wurde wenig untersucht. Die meisten in der Literatur beschriebenen Methoden wurden auf pulverförmigen Präparaten entwickelt. Terao war einer der ersten, der die Bildung von Nioboxynitriden in Form dünner Schichten untersucht hat [Ter71]. Terao berichtete über die Bildung von drei Nioboxynitridphasen bei der Nitridierung der Nb-Filme in NH_3 bei 1000 °C, die er als Nb(N,O)I, Nb(N,O)II und Nb(N,O)III bezeichnete. Dabei wurde die kubische Nb(N,O)I-Phase ($a = 4.334 \text{ \AA}$) mit δ -NbN(O)-Phase von Brauer verglichen. Die Nb(N,O)II-Phase hat eine tetragonale Kristallstruktur mit $a = 4.86$, $c = 3.645 \text{ \AA}$. Zwischen den Gitterkonstanten der beiden Strukturen gilt $\sqrt{5}/2 \cdot a_I = a_{II} = 4/3 \cdot c_{II}$. Dies lässt vermuten, dass die Form II epitaktisch auf der Form I aufgewachsen ist. Bei der Temperung von 900 bis 1100 °C entsteht eine hexagonale Nb(N,O)III-Phase mit $a = 5.204$, $c = 10.400 \text{ \AA}$. Durch eine geeignete thermische Behandlung lassen sich diese drei Nb-Oxynitridphasen in Niobnitride überführen. Ein anderer Ansatz, der für die Herstellung der Nioboxynitride in Form dünner Schichten verwendet wurde, ist das reaktive Sputtern. Die Herstellung von Nioboxynitridfilmen durch reaktives Sputtern weist gewisse Probleme auf, da neben einem stickstoffhaltigen Reaktionsgas (in der Regel molekularer Stickstoff, seltener auch Ammoniak) meist auch molekularer Sauerstoff als O-Quelle verwendet wurde, der jedoch auf Grund seiner vielfach höheren Reaktivität bereits in geringer Konzentration zur Bildung von reinen Oxidfilmen führt. Roy et al. [RoC75] berichteten über die Präparation des dünnen Filmes des *fcc*- $\text{NbN}_{0,9}\text{O}_{0,02}$ durch reaktives Sputtern.

Kapitel 3

3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die bei dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methoden beschrieben. Die Herstellung der Niobfilme erfolgt durch die Abscheidung von Niob auf thermisch oxidierten Siliziumwafern mittels DC-Magnetronspütern. Die gesputterten Niobfilme werden weiter in einer Rapid Thermal Processing (RTP) Anlage getempert. Für die Charakterisierung der Ausgangsschichten und der getemperten Proben werden unterschiedliche Messverfahren verwendet. Die Identifizierung der gebildeten Phasen erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie. Die Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) lieferte Informationen über die Elementtiefenverteilung in den getemperten Proben. Die Mikrostruktur und räumliche Verteilung der Elemente einiger Proben werden durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) abgebildet. Die Untersuchungen der Schichtoberfläche durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie zeigen den Unterschied der Schichtmorphologie in der Abhängigkeit von dem Reaktionsgas und der Reaktionstemperatur.

3.1 DC-Magnetronspütern

Das DC (direct current (engl.) oder Gleichstrom) Magnetronspütern ist eine Art von PVD-Verfahren (Physical Vapor Deposition (engl.) oder physikalische Abscheidung aus der Gas- bzw. Dampfphase), die zur Herstellung dünner Schichten verwendet werden kann. Bei einem Sputterprozess, auch Kathodenzerstäubung genannt, werden Gasionen aus einem Plasma auf ein Target (Kathode) beschleunigt. Dort werden die Teilchen des Targetmaterials frei geschlagen bzw. abgesputtert und anschließend auf einem Substrat abgeschieden. Das Sputtern wird in einem evakuierten Raum durchgeführt [Vos76, Cha80].

Beim Sputtern wird zwischen zwei Kondensatorplatten ein elektrisches Feld angelegt, welches bei geeignetem Druck in einer Gasentladung ein Plasma zündet. Der Plasmazustand eines Gases zeichnet sich durch die Koexistenz neutraler Gasteilchen, freier Elektronen und Ionen aus. Für die Erzeugung des Plasmas wird typischerweise Argon verwendet, das mit einem Arbeitsdruck von 0.5 bis 12 Pa eingelassen wird. Die in der Gasentladung erzeugten Argon-Ionen (Ar^+) werden im elektrischen Feld zur Kathode hin beschleunigt. Vor der Kathode befindet sich ein leitfähiges Target aus dem Beschichtungsmaterial. Die im elektrischen Feld beschleunigten Ar^+ -Ionen, mit Energien von einigen hundert Elektronenvolt, schlagen auf das Target auf und geben ihre Energie in Stoßkaskaden an das Target ab. Durch die hohe, lokal eingebrachte Energie wird Material aus dem Target heraus gelöst (Kathodenzerstäubung). Das zerstäubte Targetmaterial gelangt aufgrund seiner kinetischen Energie von einigen Elektronenvolt bis zum Substrat, welches sich vor der Anode befindet. Dort kondensiert das gesputterte Material, und eine Schicht beginnt zu wachsen [Klu01, Hüp05].

Außerdem lösen die Plasmateilchen die Erzeugung von Sekundärelektronen vom Target aus, die für eine weitere Ionisierung des Argons sorgen. Um die Ionisierungsrate zu erhöhen wird beim Magnetronsputtern am Target ein starkes Magnetfeld angelegt. Dort werden die Elektronen auf Zykloidenbahnen gefangen und kreisen nun über der Targetoberfläche. Durch die längere Verweildauer im Gas sorgen die Sekundärelektronen durch Stöße für eine größere Ionisationswahrscheinlichkeit und damit zur Zündung des Plasmas bei relativ niedrigen Drucken. Wegen des geringeren Druckes erleiden die abgesputterten Teilchen auf dem Weg zum Substrat deutlich weniger Stöße und besitzen eine hohe kinetische Energie beim Auftreffen auf das Substrat. Die Energie der abgetragenen Teilchen liegt typischerweise zwischen 1 eV und 10 eV [Hüp05]. In Abb. 3.1 ist die schematische Darstellung eines Magnetronsputterprozesses gezeigt.

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden auf einer Z 700 Sputteranlage der Firma Leybold Heraeus präpariert, die vom AK Röhl der Universität Kassel zur Verfügung gestellt wurde. Es wurde ein Niob-Sputtertarget (PK 75) der Firma Superconductive Components, Inc. mit einem Reinheitsgrad von 99.5 % verwendet. Vor der Plasmaerzeugung wurde der Rezipient der Sputteranlage auf etwa $5 \cdot 10^{-3}$ Pa evakuiert. Für die Erzeugung des Plasmas wurde Argon mit einem Reinheitsgrad von 99.999 % verwendet, das mit einem Druck von 1 Pa in die Sputteranlage eingelassen wurde. Die Sputtertargets wurden vor dem eigentlichen

Aufbringen der Schicht 5 min im Plasma gereinigt, um evtl. gebildete Oberflächenoxide vom Target zu entfernen.

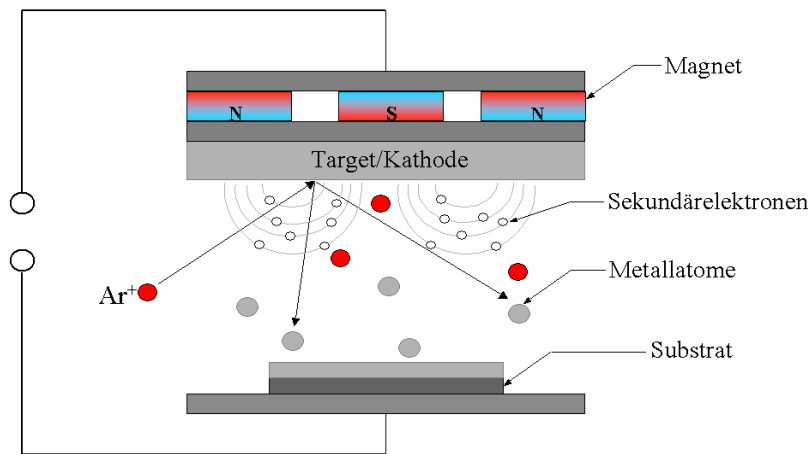


Abb. 3.1

Schematische Darstellung des Magnetronsputterprozesses.

Um die Abscheiderate des Prozesses zu bestimmen, wurde zunächst ein mit einem Klebestreifen (Tesa®) versehenes Substrat eine definierte Zeit beschichtet. Nach dem Versuch wurde der Klebestreifen entfernt und an der entstandenen scharfen Kante mit Hilfe eines Profilometers die Schichtdicke bestimmt. Es ergab sich eine Depositionsrate von etwa 28 nm min^{-1} .

3.2 Rapid Thermal Processing (RTP)

Das Rapid Thermal Processing (RTP) ist eine in der Halbleiterindustrie etablierte Methode, die zur Präparation und Temperung dünner Schichten eingesetzt wird. Das RTP-System bietet eine dynamische Kontrolle der Temperatur und ermöglicht hohe Aufheiz- und Abkühlraten, die bei der konventionellen Ofenbehandlung nicht erreichbar sind. Die klassischen Festkörpersynthesen, die in Öfen durchgeführt werden, erfordern einen langen Reaktionszeitraum, dabei betragen die Aufheiz- und Abkühlraten normalerweise einige Grad Celsius pro Sekunde. Die RTP-Technik ermöglicht viel größere Aufheizgeschwindigkeiten von etwa 300 °C s^{-1} und reduziert den gesamten Reaktionszeitraum bei gleichen Synthesen bis zu wenigen Minuten. Es ist bekannt, dass die Aufheiz- und Abkühlraten die Struktur und Eigenschaften der getemperten Materialien beeinflussen. Das Korngrößenwachstum wurde gewöhnlich bei der konventionellen Ofenbehandlung beobachtet, da die niedrigen Aufheiz- und Abkühlraten zu einem großen gesamten Reaktionszeitraum führen. Durch hohe Aufheiz- und Abkühlraten ist es möglich

beim RTP kinetisch kontrollierte Produkte und metastabile Phasen abzufangen, wohingegen die konventionelle Ofenbehandlung auf die Gleichgewichtszustände angewiesen ist. Die elektronische Temperaturregelung sichert eine hohe Reproduzierbarkeit der durchgeführten Synthesen. Ein weiterer Vorteil des RTP-Systems liegt darin, dass sich aus demselben Material durch die Variation der Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte präparieren lassen, während z.B. durch reaktives Sputtern nur eine Phase darstellbar ist [Fai93, JiL06].

Die Entstehung und Entwicklung der RTP-Technologie sind eng mit der Entwicklung von Halbleitermaterialien verbunden. Im Jahr 1968 setzten Fairfield und Schwuttke die RTP-Technik für die Entwicklung der Silizium-Dioden mittels Laserstrahlung ein [FaS68]. Nach Jahrzehnten wurde das RTP zu einer bedeutenden Methode in der Halbleiterindustrie. Die RTP-Technik wird allgemein bei der Herstellung von Siliziumwafern angewendet, z.B. für die Oxidation dünner Schichten, Silizidierung und CVD-Prozesse. Durch die Integration einiger Vakuumprozesse zeigt die RTP-Technik viele weitere Vorteile, wie z.B. geringe thermische Belastung der bearbeiteten Materialien, geringe Kontamination, hohen Durchsatz und Flexibilität in der Größe der getemperten Wafer. Dies ermöglicht den Einsatz der Technologie in vielen Bereichen. In den letzten Jahren wurde die RTP-Technik bei der Entwicklung der niedrigdimensionalen magnetischen Materialien, Nanopartikeln, Nanodrähte und dünnen Filme eingesetzt. Das RTP wurde benutzt um die Kristallisation der amorphen Phasen, Phasenübergänge, Reduktion der Korngröße, Kornisolation und kristallographische Texturen zu kontrollieren [MuG95, FaC96, RoD95, JuL98, LiL99, GaZ00, KoM00, WuP01].

Das Rapid Thermal Processing ist durch kurze Rampenzeiten und kurze Prozesszyklen charakterisiert. Die Prozessdauer liegt im Nanosekundenbereich bei der Verwendung von Laser- und Infrarotsystemen und im Minutenbereich bei den Lampensystemen. Bei den RTP-Systemen kommen drei typische Aufheizmodi zum Ansatz, das adiabatische Aufheizen, der thermische Fluss und das isotherme Erhitzen [HaE88, JiL06]. Die Temperaturverteilungen dieser drei Heizmodi sind schematisch in Abb. 3.2 dargestellt.

Beim adiabatischen Modus wird eine sehr große Energiezufuhr innerhalb einiger Nanosekunden auf der Probenoberfläche produziert, was zu einem hohen Temperaturgradienten innerhalb des Materials führt. Der nachfolgende Temperatureausgleich wird durch die Wärmediffusion von der Oberfläche ins Innere der Probe realisiert. Der

adiabatische Modus wird durch die Verwendung von gepulsten Lasern und durch Elektronenstrahlerhitzung realisiert.

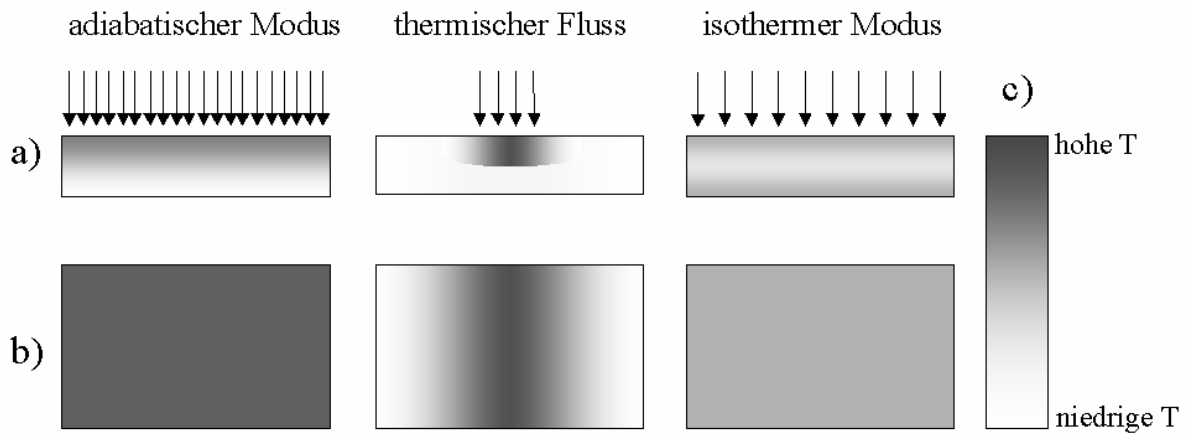


Abb. 3.2

Schematische Darstellung dreier RTP-Modi: a) die Temperaturverteilung entlang des Probenquerschnittes; b) die Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche; c) das Temperaturprofil.

Bei der Erhitzung des Materials mittels thermischem Fluss wird eine hochlokalisierte Energiezufuhr in Form eines Punktes oder einer Linie innerhalb von wenigen Mikrosekunden auf der Materialoberfläche produziert. Dabei entsteht ein äußerst hoher vertikaler und lateraler Temperaturgradient im bearbeitenden Material. Ein gerasterter Laser oder gerasterter Elektronenstrahl kann als lokalisierte Energiequelle verwendet werden.

Der adiabatische Modus und der thermische Fluss werden bei der Halbleiterfertigung unter anderem bei der Rekristallisation nach der Ionenimplantation, der Diffusion der Dotieratome sowie der örtlich gezielten Erhitzung und Abscheidung eingesetzt. Weil die RTP-Systeme für die Einsetzung dieser zwei Modi komplizierte Einrichtungen benötigen und schwierig zu steuern sind, wurde ein dritter Typ des RTP-Systems entwickelt, der in einem isothermen Modus funktioniert.

Beim isothermen Modus liegt die Temperungszeit im Bereich von wenigen Sekunden bis zu wenigen Minuten. Die Aufheizrate liegt bei 300 °C s^{-1} , was deutlich niedriger ist als die Raten der anderen RTP-Modi. Beim isothermen Modus verläuft die Wärmeverteilung in der Probe wesentlich homogener, nicht nur lateral auf der Materialoberfläche, sondern auch durch die gesamte Probe. Als Heizquellen werden Wolfram-Halogen-Lampen oder Graphit-Widerstandsstreifen eingesetzt. Im Vergleich zum adiabatischen RTP-Modus und zur Erhitzung mittels thermischem Fluss ist der isotherme Modus wegen der homogenen

Wärmeverteilung in der Probe, der kurzen Prozessdauer und der Leichtigkeit in der Steuerung weiter verbreitet. Alle drei RTP-Modi sind für die Aufheizung von niedrigdimensionalen Materialien wie dünnen Filmen, Fasern und Partikeln geeignet. Große Proben können innerhalb der kurzen Zeit nicht homogen erhitzt werden [HaE88].

Die RTP-Technik schließt unterschiedliche Ausstattungsarten, wie Lasersysteme, Elektronen-, Ionen- und Neutronenstrahlensysteme, Graphitheizplatten, Wolfram-Halogen-Lampen oder Joule-Aufheiztechniken, ein [JiL06]. Das RTP-System, welches in dieser Arbeit verwendet wurde, nutzt Wolfram-Halogen-Lampen als Heizquelle. Die Aufheizrate dieses Lampensystems ist normalerweise niedriger als die Massenflussrate. Der Wärmetransport erfolgt durch die abgegebene Lampenstrahlung. In Abb. 3.3 ist ein Querschnitt der in dieser Arbeit verwendeten RTP-Anlage gezeigt.

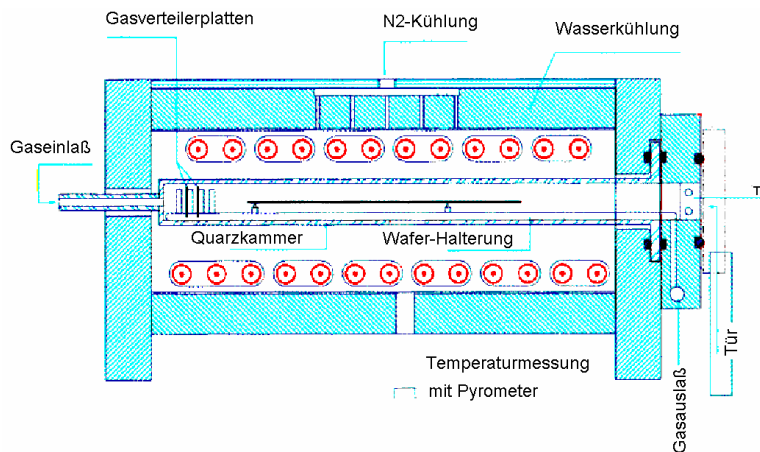


Abb. 3.3

Querschnitt des in dieser Arbeit verwendeten isothermen RTP-Systems mit Wolfram-Halogen-Lampen als Heizquelle.

Im RTP befinden sich die Proben in der Mitte einer Quarzkammer auf einem Suszeptor. Bei der Temperung werden die Proben kontaktlos mit Hilfe der Wolfram-Halogen-Lampen, die um die Heizkammer herum platziert sind, aufgeheizt. Die Heizleistung der Lampen, die bei etwa 100 kW liegt, ermöglicht eine Erwärmung von bis zu 1200 °C, mit einer Aufheizrate von etwa 300 °C s⁻¹. Während der Temperung wird die Probe von einem Prozessgas umspült. Die Temperaturkontrolle kann entweder durch die auf der Unterseite des Suszeptors aufgebauten Thermoelemente oder über ein geeichtes Pyrometer erfolgen. Von außen wird die Reaktionskammer mit Stickstoff umströmt, was eine schnelle Abkühlung gewährleistet. Die schnelle Abkühlung der Proben wird ebenfalls ermöglicht dadurch, dass der Suszeptor, auf dem die Proben direkt platziert werden, auf drei Quarzpins aufliegt und nur dadurch mit der Quarzkammer in Berührung kommt. Die Verfahren für die Messung und Kontrolle der Temperatur bei den Lampensystemen wurden bei Nenyai et al [NeG95],

Degertekin et al [DeP93], Stuber et al [StE95], Moslehi et al [MoC92], Edgar et al [EdB00] untersucht und entwickelt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden in einer SHS 100 RTP-Anlage der Firma Steag AST (zurzeit Firma Mattson) (Dornstadt, Deutschland) durchgeführt. Die Proben wurden auf einem Graphitsuszeptor innerhalb der Reaktionskammer platziert und unter Atmosphärendruck in Sauerstoff-, Ammoniak- oder Stickstoffgasströmen getempert. Die Temperungen in Sauerstoffatmosphäre (Reinheitsgrad: 4.5; von der Firma Messer Griesheim GmbH, Krefeld, Deutschland) wurden bei einer Flussrate von 5 l min^{-1} durchgeführt. Die Flussrate bei den Temperungen in Stickstoff (ALPHAGAZTM 1 N₂ von der Firma Air Liquide, Paris, Frankreich) und Ammoniak (Reinheitsgrad: 5.0; von der Firma Linde AG, Unterschleißheim, Deutschland) betragen 1.5 l min^{-1} . Die Temperaturkontrolle erfolgte über ein geeichtes Pyrometer mit der Präzision $\pm 4 \text{ °C}$. Die Abkühlrate betrug maximal 70 °C s^{-1} . Vor der Temperung wurde die Reaktionskammer in einem Stickstoffgasstrom mit einer Flussrate von 10 l min^{-1} gereinigt.

3.3 Röntgenbeugung (XRD)

Die Proben nach der RTP-Temperung wurden mit Hilfe von Röntgenbeugung untersucht. Das Messprinzip beruht auf der Tatsache, dass jedes Atom in einem Kristall Röntgenstrahlung streut. Die gestreute Röntgenstrahlung interferiert meist destruktiv, es sei denn, die Atome sind periodisch angeordnet. Dann kommt es unter spezieller Geometrie zur „konstruktiven“ Interferenz und man kann einen Reflex detektieren. Die Bedingungen unter denen eine „positive“ oder „konstruktive“ Interferenz eintritt, können mit der Braggschen Gleichung (Gl. 3.1) ermittelt werden:

$$2d \sin \Theta = n\lambda \quad (\text{Gl. 3.1})$$

d ist Netzebenenabstand, Θ – Einfallswinkel der Strahlung, λ – Wellenlänge der verwendeten Strahlung, n – Netzebenenzahl.

Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme wurden durch einen Vergleich mit Pulverdaten aus der kristallographischen Datenbank (STOE WinXPOW, Version 2.11, Darmstadt, Deutschland) ausgewertet. Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein Θ - Θ -Diffraktometer der Firma STOE. Es wurde mit Cu-K α -Strahlung und einer Leistung von 1.2 kW (Spannung: 40 kV und Emissionsstrom: 30 mA) betrieben. Die Messungen erfolgten

unter einer Verkippung der Geometrie um $0.4^\circ 2\Theta$, um den störenden Einfluss von Substratreflexen zu minimieren.

Zwei Betriebsarten werden bei den XRD-Messungen verwendet. Die gebräuchlichste Art ist der 1:1-Scan, bei dem sich die Röntgenröhre (Winkelstellung der Röhre Θ_1) und der Zähler (Winkelstellung des Zählers Θ_2) symmetrisch schrittweise von kleineren zu größeren Winkeln bewegen (Abb. 3.4). Es gilt dabei:

$$\Delta\Theta_1 = \Delta\Theta_2$$

Diese physikalischen Winkel stehen mit den üblicherweise verwendeten Bezeichnungen in der Beziehung:

$$\Theta_1 = \omega$$

$$\Theta_1 + \Theta_2 = 2\Theta$$

Der 1:1-Scan ist identisch mit dem $2\Theta/\omega$ -Scan, bei dem gilt:

$$\Delta 2\Theta/2 = \Delta\omega$$

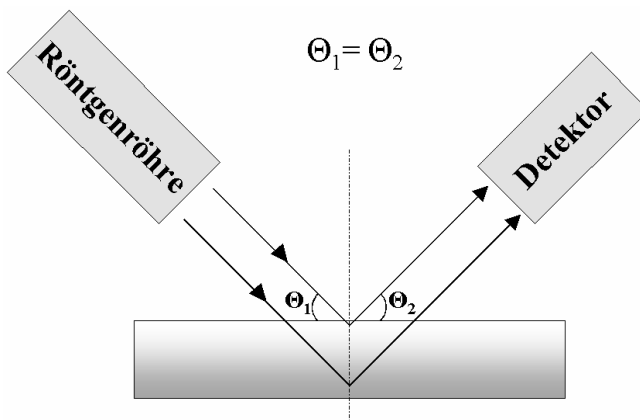


Abb. 3.4

Schematische Darstellung einer XRD-Messung durch 1:1-Scan ($2\Theta/\omega$ -Scan).

Beim 1:1-Scan wurden alle Reflexintensitäten der bei der Temperatur entstandenen Phasen relativ zum Siliziumreflex normiert. Die Intensität des Siliziumreflexes wurde immer auf 100 gesetzt.

Die zweite verwendete Betriebsart war der Θ_2 -Scan. Beim Θ_2 -Scan steht die Röhrenhaube fest und der Zähler bewegt sich zu größeren Winkeln (Abb.3.5). Dieser Scan hat Bedeutung für Untersuchungen an dünnen Schichten unter streifender Einstrahlung. Man hält Θ_1 konstant und klein, strahlt also streifend auf die Dünnschicht, während sich der Zähler schrittweise zu größeren Winkeln bewegt. Dabei gilt:

$$\Delta\omega = \Delta\Theta_1 = 0$$

$$\Delta 2\Theta = \Delta\Theta_2$$

Die Variation von Θ_1 bei verschiedenen Diagrammen ermöglicht tiefenprofilanalytische Aussagen. Durch die Verwendung des Θ_2 -Scans können, im Gegensatz zum 1:1-Scan, größere Reflexintensitäten der entstandenen Phasen gewonnen werden. Durch die streifende Einstrahlung wird der Röntgenstrahl von mehr Atomen der Probe reflektiert, was zur Vergrößerung der Reflexintensitäten führt (Gl. 3.2, 3.3).

$$I_{hkl} \sim I_0 V_{\text{Krist}} \lambda^3 |F_{hkl}|^2 \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$$F_{hkl} \sim \sum_N f e^{2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

I ist die Intensität des Röntgenreflexes, I_0 – Primärstrahlintensität, V_{Krist} – Volumen des Kristalls, λ – Wellenlänge der verwendeten Strahlung, F_{hkl} – Strukturfaktor; f – Atomformfaktor, N – Zahl der Atome in der Elementarzelle, x, y, z – Koordinaten des Atoms, h, k, l – reziproke Koordinaten.

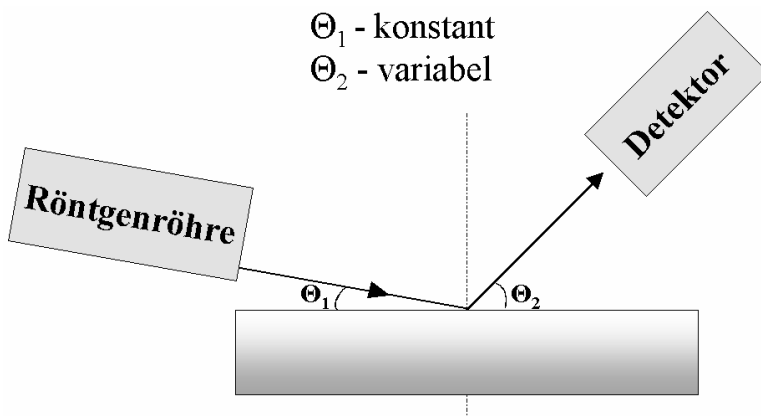


Abb. 3.5

Schematische Darstellung einer XRD-Messung im Θ_2 -Scan.

3.4 Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)

Die Informationen über die Tiefenprofilverteilung in den getemperten Proben wurde durch Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) ermittelt. Die Messungen am SIMS wurden mit einem Gerät des Typs Cameca (Gennevilliers, Frankreich) IMS 4f von Dr. W. Bock (Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS) Technische Universität Kaiserslautern, Deutschland) durchgeführt. Bei der SIMS wird die Probenoberfläche mit Cs^+ -Ionen mit einer Energie von 5.5 keV unter 42° zur Probennormalen beschossen. Dadurch werden aus der Probe Atome herausgeschlagen, die durch eine Rekombination mit Cs^+ -Ionen oberhalb der Probenoberfläche positiv geladene Cluster (MCs^+) bilden. Diese werden massenspektrometrisch gemäß ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses nachgewiesen. Das

verwendete MCs^+ -Detektionsschema reduziert wesentlich den bekannten „Matrix-Effekt“ der SIMS, da die MCs^+ -Ionenausbeute nur sehr gering von der Matrixzusammensetzung abhängt [RaB88, Gao88, MaH90, GnO91]. Die beim Sputtern gerasterte Fläche beträgt $125 \times 125 \mu\text{m}^2$ bei einer Stromdichte von 0.19 mA/cm^2 . Es wird ein optisches Gate mit einem Durchmesser der Aufnahme­fläche von $60 \mu\text{m}$ verwendet. Für die Quantifizierung der Messdaten werden relative Sensitivitätsfaktoren (RSF) bezüglich Si berechnet. Der NbCs/SiCs RSF-Wert wurde aus den Messdaten im Interfacebereich einer Probe mittels eines Korrelationsdiagramms bestimmt. Die RSF-Werte der anderen Matrixelemente wurden aus der Literatur genommen [HoH94]. In erster Näherung wurde angenommen, dass die RSF-Werte von NCs^+ und OCs^+ linear von der Sauerstoffkonzentration abhängen.

3.5 Transmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (TEM/EELS)

Die TEM/EELS-Untersuchungen wurden in einem CM20/STEM-Gerät der Firma Phillips durchgeführt. Als Kathode wurde eine Lanthan-Hexaborid-Kathode mit einer Beschleunigungsenergie von 200 kV verwendet. Mit einem GATAN Energie-Filter-System und einer CCD-Kamera wurden die EFTEM-Bilder der Elementverteilungen und die EEL-Spektren an ausgewählten Positionen in der Probe aufgenommen.

Die Untersuchungen wurden von der Arbeitsgruppe von PD Dr. G. Kothleitner am Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie (FELMI) der TU Graz (Österreich) durchgeführt.

3.6 Rasterkraftmikroskopie

Die rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen dieser Arbeit wurden mit dem Rasterkraftmikroskop Dimension 3100TM, Digital Instruments, Santa Barbara und einem Nanoscope IIIa Controller durchgeführt. Die Bewegung der Messspitze bei der Messung erfolgt durch einen Rohrpiezoscanner. Die Probe wurde auf der AFM-Trägerscheibe durch Unterdruck befestigt. Die Auswahl der vermessenen Fläche wurde durch ein optisches Mikroskop vorgenommen. Das Gerät wurde mit der Software Nanoscope® III, Version 5.12r3 von Digital Instruments gesteuert. Die Messung erfolgte im Tappingmode. Die Eigenschaften der verwendeten Messspitze sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 3.1

Bezeichnung	Material	Radius der Spitze	Winkel der Spitze	Länge/Breite des Cantilevers	Kraftkonstante	Resonanzfrequenz
LOT 2B0 504	Siliziumnitrid	15 nm (nominal) 35 nm (maximal)	18°	15/150 µm	34-85 Nm ⁻¹	279-377 kHz

3.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopbilder wurden mit AMRAY 1920 ECO aufgenommen. Es wurden Sekundärelektronen- und Rückstreuelektronenbilder in verschiedenen Vergrößerungen aufgenommen. Die Sekundärelektronenbilder zeigen die Topografie der ausgewählten Proben. Bei Flächen, die zum Primärelektronenstrahl hin geneigt sind, ebenso wie an Kanten und Lamellen treten mehr Sekundärelektronen aus, da hier die erreichbare Oberflächenschicht größer ist als bei massiven Körpern, deren Oberfläche senkrecht zur Einfallrichtung des Primärstrahls steht. Dadurch erscheinen Kanten und Lamellen im Sekundärelektronenbild heller, und massive Objekte dagegen dunkler. In den Rückstreuelektronenbildern ist der Materialkontrast sichtbar. Dabei erscheinen die Bereiche, die aus schwereren Elementen bestehen, durch die größere Zahl rückgestreuter Elektronen heller als Bereiche, die vorwiegend leichtere Elemente enthalten. Die Rückstreuelektronenbilder wurden im so genannten ECO-Modus aufgenommen, um die elektrische Aufladung der Probenoberfläche zu vermeiden. Dabei lässt man kontrolliert Stickstoff in den Probenraum, bis sich ein Druck von 9.999 Pa einstellt. Teile der N₂-Moleküle werden durch den Beschuss mit Elektronen zu N₂⁺ ionisiert, und diese Moleküle entladen die negativ geladene Probenoberfläche.

Kapitel 4

4 Beschreibung der Ausgangsschichten

4.1 200 nm Niob gesputtert auf SiO₂/Si-Substrat

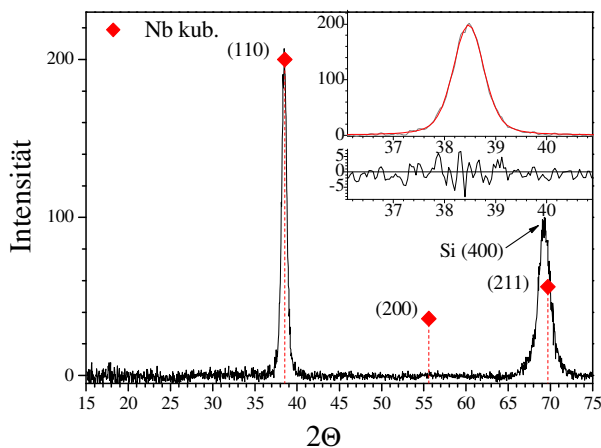


Abb. 4.1

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat, as-deposited Film. Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Voigt-Fit des Reflexes bei 38.47° 2θ dar.

Der Hauptreflex des Niobs im Röntgendiffraktogramm des as-deposited Films (Abb. 4.1) liegt bei 38.47° 2θ und zeigt eine Verschiebung um 0.037° gegenüber der jeweiligen Referenzlage des Nb-(110)-Reflexes [ICDD PDF № 34-370]. Die geringe Verschiebung des Reflexes zu kleineren 2θ-Winkeln kommt in Folge einer kompressiven Spannung, die das Wachstum der Schicht beim Sputtern begleitet, zustande. Weder der (200)-Reflex bei 55.59° 2θ noch der vom (400)-Reflex des Si überlagerte (211)-Reflex bei 69.678° 2θ wurden detektiert, woran man ein texturiertes Wachstum im Film erkennt.

Unter der Annahme, dass bei 38.47° 2θ ein Reflexprofil nach Voigt vorliegt, wurde die durchschnittliche Kristallitgröße mit Hilfe der Scherrer-Gleichung [ScP18] berechnet.

$$L_{hkl} = \frac{\kappa \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \Theta} \quad \text{Gl. 4.1}$$

Hier ist L_{hkl} (nm) die Ausdehnung des Kristallits in Richtung hkl, κ die Scherrer-Konstante ($\kappa = 2\sqrt{\ln 2/\pi} \approx 0.939$), λ (nm) ist die Wellenlänge der verwendeten Strahlung (hier $\text{Cu-K}\alpha$ mit 0.154178 nm), FWHM (full width at half maximum) die Halbwertsbreite des Reflexes (rad) und Θ ist die Lage des betrachteten Reflexes (rad).

Die Halbwertsbreite (FWHM-Wert) des Voigt-Profiles lässt sich durch eine Näherungsformel nach Olivero und Langbothum errechnen [OIL77].

$$FWHM = \frac{1}{2} \left(c_1 w_L + \sqrt{c_2 w_L^2 + 4c_3 w_G^2} \right) \quad \text{Gl. 4.2}$$

Hier ist w_L die Breite des Lorentz-Profiles, w_G die Breite des Gauß-Profiles, c_1 , c_2 und c_3 die Faktoren, dabei $c_1 = 1.0692$, $c_2 = 0.86639$, $c_3 = 1$. Mit einer Lorentz-Profilbreite von 0.24373° und Gauß-Profilbreite von 0.57025° ergibt sich die Halbwertsbreite des Reflexes zu 0.7117° . Die durch Scherrer-Beziehung errechnete durchschnittliche Kristallitgröße des Films beträgt dann etwa 11.7 nm.

Der Reflex bei 69.2° 2Θ gehört zum Siliziumsubstrat und wird in jedem Diagramm detektiert. Es handelt sich um den Si-(400)-Reflex, dessen Position sich mit dem (211)-Reflex des Niobs bei 69.678° in 2Θ überlagert. Eine genauere Untersuchung des Reflexes bestätigt, dass der Niobfilm texturiert auf dem Substrat aufgewachsen ist, denn er lässt sich unter Annahme eines Lorentzprofils fitten, ohne dass eine Schulter oder ein anders gearteter schwacher Reflex erkennbar wäre (Fit ist nicht gezeigt).

Den Einfluss des Substrates auf die Struktur des as-deposited Films zeigen auch die Niob-Filme, die auf einem monokristallinen (1-102)-Saphirsubstrat durch reaktives Magnetronspütern abgeschieden wurden. Dabei ist die (200)-Orientierung des Niobs bevorzugt [Mat06]. Es kann zusammengefasst werden, dass die Struktur des Niobfilms durch das Substrat, auf dem dieser Film aufwächst, vorausbestimmt ist.

4.2 500 nm Niob gesputtert auf SiO_2/Si -Substrat

Das Diffraktogramm des as-deposited 500 nm-Films in Abb. 4.2 ist vergleichbar mit dem 200 nm-Film (Abb. 4.1). Es sind wiederum zwei Reflexe erkennbar, von denen einer bei 38.4° 2Θ dem (110)-Reflex des Niobs zugeordnet werden kann. Der zweite Reflex bei 69.2° 2Θ gehört zu dem Si-(400)-Reflex. Die Abwesenheit des Nb-(200)-Reflexes bei 55.59° 2Θ

und des Nb-(211)-Reflexes bei $69.678^\circ 2\Theta$ deutet wie auch beim 200 nm-Film auf ein texturiertes Wachstum des Films hin.

Der Reflex bei $38.4^\circ 2\Theta$ zeigt eine Verschiebung um 0.107° gegenüber der Literaturlage [ICDD PDF № 34-370] des Nb-(110)-Reflexes. Diese Verschiebung zu kleineren 2Θ -Winkeln wie auch beim 200 nm-Film ist auf eine geringe Druckspannung im Film zurückzuführen.

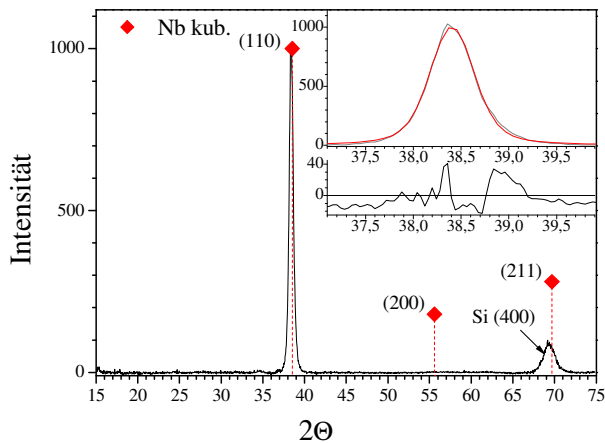


Abb. 4.2

Röntgendiffraktogramm von 500 nm Nb auf SiO_2/Si -Substrat, as-deposited Film. Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Voigt-Fit des Reflexes bei $38.4^\circ 2\Theta$ dar.

Unter der Annahme, dass der Reflex bei $38.4^\circ 2\Theta$ ein Profil nach Voigt aufweist (der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 4.2), folgt aus der Scherrer-Beziehung für den 500 nm-Film eine Kristallitgröße von etwa 14.9 nm. Die Zunahme der Kristallitgröße im dickeren 500 nm-Film im Vergleich zum 200 nm-Film, bei dem die Kristallitgröße bei etwa 11.7 nm lag, kann auf die längere Präparationsdauer beim Sputtern zurückgeführt werden.

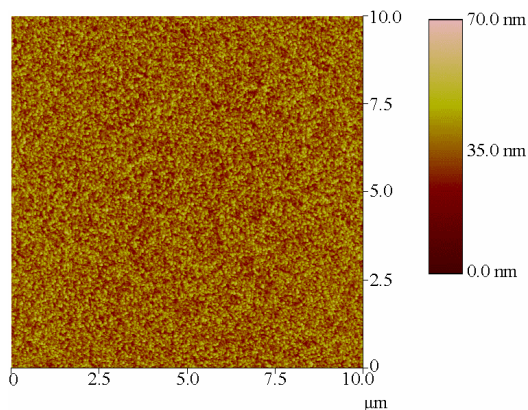


Abb. 4.3

Die AFM-Aufnahme der Oberfläche des as-deposited 500 nm-Films. Der Rms-Wert der Rauigkeit beträgt 6.786 nm.

Die Oberfläche des as-deposited 500 nm-Films wurde mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert (Abb. 4.3). Die AFM-Aufnahme (atomic force microscope) zeigt eine glatte, ebene Nb-Oberfläche, deren Höhenunterschied zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Punkt ca. 70 nm beträgt. Der ermittelte Rms-Wert der Rauigkeit des as-deposited Films beträgt 6.786 nm.

Kapitel 5

5 Oxidation der Niob-Schichten in molekularem Sauerstoff und folgende Nitridierung der oxidierten Filme in Ammoniak

In diesem Kapitel wurde die Möglichkeit der Bildung der Nioboxynitride durch die Nitridierung der zuerst oxidierten Niobfilme untersucht. Die as-deposited 200 und 500 nm dicken Niobfilme wurden zuerst in einer Sauerstoffatmosphäre für unterschiedliche Zeiten (1, 2 und 5 min) im Temperaturbereich zwischen 350 und 500 °C oxidiert. Weiterhin wurden die oxidierten Filme in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C nitridiert.

5.1 200 nm Niob auf SiO₂/Si

5.1.1 Oxidation in molekularem Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 350 und 500 °C

5.1.1.1 Oxidation bei 350 °C

Die Oxidation der 200 nm-Filme in einer Sauerstoffatmosphäre bei 350 °C für 1, 2 und 5 min führt zur Einlagerung von Sauerstoff in das Kristallgitter des Niobs und zur Bildung von Nb(O), der festen Lösung von Sauerstoff in Niob. Darauf lässt sich durch die Verschiebung des Nb-(110)-Reflexes in den Röntgendiffraktogrammen der oxidierten Filme zu kleineren 2 θ -Winkeln und durch die hohe Kristallinität der untersuchten Proben schließen (Abb. 5.1). Die Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln kommt wegen der Vergrößerung der Gitterkonstanten des Metallgitters durch zusätzlich eingelagerten

Sauerstoff zustande und wird größer mit der Zunahme der Oxidationszeit. Keine definierten Oxidphasen entstehen bei der Oxidation der 200 nm-Filme in Sauerstoff bei 350 °C.

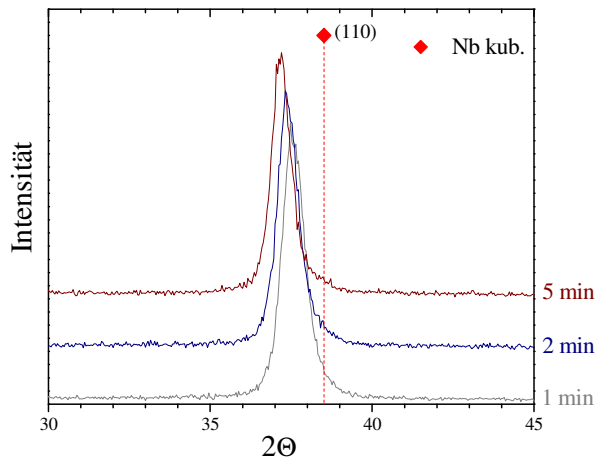


Abb. 5.1

Vergleich der Röntgendiffraktogramme der 200 nm-Filme nach der Temperung in Sauerstoff bei 350 °C für unterschiedliche Zeiten.

5.1.1.2 Oxidation bei 400 °C

Das Röntgendiffraktogramm des bei 400 °C für 1 min oxidierten Films zeigt einen Reflex bei 37.28° 2θ (Abb. 5.2) im Bereich von 15 bis 75° 2θ an. Der Voigt-Fit dieses Reflexes deutet auf die Bildung nur einer Phase hin (Abb. 5.3a), die aufgrund der XRD-Daten der festen Lösung des Sauerstoffes in Niob oder einer metastabilen Niobsuboxidphase (NbO_m) zugeordnet werden kann. Bei der Bildung der festen Lösung Nb(O) sowie NbO_m verursacht die Inkorporation des Sauerstoffes ins Metall eine Gitterausdehnung, die zu einer Verschiebung des Nb-Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln relativ zur jeweiligen Referenzlage führt. Diese beiden Phasen unterscheiden sich im Prozentanteil des inkorporierten Sauerstoffes und seiner Anordnung im Niobgitter. Der Gehalt des Sauerstoffes im substöchiometrischen NbO_m ist höher als in der festen Lösung Nb(O). Der Existenzbereich der Nb(O)-Phase beschränkt sich auf 5.5 At.-% des Sauerstoffes bei 1540 °C [Gme70]. Werden lokal bestimmte O/Nb-Verhältnisse erreicht, z.B. 1:6 oder 1:4, tritt eine langperiodische Ordnung der O-Atome ein. Dabei schließen sich immer mehrere Elementarzellen zu einer Überzelle zusammen. So entstehen die metastabilen Nb-Suboxidphasen. Bei der Bildung des NbO_m nehmen die O-Atome die Oktaeder- und Tetraederlücken ein [StR66]. Bei tiefen Temperaturen erfolgt die Bildung der Niobsuboxide entlang der Korngrenzen und auf den Defektstellen des Niobs, wo die Aufnahme des Sauerstoffes besser verläuft [ShF79, MuY85, Hal87]. Die Gitter der Nb-Suboxide sind also

verwandt mit dem Metallgitter des Niobs. Erst wenn die Zusammensetzung der NbO-Phase erreicht wird, entsteht ein neuer Gittertyp.

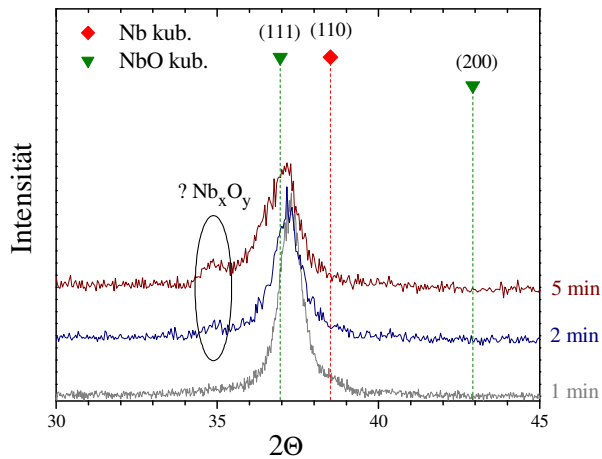


Abb. 5.2

Vergleich der Röntgendiffraktogramme der 200 nm-Filme nach der Temperung in Sauerstoff bei 400 °C für unterschiedliche Zeiten.

Der Vergleich der Diffraktogramme der bei 350 und 400 °C oxidierten Proben zeigt eine deutliche Abnahme der Reflexintensitäten mit steigender Temperatur und Reaktionszeit (z.B. von ca. 106 Counts nach 1 min Oxidation bei 350 °C zu 40 Counts nach 1 min Oxidation bei 400 °C), was auf eine Abnahme der Kristallinität der Proben hindeutet. Eine niedrigere Kristallinität und ein größerer Anteil des eingelagerten Sauerstoffes (eine größere Verschiebung des Reflexes zu kleineren 2θ-Winkeln) in der für 1 min bei 400 °C oxidierten Probe im Vergleich zu den bei 350 °C oxidierten Proben weisen auf eine mögliche Bildung eines Niobsuboxides hin. Die XRD-Daten erlauben keine genauere Aussage über die bei der Oxidation für 1 min bei 400 °C entstandene Phase.

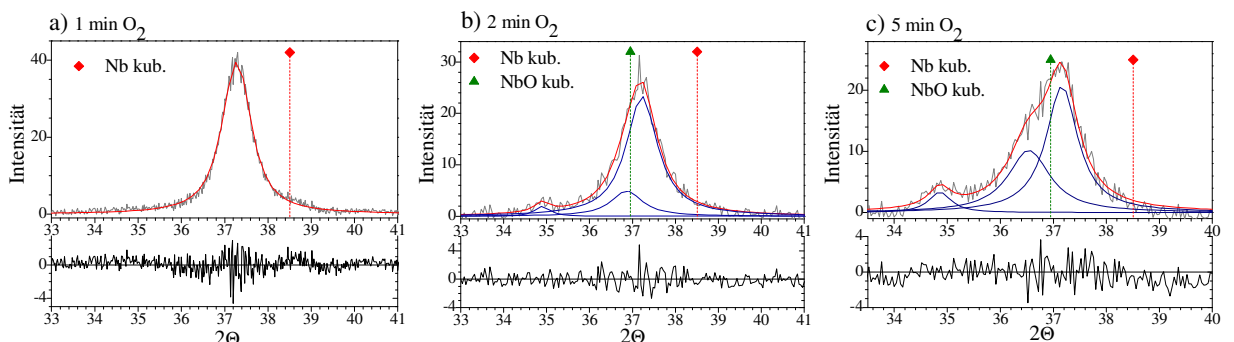


Abb. 5.3

Fit des XRD-Hauptreflexes nach der Oxidation in molekularem Sauerstoff bei 400 °C: a) nach 1 min Oxidation liegt der Reflex bei 37.28° 2θ (Voigt-Fit); b) nach 2 min Oxidation lässt sich der Reflex durch drei überlagernde Lorentzprofile bei 34.89°, 36.87° und 37.22° 2θ fiten; c) nach 5 min Oxidation lässt sich der Reflex durch drei überlagernde Lorentzprofile bei 34.86°, 36.53° und 37.16° 2θ fiten. Die Literaturlagen der Nb- und NbO-Phase sind eingezeichnet.

Die Vergrößerung der Oxidationszeit auf 2 bzw. 5 min führt zu einer weiteren Ausbildung der Nioboxidphasen. Die Simulation der erhaltenen XRD-Daten durch einen Lorentz-Fit (Abb. 5.3b, 5.3c) weist auf die Bildung von drei Phasen hin. Der Reflex bei 37.22° (Abb. 5.3b) bzw. 37.16° 2 Θ (Abb. 5.3c) kann einer substöchiometrischen NbO_m-Phase oder der festen Lösung Nb(O) zugeordnet werden. Aufgrund der XRD-Basisdaten lässt sich der Reflex bei 36.87° (Abb. 5.3b) bzw. 36.53° 2 Θ (Abb. 5.3c) dem (111)-Reflex des kubischen NbO zuordnen. Die Literaturlage des (111)-Reflexes des NbO ist 36.952° 2 Θ [BoW66]. Die Positionen der entsprechenden, berechneten Reflexe zeigen eine Verschiebung zu kleineren 2 Θ -Winkeln im Vergleich zur Reflexposition des NbO in XRD-Basisdaten. Das ist dadurch zu erklären, dass die Referenzwerte aus Analysen von Pulvern resultieren, während es sich hier um die Messung von dünnen Filmen handelt. In den verwendeten Schichten kann es zu Verspannungen kommen, wenn sich diese auf dem Substrat abscheiden. Die Eigenschaften des Substrats, insbesondere dessen Kristallorientierung, wirken sich auf das Schichtwachstum aus und beeinflussen die Kristallstruktur der entstehenden Schicht. Bei dünnen Schichten, wirkt sich dieser Effekt stärker aus, da der Einfluss des Substrates mit wachsender Schichtdicke abnimmt. Die Zugspannung, die durch das Substrat verursacht wird, vergrößert die zwischenatomaren Abstände im Film, besonders am Nb/SiO₂-Interface, was zu einer Verschiebung des Reflexes zu kleineren 2 Θ -Winkeln führt. Ein ähnlicher Effekt wurde bei Berendes et al. beschrieben [BeB04].

Aufgrund der XRD-Basisdaten für Pulver sollte der (200)-Reflex des NbO bei 42.931° 2 Θ auftreten [BoW66]. Die Abwesenheit dieses Reflexes auf dem Röntgendiffraktogramm des oxidierten Nb-Films (Abb. 5.2) kann durch ein texturiertes Wachstum der NbO-Phase auf dem Niob während der Oxidation erklärt werden. Arfaoui et al. untersuchten die epitaktische Beziehung zwischen dem (fcc)-Gitter des NbO und dem (bcc)-Gitter des Nb [ArC02]. Die Untersuchungen des NbO/Nb-Systems zeigten, dass die relative Anordnung des NbO-Nanokristalls von der Orientierung des darunterliegenden Nb-Gitters abhängt. In jedem NbO-Kristall ist eine (111)-Ebene parallel zu einer (110)-Ebene des Niobs, und eine (110)-Ebene des NbO ist parallel zu einer (111)-Ebene des Niobs. Die Orientierung dieser zwei Gitter entspricht der epitaktischen Beziehung nach Kurdjumov-Sachs [ArC02]. Unter Berücksichtigung des Textureffektes kann angenommen werden, dass die Oxidation des Nb-Films auf dem SiO₂/Si-Substrat zur Bildung des kubischen NbO mit einer bevorzugten (111)-Orientierung führt.

Die XRD- und Fit-Daten der für 2 bzw. 5 min oxidierten Filme zeigen, dass ein Reflex bei etwa 34,9° 2 Θ auftritt (Abb. 5.2, Abb. 5.3b, c). Dieser Reflex lässt sich anhand der XRD-Basisdaten nicht identifizieren. Es kann vermutet werden, dass dieser Reflex einer substöchiometrischen Nb_xO_y-Phase entspricht. Die Vergrößerung der Oxidationszeit von 2 bis auf 5 min führt zu einer besseren Ausbildung dieser Phase, worauf die größere Reflexintensität sowie die Verschiebung des Reflexes zu kleineren 2 Θ -Winkeln bei der für 5 min oxidierten Probe hindeutet.

5.1.1.3 Oxidation bei 450 °C

Die für 1 bzw. 2 min bei 450 °C oxidierten Nb-Filme zeigen die beginnende Bildung der Nb₂O₅-Phase (Abb. 5.4). Die beiden schwach ausgeprägten Reflexe des Nb₂O₅ liegen bei etwa 22,5° und 28,4° 2 Θ . Der Hauptreflex der für 1 sowie für 2 min oxidierten Probe liegt bei etwa 37° 2 Θ . Die relativ große Halbwertsbreite (FWHM) dieses Reflexes weist darauf hin, dass sich dieser Reflex durch die Überlagerung von mehreren Reflexen gebildet hat.

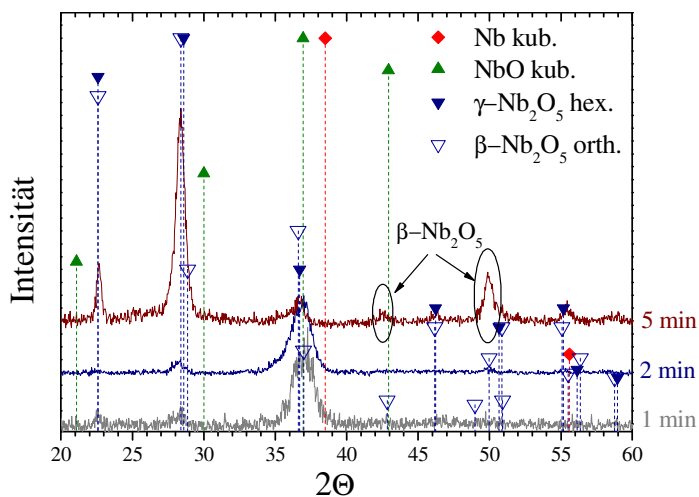


Abb. 5.4

Vergleich der Röntgendiffraktogramme der 200 nm-Filme nach der Temperung in Sauerstoff bei 450 °C für unterschiedliche Zeiten.

Um zu klären, welche Phasen sich bei der Oxidation des Nb-Films für 1 bzw. 2 min bei 450 °C gebildet haben, werden die erhaltenen XRD-Daten durch das Programm WinPLOTR analysiert [RRo98, RoR00]. Die Simulation wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Bensch (Universität Kiel) durchgeführt.

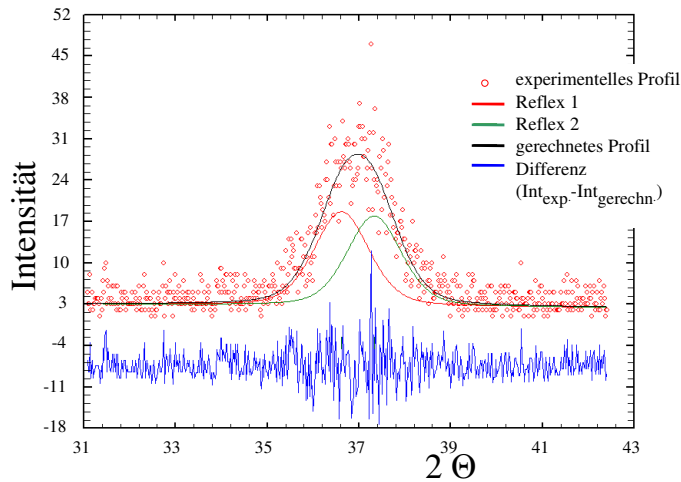


Abb. 5.5

XRD des 200 nm-Niobs nach der Oxidation in O₂ bei 450 °C für 1 min: Fit des Hauptreflexes bei 37° 2θ mittels Programm WinPLOTR.

Die Abb. 5.5 stellt die Simulation des Hauptreflexes von der für 1 min bei 450 °C oxidierten Probe dar. Dieser Reflex lässt sich gut durch die zwei überlagerten Profile bei 36.61° und 37.73° 2θ simulieren. Aufgrund der XRD-Basisdaten kann der Reflex 1 bei 36.61° 2θ der kubischen NbO-Phase zugeordnet werden. Wie auch bei den bei 400 °C oxidierten Proben zeigt das berechnete Profil die Verschiebung zu kleineren 2θ-Winkeln im Vergleich zur Position des (111)-Reflexes der NbO-Phase in den XRD-Basisdaten. Diese Verschiebung kommt durch die Wirkung einer Zugspannung im Film zustande. Die Abwesenheit des NbO-(200)-Reflexes bei 42.931° 2θ (Abb. 5.4) weist auf ein texturiertes Wachstum des NbO während der Oxidation des Nb-Films im O₂-Strom hin. Dies bestätigt die oben gemachte Schlussfolgerung, dass die Oxidation des Nb-Films auf dem SiO₂/Si-Substrat zur Bildung des kubischen NbO mit der bevorzugten (111)-Orientierung führt.

Der Reflex 2 bei 37.73° 2θ (Abb. 5.5) kann aufgrund der XRD-Daten der festen Lösung des Sauerstoffes in Niob oder einer metastabilen Niobsuboxidphase (NbO_m) zugeordnet werden. Die Bildung der festen Lösung Nb(O) sowie des NbO_m ist mit einer Gitterausdehnung des Niobs verbunden, was die Verschiebung des Nb-Reflexes zu kleineren 2θ-Winkeln verursacht. Wie schon erwähnt, unterscheiden sich diese beiden Phasen im Prozentanteil des inkorporierten Sauerstoffes und seine Anordnung im Niobgitter. Eine SIMS-Messung kann die nötige Information über die Zusammensetzung der oxidierten Probe liefern.

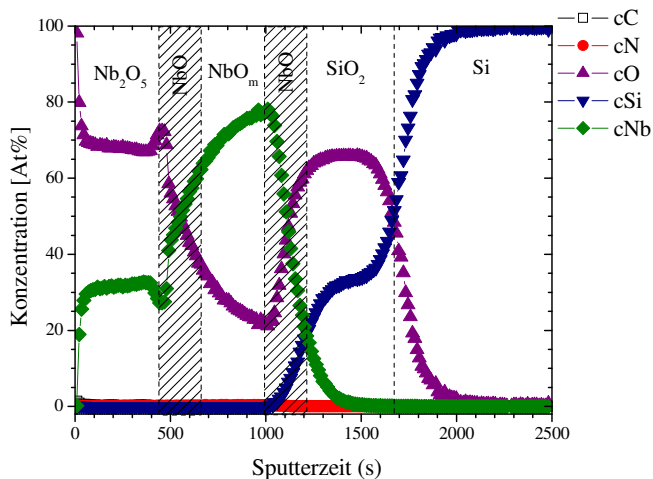


Abb. 5.6

SIMS-Tiefenprofil von 200 nm Nb nach der Oxidation im O₂-Strom für 1 min bei 450 °C. Die Phasenzuordnung aufgrund der XRD-Basisdaten ist eingezeichnet.

Das Element-Tiefenprofil der Probe ist in Abb. 5.6 dargestellt. Entsprechend den atomaren Konzentrationen von Sauerstoff und Niob kommt es zur Bildung des Niobpentoxides an der Filmoberfläche (z.B. [Nb]/[O] = 1 : 2.25 nach 94 s Sputterzeit). Der gut ausgeprägte Bereich mit einem substöchiometrischen Verhältnis zwischen den atomaren Konzentrationen von Nb und O ([Nb]/[O] ≈ 3.4 : 1) liegt im Bulkbereich des Films vor. In Übereinstimmung mit den XRD-Daten kann diese Region zu einer substöchiometrischen NbO_m-Phase zugeordnet werden. Der Sauerstoffgehalt in diesem Bereich (ca. 20 At.-%) liegt deutlich höher als der maximal mögliche Gehalt des Sauerstoffes in der festen Lösung Nb(O). Nach den Angaben von Gmelin [Gme70] beträgt die maximale Löslichkeit des Sauerstoffes in einem Niobgitter 1.1 At.-% bei 750 °C und 5.5 At.-% bei 1540 °C. Elliott [EIR60] berichtet in seiner Arbeit, dass die maximale Löslichkeit von Sauerstoff in Niob von 0.25 Gew.-% (1.43 At.-%) bei 500 °C auf 0.72 Gew.-% (4.0 At.-%) bei 1915 °C ansteigt. Die SIMS-Daten weisen auf die Abwesenheit der festen Lösung Nb(O) und die Bildung einer substöchiometrischen NbO_m-Phase in der für 1 min bei 450 °C oxidierten Probe hin.

Das Verhältnis zwischen [Nb] und [O] an den Interfacebereichen Nb₂O₅/NbO_m und NbO_m/Substrat entspricht der Zusammensetzung von NbO. Die Bildung von NbO am Nb₂O₅/NbO_m-Interface erfolgt durch die Reaktion des Niobs mit dem von der Oberfläche eindiffundierten Sauerstoff. Die NbO-Phase, welche am NbO_m/SiO₂-Interface vorliegt, bildet sich durch die Reaktion zwischen Niob und von der SiO₂-Schicht ausdiffundiertem Sauerstoff. Die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem SiO₂ während der RTP-Temperung wurde in mehreren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe beobachtet [AnL01, AnB03, BeB04, BMe07].

Die bevorzugte Bildung des Nb₂O₅ an der Filmoberfläche während der Oxidation des Nb-Films im O₂-Strom kann durch die hohe thermodynamische Stabilität des Nb₂O₅ erklärt werden. Die thermodynamischen Untersuchungen der Nioboxide zeigten, dass die Nb₂O₅-Phase ($\Delta G^0 = -1764.9 \text{ kJmol}^{-1}$) stabiler ist als die beiden anderen stöchiometrischen Oxidphasen NbO ($\Delta G^0 = -379.5 \text{ kJmol}^{-1}$) und NbO₂ ($\Delta G^0 = -739.9 \text{ kJmol}^{-1}$) [VeD02, Gme70]. Im Gleichgewichtszustand ist die Bildung der energetisch günstigeren Nb₂O₅-Phase bei der genügenden Menge des Sauerstoffes im Nb-O-System bevorzugt. Außerdem ist die Änderung der Gibbs-Energie für die komplette Oxidation des NbO sowie NbO₂ im Temperaturbereich von 300 bis 1200 K negativ [VeD02].

Aufgrund der XRD-, Fit- und SIMS-Daten führt die Oxidation des Nb-Films im O₂-Strom für 1 bzw. 2 min bei 450 °C zur Bildung von Nb₂O₅, NbO und substöchiometrischem NbO_m.

Das Röntgendiffraktogramm des für 5 min oxidierten Films (Abb. 5.4) zeigt, dass die komplette Umwandlung des Niobs in Niobpentoxid bei diesen Reaktionsbedingungen erfolgt. Es ist bekannt, dass die Nb₂O₅-Phase in drei Modifikationen mit verschiedenen Kristallstrukturen (hexagonale, orthorhombische und monokline) vorkommt [Bra41, HuZ03, ChG02]. Die γ -Phase des Nb₂O₅ mit einer pseudohexagonalen Kristallstruktur bildet sich im Temperaturbereich zwischen 300 und 500 °C, die orthorhombische β -Phase – zwischen 700 und 800 °C, die stabilste monokline α -Phase – oberhalb 1000 °C. Schäfer et al. [ScG66] betonten, dass die Struktur des gebildeten Nb₂O₅ nicht nur von den Reaktionsbedingungen, wie Druck und Temperatur, sondern auch von der verwendeten Herstellungsmethode und bei dünnen Filmen vom Substrat, auf dem die Nb₂O₅-Phase aufwächst, abhängig ist. Die Auswertung der erhaltenen XRD-Daten zeigt, dass β -Nb₂O₅ bei der Oxidation des Nb-Films bei 450 °C gebildet wird. Aufgrund der XRD-Basisdaten treten bei dem γ -Nb₂O₅ [ICDD PDF № 28-0317] keine Reflexe bei etwa 42.5° und 49.9° 2 θ auf, welche aber in dem Röntgendiffraktogramm des für 5 min oxidierten Films vorliegen. Die Reflexe bei etwa 42.5° und 49.9° 2 θ weisen auf die Bildung des β -Nb₂O₅ [ICDD PDF № 30-873] hin. Aufgrund der XRD-Basisdaten treten bei der β -Phase des Nb₂O₅ im Gegensatz zur γ -Phase zwei Reflexe im 2 θ -Bereich von 26° bis 29° ((180)-Reflex bei 28.401° 2 θ und (200)-Reflex bei 28.871° 2 θ) auf, welche wegen ihrer nah beieinander liegenden Positionen miteinander überlagern und als ein Reflex im Röntgendiffraktogramm erscheinen werden. Die durchgeführte Simulation des entsprechenden Reflexes bei etwa

28.3° 2 Θ (Abb. 5.7) bestätigt, dass dieser Reflex durch die Überlagerung von zwei Einzelreflexen entstanden ist. Die berechneten Profile des Nb₂O₅ sind zu kleineren 2 Θ -Winkeln relativ zur Position der β -Nb₂O₅-Phase in den XRD-Basisdaten verschoben, was auf die Existenz einer Dehnungsspannung im Film zurückzuführen ist. Die Simulation des Hauptreflexes der für 5 min oxidierten Probe weist darauf hin, dass die Bildung einer β -Phase des Nb₂O₅ bei der Oxidation des Nb-Films bei 450 °C erfolgt.

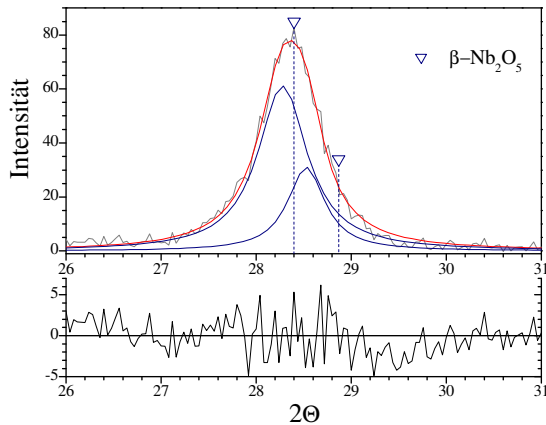


Abb. 5.7

Lorentz-Fit des Diffraktogramms des 200 nm-Niobs im 2 Θ -Bereich zwischen 26° und 31° nach 5 min Oxidation im O₂-Strom bei 450 °C. Der Reflex lässt sich durch zwei überlagerte Lorentz-Profile bei 28.28° und 28.53° 2 Θ fiten.

Die Oberfläche des für 5 min oxidierten Films zeigt eine sichtbare Delamination bzw. die Ablösung des Nb-Films vom Substrat. Die Gründe, welche die Delamination des Nb-Films vom Substrat verursacht haben, werden im Kapitel 5 geklärt.

5.1.1.4 Oxidation bei 500 °C

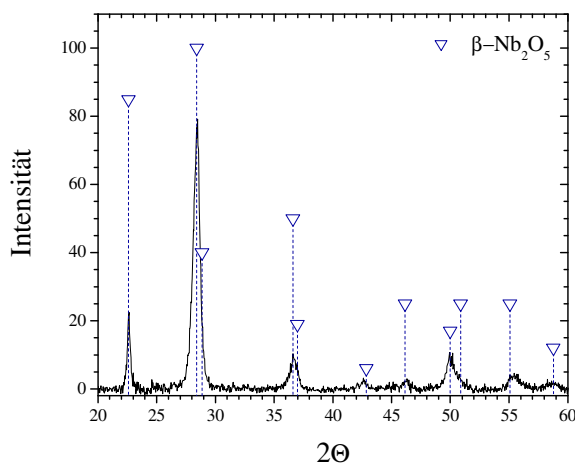


Abb. 5.8

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach 1 min Oxidation bei 500 °C.

Die Oxidation des 200 nm-Films für 1 min bei 500 °C führt zur kompletten Oxidation des Films und Bildung des β -Nb₂O₅ (Abb. 5.8). Die Umwandlung des Films in Nb₂O₅ ist wie auch beim für 5 min bei 450 °C oxidierten Film mit der Delamination des Films vom

Substrat verbunden. Die Delamination des Nb-Films, welche mit der Bildung des Niobpentoxides bei der Oxidation der Niobfilme verbunden ist, kann durch das Stressaufkommen während der Temperung erklärt werden [CaC58, Dou63, WeL72, LyE95, ChG02, ZhW07]. Cathcart et al. [CaC58] beschrieben in ihrer Arbeit ein Modell für die Oxidation der Niobfilme. Es wurde vermutet, dass die Diffusion der Kationen innerhalb des Oxidfilms sehr gering ist im Vergleich zur Diffusion der Anionen. Daraus folgte, dass das Wachstum des Oxidfilms an der Oxid/Metall-Grenzfläche erfolgt. Das Volumen des Niobpentoxides ist viel größer als das Volumen des reinen Niobs ($V(\text{Nb}_2\text{O}_5)/V(\text{Nb}) = 2.68$) [ByT77]. Wenn an dem Oxid/Metall-Interface ein Teil des Niobgitters zum Oxid umgewandelt wird, ist eine dreidimensionale Ausdehnung des Niobgitters erforderlich um die Metallionen in ihre neuen Positionen im Oxidgitter zu bringen. Die Gitterausdehnung wird durch darüber liegende Oxidschichten unterdrückt und ist mit der Deformation dieser Oxidschichten verbunden. Dadurch entsteht eine Druckspannung im Oxidfilm an der Metall/Oxid-Grenzfläche. Das Wachstum der Oxidschicht ist mit einem kontinuierlichen Zugang des eindiffundierten Sauerstoffes verbunden. Die Druckspannung und die Eindiffusion des Sauerstoffes zur Oxid/Metall-Grenzfläche verursachen das Aufkommen der Zugspannung in den äußeren Schichten des Niobpentoxides. Dadurch entstehen Risse auf der Filmoberfläche, und der Zugang des Sauerstoffes zum Wachstumsbereich des Niobpentoxides wird erleichtert. Das Stressaufkommen in den Oxidfilmen und die damit verbundene Rissbildung auf der Filmoberfläche bei der Abkühlung oder Aufheizung können auch durch den niedrigen Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Nb_2O_5 ($1.59 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ im Temperaturbereich von 20 bis 900 °C [Dou63]) erklärt werden [ChG02, LyE95].

Es kann zusammengefasst werden, dass die Reaktionsbedingungen, bei denen die komplette Umwandlung des Nb-Films in Niobpentoxid zustande kommt, kritisch sind, da die Bildung des Nb_2O_5 die Delamination des Films vom Substrat verursacht.

5.1.2 Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in Ammoniak bei 1000 °C

Die in einer Sauerstoffatmosphäre oxidierten 200 nm-Filme werden weiterhin in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C nitridiert. Die Röntgendiffraktogramme von allen nitridierten Filmen, bei denen es nicht zu einer kompletten Umwandlung des Films in Nb_2O_5 bei der Oxidation gekommen war, weisen auf die Bildung von drei bzw. vier Phasen

(NbO₂, δ'-NbN, Nb₄N₅ und (oder) einer Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44}) hin. Abb. 5.9 stellt das Röntgendiffraktogramm der für 1 min bei 350 °C oxidierten Probe dar, welche einer Nitridierung in Ammoniak ausgesetzt wurde.

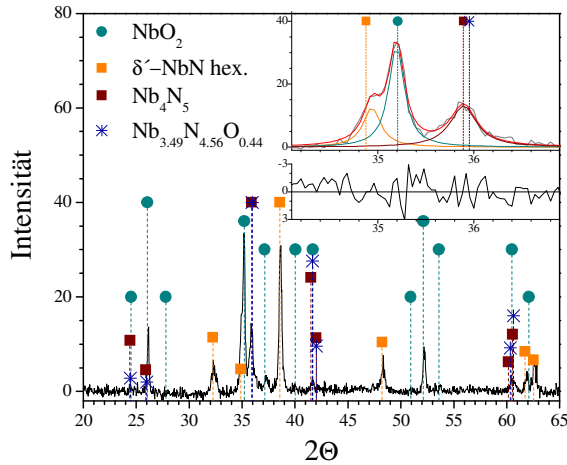


Abb. 5.9

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 350 °C und 1 min NH₃ bei 1000 °C). Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Lorentz-Fit des Diffraktogramms im Bereich von 34° bis 37° 2θ dar.

Bei dieser Probe sowie bei den anderen 200 nm-Filmen, die bei tiefen Temperaturen (350, 400 °C) oxidiert wurden, ist die Bildung einer hexagonalen δ'-NbN-Phase deutlich erkennbar. Der (101)-Reflex des δ'-NbN bei 38.68° 2θ hat fast die gleiche Intensität wie der (222)-Reflex des NbO₂ bei 35.2° 2θ, so dass die δ'-NbN-Phase ein Hauptprodukt des Films darstellen dürfte. Der (100)-Reflex des δ'-NbN bei 34.877° 2θ überlagert sich mit dem (222)-Reflex des NbO₂ und erscheint als Schulter am Hauptreflex auf dem XRD-Bild (der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 5.9). Die Reflexe bei 35.9° und 41.6° 2θ können aufgrund der XRD-Basisdaten entweder zu einer stickstoffreichen Nitridphase Nb₄N₅ [Ter71] oder zu einem Oxynitrid Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44} [Ter71] zugeordnet werden. In der Literatur gibt es Angaben, dass die Nb₄N₅-Phase kein reines Nitrid ist, sondern auch kleine Mengen von Sauerstoff enthält [Ter65, Ter71]. Die beiden Phasen Nb₄N₅ und Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44} haben fast die gleiche Reflexlage im Röntgendiffraktogramm, was eine genaue Aussage über die Zusammensetzung des nitridierten Films erschwert. Der Lorentz-Fit des Diffraktogramms im 2θ-Bereich von 34 bis 37° (der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 5.9) zeigt, dass der Reflex bei etwa 35.9° 2θ eine gute Übereinstimmung mit der Lage des (211)-Reflexes von Nb₄N₅ hat. Die berechnete 2θ-Position dieses Reflexes ist 35.893° 2θ, die Literaturlage des Nb₄N₅-(211)-Reflexes – 35.89° 2θ, die Literaturlage des (211)-Reflexes des Nioboxynitrides – 35.953° 2θ. Obwohl die 2θ-Position des Nb₄N₅-(211)-Reflexes eine bessere Übereinstimmung mit dem simulierten 2θ-Wert findet, ist die

Bildung des Nioboxynitrides nicht auszuschließen. Eine Reflexverschiebung zu kleineren 2 Θ -Winkeln kann durch die Existenz einer Zugspannung im Film während der Nitridierung verursacht werden. Der Fit des Reflexes bei 35,9° 2 Θ durch zwei sich überlagernde Lorentz-Profile ist nicht gelungen, was auf die Bildung nur einer von beiden Phasen hinweist.

Die einzige Oxidphase, die nach der Nitridierung im Film vorliegt, ist die tetragonale NbO₂-Phase. Der (222)-Reflex des NbO₂ hat maximale Intensität, so dass die oxidische NbO₂-Phase das Hauptprodukt des Films darstellen dürfte.

Die Nitridierung der Proben, welche bei höheren Temperaturen oxidiert wurden, führt zu einer stärkeren Ausbildung des Nb₄N₅ bzw. Nioboxynitrides im Vergleich zum δ' -NbN. Abb. 5.10 zeigt das Röntgendiffraktogramm der für 2 min bei 450 °C oxidierten und für 1 min bei 1000 °C in NH₃ nitridierten Probe.

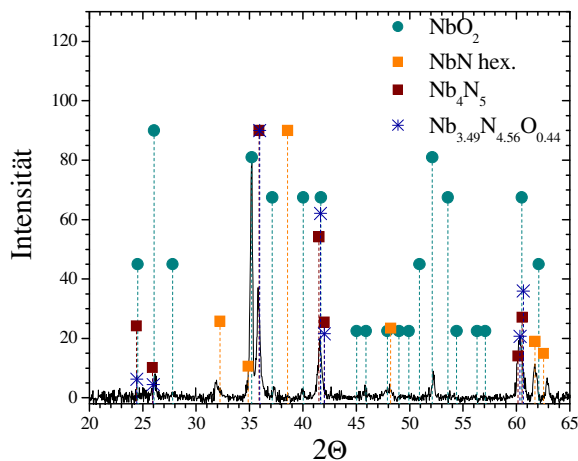


Abb. 5.10

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperatur (2 min O₂ bei 450 °C und 1 min NH₃ bei 1000 °C).

Der (101)-Reflex des δ' -NbN bei 38,68° 2 Θ , der in der Abb. 5.9 deutlich zu erkennen ist, tritt hier nur als kleine Untergrunderhebung auf. Die Bildung des δ' -NbN kann durch die Reflexe bei 31,9° und 48° 2 Θ sowie durch zwei charakteristische Reflexe bei 61,6° und 62,9° 2 Θ identifiziert werden. Die Intensitäten der Reflexe bei 35,8° und 41,6° 2 Θ , die einer Nb₄N₅- bzw. Nb_{3.49}N_{4.56}O_{0.44}-Phase zugeordnet sind, nehmen im Vergleich zu den bei tieferen Temperaturen oxidierten Proben zu. Ob diese Reflexe aber der Phase Nb₄N₅ oder Nb_{3.49}N_{4.56}O_{0.44} zuzuordnen sind, lässt sich anhand des Röntgendiffraktogramms nicht eindeutig bestimmen. Da aber der Film vor der Nitridierung einen hohen Sauerstoffgehalt hat, ist es wahrscheinlich, dass ein Nioboxynitrid entstanden ist. Es ist aber auch denkbar, dass die beiden Phasen nebeneinander vorliegen und ihre Reflexe sich überlagern.

Die Reflexintensitäten des NbO₂ steigen im Vergleich zur 350 °C-Probe deutlich an, so dass das NbO₂ als Hauptprodukt des Films identifiziert werden kann.

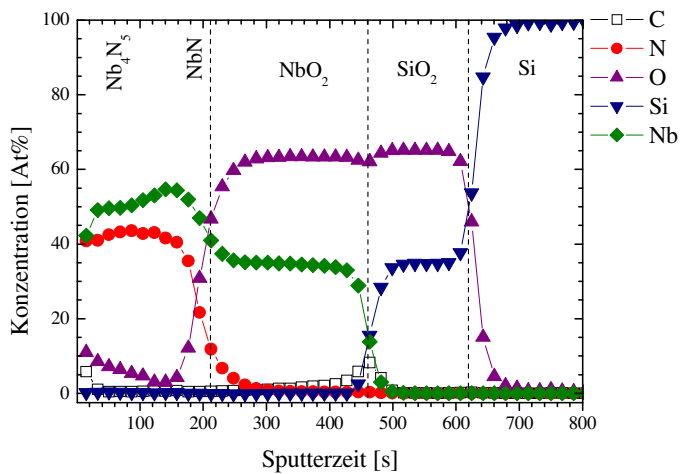


Abb. 5.11

SIMS-Tiefenprofil von 200 nm Nb nach der Oxidation in O₂ für 2 min bei 450 °C und Nitridierung in NH₃ für 1 min bei 1000 °C. Die Phasezuordnung aufgrund der XRD-Basisdaten ist eingezeichnet.

In dem SIMS-Tiefenprofil dieser Probe lässt sich der Diffusionsverlauf von Sauerstoff und Stickstoff im Film genauer verfolgen (Abb. 5.11). Das Tiefenprofil des Sauerstoffes zeigt, dass zwei gleichzeitig ablaufende Diffusionsprozesse im Film bei der Nitridierung erfolgen. Von einer Seite schiebt der eindiffundierende Stickstoff den während der Oxidation eingelagerten Sauerstoff in den Film hinein, was eine Aufstauung von Sauerstoff in tieferen Bereichen des Films verursacht. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Nitridierung von Ti-Filmen beobachtet und Schneeflug-Effekt genannt [KrH88]. Von der anderen Seite erfolgt bei der Nitridierung die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates in den Film. Die beiden in Gegenrichtung laufenden Diffusionsprozesse führen zur Bildung des NbO₂ im Metall/Substrat-Interfacebereich. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Niob beträgt in diesem Bereich etwa 1.84 : 1 ([O] = 63.4 At.-% und [Nb] = 34.5 At.-% nach 356 s der Sputterzeit), was einer ungefähren Zusammensetzung von NbO₂ entspricht.

Im Bulkbereich des Films sinkt die Konzentration des Sauerstoffes bis auf 3 At.-% nach etwa 120 s Sputterzeit ab, während die Konzentration des Stickstoffes dagegen ansteigt. Das Verhältnis zwischen den Konzentrationen von Stickstoff und Niob liegt bei etwa 1 : 1.3 nach etwa 140 s Sputterzeit, was stöchiometrisch einer exakten Zusammensetzung von Nb₄N₃ entspricht. Es gibt aber keinen Hinweis auf die Bildung des γ -Nb₄N₃ bei der Nitridierung der für 2 min bei 450 °C oxidierten Probe in den erhaltenen XRD-Daten. Aufgrund der XRD-Basisdaten hat die γ -Nb₄N₃-Phase die Reflexe bei 35.641°, 41.167°, 41.826°, 59.63° und 60.135° 2 θ [Che71]. Der Fit (nicht gezeigt) des 2 θ -Bereiches von 34°

bis 37° 2Θ des Diffraktogramms gibt keine Hinweise, dass ein Reflex bei etwa 35.6° 2Θ vorkommt. Die Reflexe bei 41.167° und 41.826° 2Θ sowie bei 59.63° und 60.135° 2Θ des Nb₄N₃ befinden sich so nahe beieinander, dass sie sich im Röntgendiffraktogramm überlagern und als einzelne Reflexe erscheinen würden. Die im Diffraktogramm detektierten Reflexe bei 41.6° und 60.3° 2Θ können eindeutig aufgrund der XRD-Basisdaten der Nb₄N₅- bzw. Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44}-Phase zugeordnet werden. Der Vergleich der XRD- und SIMS-Daten deutet auf die Bildung des δ'-NbN im Bulkbereich des Films hin. An der Filmoberfläche gleichen sich die Konzentration von Niob und Stickstoff beinahe aus. Die Konzentration des Sauerstoffes steigt hier bis auf 10 At.-% an. Es kann vermutet werden, dass das durch XRD-Messung nachgewiesene Nb₄N₅ bzw. Nioboxynitrid an der Filmoberfläche vorliegt. Eine genaue Aussage, welche von den beiden Phasen sich an der Oberfläche gebildet hat, kann aufgrund der SIMS-Tiefenprofile nicht gemacht werden. Da aber der Film einen erhöhten Sauerstoffgehalt an der Filmoberfläche hat, ist es wahrscheinlich, dass ein Nioboxynitrid entstanden ist.

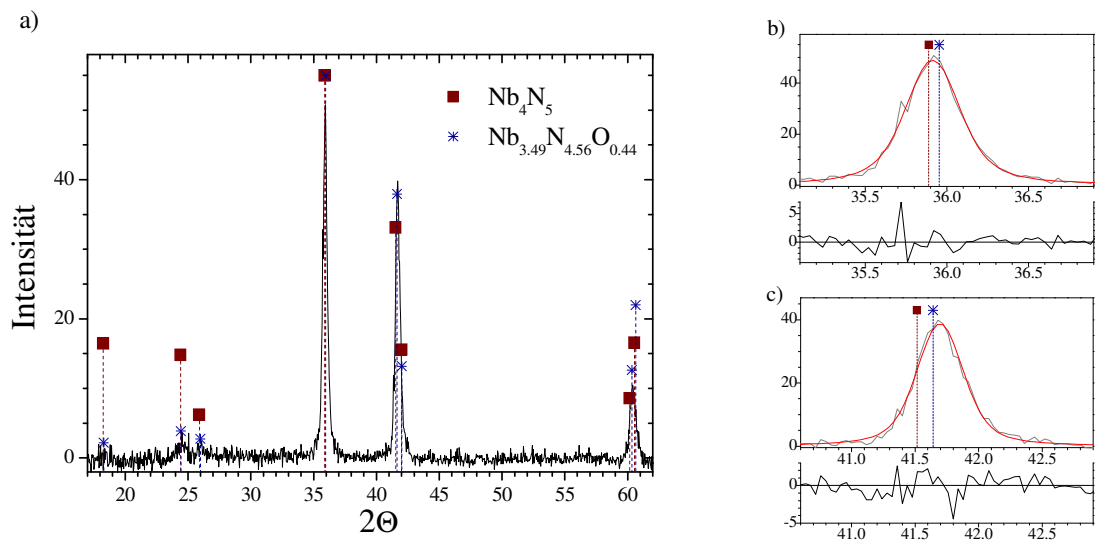


Abb. 5.12

a) Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 500 °C und 1 min NH₃ bei 1000 °C); b) der Voigt-Fit des Diffraktogramms im Bereich von 35° bis 37° 2Θ; c) der Voigt-Fit des Diffraktogramms im Bereich von 40.5° bis 43° 2Θ. Die Literaturlagen der Nb₄N₅- und Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44}-Phase sind eingezeichnet.

Die Nitridierung der Filme, bei denen es bei der Oxidation zur kompletten Umwandlung des Films in Niobpentoxid gekommen ist, führt aufgrund der XRD-Daten zur Bildung des Nb₄N₅ bzw. Nioboxynitrides (Abb. 5.12a). Der Voigt-Fit des Reflexes bei etwa 35.9° 2Θ

zeigt die optimalen Ergebnisse (Abb. 5.12b), was auf die Bildung nur einer Phase bei der Nitridierung der komplett oxidierten Nb-Filme hinweist. Der Fit dieses Reflexes durch zwei sich überlagernde Profile liefert deutlich schlechtere Ergebnisse als der Fit durch ein einzelnes Voigtprofil. Die nach Voigt berechnete Reflexposition ist $35.914^\circ 2\Theta$. Die Positionen des (211)-Reflexes des Nb₄N₅ und Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44} betragen aufgrund der XRD-Basisdaten entsprechend 35.89° ($\Delta = 0.024^\circ$) und $35.953^\circ 2\Theta$ ($\Delta = 0.039^\circ$) [Ter71]. Aufgrund der nahen Positionen des (211)-Reflexes der beiden Phasen lässt sich nicht eindeutig sagen, welche von beiden Phasen bei der Nitridierung des Nb₂O₅-Films entstanden ist.

Der Fit des Reflexes bei etwa $41.7^\circ 2\Theta$ lässt auf ein texturiertes Wachstum des gebildeten Nitrides bzw. Oxynitrides schließen (Abb. 5.12c). Aufgrund der XRD-Basisdaten haben die beiden Phasen in diesem 2Θ -Bereich zwei Reflexe, die sich im Röntgendiffraktogramm überlagern und als einzelner Reflex erscheinen werden (Abb. 5.12a). Die durchgeführte Simulation des Reflexes zeigt jedoch, dass dieser Reflex nur als einzelner Reflex vorliegt. Der Fit dieses Reflexes durch zwei bzw. vier sich überlagernde Lorentzprofile liefert deutlich schlechtere Ergebnisse als der Fit durch ein einzelnes Voigtprofil (Abb. 5.12c). Die berechnete Position dieses Reflexes ist $41.697^\circ 2\Theta$. Die Literaturlage des (310)-Reflexes des Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44} beträgt $41.642^\circ 2\Theta$ ($\Delta = 0.055^\circ$). Die Differenz zwischen der berechneten Position und der Position des (130)-Reflexes des Nb₄N₅ ergibt 0.182° [Ter71]. Der Reflex bei $41.7^\circ 2\Theta$ lässt sich deswegen eher dem (310)-Reflex des Nioboxynitrides zuordnen, obwohl eine genaue Entscheidung durch die XRD- und Fit-Daten nicht möglich ist.

Die Nitridierung der komplett oxidierten Filme zeigt weitere Rissbildungen und Delaminationsentwicklungen auf der Filmoberfläche.

5.2 500 nm Nb auf SiO₂/Si

5.2.1 Oxidation in molekularem Sauerstoff im Temperaturbereich zwischen 350 und 500 °C

5.2.1.1 Oxidation bei 350 °C

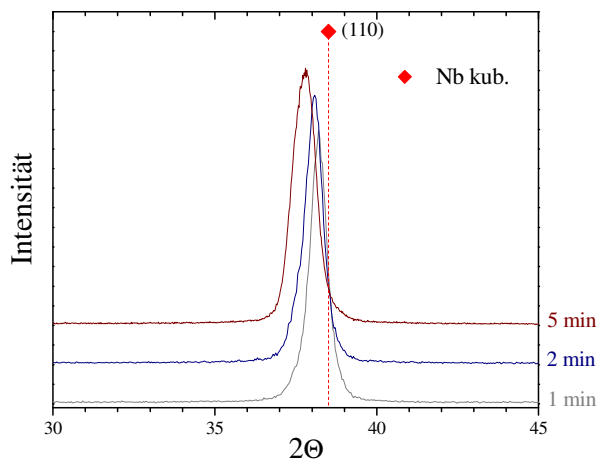


Abb. 5.13

Vergleich der Röntgendiffraktogramme der 500 nm-Filme nach der Temperung in Sauerstoff bei 350 °C für unterschiedliche Zeiten.

Die Diffraktogramme der bei 350 °C oxidierten 500 nm-Filme in Abb. 5.13 sind vergleichbar mit den Diffraktogrammen von 200 nm-Filmen, welche bei gleicher Temperatur oxidiert wurden (Abb. 5.1). Wie auch bei den 200 nm-Filmen führt die Oxidation der 500 nm-Filme im O₂-Strom bei 350 °C zur Einlagerung von Sauerstoff in das Kristallgitter des Niobs und zur Bildung der festen Lösung Nb(O). Keine definierten Oxidphasen entstehen bei der Oxidation der 500 nm-Filme in Sauerstoff bei 350 °C. Die Verschiebung des Nb-(110)-Reflexes zu kleineren 2θ-Winkeln in den Röntgendiffraktogrammen der oxidierten 500 nm-Filme ist deutlich kleiner als bei dünneren Filmen. Der (110)-Reflex des Niobs nach 1 min Oxidation bei 350 °C zeigt beim 500 nm-Film eine Verschiebung um 0.212° in 2θ gegenüber der Lage des Nb-Reflexes im as-deposited 500 nm-Film. Im 200 nm-Film, welcher unter gleichen Reaktionsbedingungen getempert wurde, erfährt der (110)-Reflex eine Verschiebung um 0.899° in 2θ. Die größere Verschiebung des Nb-Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln beim 200 nm-Film als beim 500 nm-Film kann durch den Einfluss der Filmdicke erklärt werden. Beim dünneren Film lagert sich eine größere Menge von Sauerstoff in den Film ein. Bei der Diffusion in den Film erreicht das Reaktionsgas beim dünneren Film das Substrat, welches als

Diffusionsbarriere für den eindiffundierenden Sauerstoff wirkt, viel schneller als beim dickeren Film, was zu einem größeren Anteil des Sauerstoffes im Bulkmaterial des 200 nm-Films führt.

Die Menge des eingelagerten Sauerstoffes wird größer mit der Zunahme der Oxidationszeit, was durch die größere Verschiebung des Hauptreflexes zu kleineren 2 Θ -Winkeln im Röntgendiffraktogramm zu erkennen ist.

5.2.1.2 Oxidation bei 400 °C

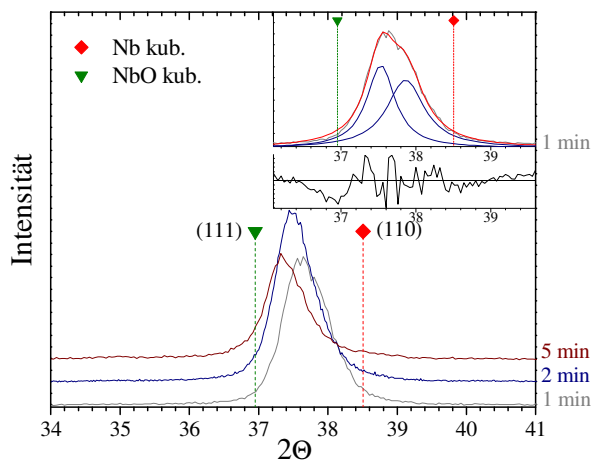


Abb. 5.14

Vergleich der Röntgendiffraktogramme der 500 nm-Filme nach der Temperung in Sauerstoff bei 400 °C für unterschiedliche Zeiten.

Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Lorentz-Fit des Röntgendiffraktogramms der für 1 min oxidierten Probe dar.

Die XRD-Untersuchungen ergeben, dass die 500 nm-Filme bei 400 °C im Wesentlichen die Einlagerung von Sauerstoff im Metallgitter des Niobs zeigen (Abb. 5.14). Anhand der Röntgendiffraktogramme kann festgestellt werden, dass die Bildung von keinen definierten Oxidphasen bei der Oxidation der 500 nm-Filme bei 400 °C vorliegt. Die Röntgendiffraktogramme zeigen nur einen Reflex in 2 Θ -Bereich von 15° bis 65°. Der Fit dieser Reflexe durch zwei sich überlagernde Lorentz-Profile liefert optimale Ergebnisse. Der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 5.14 stellt den Lorentz-Fit des Röntgendiffraktogramms der für 1 min oxidierten Probe dar. Die berechneten Reflexpositionen sind 37.53° und 37.86° 2 Θ . Beide Reflexe zeigen eine Verschiebung zu kleineren 2 Θ -Winkeln im Vergleich zur Referenzlage des Nb-(110)-Reflexes in den XRD-Basisdaten. Der (111)-Reflex des kubischen NbO liegt bei deutlich kleineren 2 Θ -Winkeln als der berechnete Reflex bei 37.53° 2 Θ , was auf die Abwesenheit von NbO im 500 nm-Film nach der Oxidation hindeutet. Die Vergrößerung der Oxidationszeit führt zur Einlagerung von größeren Sauerstoffmengen in den Film und damit ist eine weitere Reflexverschiebung zu kleineren 2 Θ -Winkeln auf dem Röntgendiffraktogramm verbunden. Die berechneten Reflexlagen bei

der für 2 min oxidierten Probe ergeben 37.4° und 37.66° 2Θ (Fit ist nicht gezeigt). Die Zunahme der Oxidationszeit bis auf 5 min verursacht eine weitere Reflexverschiebung zu 37.28° und 37.54° 2Θ (Fit ist nicht gezeigt). Diese Reflexe können der festen Lösung Nb(O) oder einer substöchiometrischen NbO_m-Phase zugeordnet werden. Durch die relativ große Filmdicke, im Vergleich zum 200 nm-Film, ist das Aufkommen des Konzentrationsgradienten von Sauerstoff im Film zu erwarten. Der Gehalt des Sauerstoffes in den zur Oberfläche nahe liegenden Schichten wird größer als am Substrat. Deswegen ist es denkbar, dass die am Substrat liegende sauerstoffarme Phase der festen Lösung Nb(O) und die im Oberflächenbereich liegende sauerstoffreichere Phase einem Niobsuboxid entsprechen. Die Bildung von zwei substöchiometrischen Nioboxiden nebeneinander ist nicht auszuschließen, da die XRD- und Fit-Daten keine genauen Aussagen über die Zusammensetzung der bei 400 °C oxidierten 500 nm-Filme erlauben.

5.2.1.3 Oxidation bei 450 °C

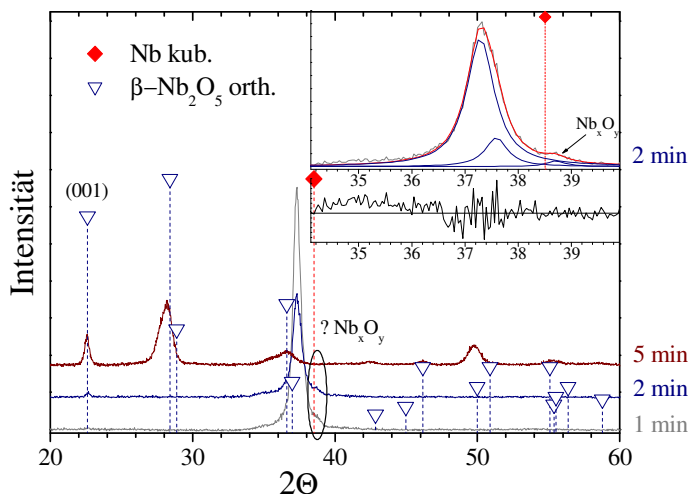


Abb. 5.15

Vergleich der Röntgendiffraktogramme der 500 nm-Filme nach der Temperung in Sauerstoff bei 450 °C für unterschiedliche Zeiten.

Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Lorentz-Fit des Röntgendiffraktogramms der für 2 min oxidierten Probe dar.

Das Diffraktogramm des für 1 min bei 450 °C oxidierten Films weist im Bereich von 15° bis 65° 2Θ einen Reflex bei etwa 37.3° 2Θ auf (Abb. 5.15). Dieser Reflex ist, wie auch bei den 350 bzw. 400 °C Proben, zu kleineren 2Θ-Winkeln relativ zur Position des Nb-(110)-Reflexes verschoben. Die große Intensität dieses Reflexes deutet auf die erhaltene Kristallinität des Nb-Films nach 1 min Temperung in Sauerstoff bei 450 °C hin. Der Fit dieses Reflexes (nicht gezeigt) wie auch bei 400 °C-Proben zeigt, dass der Reflex aus zwei sich überlagernden Reflexen besteht, was auf die Bildung der festen Lösung Nb(O) bzw. einem substöchiometrischen Nioboxid hindeutet. Dieser Reflex sowie der Hauptreflex des für 2 min oxidierten Films hat eine schwach ausgeprägte Schulter bei etwa 38.7° 2Θ (der

vergrößerte Ausschnitt in Abb. 5.15). Diese Schulter konnte aufgrund der XRD-Basisdaten nicht zugeordnet werden und tritt bei anderen Temperaturen nicht auf. Ein schwacher Reflex bei 22,6° 2 θ bei der für 2 min oxidierten Probe deutet auf die beginnende Bildung von β -Nb₂O₅ hin. Die Bildung von Nb₂O₅ führt zur Intensitätsabnahme des Hauptreflexes, der bei diesem Film, im Vergleich zu dem für 1 min oxidierten Film, einer Nb(O)- bzw. NbO_m-Phase zuzuordnen ist. Wie auch beim 200 nm-Film kommt es zur kompletten Umwandlung des Niobs in Niobpentoxid nach 5 min Oxidation bei 450 °C.

Der Vergleich mit dem 200 nm-Film zeigt, dass die Bildung des Niobpentoxides beim dünneren Film bereits nach 1 min Oxidation bei 450 °C beginnt. Die kubische NbO-Phase, die beim 200 nm-Film detektiert wurde, liegt bei den 500 nm-Filmen nicht vor. Beim dünneren Film wird das Nb/O-Verhältnis, das für die Bildung des NbO nötig ist, nach 2 min Oxidation bei 400 °C erreicht. Beim dickeren 500 nm-Film bei gleichen Reaktionsbedingungen liegen die feste Lösung Nb(O) und substöchiometrisches Nioboxid vor, bei denen das [Nb]/[O]-Verhältnis deutlich größer als 1 ist.

Die Bildung des Nb₂O₅ beim 500 nm-Film sowie beim dünneren 200 nm-Film verursacht die Delamination des Films vom Substrat und die Rissbildung auf der Filmoberfläche.

5.2.1.4 Oxidation bei 500 °C

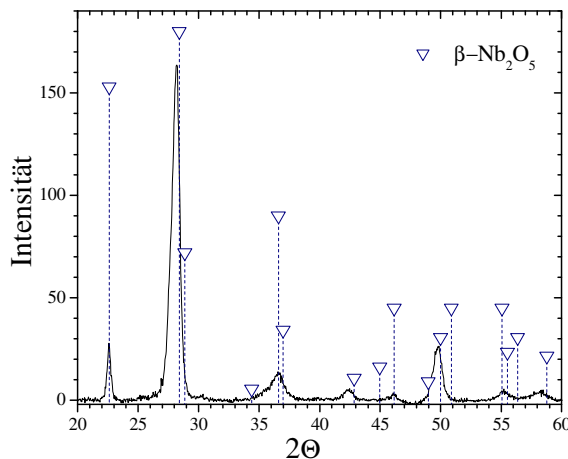


Abb. 5.16

Röntgendiffraktogramm von 500 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach 1 min Oxidation bei 500 °C.

Die Oxidation des 500 nm-Films für 1 min bei 500 °C führt zur kompletten Umwandlung des Films in die β -Form des Nb₂O₅ (Abb. 5.16). Verglichen mit dem 200 nm-Film kommt es kaum zu Unterschieden. Die auftretenden Reflexe sind jedoch beim 500 nm-Film intensiver, was auch darauf zurück zu führen ist, dass der 500 nm-Film mehr beugendes

Material enthält. Die detektierten Reflexe sind im dünnen sowie im dicken Film gleich, was auf eine ähnliche Textur der gebildeten Oxide hindeutet.

Die Filmoberfläche zeigt wie auch beim 200 nm-Film eine sichtbare Delamination des gebildeten Nb₂O₅ vom Substrat. Die Oberfläche des komplett oxidierten 500 nm-Films wurde durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert und mit der Oberfläche der Ausgangsschicht verglichen (Abb. 5.17). Die erzeugten Bilder zeigen, dass die Bildung des Nb₂O₅ durch die direkte Oxidation der Ausgangsschicht in einem O₂-Strom zur

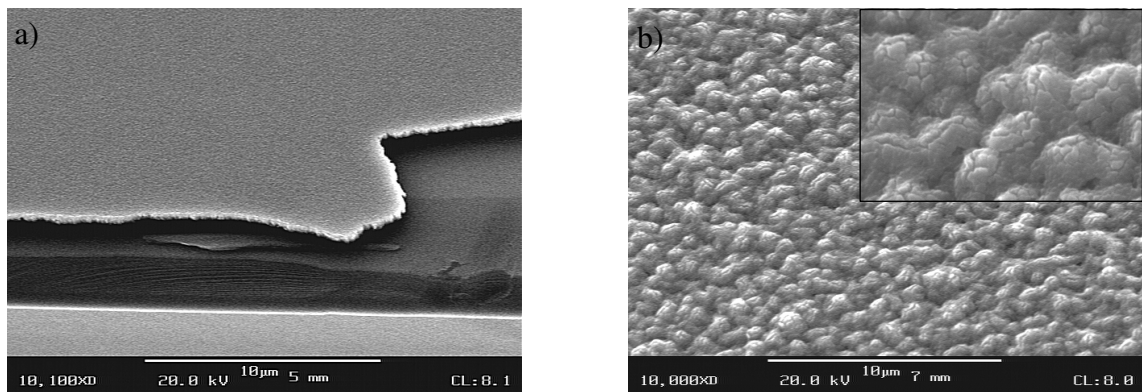


Abb. 5.17

REM-Aufnahme: a) des as-deposited 500 nm-Films (Vergrößerung x10.000); b) des 500 nm-Films nach 1 min O₂ bei 500 °C (Vergrößerung x10.000), d.h. nach kompletter Umwandlung des Films in Nb₂O₅. Der vergrößerte Ausschnitt stellt die REM-Aufnahme dieser Probe bei der Vergrößerung x50.000.

wesentlichen Ausdehnung der Schicht und zum Aufkommen zahlreicher Risse auf der Schichtoberfläche führt. Die Oberfläche des Nb₂O₅-Films besteht aus zahlreichen mit Rissen bedeckten Hillocks (Abb. 5.17b).

Das Aufkommen der Hillocks auf der Oberfläche des Nb-Films bei der Nb₂O₅-Bildung wurde auch bei Zhao et al. [ZhW07] beobachtet, welche eine anodische Oxidation des Niobs in einer HF-Lösung durchgeführt haben. Sie haben die Entwicklung der Hillocks bzw. Mikrokonen auf der Filmoberfläche bei der Nb₂O₅-Bildung auf folgende Weise erklärt. Das Volumen des Niobpentoxides ist deutlich größer als das Volumen des metallischen Niobs ($V(\text{Nb}_2\text{O}_5)/V(\text{Nb}) = 2.68$ [ByT77]), was eine Zunahme der inneren Spannung im Oxidfilm hervorruft (Abb. 5.18a). Wenn die innere Spannung eine kritische Größe erreicht, dehnt sich das Nioboxid nach außen hin aus und die kleinen Hillocks entstehen (Abb. 5.18b). Die Bildung des Hillocks löst die Spannung an dieser Position auf. Die Hillocksoberfläche ist unvermeidlich mit Rissen bedeckt, was den Massetransport an dieser Stelle beschleunigt. Infolgedessen nimmt die Oxidationsrate an der Nioboberfläche unter

den kleinen Hillocks zu. Die Spannung existiert auch am Metall/Oxid-Interface. Die hohe Spannung führt zu einer höheren Oxidationsrate und eines damit verbundenen Vordringens des Oxides in die umliegenden Filmbereiche sowie zum Hillock/Metall-Interface. Die kleinen Hillocks werden mit neu gebildetem Nioboxid gepackt und langsam nach außen gedrängt, was weitere Risserzeugung hervorruft. Mit steigender Reaktionszeit werden die Hillocks größer und bilden die Mikrokonen (Abb. 5.18c). Die Oxidation des Nb-Films erfolgt auch an Stellen, an denen keine Hillocks vorliegen. An diesen Stellen, wenn die Spannung eine kritische Größe erreicht, entstehen neue Hillocks (Abb. 5.18d, e). Die bei der Oxidation des Nb-Films gebildeten Hillocks bzw. Mikrokonen neigen zur homologischen Verknüpfung miteinander entlang der Filmoberfläche (Abb. 5.18f). Das oben beschriebene und in Abb. 5.18 dargestellte Schema kann eventuell für die Deutung der Oberflächenmorphologie des Nb₂O₅-Films, der sich durch die Oxidation der Nb-Filme im O₂-Strom mittels RTP bildet, verwendet werden.

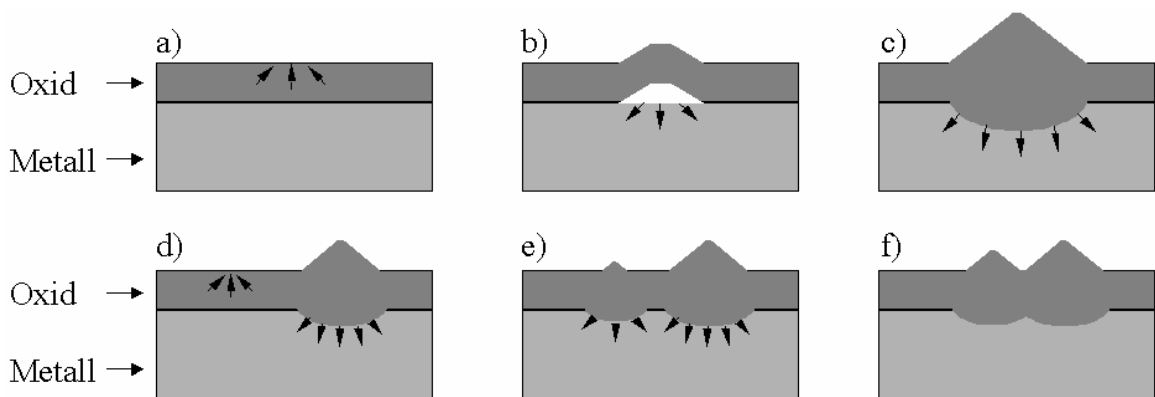


Abb. 5.18

Die schematische Darstellung der Bildung von Nb₂O₅-Mikrokonen an der Filmoberfläche: a) die Bildung des Oxidfilms, b) Hillocksbildung, c) das Hillockswachstum wegen schneller Bildung des Oxides im Hillock, d) die Entstehung eines neuen Mikrokonus, e) zwei Mikrokonen unterschiedlicher Volumina, f) Neigung der Mikrokonen zur homologischen Verknüpfung entlang der Oberfläche mit steigender Reaktionszeit.

5.2.2 Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in Ammoniak bei 1000 °C

Die Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme für 1 min bei 1000 °C in NH₃ führt zur Bildung von unterschiedlichen Oxid- und Nitridphasen. Die Röntgendiffraktogramme der nitridierten Filme, welche bei der Oxidation nicht komplett in Nb₂O₅ umgewandelt wurden, weisen auf die Bildung von NbO, NbO₂, β-Nb₂N, δ'-NbN und eventuell Nb₄N₅ bzw. Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44} hin. Abb. 5.19 stellt das Röntgendiffraktogramm der für 1 min bei 350 °C

oxidierten Probe dar, welche einer Nitridierung in Ammoniak ausgesetzt wurde. Der Vergleich dieses Diffraktogramms mit dem Diffraktogramm des 200 nm-Films, welcher der gleichen Temperatur ausgesetzt wurde (Abb. 5.9), zeigt, dass sich bei der Nitridierung des dickeren Films eine größere Anzahl von Phasen gebildet haben. Außer den Phasen, die bei der Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme detektiert wurden, entstehen beim 500 nm-Film die kubische NbO- und hexagonale Nb₂N-Phase. Die größere Filmdicke beim 500 nm-Film führt anscheinend dazu, dass sich ein Konzentrationsgradient des Sauerstoffes bzw. Stickstoffes im Film bei der Nitridierung ausbildet.

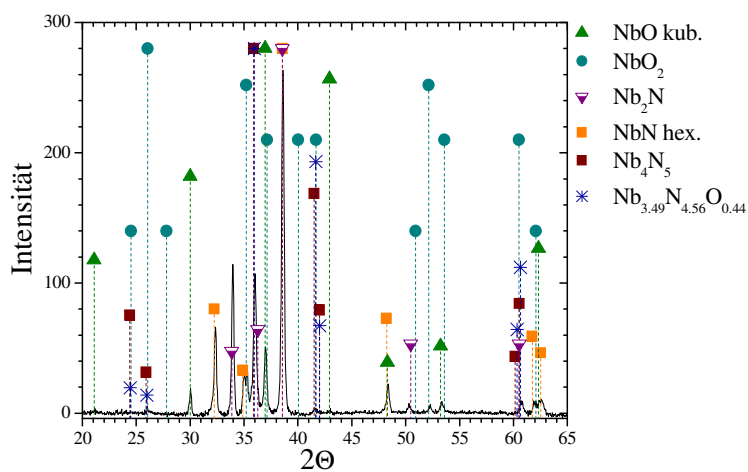


Abb. 5.19

Röntgendiffraktogramm von 500 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperatur (1 min O₂ bei 350 °C und 1 min NH₃ bei 1000 °C).

Der Reflex bei etwa 38,6° 2θ, der einer Nb₂N- bzw. NbN-Phase zuzuordnen ist, hat maximale Intensität, so dass eine der beiden Nitridphasen das Hauptprodukt des Films darstellen dürfte. Der Fit dieses Reflexes (nicht gezeigt) liefert keine eindeutigen Ergebnisse. Es ist zu erwarten, dass dieser Reflex durch eine Überlagerung von zwei Reflexen entstanden ist, da die beiden Phasen Nb₂N und NbN an dieser Position Reflexe mit gleicher (101)-Orientierung aufweisen [BrE61, Ter65]. Jedoch wird eine bessere Anpassung zwischen den experimentellen und berechneten Profilen durch einen Voigt-Fit dieses Reflexes erreicht. Da beide Phasen eindeutig durch mehrere Reflexe im Röntgendiffraktogramm nachgewiesen werden können, ist eine genaue Entscheidung über die Zuordnung dieses Reflexes nicht möglich.

Die Bildung der stickstoffreichen Nb₄N₅- bzw. Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44}-Phase bei der Nitridierung der 500 nm-Filme ist unklar, da alle Reflexe, die diesen Phasen zugeordnet werden könnten, auch auf die anderen ausgebildeten Phasen zutreffen. So kann z.B. der Reflex bei etwa 36°

2 θ nicht nur der Nb₄N₅- bzw. Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44}-Phase zugeordnet werden, sondern auch dem hexagonalen Nb₂N.

Es ist bekannt, dass die Nioboxide eine effektive Barriere für den eindiffundierenden Stickstoff darstellen. Eine bessere Ausbildung von Nitridphasen bei der Nitridierung von oxidierten 500 nm-Filmen deutet darauf hin, dass die bei der Oxidation des Nb-Films gebildete feste Lösung Nb(O) bzw. das Niobsuboxid dem Stickstoffdruck schlecht widerstehen können. Diese Unstimmigkeit kann dadurch erklärt werden, dass die Diffusionsbarrierefunktion der Nioboxide vom Sauerstoffgehalt in Nioboxid abhängt. Die substöchiometrischen Nioboxide mit einem niedrigen Sauerstoffanteil wirken als schwächere Diffusionsbarrieren für den eindiffundierenden Stickstoff im Vergleich zu den stöchiometrischen Nioboxiden NbO, NbO₂ und Nb₂O₅. Bei dünneren 200 nm-Filmen wird bei der Oxidation eine größere Menge von Sauerstoff in das Kristallgitter des Niobs eingelagert. Es ist zu erwarten, dass die bei 350 und 400 °C gebildeten Niobsuboxide bei den 200 nm-Filmen einen höheren Sauerstoffgehalt als bei den 500 nm-Filmen aufweisen. Beim 200 nm-Film bildet sich die kubische NbO-Phase schon nach 2 min Oxidation bei 400 °C, während es beim 500 nm-Film bei gleichen Bedingungen zur Bildung der festen Lösung Nb(O) und einem substöchiometrischen Nioboxid kommt. Da das kubische NbO und das Niobsuboxid als effektive Diffusionsbarrieren für den Stickstoff wirken, bilden sich keine Nitridphasen aus, sondern tetragonales NbO₂ tritt als Hauptprodukt in den nitridierten 200 nm-Filmen auf.

Die effektive Diffusionsbarrierewirkung der stöchiometrischen Nioboxide verursacht die bessere Ausbildung von Nioboxiden beim nitridierten 500 nm-Film, bei dem die Bildung der Nb₂O₅-Phase bei der Oxidation (2 min O₂ bei 450 °C) beginnt (XRD-Bild ist nicht gezeigt).

Das Röntgendiffraktogramm des nitridierten 500 nm-Films, bei dem sich das Nb₂O₅ bei der Oxidation ausgebildet hatte, zeigt keinen wesentlichen Unterschied zum 200 nm-Film (Abb. 5.20a). Die detektierten Reflexe sind im dünnen sowie im dicken Film gleich und können der Nb₄N₅- oder (und) Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44}-Phase zugeordnet werden. Die auftretenden Reflexe sind jedoch beim 500 nm-Film intensiver, was auch darauf zurück zu führen ist, dass der 500 nm-Film mehr beugendes Material enthält. Der mathematische Fit des Diffraktogrammbereiches zwischen 35 und 37° 2 θ unter Verwendung von Voigt-Profil zeigt jedoch, dass nur eine Phase in diesem Film vorliegt (Abb. 5.20b). Die nach Voigt

berechnete Reflexposition ergibt 35.947° 2Θ. Die Positionen des (211)-Reflexes des Nb₄N₅ und Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44} betragen aufgrund der XRD-Basisdaten entsprechend 35.89° (Δ = 0.057°) und 35.953° 2Θ (Δ = 0.006°) [Ter71]. Der (211)-Reflex des Nioboxynitrides zeigt eine bessere Übereinstimmung mit den berechneten Daten als der (211)-Reflex der Nb₄N₅-Phase.

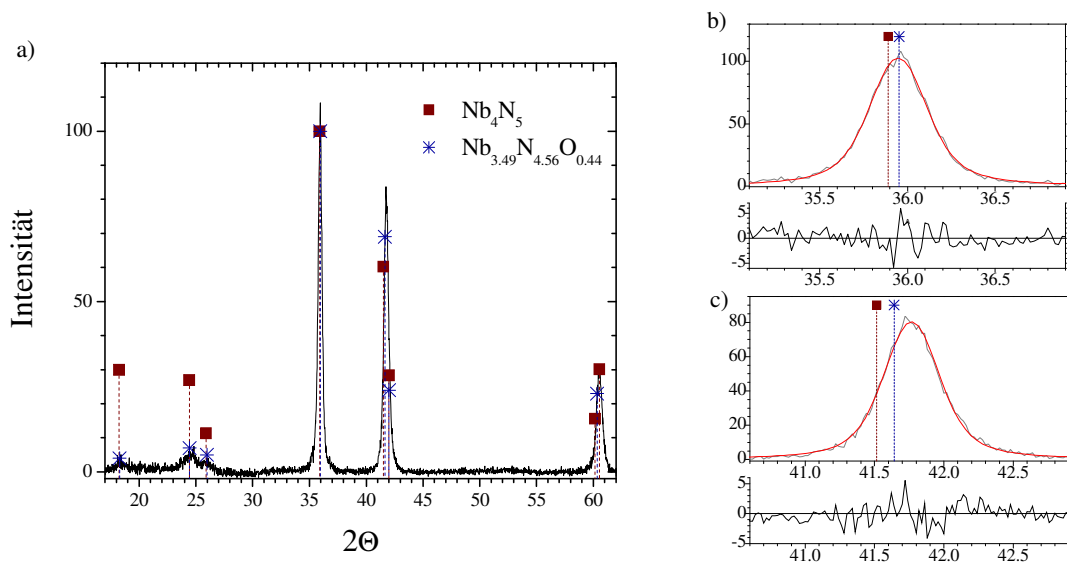


Abb. 5.20

a) Röntgendiffraktogramm von 500 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 500 °C und 1 min NH₃ bei 1000 °C); b) der Voigt-Fit des Diffraktogramms im Bereich von 35° bis 37° 2Θ; c) der Voigt-Fit des Diffraktogramms im Bereich von 40.5° bis 43° 2Θ. Die Literaturlagen der Nb₄N₅- und Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44}-Phase sind eingezeichnet.

Der Fit des Reflexes bei etwa 41.8° 2Θ lässt auf ein texturiertes Wachstum des gebildeten Nitrides bzw. Oxynitrides beim 500 nm-Film genau wie beim 200 nm-Film schließen. Aufgrund der XRD-Basisdaten haben die beiden Phasen in diesem 2Θ-Bereich zwei Reflexe, die sich im Röntgendiffraktogramm überlagern und als einzelner Reflex erscheinen. Die durchgeführte Simulation des Reflexes zeigt jedoch, dass dieser Reflex nur als einzelner Reflex vorliegt. Der Fit dieses Reflexes durch zwei bzw. vier sich überlagernde Lorentzprofile liefert deutlich schlechtere Ergebnisse als der Fit durch ein einzelnes Voigtprofil (Abb. 5.20c). Die berechnete Position dieses Reflexes ist 41.766° 2Θ. Der Reflex zeigt eine Verschiebung zu größeren 2Θ-Winkeln um 0.124° relativ zur Referenzlage des (310)-Reflexes des Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44} und um 0.251° relativ zur Position des (130)-Reflexes des Nb₄N₅ [Ter71]. Der Reflex bei 41.7° 2Θ lässt sich deswegen eher dem

(310)-Reflex des Nioboxynitrides zuordnen, obwohl eine genaue Entscheidung durch die XRD- und Fit-Daten nicht möglich ist.

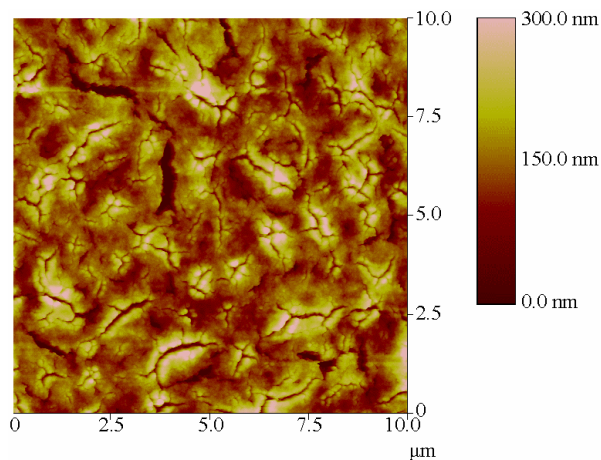


Abb. 5.21

Die AFM-Aufnahme der Oberfläche des 500 nm-Films nach 1 min Oxidation im O₂-Strom bei 500 °C und 1 min Nitridierung in NH₃ bei 1000 °C. Der Rms-Wert der Rauigkeit beträgt 52.376 nm.

Abb. 5.21 stellt die AFM-Aufnahme der Oberfläche des 500 nm-Films dar, welcher einer zweifachen Temperung in Sauerstoff für 1 min bei 500 °C und in Ammoniak für 1 min bei 1000 °C ausgesetzt wurde. Die AFM-Aufnahme zeigt eine deutliche Zunahme der Oberflächenrauigkeit des getemperten Films im Vergleich zu dem as-deposited Film (Abb. 4. 3). Der Höhenunterschied zwischen dem höchsten und dem niedrigsten Punkt beträgt beim as-deposited Film ca. 70 nm (Rms (Rauigkeitswert) = 6.786 nm) und nach zweifacher Temperung ca. 300 nm (Rms (Rauigkeitswert) = 52.376 nm). Die AFM-Untersuchung zeigt, dass die Nitridierung der komplett oxidierten 500 nm-Filme zu Rissbildungen und zur Delaminationsentwicklung auf der Filmoberfläche führt. Die große Oberflächenrauigkeit und die zahlreichen Risse machen die weiteren Untersuchungen dieser Probe durch SIMS- und TEM-Messung wenig erfolgversprechend.

5.3 Zusammenfassung

Die as-deposited 200 und 500 nm-Filme zeigen ein texturiertes Wachstum des Niobfilms auf dem Si-Substrat. Der (110)-Reflex des Niobs bei $38.507^\circ 2\Theta$ lässt sich auf den Röntgendiffraktogrammen der auf das Silizium aufgebracht Filme detektieren. Weder der Nb-(200)-Reflex bei $55.59^\circ 2\Theta$ noch der Nb-(211)-Reflex bei $69.678^\circ 2\Theta$ liegen auf den Röntgendiffraktogrammen der as-deposited Nb-Filme vor. Den Einfluss des Substrates auf die Struktur des as-deposited Films zeigen auch die Niob-Filme, die auf einem monokristallinen (1-102)-Saphirsubstrat durch reaktives Magnetronspütern abgeschieden wurden. Dabei ist die (200)-Orientierung des Niobs bevorzugt [Mat06]. Es kann zusammengefasst werden, dass die Struktur des Niobfilms durch das Substrat, auf dem dieser Film aufwächst, vorausbestimmt ist.

Die Oxidation der 200 sowie 500 nm-Filme in einer Sauerstoffatmosphäre bei 350°C für 1, 2 und 5 min führt zur Einlagerung von Sauerstoff in das Kristallgitter des Niobs und zur Bildung von Nb(O), der festen Lösung von Sauerstoff in Niob. Darauf lässt sich durch die Verschiebung und Verbreiterung des Nb-(110)-Reflexes in den Röntgendiffraktogrammen der oxidierten Filme zu kleineren 2Θ -Winkeln schließen (Abb. 5.1, 5.13). Die Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln kommt wegen der Vergrößerung der Gitterkonstanten des Metallgitters durch zusätzlich eingelagerten Sauerstoff zustande und wird größer mit der Zunahme der Oxidationszeit. Beim 200 nm-Film ist die Verschiebung des Nb-Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln größer als beim 500 nm-Film, da sich eine größere Menge von Sauerstoff in den dünneren Film einlagert. Bei der Diffusion in den Film erreicht der Sauerstoff beim dünneren Film das Substrat, welches als Diffusionsbarriere für den eindiffundierten Sauerstoff wirkt, viel schneller als beim dickeren Film, was zu einem größeren Anteil des Sauerstoffes im Bulkmaterial des 200 nm-Films führt. Keine definierten Oxidphasen entstehen bei der Oxidation der 500 nm-Filme in Sauerstoff bei 350°C .

Die Erhöhung der Oxidationstemperatur bis auf 400°C führt zu einer besseren Ausbildung der oxidischen Phasen im Film. Die Oxidation des 200 nm-Films im O₂-Strom für 1 min bei 400°C führt zur Bildung eines Niobsuboxides. Der Unterschied zwischen dem Niobsuboxid und der festen Lösung Nb(O) liegt im Prozentanteil des inkorporierten Sauerstoffes und seiner Anordnung im Niobgitter. Der Existenzbereich der Nb(O)-Phase beschränkt sich auf

5.5 At.-% des Sauerstoffes bei 1540 °C [Gme70]. Werden lokal bestimmte O/Nb-Verhältnisse erreicht, z.B. 1:6 oder 1:4, tritt eine langperiodische Ordnung der O-Atome ein. Dabei schließen sich immer mehrere Elementarzellen zu einer Überzelle zusammen. So entstehen die metastabilen Nb-Suboxidphasen. Bei der Bildung des NbO_m nehmen die O-Atome die Oktaeder- und Tetraederlücken ein [StR66]. Bei tiefen Temperaturen erfolgt die Bildung der Niobsuboxide entlang der Korngrenzen und auf den Defektstellen des Niobs, wo die Aufnahme des Sauerstoffes besser verläuft [ShF79, MuY85, Hal87]. Die Gitter der Nb-Suboxide sind also verwandt mit dem Metallgitter des Niobs. Erst, wenn die Zusammensetzung der NbO-Phase erreicht wird, entsteht ein neuer Gittertyp.

Beim 200 nm-Film bildet sich das stöchiometrische NbO nach 2 min Oxidation bei 400 °C. Das Röntgendiffraktogramm des für 2 bzw. 5 min oxidierten 200 nm-Films deutet auf ein texturiertes Wachstum der NbO-Phase bei der Oxidation der Nb-Filme hin (Abb. 5.2). Arfaoui et al. untersuchten die epitaktische Beziehung zwischen dem (fcc)-Gitter des NbO und dem (bcc)-Gitter des Nb [ArC02]. Die Untersuchungen des NbO/Nb-Systems zeigten, dass die relative Anordnung des NbO-Nanokristalls von der Orientierung des unterliegenden Nb-Gitters abhängt. Unter Berücksichtigung des Textureffektes kann angenommen werden, dass die Oxidation der Nb-Filme auf dem SiO₂/Si-Substrat zur Bildung des kubischen NbO mit einer bevorzugten (111)-Orientierung führt. Dies kann die Abwesenheit des NbO-(200)-Reflexes, der anhand der XRD-Basisdaten für Pulver bei 42.931° 2 θ [BoW66] auftreten soll, auf den Röntgendiffraktogrammen der für 2 bzw. 5 min oxidierten 200 nm-Filme erklären.

Neben der stöchiometrischen NbO-Phase liegen zwei substöchiometrische Nioboxide auf den Röntgendiffraktogrammen der für 2 bzw. 5 min bei 400 °C oxidierten Nb-Filme vor (Abb. 5.2, Abb. 5.3b, c).

Wie erwartet zeigt der 500 nm-Film nach der Temperung im O₂-Strom bei 400 °C einen niedrigeren Oxidationsgrad als der 200 nm-Film. Die Oxidation der 500 nm-Filme bei 400 °C führt zur Bildung einer festen Lösung Nb(O) und einem substöchiometrischen Nioboxid. Keine stöchiometrischen Nioboxide liegen auf den Röntgendiffraktogrammen der bei 400 °C oxidierten 500 nm-Filme vor.

Die für 1 bzw. 2 min bei 450 °C oxidierten 200 bzw. 500 nm-Filme zeigen die beginnende Bildung der Nb₂O₅-Phase. Die Röntgendiffraktogramme der für 5 min oxidierten 200 bzw. 500 nm-Filme (Abb. 5.4, 5.15) zeigen, dass die komplette Umwandlung des Niobs in

Niobpentoxid bei diesen Reaktionsbedingungen erfolgt. Die Auswertung der erhaltenen XRD-Daten zeigt, dass β -Nb₂O₅ bei der Oxidation der Nb-Filme bei 450 bzw. 500 °C gebildet wird. Aufgrund der XRD-Basisdaten treten bei dem γ -Nb₂O₅ [ICDD PDF № 28-0317] keine Reflexe bei etwa 42.5° und 49.9° 2 Θ auf, welche aber in den Röntgendiffraktogrammen der für 5 min oxidierten Filme vorliegen.

Die Oberfläche der komplett oxidierten Filme zeigt eine sichtbare Delamination bzw. die Ablösung des Nb-Films vom Substrat. Die Delamination des Nb-Films, welche mit der Bildung des Niobpentoxides bei der Oxidation der Niobfilme verbunden ist, kann durch das Stressaufkommen während der Temperung erklärt werden [CaC58, Dou63, WeL72, LyE95, ChG02, ZhW07]. Cathcart et al. [CaC58] beschrieben in ihrer Arbeit ein Modell für die Oxidation der Niobfilme. Es wurde vermutet, dass die Diffusion der Kationen innerhalb des Oxidfilms sehr gering ist im Vergleich zur Diffusion der Anionen. Daraus folgt, dass das Wachstum des Oxidfilms an der Oxid/Metall-Grenzfläche erfolgt. Das Volumen des Niobpentoxides ist viel größer als das Volumen des reinen Niobs ($V(\text{Nb}_2\text{O}_5)/V(\text{Nb}) = 2.68$) [ByT77]. Wenn an dem Oxid/Metall-Interface ein Teil des Niobgitters zum Oxid umgewandelt wird, ist eine dreidimensionale Ausdehnung des Niobgitters erforderlich um die Metallionen in ihre neuen Positionen im Oxidgitter zu bringen. Die Gitterausdehnung wird durch darüber liegende Oxidschichten unterdrückt und ist mit der Deformation dieser Oxidschichten verbunden. Dadurch entsteht eine Druckspannung im Oxidfilm an der Metall/Oxid-Grenzfläche. Das Wachstum der Oxidschicht ist mit einem kontinuierlichen Zugang des eindiffundierenden Sauerstoffes verbunden. Die Druckspannung und die Eindiffusion des Sauerstoffes zur Oxid/Metall-Grenzfläche verursachen das Aufkommen der Zugspannung in den äußeren Schichten des Niobpentoxides. Dadurch entstehen Risse auf der Filmoberfläche, und der Zugang des Sauerstoffes zum Wachstumsbereich des Niobpentoxides wird erleichtert. Das Stressaufkommen in den Oxidfilmen und die damit verbundene Rissbildung auf der Filmoberfläche bei der Abkühlung oder Aufheizung können auch durch den niedrigen Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Nb₂O₅ ($1.59 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ im Temperaturbereich von 20 bis 900 °C [Dou63]) erklärt werden [ChG02, LyE95].

Die erzeugten REM-Bilder (Abb. 5.17b) zeigen, dass die Bildung des Nb₂O₅ durch die direkte Oxidation der Ausgangsschicht in einem O₂-Strom zur wesentlichen Ausdehnung der Schicht und zum Aufkommen zahlreicher Risse auf der Schichtoberfläche führt. Die Oberfläche des Nb₂O₅-Films stellt die zahlreichen mit Rissen bedeckten Hillocks dar (Abb.

5.17b). Das Aufkommen der Hillocks auf der Oberfläche des Nb-Films bei der Nb₂O₅-Bildung wurde auch bei Zhao et al. [ZhW07] beobachtet, welche eine anodische Oxidation des Niobs in einer HF-Lösung durchgeführt haben. Sie haben die Entwicklung der Hillocks bzw. Mikrokonen auf der Filmoberfläche bei der Nb₂O₅-Bildung durch den Volumenunterschied zwischen dem Niobpentoxid und dem metallischen Niob erklärt ($V(\text{Nb}_2\text{O}_5)/V(\text{Nb}) = 2.68$ [ByT77]). Der Volumenunterschied erzeugt die innere Spannung im Oxidfilm (Abb. 5.18b). Die Bildung des Hillocks löst die Spannung an dieser Position auf. Die Hillocksoberfläche ist unvermeidlich mit Rissen bedeckt, was den Massetransport an dieser Stelle beschleunigt. Infolgedessen nimmt die Oxidationsrate an der Nioboberfläche unter den kleinen Hillocks zu. Die Spannung existiert auch am Metall/Oxid-Interface. Die hohe Spannung führt zu einer höheren Oxidationsrate und einem damit verbundenen Vortrieb des Oxides in die umliegenden Filmbereiche sowie zum Hillock/Metall-Interface. Die kleinen Hillocks werden mit neu gebildetem Nioboxid verstärkt und langsam nach außen gedrängt, was weitere Risserzeugung hervorruft. Mit steigender Reaktionszeit werden die Hillocks größer und bilden Mikrokonen (Abb. 5.18c). Die Oxidation des Nb-Films erfolgt auch an Stellen, an denen keine Hillocks vorliegen. An diesen Stellen, wenn die Spannung eine kritische Größe erreicht, entstehen neue Hillocks (Abb. 5.18d, e). Die bei der Oxidation des Nb-Films gebildeten Hillocks bzw. Mikrokonen neigen zur homologischen Verknüpfung miteinander entlang der Filmoberfläche (Abb. 5.18f). Das oben beschriebene und in Abb. 5.18 dargestellte Schema kann eventuell für die Deutung der Oberflächenmorphologie des Nb₂O₅-Films, der sich durch die Oxidation der Nb-Filme im O₂-Strom mittels RTP bildet, verwendet werden.

Die weitere Nitridierung der im O₂-Strom oxidierten 200 nm-Filme, bei denen es nicht zu einer kompletten Umwandlung des Films in Nb₂O₅ bei der Oxidation gekommen ist, in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C deutet auf die Bildung von drei bzw. vier Phasen (NbO₂, δ'-NbN, Nb₄N₅ und (oder) einer Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44}) hin. Die Nitridierung der Proben, welche bei höheren Temperaturen oxidiert wurden, führt zu einer stärkeren Ausbildung des Nb₄N₅ bzw. Nioboxynitrides im Vergleich zum δ'-NbN, das als Hauptprodukt der Nitridierung der Nb-Filme mit einem niedrigen Oxidationsgrad auftritt. Die größere Filmdicke des 500 nm-Niobs führt zur Bildung von mehreren Oxid- und Nitridphasen. Die Röntgendiffraktogramme der nitridierten 500 nm-Filme, welche bei der Oxidation nicht komplett in Nb₂O₅ umgewandelt wurden, weisen auf die Bildung von NbO,

NbO₂, β-Nb₂N, δ'-NbN und eventuell Nb₄N₅ bzw. Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44} hin. Die beiden Phasen Nb₄N₅ und Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44} haben fast die gleichen Referenzlagen der Reflexe in den XRD-Basisdaten, was eine genaue Aussage über die Zusammensetzung der nitridierten Filme erschwert.

Die Nitridierung der Filme, bei denen es bei der Oxidation zur kompletten Umwandlung des Films in Niobpentoxid gekommen ist, führt zur Bildung des Nb₄N₅ bzw. Nioboxynitrides. Die durchgeführte Simulation der erhaltenen Diffraktogramme deutet auf die Bildung nur einer Phase bei der Nitridierung der komplett oxidierten Nb-Filme hin. Eine genaue Aussage über die bei der Nitridierung der komplett oxidierten Nb-Filme in NH₃ bei 1000 °C gebildeten Phasen ist anhand der XRD-Daten nicht möglich. Auf Grund der großen Oberflächenrauigkeit und zahlreichen Risse erscheinen weitere Untersuchungen dieser Probe durch SIMS- bzw. TEM wenig erfolgversprechend.

Die Phasenbildung in 200 bzw. 500 nm-Filmen nach der zweifachen Temperung in Sauerstoff und in Ammoniak wird in der Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tabelle 5.1

Phasenbildung in 200 bzw. 500 nm-Filmen nach der Oxidation in molekularem Sauerstoff und nachfolgender Nitridierung der oxidierten Filme in Ammoniak.

Nb Filmdicke, nm	Oxidation im O ₂ -Strom			Gebildete Phasen nach der Nitridierung in NH ₃
	Temp., °C	Zeit, min	Gebildete Phasen	
200	350	1	Nb(O) feste Lösung	NbO ₂ , δ'-NbN; Nb ₄ N ₅ bzw. Nb _{3,49} N _{4,56} O _{0,44}
		2		
		5		
	400	1	NbO _m – Niobsuboxid	
		2	NbO _m , Nb _x O _y , NbO	
		5		
	450	1	NbO _m , NbO, Nb ₂ O ₅	
		2		
		5	β-Nb ₂ O ₅	
	500	1		
500	350	1	Nb(O) feste Lösung	NbO, NbO ₂ , β-Nb ₂ N, δ'-NbN; Nb ₄ N ₅ bzw. Nb _{3,49} N _{4,56} O _{0,44}
		2		
		5		
	400	1	Nb(O) feste Lösung, NbO _m	
		2		
		5		
	450	1	Nb(O) feste Lösung, NbO _m , Nb ₂ O ₅	
		2		
		5	Nb ₂ O ₅	
	500	1		

Kapitel 6

6 Oxidation von in Ammoniak nitridierten Niobfilmen

Die Nitridierung von den im O₂-Strom oxidierten Nb-Filmen gibt Hinweise, dass die Bildung der Nioboxynitride durch die RTP-Temperung von Nb₂O₅-Filmen in NH₃ zustande kommt. Dabei werden die Niobfilme zuerst in einer Sauerstoffatmosphäre bis zur Bildung des Nb₂O₅ oxidiert und weiterhin in einer Ammoniakatmosphäre bei 1000 °C nitridiert. Die Untersuchungen der Probenoberflächen nach zweifacher Temperung zeigten eine Bildung von Rissen an der Filmoberfläche. Dies deutet auf den Anfang einer Filmdelamination vom Substrat hin. Die starke Zunahme der Oberflächenrauigkeit bei der Bildung des Nb₂O₅ kann durch das Stressaufkommen zwischen Niobpentoxid und metallischem Niob [CaC58, Dou63, WeL72, LyE95, ChG02, ZhW07] und durch einen niedrigen Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Nb₂O₅ ($1.59 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [Dou63]) erklärt werden [ChG02, LyE95]. Der Stress, der bei der Bildung des Nb₂O₅ entsteht, ist unter anderem auf eine hohe Oxidationsrate der as-deposited Nb-Filme in molekularem Sauerstoff zurückzuführen. Die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit sollte den Stress zwischen dem Metall und Niobpentoxid verringern und die Oberflächenqualität des Films nach der Temperung verbessern. Da die Niobnitride eine effektive Barriere für den eindiffundierten Sauerstoff bilden, soll die vorherige Nitridierung der as-deposited Filme in NH₃ die Bildung des Nb₂O₅ bei der Oxidation der bereits nitridierten Filme verlangsamen und dadurch die Oberflächenqualität der Filme nach der Oxidation verbessern.

In der nächsten Versuchsreihe werden die Ausgangsfilme des Niobs zuerst in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C nitridiert und weiterhin in einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Die Proben, bei denen die komplette Umwandlung des Films in Nb₂O₅ stattgefunden hat, werden nochmals in NH₃ nitridiert. Die dreifache Temperung

der Filme wurde durchgeführt, um Nioboxynitride mit einer akzeptablen Oberflächenqualität herzustellen.

6.1 200 nm Niob auf SiO₂/Si

6.1.1 Nitridierung in Ammoniak bei 1000 °C für 1 min

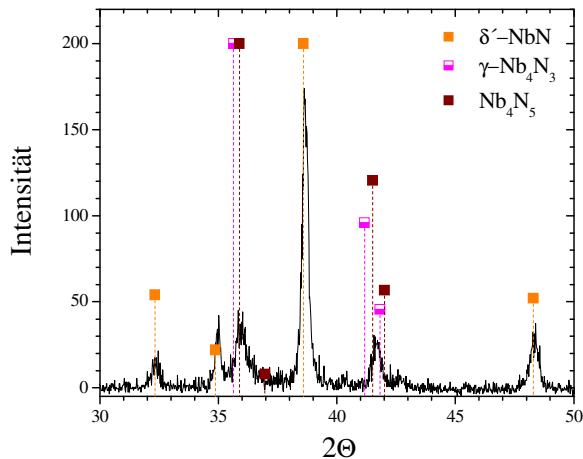
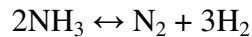


Abb. 6.1

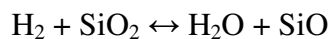
XRD des 200 nm dicken Nb-Films nach 1 min NH₃ bei 1000 °C.

Die 200 nm-Niobfilme auf SiO₂/Si-Substrat werden in Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C nitridiert. Die röntgenographischen Untersuchungen zeigen, dass der Film nach der Nitridierung nur aus höheren Nitriden δ'-NbN und Nb₄N₅ oder γ-Nb₄N₃ besteht (Abb. 6.1). Die genaue Identifizierung der Reflexe, die bei 35.9° und 41.6° 2θ liegen, ist problematisch. Aufgrund der kristallographischen Basisdaten können diese Reflexe sowohl der Nb₄N₃- als auch Nb₄N₅-Phase entsprechen. Das asymmetrische Profil des Reflexes bei 35.9° 2θ spricht dafür, dass dieser Reflex durch die Überlagerung zweier Reflexe entstanden ist. Diese Tatsache sowie die bessere Übereinstimmung zwischen den Literaturlagen der Nb₄N₅-Phase und den detektierten Reflexen deuten auf die Bildung des Nb₄N₅. Angelkort findet in seiner Arbeit Hinweise auf die Bildung von Nb₄N₅ sowie metastabilem hexagonalem δ'-NbN bei Temperaturen in Ammoniak ab 800 °C [Ang00]. Die RTP-Temperatur von Nb-Filmen auf SiO₂/Si-Substrat verursacht üblicherweise die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht in den Film hinein und damit verbundene Oxidbildung im Metall/Substrat-Interfacebereich. Die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem SiO₂ während der RTP-Temperatur wurde in mehreren Arbeiten unserer Arbeitsgruppe beobachtet [AnL01, AnB03, BeB04, BMe07]. Das Röntgendiffraktogramm des bei 1000 °C in NH₃ nitridierten 200 nm-Films zeigt, dass keine Bildung der Nioboxide

zustande gekommen ist. Bei 1000 °C führt die dünne Schichtdicke zum Abbau der Oxidzone am Interface, die durch Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht entstehen kann, und zur Nitridbildung durch die ganze Nb-Schicht. Die Abwesenheit der Oxidphasen bei der Nitridierung in Ammoniakatmosphäre kann durch die reduzierende Atmosphäre erklärt werden. Bei 1000 °C verläuft die thermische Dissoziation des Ammoniaks an der Metalloberfläche:



Ein Teil des entstandenen Wasserstoffs kann aufgrund seiner geringen molekularen Größe sehr leicht durch den Niobfilm diffundieren und eventuell mit dem Sauerstoff der SiO₂-Schicht unter Wasserbildung reagieren:



Danach wäre zu erwarten, dass die Diffusion des gasförmigen Wassers durch den Film und weiterhin durch die Filmoberfläche heraus Porenbildung im Film hervorrufen sollte. Die Oberfläche des in Ammoniak nitridierten 200 nm-Films liefert allerdings keine Hinweise auf die Bildung einer porösen Struktur bei der Nitridierung, was die Möglichkeit der Bildung des gasförmigen Wassers bei der Temperung in NH₃ in Frage stellt. Der Abbau der Oxidzone im Interface kann eher durch die Ersetzung von Sauerstoff durch den Stickstoff im Metallgitter und durch die folgende Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Film hinaus erklärt werden. Auf diese Weise kann die Nitridierung von dünnen Nb-Filmen in NH₃ verlaufen, ohne dass es zur Bildung der Nioboxide am Interfacebereich kommt.

6.1.2 Oxidation von nitridierten Filmen in Sauerstoff

Die in Ammoniak nitridierten Niobfilme werden weiterhin in einer Sauerstoffatmosphäre im Temperaturbereich von 400 bis 600 °C für 1 min oxidiert. Die röntgenographische Untersuchung von der bei 400 °C für 1 min oxidierten Probe zeigt, dass keine neuen Phasen im Vergleich zu den nitridierten Proben auftreten (XRD-Bild ist nicht gezeigt). Die Erhöhung der Oxidationstemperatur auf 500 °C führt zum Anfang der β-Nb₂O₅-Bildung. Die β-Nb₂O₅-Phase kann durch einen schwach ausgeprägten Reflex bei 28.8° 2θ detektiert werden (Abb. 6.2). Im Vergleich mit dem nicht oxidierten Film kommt es hier zu keinen wesentlichen Abweichungen bei der Analyse der entstandenen Nitridphasen. Die bei 600 °C für 1 min oxidierte Probe zeigt, dass bei diesen Reaktionsbedingungen eine komplette

Umwandlung der Nitridphasen in β - Nb_2O_5 zustande kommt (XRD-Bild ist nicht gezeigt). Um die Umwandlung der Nitridphasen in Nb_2O_5 bei der Oxidation besser verfolgen zu können, wurden die nitridierten Proben im Temperaturbereich zwischen 500 und 600 °C oxidiert.

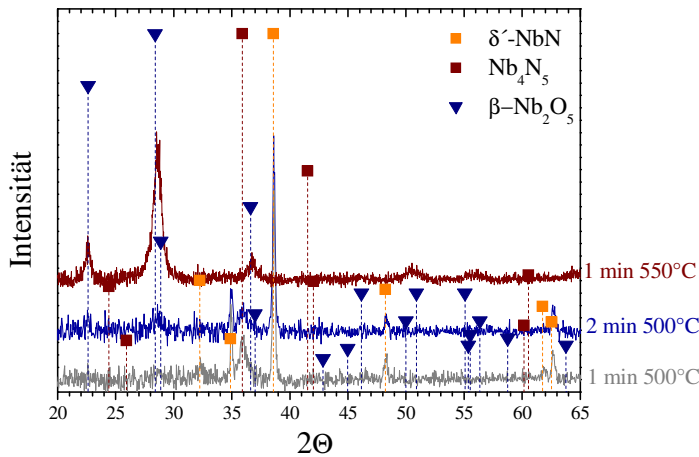


Abb. 6.2

Übersicht der XRD der 200 nm-Filme nach 1 min NH_3 bei 1000 °C und Oxidation in O_2 bei unterschiedlichen Temperaturen und Reaktionszeiten.

Eine der nitridierten Proben wurde für 2 min bei 500 °C oxidiert (Abb. 6.2). Wie bereits bei der Probe, die für 1 min bei gleicher Temperatur oxidiert wurde, kommt es hier zu geringen Abweichungen bei der Analyse der Nitridphasen im Vergleich mit dem nicht oxidierten Film. Beide Nitridphasen δ' -NbN und Nb_4N_5 lassen sich detektieren. Das Diffraktogramm des für 2 min oxidierten Films unterscheidet sich in den Reflexintensitäten der entstandenen Nitridphasen von dem des für 1 min oxidierten Films. Die Reflexe des δ' -NbN und Nb_4N_5 sind bei der Probe, die für kürzere Zeit oxidiert wurde, intensiver. Einige Reflexe, wie z.B. der (130)-Reflex bei 41.5° 2θ und der (002)-Reflex bei 42° 2θ des Nb_4N_5 oder (002)-Reflex bei 32.3° 2θ und (103)-Reflex bei 61.84° 2θ des δ' -NbN, sind in der für 2 min oxidierten Probe praktisch nicht detektierbar. Die Abwesenheit von einigen Nitridreflexen deutet auf die beginnende Bildung der Oxidphase an der Probenoberfläche und auf eine Ausdiffusion des Stickstoffes aus der Probe hin. Die Bildung der Oxidphase findet nur an geeignet orientierten Kristalliten der Nitridphasen statt. Die beginnende Bildung des Nb_2O_5 lässt sich durch die Reflexe bei 22.6° und 28.6° 2θ detektieren. Die Oxidation für 1 min bei 550 °C führt zur Bildung des Nb_2O_5 (Abb. 6.2). Das Diffraktogramm dieser Probe zeigt keinen wesentlichen Unterschied im Vergleich zu dem bei 600 °C oxidierten Film. Die bevorzugte Bildung des Nb_2O_5 bei der Oxidation des in Ammoniak nitridierten Films kann durch seine hohe thermodynamische Stabilität im Vergleich zu den anderen

stöchiometrischen Nioboxiden erklärt werden [VeD02]. Das System Niob-Sauerstoff, wie jedes andere System, zieht immer die Bildung der günstigsten Oxidform im Gleichgewichtszustand vor, wenn der Partialdruck des Sauerstoffes groß genug ist.

6.1.3 Oberflächencharakterisierung der getemperten Proben

Die Oberflächen von in Ammoniak nitridierten dünnen Filmen und von den komplett oxidierten Proben wurden durch Rasterelektronenmikroskopie (REM) charakterisiert. Die von diesen Proben erzeugten Sekundärelektronenbilder sind in Abb. 6.3 dargestellt.

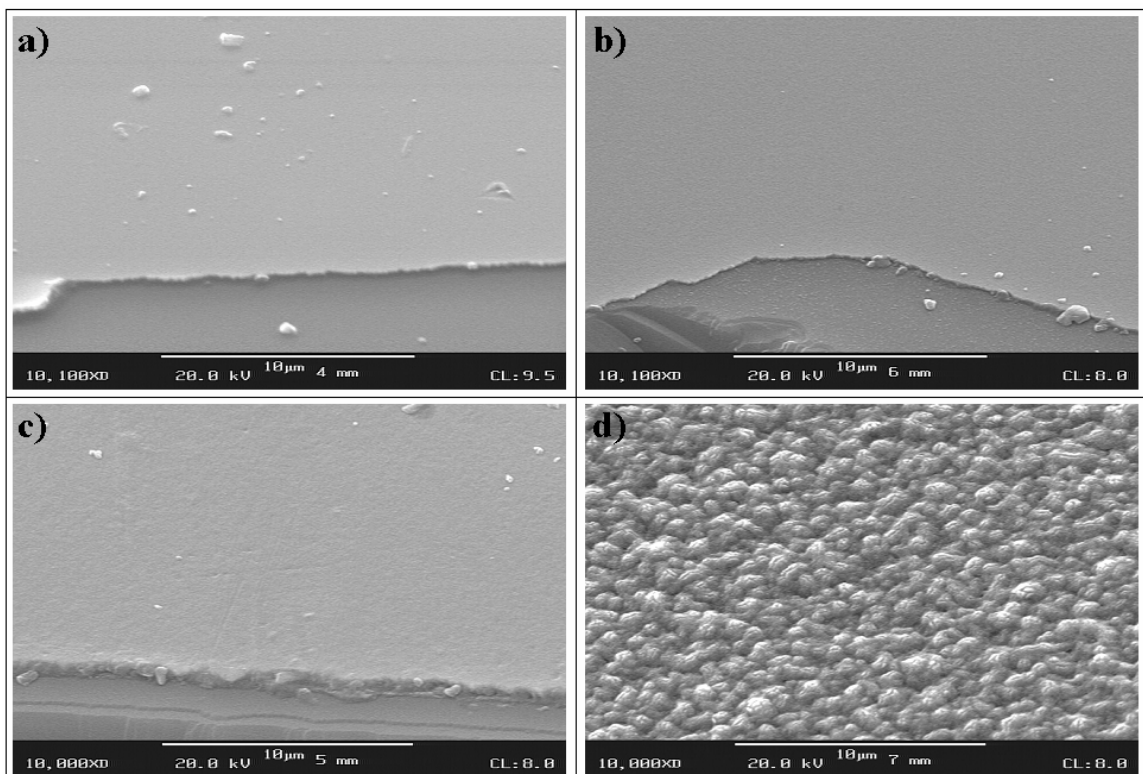


Abb. 6.3

REM-Aufnahme (Vergrößerung $\times 10.000$): a) des as-deposited 200 nm-Films; b) des 200 nm-Films nach 1 min NH_3 bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$; c) des 200 nm-Films nach 1 min NH_3 bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 min O_2 bei $600\text{ }^\circ\text{C}$; d) des 500 nm-Films nach 1 min O_2 bei $500\text{ }^\circ\text{C}$. Die Abbildungen c) und d) stellen die Oberflächen der Proben dar, bei denen die komplette Umwandlung des Films in Nb_2O_5 stattgefunden hat.

Der Vergleich der Oberfläche des as-deposited 200 nm-Films (Abb. 6.3a) mit der Oberfläche des in NH_3 nitridierten Films (Abb. 6.3b) zeigt, dass die Bildung der Nitridphasen fast keinen mit REM detektierbaren Einfluss auf die Rauigkeit und auf die Filmstärke hat. Eine weitere Oxidation der in Ammoniak nitridierten Filme und die Bildung des Nb_2O_5 führt zur Ausdehnung der Schicht und Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit

(Abb. 6.3c). Abb. 6.3d stellt die Probe dar, die einer direkten Oxidation in molekularem Sauerstoff ausgesetzt wurde. Die Oxidation der as-deposited Nb-Filme in molekularem Sauerstoff für 1 min bei 500 °C führt zur kompletten Umwandlung der 200 und 500 nm dicken Filme in Nb₂O₅. Die Bildung des Nb₂O₅ durch die direkte Oxidation der Ausgangsschicht im O₂-Strom führt zu einer wesentlichen Ausdehnung der Schicht und zum Aufkommen zahlreicher Risse auf der Schichtoberfläche. Die direkt oxidierte Probe ist sichtbar rauer als die Probe, bei der sich das Niobpentoxid durch die Oxidation des in Ammoniak nitridierten Films gebildet hat. Bei der indirekten Oxidation des Nb-Films zu Nb₂O₅ ist die Rauigkeit der Probenoberfläche im Vergleich mit dem direkt oxidierten Film deutlich verringert und weist somit eine verbesserte Oberflächenqualität des Nb₂O₅-Films auf.

6.1.4 Nitridierung der Nb₂O₅-Filme

Die Probe, bei der die komplette Umwandlung des nitridierten Films in Nb₂O₅ stattgefunden hatte, wurde weiterhin in Ammoniak für 1 min bei 1000 °C getempert. Das XRD der dreifach getemperten Probe (1 min NH₃ bei 1000 °C, 1 min O₂ bei 600 °C, 1 min NH₃ bei 1000 °C) zeigt die Bildung von drei Reflexen bei 35.7°, 41.4° und 60.2° 2 θ im 2 θ Bereich zwischen 15° und 65° (XRD-Bild ist nicht gezeigt). Die genaue Identifizierung von diesen Reflexen mit Hilfe der XRD-Basisdaten ist problematisch, da mehrere Nitrid- und Oxynitridphasen die gleichen Reflexlagen in diesem 2 θ -Bereich besitzen. Aufgrund der XRD-Basisdaten hat das tetragonale γ -Nb₄N₃ die Reflexe bei 35.641°, 41.167°, 41.826°, 59.63° und 60.135° 2 θ [Che71]. Die Reflexe bei 41.167° und 41.826° 2 θ ebenso wie bei 59.63° und 60.135° 2 θ überlagern sich auf dem Röntgendiffraktogramm und erscheinen als ein Reflex. Nahezu die gleiche Lage wie γ -Nb₄N₃ haben die tetragonalen Phasen von Nb₄N₅ [Ter71], NbN_{0.6}O_{0.2} [ICDD PDF № 25-1359], Nb_{3.49}N_{4.56}O_{0.44} [Ter71] und die kubische Phase NbN_{0.9}O_{0.1} [ICDD PDF № 25-1360]. Um die Frage beantworten zu können welche Phasen sich während der dreifachen Temperung des 200 nm-Films in Ammoniak, Sauerstoff und letztlich in Ammoniak gebildet haben, wurden die erhaltenen XRD-Daten durch Lorentz-Fit simuliert, und die Tiefenprofile dieses Films durch SIMS gemessen.

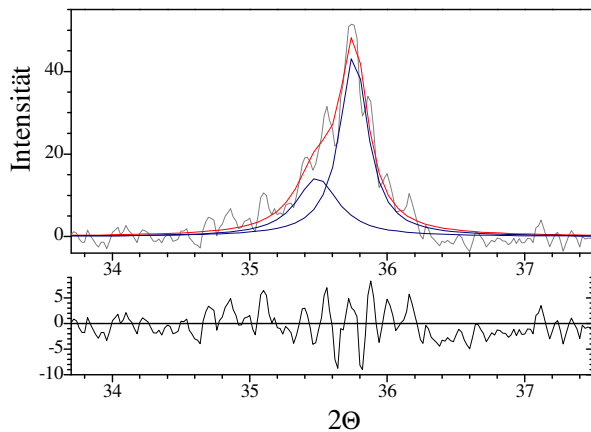


Abb. 6.4

Lorentz-Fit des detektierten Reflexes bei $35.74^\circ 2\theta$ von 200 nm Nb auf SiO_2/Si nach dreifacher RTP-Temperung (1 min NH_3 bei 1000°C , 1 min O_2 bei 600°C , 1 min NH_3 bei 1000°C).

Der Lorentz-Fit des Reflexes bei $35.74^\circ 2\theta$ zeigt, dass dieser Reflex aus zwei sich überlagernden Reflexen besteht (Abb. 6.4). Diese Tatsache weist drauf hin, dass die dreifache Temperung des 200 nm dicken Niobs zur Bildung von mindestens zwei Phasen führt. Aufgrund der Fit-Daten liegt der Reflex mit kleinerer Intensität bei $35.49^\circ 2\theta$ und der Reflex mit größerer Intensität bei $35.76^\circ 2\theta$. Die durch die Simulation erhaltenen 2θ -Werte liegen nah an den 2θ -Werten von $\text{NbN}_{0.6}\text{O}_{0.2}$ ($35.77^\circ 2\theta$), $\text{NbN}_{0.9}\text{O}_{0.1}$ ($35.495^\circ 2\theta$) und $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ ($35.641^\circ 2\theta$).

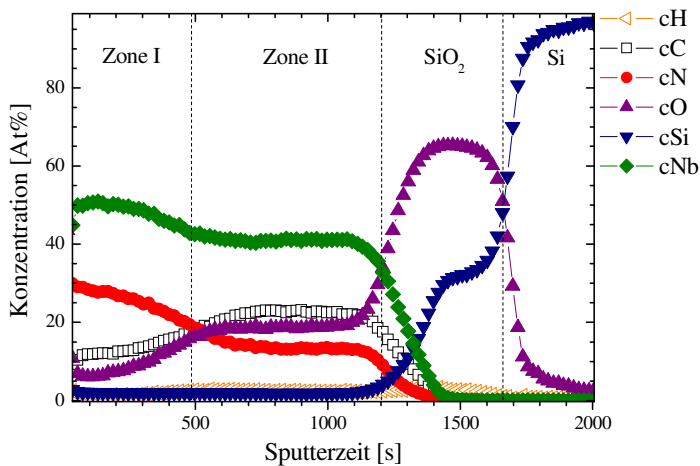


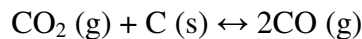
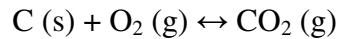
Abb. 6.5

SIMS-Tiefenprofil von 200 nm-Nb auf SiO_2/Si nach dreifacher RTP-Temperung (1 min NH_3 bei 1000°C , 1 min O_2 bei 600°C , 1 min NH_3 bei 1000°C).

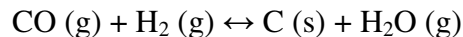
In den SIMS Tiefenprofilen dieser Probe findet man zwei Zonen, in denen sich die Nb/N/O Verhältnisse deutlich unterscheiden (Abb. 6.5). Am Substrat und in der Schichtmitte befindet sich Zone II (500 – 1200 s), dort ist das Verhältnis zwischen den Elementen wie folgt: $[\text{Nb}] : [\text{O}] : [\text{N}] = 3 : 1.5 : 1$. Die Änderung des Sauerstoffgehaltes in dieser Zone ist sehr gering: von 19.97 At.-% an der SiO_2 -Grenze bis 18.15 At.-% an der äußeren Grenze. Also deuten die SIMS-Daten darauf hin, dass sich im Innern der Probe ein Oxynitrid $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$ ($x > z > y$) gebildet hat. An der Schichtoberfläche befindet sich Zone I (0 – 500 s), in

der das Verhältnis zwischen Niob- und Stickstoff-Gehalt ($[\text{Nb}] : [\text{N}] \approx 1.87 : 1 \approx 2 : 1$) einer Zusammensetzung des Nb_2N entspricht. Die XRD-Daten widersprechen der Folgerung der SIMS-Daten. Aufgrund der XRD-Daten [ICDD PDF № 75-1616] sollte der Hauptreflex der Nb_2N -Phase bei $38.503^\circ 2\theta$ liegen, was hier keine Bestätigung durch die experimentellen Daten findet. Die Zone I auf dem SIMS Tiefenprofil entspricht am wahrscheinlichsten der Nb_4N_3 -Phase, auf deren Bildung die XRD- und Fit-Daten hinweisen.

Das Sauerstofftiefenprofil in der Zone I deutet auf die Ausdiffusion des Sauerstoffes an der Filmoberfläche hin. Der hohe Kohlenstoffgehalt stammt aus dem Graphitsuszeptor dadurch, dass Spuren von Sauerstoff während der RTP-Temperung diesen angreifen. So entsteht Kohlenmonoxid, das an der Filmoberfläche gut adsorbieren kann:



Möglicherweise kommt Kohlenstoff im elementaren Zustand in der Probe vor. Das Kohlenmonoxid kann durch die Reaktion mit dem Wasserstoff, welcher bei der thermischen Dissoziation des Ammoniaks entsteht, reduziert werden (Wassergas):



Die SIMS-, XRD- und Fit-Daten weisen darauf hin, dass sich die beiden Phasen Nb_4N_3 und $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$ während der dreifachen RTP-Temperung des 200 nm-Films gebildet haben.

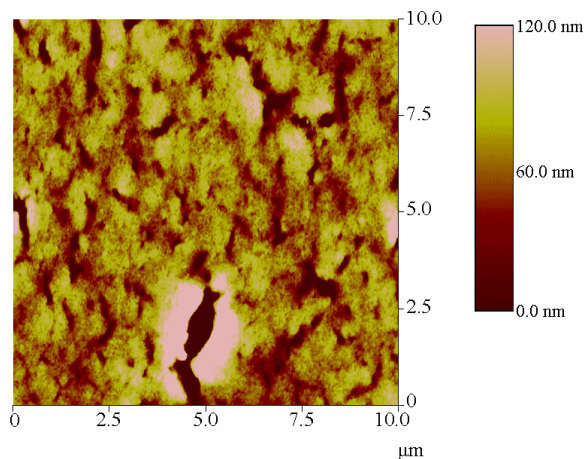


Abb. 6.6

Die AFM-Aufnahme der Oberfläche des 200 nm-Films nach dreifacher RTP-Temperung (1 min NH_3 bei 1000°C , 1 min O_2 bei 600°C , 1 min NH_3 bei 1000°C). Der Rms-Wert der Rauigkeit beträgt 45.655 nm .

Die Oberfläche des 200 nm-Films wurde nach der dreifachen Temperung mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert (Abb.6.6). Die AFM-Aufnahme zeigt eine große Rauigkeit der Probenoberfläche nach dreifacher RTP-Temperung. Der Rms-Wert (Rauigkeitswert) dieser Probe beträgt 45.655 nm . Zum Vergleich beträgt der Rms-Wert des 200 nm-Films nach der ersten Nitridierung in Ammoniak 3.442 nm (AFM-Bild ist nicht

gezeigt). Die starke Topographie der Probe kann die Unstimmigkeit zwischen den SIMS- und XRD-Daten erklären. Die Topographie der Probe beeinflusst die Tiefenauflösung der SIMS-Messung. Die große Rauigkeit der Oberfläche verschlechtert die Tiefenauflösung.

Eine TEM-Untersuchung des Films zeigt, dass keine polykristalline Struktur des Films nach dreifacher Temperung mehr zu erkennen ist (Abb. 6.7). Die Probe besitzt eine poröse Struktur mit einer Schichtdicke von etwa 470 nm. Die Zunahme der Filmdicke im Vergleich zum as-deposited Film deutet auf eine starke Ausdehnung des Films während der dreifachen Temperung hin. Eine hohe Porosität der Probe kann durch die Gasdiffusion (Wasserdampfdiffusion) im Innern des Films bei der Temperung des Nb₂O₅ in NH₃ erklärt werden.

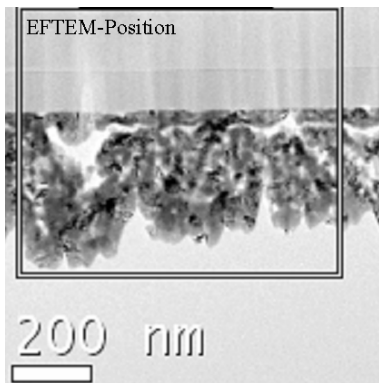
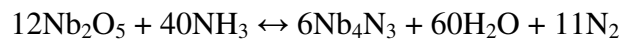


Abb. 6.7

TEM-Hellfeldaufnahme des Querschnittes eines 200 nm-Films nach dreifacher RTP-Temperung (1 min NH₃ bei 1000 °C, 1 min O₂ bei 600 °C, 1 min NH₃ bei 1000 °C). Das Bild zeigt eine poröse Struktur in der Probe. Die Schichtoberfläche liegt unten, die Grenzfläche Niob/SiO₂ oben.

Die Elementverteilungsbilder des Films bestätigen die Ergebnisse der SIMS-Messung, die auf die Bildung von zwei Phasen in dieser Probe hindeutet (Abb. 6.8).

Das Elementverteilungsbild (EFTEM-Bild) des Niobs zeigt eine einigermaßen gleichmäßige Verteilung des Niobs in der Probe. Aufgrund der SIMS-Daten (Abb. 6.5) ist eine Erhöhung der Niobkonzentration auf ca. 10 % an der Schichtoberfläche zu erwarten. Auf dem EFTEM-Bild des Niobs (Abb. 6.8a) ist diese Konzentrationsänderung kaum erkennbar. Dies kann durch die Schwierigkeit ein genaues Fenster im Energieverlustspektrum für Niob einzusetzen erklärt werden, da die Ionisationskanten des Niobs und Stickstoffes hinsichtlich des Energieverlustes sehr eng beieinander liegen (Nb M₂-Linie bei 382 eV, N K-Linie bei 404 eV).

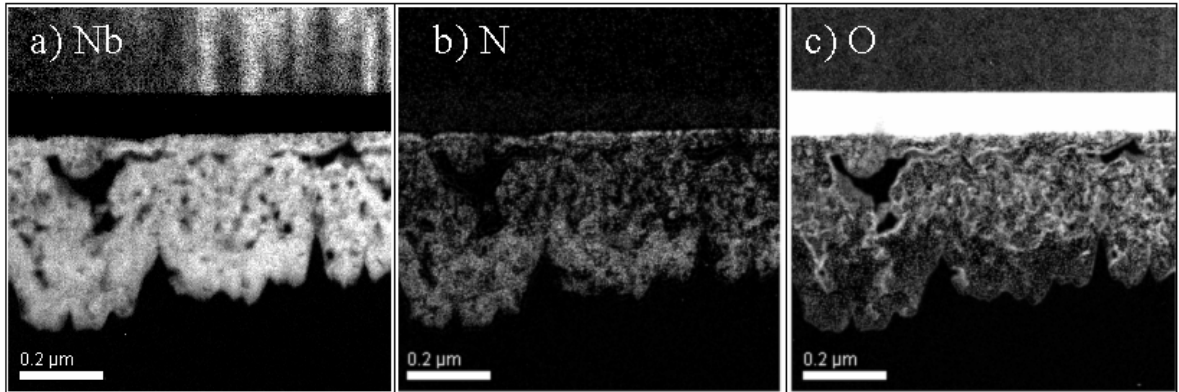


Abb. 6.8

Elementverteilungsbilder (EFTEM) a) des Niobs, b) des Stickstoffes, c) des Sauerstoffes nach der dreifachen RTP-Temperung (1 min NH₃ bei 1000 °C, 1 min O₂ bei 600 °C, 1 min NH₃ bei 1000 °C) des 200 nm-Niobs.

Die Elementverteilungsbilder des Stickstoffes und Sauerstoffes stimmen mit den SIMS-Ergebnissen überein. Die EFTEM-Aufnahme des Stickstoffes (Abb. 6.8b) zeigt eine höhere N-Konzentration an der Oberfläche des Films als an den am Substrat liegenden Bereichen. Der stickstoffreiche Bereich liegt etwa im oberen Drittel des Films. Im Gegensatz zum Stickstoff zeigt der Sauerstoff eine Konzentrationserhöhung am Filminterface (Abb. 6.8c). Die SIMS- und EFTEM-Daten weisen darauf hin, dass die Konzentration des Sauerstoffes am Substrat höher ist als an der Oberfläche des Films. Ein höherer Gehalt des Sauerstoffes wurde an den Porenkanten detektiert (Abb. 6.8c), was auf die Bildung einer sauerstoffreichen Phase hinweist. Dies könnte durch die Oxidation des Niobs in den Poren durch Wasserdampf verursacht worden sein.

Um die Information über die Zusammensetzung der gebildeten Phasen in Abhängigkeit von ihrer Position im Film zu erhalten, wurden an einigen Stellen der Probe EELS-Messungen durchgeführt. In Abb. 6.9 sind die ausgewählten Stellen (Abb. 6.9a) und dazugehörigen Punktspektren (Abb. 6.9b) dargestellt. Das EEL-Spektrum des an der Oberfläche liegenden Punktes (Integral 2) hat einen deutlichen Peak der K – Kante des Stickstoffes bei 404 eV. Außer Stickstoff werden hier die Nb M5-Linie bei 246 eV, die Nb M4-Linie bei 280 eV wie auch die Nb M3- und Nb M2-Linien bei 368 bzw. 382 eV Verlust detektiert. Zusätzlich tritt hier die K-Linie des Kohlenstoffes bei 300 eV auf, was durch die SIMS-Tiefenprofilanalyse bestätigt wird. Die K-Kante von Sauerstoff fehlt an dieser Stelle.

Das tiefer, im Bereich des Interfaces, aufgenommene Spektrum (Integral 1) zeigt neben der starken N K-Linie bei 404 eV eine schwache O K-Linie bei 535 eV. Die gleichzeitige

Anwesenheit der O K-Kante und N K-Kante weist auf die Bildung eines Nioboxynitrides hin, welches hauptsächlich Stickstoff neben geringen Mengen an Sauerstoff enthält. In dieser Zone des Films wird auch der Kohlenstoff detektiert.

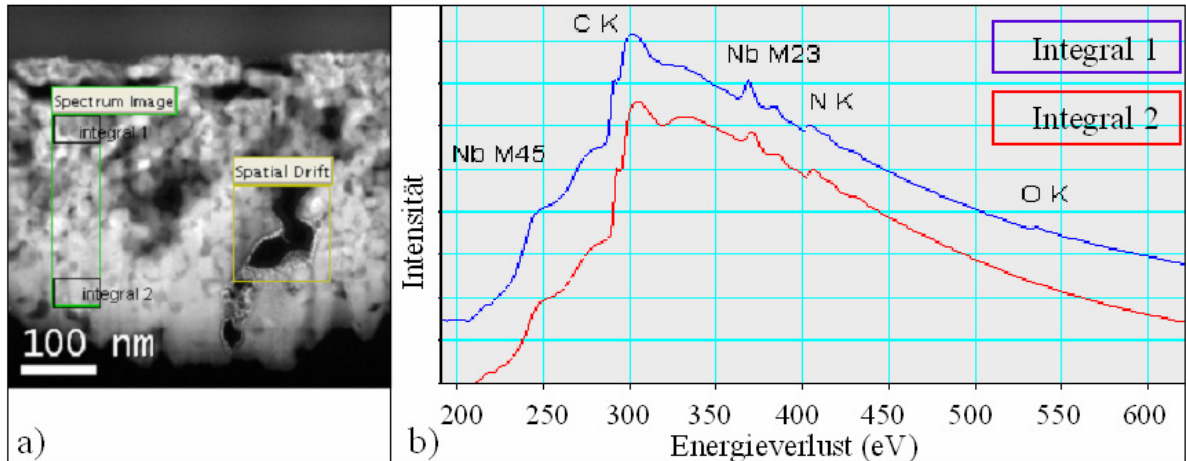


Abb. 6.9

a) HAADF-STEM von 200 nm-Nb nach dreifacher RTP-Temperung (1 min NH_3 bei 1000 °C, 1 min O_2 bei 600 °C, 1 min NH_3 bei 1000 °C). Die Stellen, von denen die EEL-Spektren aufgenommen wurden, sind durch schwarze Vierecke markiert (Integral 1 und Integral 2); b) Energieverlustspektren (EELS) von den markierten Stellen

Die XRD-, SIMS-, EFTEM- und EELS-Daten deuten darauf hin, dass bei dem 200 nm dicken Niobfilm, welcher der dreifachen Temperung ausgesetzt wurde, die Bildung von zwei Phasen stattgefunden hat. An der Oberfläche der Probe wurde die Nb_4N_3 -Phase gebildet, und in der Probenmitte und am Interface – eine Nioboxynitridphase ($\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$). Die Anwesenheit des Sauerstoffes an der Oberfläche aufgrund EFTEM- und SIMS-Daten kann durch eine statistische Verteilung des ausdiffundierten Sauerstoffes in der Nb_4N_3 -Phase sowie durch die Oxidation der Filmoberfläche bei der Probenlagerung erklärt werden.

6.2 500 nm Niob auf SiO₂/Si

6.2.1 Nitridierung in Ammoniak bei 1000 °C für 1 min

Die 500 nm dicken Niobfilme werden in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C nitridiert. Die XRD-Daten (Abb. 6.10) weisen auf die Bildung der drei Phasen δ' -NbN, β -Nb₂N und NbO₂ hin. Im nitridierten 500 nm-Film liegen Reflexe der β -Nb₂N-Phase im Gegensatz zum 200 nm-Film vor. Dabei spielt der Schichtdickeneffekt die entscheidende Rolle. Beim dünnen Film wurde die Nb₂N-Phase bereits unter Bildung der höheren Nitride δ' -NbN und Nb₄N₅ weiter umgesetzt.

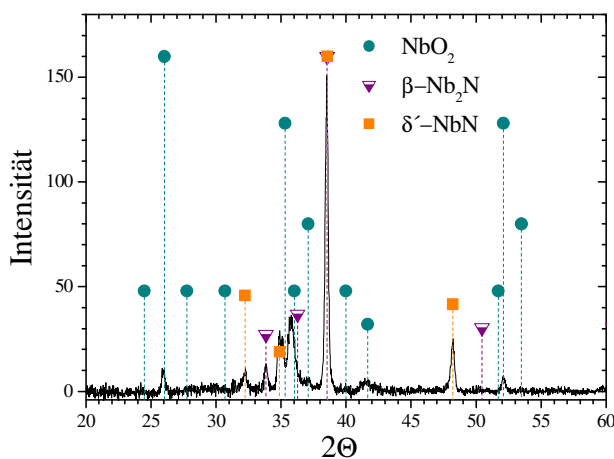
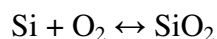


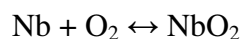
Abb. 6.10

XRD des 500 nm dicken Nb-Films nach 1 min NH₃ bei 1000 °C.

Im Vergleich zum dünneren 200 nm-Film führt die Nitridierung des 500 nm-Films in NH₃ zur Bildung einer Oxidphase. Die Bildung des NbO₂ kommt durch die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates zustande. Dabei wirkt das SiO₂ als Sauerstoffquelle. Die freie Bildungsenthalpie des SiO₂ (ΔG^0) aus den Elementen nach der Gleichung:



ist gleich $-804.6 \text{ kJmol}^{-1}$ [Dan67]. Dieser Wert ist vergleichbar mit ΔG^0 des NbO₂ ($\Delta G^0 = -739 \text{ kJmol}^{-1}$ [Dan67]), welches sich aus elementarem Niob und Sauerstoff gebildet hat:



Diese Werte der freien Bildungsenthalpien, sowohl des SiO₂ als auch des NbO₂, sind gültig für die Reaktion, die unter Standardbedingungen ($T = 273.15 \text{ K}$, $P = 101.325 \text{ kPa}$) ablaufen. Bei der RTP-Temperatur ist der Partialdruck des Sauerstoffes wesentlich niedriger als bei Standardbedingungen. Außerdem liegen am Anfang der Nitridierung des as-deposited Nb-

Films Niob und SiO_2 im Überschuss vor, was zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichtes in Richtung deren Verbrauchs führt. Dies verursacht den Zerfall des SiO_2 und die Bildung des NbO_2 im Interfacebereich des Films während der RTP-Temperatur. Die Bildung des NbO_2 am Substrat wurde durch die TEM/EFTEM-Untersuchungen derartiger Proben bestätigt [Mat07].

Zusätzlich zu dem Röntgendiffraktogramm wurden die SIMS-Tiefenprofile des nitridierten 500 nm-Films erstellt (Abb. 6.11).

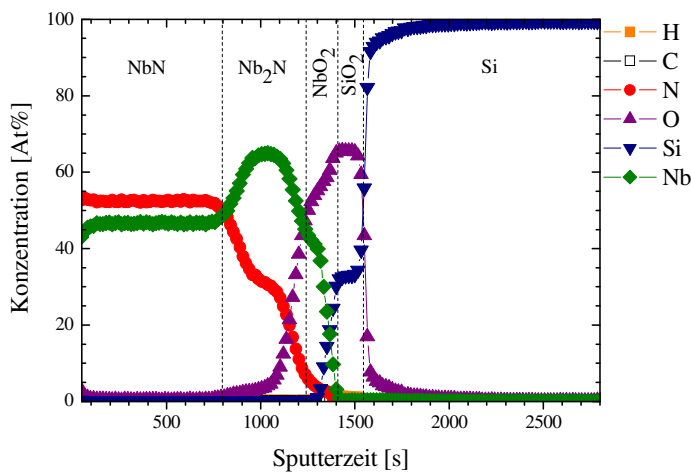


Abb. 6.11

SIMS-Tiefenprofil des nitridierten 500 nm-Films nach 1 min NH_3 bei 1000 °C. Die Zuordnung der Phasen aufgrund XRD ist eingezeichnet.

Das Tiefenprofil des Sauerstoffes zeigt eine Abnahme der Sauerstoffkonzentration von 66 At.-% am Interface bis auf 4 At.-% an der Filmoberfläche. Solches Profilverhalten weist auf eine Ausdiffusion des Sauerstoffes von der SiO_2 -Schicht in Richtung der Filmoberfläche hin. Das Verhältnis zwischen dem Niob- und Sauerstoffgehalt im Interfacebereich (1240 – 1400 s) aufgrund der SIMS-Messung sowie die durch XRD erhaltenen Daten deuten auf die Bildung des NbO_2 hin. Im Gegensatz dazu, deutet das Tiefenprofil des Stickstoffes auf eine Diffusion von der Oberfläche ins Innere der Schicht. Dabei ändert sich die Konzentration des Stickstoffes von 52 At.-% an der Oberfläche über 30 At.-% im mittleren Bereich bis auf 2 At.-% am Interface. Das Verhältnis zwischen der Niob- und Stickstoffkonzentration aufgrund der SIMS-Daten und die Folgerungen der XRD-Daten lassen darauf schließen, dass sich zwei Nitridphasen bei der Nitridierung des 500 nm-Films in NH_3 gebildet haben. Die NbN-Phase (0 – 800 s) nimmt fast die Hälfte des Films ein. Eine gute Ausbildung des NbN ist auf die hohe Reaktivität des Ammoniaks zurückzuführen. In einem Zwischenbereich zwischen NbN und NbO_2 wurde die Bildung von Nb_2N detektiert ([Nb] – 64 At.-% und [N] – 31 At.-%).

Der 500 nm-Film zeigt die Bildung von δ' -NbN, β -Nb₂N und NbO₂. Die größere Dicke des 500 nm-Films im Vergleich zum 200 nm-Film hemmt die Bildung der Niobnitride durch den ganzen Film. Der aus der SiO₂-Schicht in Richtung Filmoberfläche diffundierte Sauerstoff verursacht die Bildung einer Oxidphase am Interfacebereich des Films, welche als Diffusionsbarriere für den eindiffundierenden Stickstoff dient.

6.2.2 Oxidation von nitridierten Filmen in Sauerstoff

Die in einer Ammoniakatmosphäre nitridierten 500 nm-Filme werden weiterhin in einer Sauerstoffatmosphäre für 1 min im Temperaturbereich zwischen 400 und 600 °C oxidiert. Nach einer Oxidation bei tiefen Temperaturen (400 und 500 °C für 1 min) werden keine neuen Phasen im Vergleich zu dem nitridierten Film detektiert. Die XRD-Bilder (Abb. 6.12) der bei tiefen Temperaturen oxidierten Proben zeigen eine Zunahme der Reflexintensitäten der Nitridphasen (δ' -NbN und β -Nb₂N) gegenüber dem nitridierten Film. Dies kann durch den Einfluss der zusätzlichen Temperung oder als Folge des Schneepflug-Effektes [KrH88] erklärt werden. Dabei werden die bei der Nitridierung gebildeten Phasen aufgrund des Schneepflug-Effektes des eindringenden Sauerstoffs in Richtung Interface zusammengesoben.

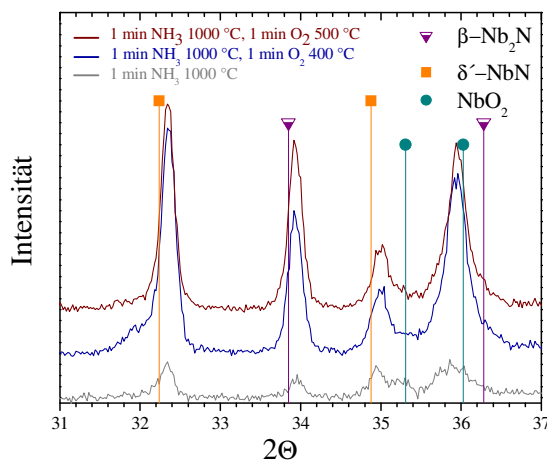


Abb. 6.12

Vergleich der XRD der 500 nm-Filme nach 1 min NH₃ bei 1000 °C und nach zweifacher Temperung in NH₃ bei 1000 °C und in O₂ bei 400 und 500 °C.

Die Oxidation bei 600 °C für 1 min führt, wie auch beim dünnen 200 nm-Film, zur kompletten Umwandlung des Films in Niobpentoxid. Um die bei der Oxidation der nitridierten Filme stattfindenden Diffusionsprozesse besser verfolgen zu können und um den Einfluss der Diffusion auf die Phasenbildung zu untersuchen, werden zwei nitridierte Proben bei 500 und 550 °C für jeweils 2 und 1 min oxidiert. Die Oxidation für 2 min bei

500 °C führt zum Anfang der Bildung von β -Nb₂O₅ in Gegenwart von Phasen, die sich bei der Nitridierung in NH₃ gebildet haben (XRD-Bild ist nicht gezeigt). Beim dem dünnen Film wurde die Bildung des Niobpentoxides schon nach 1 min Oxidation bei gleicher Temperatur detektiert. Nach der Oxidation für 1 min bei 550 °C ist β -Nb₂O₅ das Hauptprodukt des Films, während β -Nb₂N und NbO₂ als Nebenprodukte sehr schwache Reflexe zeigen (XRD-Bild ist nicht gezeigt). Das δ' -NbN ist bei dieser Probe nicht mehr nachweisbar. Die Intensitäten der Nb₂N- und NbO₂-Reflexe nehmen deutlich mit steigender Oxidationstemperatur und Temperungszeit ab, sobald die Bildung des Nb₂O₅ anfängt. Dies ist bedingt durch die Verdrängung des Stickstoffes durch den eindiffundierten Sauerstoff und die damit verbundene Bildung des Nb₂O₅. Das durch SIMS erhaltene Sauerstofftiefenprofil bestätigt dies ebenfalls (Abb. 6.13).

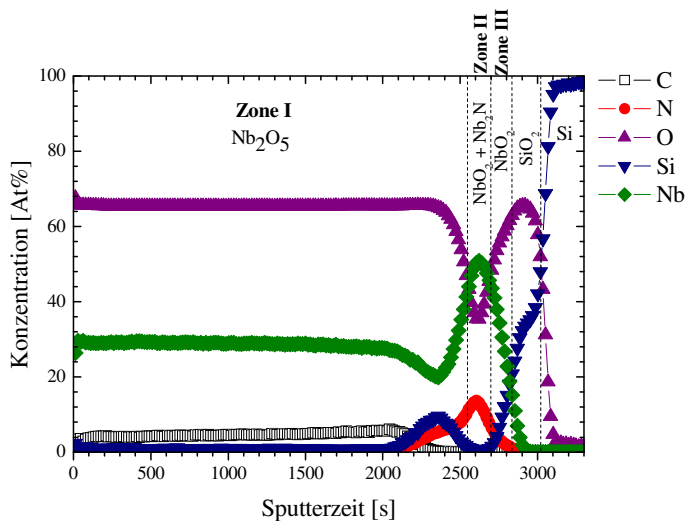


Abb. 6.13

SIMS-Tiefenprofil des 500 nm-Films nach 1 min NH₃ bei 1000 °C und 1 min O₂ bei 550 °C. Die Zuordnung der Phasen aufgrund XRD ist eingezeichnet.

Das Tiefenprofil des Sauerstoffes zeigt zwei Hauptzonen, die als Zone I und Zone III bezeichnet wurden. Die Zone I (0 – 2500 s) besetzt fast den ganzen Film und ist lokalisiert an der Oberfläche und im mittleren Bereich des Films. Der Gehalt des Sauerstoffes liegt hier bei etwa 65.4 At.-% und der Gehalt des Niobs beträgt etwa 28.7 At.-%, was annähernd der Zusammensetzung von Nb₂O₅ entspricht. Zusammenfassend lässt sich aufgrund der XRD- und SIMS-Daten für Zone I sagen, dass die Oberfläche des Films durch den Sauerstoff unter Bildung von β -Nb₂O₅ oxidiert worden ist. Das vorher im Nitridierungsschritt gebildete δ' -NbN und β -Nb₂N wurden entweder in tiefere Bereiche des Films gedrückt oder unter Oxidbildung zerstört.

Die Zone III (2700 – 2800 s) ist am Filminterface lokalisiert. Der Niob- und Sauerstoffgehalt beträgt etwa 27 bzw. 59 At.-%, was der Zusammensetzung von NbO₂ entspricht.

Die Zone II (2500 – 2700 s) befindet sich im Zwischenbereich zwischen zwei Oxidzonen. In diesem Bereich steigt der Gehalt des Stickstoffes bis auf 13.6 At.-%. Dabei liegen die Gehalte an Sauerstoff und Niob bei etwa 35.4 bzw. 50.4 At.-%. Diese Zone kann als eine Mischzone der zwei Phasen NbO₂ und Nb₂N oder als die Zone, in der die Bildung eines Oxynitrides mit angenäherter Stöchiometrie [Nb] : [N] : [O] ≈ 3.7 : 1 : 2.6 stattgefunden hat, definiert werden.

Der Verlauf der Tiefenprofile zeigt, dass die Bildung des Nb₂O₅ und die Diffusion des Sauerstoffes von der Oberfläche ins Innere des Films zwei gleichzeitig ablaufende Prozesse verursachen. Von einer Seite verdrängt der eindiffundierende Sauerstoff den Stickstoff aus dem Film. Andererseits führt die Diffusion des Sauerstoffes aufgrund des Schneeflug-Effektes zur Aufstauung des Stickstoffes in den tiefliegenden Bereichen des Films. Bei der Oxidation bei 600 °C setzt das Nb₂O₅ alle bei der Nitridierung entstandenen Phasen um.

6.2.3 Oberflächencharakterisierung der getemperten Proben

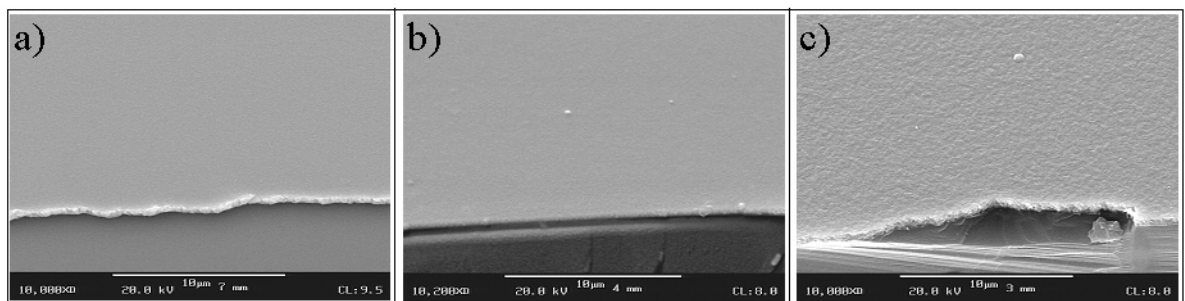


Abb. 6.14

REM-Aufnahme (Vergrößerung x10.000): a) des as-deposited 500 nm-Films; b) des 500 nm-Films nach 1 min NH₃ bei 1000 °C; c) des 500 nm-Films nach 1 min NH₃ bei 1000 °C und 1 min O₂ bei 600 °C. Die Abbildung c) stellt die Oberfläche von der Probe dar, wo die komplette Umwandlung des Films in Nb₂O₅ stattgefunden hat.

Wie auch bei dünnen 200 nm-Filmen wurde die Oberfläche des 500 nm-Films, bei dem sich nur die Nb₂O₅-Phase gebildet hat, mittels REM charakterisiert (Abb. 6.14c). Der Vergleich der Oberfläche des komplett oxidierten Films mit dem as-deposited Film (Abb. 6.14a) und mit dem Film nach der Nitridierung (Abb. 6.14b) zeigt, dass die zweifache Temperung des

500 nm-Films in NH_3 und weiterhin in O_2 sowie die Bildung des Nb_2O_5 zur Zunahme der Oberflächenrauigkeit führt (Abb. 6.14c).

Wie es bereits bei dünnen Filmen diskutiert wurde, führt die indirekte Oxidation der Nb-Filme und die Bildung des Nb_2O_5 zu keiner Rissbildung auf der Filmoberfläche. Im Gegensatz dazu führt die direkte Oxidation der Ausgangsschicht im O_2 -Strom und die Bildung des Nb_2O_5 zur wesentlichen Ausdehnung des Films und zum Aufkommen der zahlreichen Risse auf der Filmoberfläche (Abb. 6.3d). Die REM-Daten zeigen, dass die Reaktionsreihenfolge den Haupteinfluss auf die Oberflächenqualität bei der Bildung des Nb_2O_5 hat. Wie erwartet, verursacht die Nitridierung des Nb-Films in NH_3 und die darauf folgende Oxidation in O_2 einen wesentlich kleineren Stress zwischen Niob und den gebildeten Phasen als zwischen Niob und Niobpentoxid während der direkten Oxidation des Niobs im O_2 -Strom.

6.2.4 Nitridierung der Nb_2O_5 -Filme

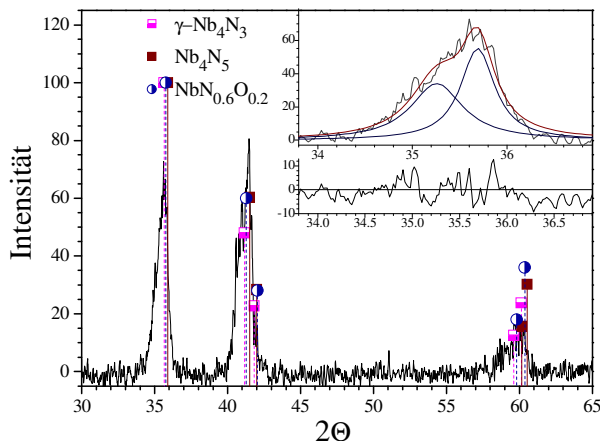


Abb. 6.15

XRD des 500 nm-Films nach dreifacher RTP-Temperatur (1 min NH_3 bei 1000 °C, 1 min O_2 bei 600 °C, 1 min NH_3 bei 1000 °C). Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Lorentz-Fit des Reflexes bei 35.6° 2θ dar.

Der komplett oxidierte 500 nm-Film wurde weiterhin noch einmal in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C nitridiert. Das XRD-Bild dieser Probe nach der letzten Nitridierung ist in Abb. 6.15 dargestellt. Wie auch beim dünnen Film hat das Röntgendiffraktogramm des 500 nm-Films, welcher dreifacher Temperatur ausgesetzt wurde, drei Reflexe, die bei etwa 35.6°, 41.46° und 59.66° in 2θ Scala liegen. Aufgrund der XRD-Basisdaten kann man diese Reflexe zu den verschiedenen Niobnitrid- (Nb_4N_3 , Nb_4N_5) und Nioboxynitridphasen mit unterschiedlichen Verhältnissen zwischen Niob, Stickstoff und Sauerstoff zuordnen. Um die Frage beantworten zu können, ob sich eine oder mehrere

Phasen während der letzten Nitridierung gebildet haben, wurde der Reflex bei $35.6^\circ 2\Theta$ durch eine Lorentz-Funktion gefittet. Dieser Reflex ist asymmetrisch, weswegen die optimalen Fitergebnisse durch einen doppelten Lorentz-Fit ermittelt wurden (Ausschnitt in Abb. 6.15).

Der Fit zeigt, dass der Reflex bei $35.6^\circ 2\Theta$ aus zwei überlappenden Reflexen besteht, welche bei etwa 35.26° und $35.69^\circ 2\Theta$ liegen. Die durch die Simulation erhaltene 2Θ -Lage des Reflexes mit größerer Intensität liegt nahe zu dem 2Θ -Wert von $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ ($35.641^\circ 2\Theta$ [Che71]). Der zweite Reflex bei $35.26^\circ 2\Theta$ lässt sich durch die XRD-Basisdaten nicht identifizieren. Die XRD- und Fit-Daten deuten auf die Bildung von mehreren Phasen hin, welche sich im 500 nm-Film nach der dreifachen Temperung ($\text{NH}_3 - \text{O}_2 - \text{NH}_3$) gebildet haben. Um die gebildeten Phasen genauer identifizieren zu können, wurden bei dieser Probe die Elementtiefenprofile durch SIMS bestimmt.

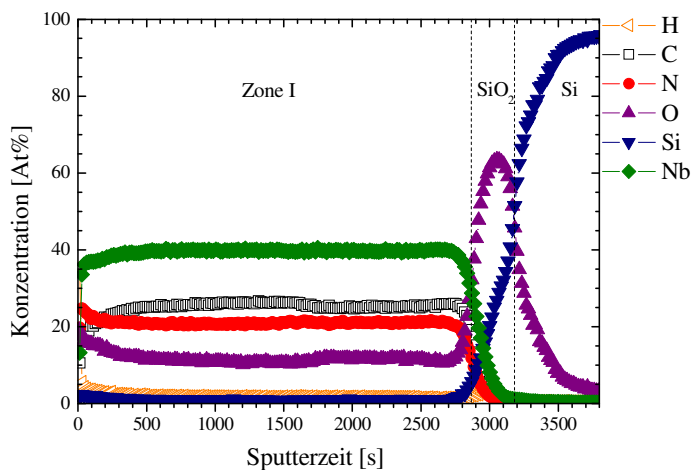


Abb. 6.16

SIMS-Tiefenprofil von 500 nm-Nb auf SiO_2/Si nach dreifacher RTP-Temperung (1 min NH_3 bei 1000°C , 1 min O_2 bei 600°C , 1 min NH_3 bei 1000°C).

Das SIMS-Bild (Abb. 6.16) dieser Probe zeigt nur einen Bereich mit folgenden Atomkonzentrationen der Elemente: $[\text{O}] \approx 11 \text{ At.-%}$, $[\text{N}] \approx 21 \text{ At.-%}$, $[\text{Nb}] \approx 40 \text{ At.-%}$. Der gleichmäßige Verlauf des Nb- sowie des N-Tiefenprofiles deutet auf die Bildung einer Phase hin. Das Tiefenprofil des Sauerstoffes zeigt einen Knick bei etwa 1750 s Sputterzeit, was zur Vergrößerung der Sauerstoffkonzentration um ca. 1 At.-% im Interfacebereich führt. Die Elementverhältnisse deuten trotz kleiner Änderung des Sauerstoffgehaltes am Interface auf die Bildung einer Nioboxynitridphase mit einer Zusammensetzung von $\text{NbN}_{0.5}\text{O}_{0.2}$ oder einer Nitridphase, deren Zusammensetzung dem Nb_2N entspricht. Die Auswertung des Röntgendiffraktogramms dieser Probe zeigt keinen Hinweis auf die Bildung des Nb_2N . Aufgrund XRD-Daten sollte der Hauptreflex des Nb_2N bei $38.503^\circ 2\Theta$

liegen [ICDD PDF № 75-1616], was keine Bestätigung in den experimentellen Daten findet. Die XRD- und Fit-Daten weisen auf die Bildung der Nb₄N₃-Phase hin. Die Literaturlage der Nb₄N₃-Phase (35.641°, 41.167°, 41.826°, 59.63° und 60.135° 2θ [Che71]) zeigt eine relativ gute Übereinstimmung mit den Fit-Ergebnissen und den Ergebnissen der XRD-Messung. Der Unterschied zwischen Literatur- und Fit-Positionen des Reflexes bei 35.69° 2θ beträgt 0.049°. Die Anwesenheit von nur einem Bereich auf dem SIMS-Bild dieser Probe widerspricht den Fit-Ergebnissen, bei denen die Bildung von mindestens zwei Phasen bevorzugt ist. Das Problem ist lösbar unter der Annahme, dass die zweite Phase, die sich in dieser Probe gebildet hat, fast den gleichen Gehalt der Elemente wie die Nb₄N₃-Phase hat. In den XRD-Basisdaten kann man finden, dass das Nioboxynitrid NbN_{0.6}O_{0.2} [ICDD PDF № 25-1359] fast die gleiche Lage in der 2θ Scala hat wie die Nb₄N₃-Phase. Die Analyse des NbN_{0.6}O_{0.2} (oder Nb₄N_{2.4}O_{0.8})-Gehaltes zeigt, dass die Verhältnisse der Elemente in diesem Oxynitrid fast gleich sind wie bei der Nb₄N₃-Phase (NbN_{0.6}O_{0.2} = NbX_{0.8} = Nb₄N_{3.2}). Man kann also vermuten, dass die Bildung der beiden Phasen Nb₄N₃ and NbN_{0.6}O_{0.2} bei der dreifachen Temperung des Niobfilms nebeneinander stattfindet.

Der relativ große Gehalt des Kohlenstoffes im Film kann durch die Verwendung eines Graphitsuszeptors bei der RTP-Temperung erklärt werden. Außerdem wird vermutet, dass die dreifache Temperung eine Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit ausgelöst hat, was die Diffusion des Kohlenstoffes von der Oberfläche in den Film erleichterte.

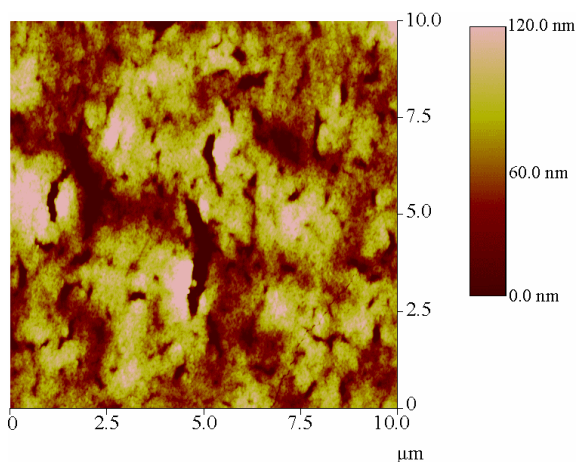


Abb. 6.17

Die AFM-Aufnahme der Oberfläche des 500 nm-Films nach dreifacher RTP-Temperung (1 min NH₃ bei 1000 °C, 1 min O₂ bei 600 °C, 1 min NH₃ bei 1000 °C). Der Rms-Wert der Rauigkeit beträgt 36.138 nm.

Die Oberfläche des 500 nm-Films nach dreifacher Temperung wurde mittels Rasterkraftmikroskopie charakterisiert (Abb. 6.17). Die AFM-Aufnahme zeigt eine relativ große Rauigkeit der Probenoberfläche nach der dreifachen RTP-Temperung. Der Rms-Wert (Rauigkeitswert) dieser Probe beträgt 36.138 nm und ist kleiner als der Rms-Wert

des 200 nm-Films, welcher unter dem gleichen Ansatz getempert wurde. Zum Vergleich beträgt der Rms-Wert des 500 nm-Films nach der zweifachen Temperung (in O₂ für 1 min bei 500 °C und danach in NH₃ für 1 min bei 1000 °C) 52.376 nm. Diese Daten bestätigen auch die durch REM erhaltenen Informationen, dass die Ansatzreihenfolge eine entscheidende Wirkung auf die Oberflächenqualität hat.

Einen differenzierten Überblick über die räumliche Zusammensetzung der Probe geben TEM/EELS-Untersuchungen des Films.

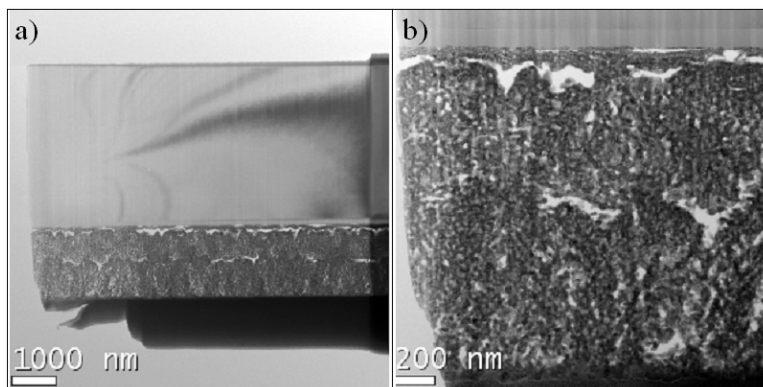


Abb. 6.18

TEM-Hellfeldaufnahmen des 500 nm-Films nach dreifacher RTP-Temperung (1 min NH₃ bei 1000 °C, 1 min O₂ bei 600 °C, 1 min NH₃ bei 1000 °C) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

Eine TEM-Untersuchung des 500 nm-Films zeigt, dass die polykristalline Struktur des Films nach dreifacher Temperung fast nicht mehr zu erkennen ist (Abb. 6.18). Die Probe hat eine poröse Struktur mit einer Schichtdicke von etwa 1650 nm, was auf eine starke Ausdehnung des Films während der dreifachen Temperung hindeutet. Nur bei der Hellfeldaufnahme mit der geringen Vergrößerung kann man die Bildung einer zahnförmigen niedrig kristallinen Struktur erkennen (Abb. 6.18a).

Eine hohe Porosität der Probe kann auch, wie beim dünnen 200 nm-Film, durch die Gasdiffusion (Wasserdampfdiffusion) im Innern des Films bei der Temperung des Nb₂O₅ in NH₃ erklärt werden.

Die Elementverteilungsaufnahmen (Abb. 6.19) bestätigen die Ergebnisse der SIMS-Tiefenprofilanalyse, welche auf eine gleichmäßige Verteilung der Elemente in der Probe hindeuten. Wie erwähnt, hat das Sauerstofftiefenprofil (Abb. 6.16) einen kleinen Knick nach etwa 1750 s Sputterzeit, was zu einer Zunahme des Sauerstoffgehaltes um ca. 1 At.-% im Interfacebereich der Probe führt. Diese geringe Änderung der Sauerstoffkonzentration kann kaum auf dem Elementverteilungsbild des Sauerstoffes erkannt werden (Abb. 6.19c).

Die Bildung von zwei Zonen bzw. Phasen in dieser Probe, auf deren Bildung die Fit-Daten hinweisen, kann am Querschnitt der Probe (Abb. 6.18a) erkannt werden.

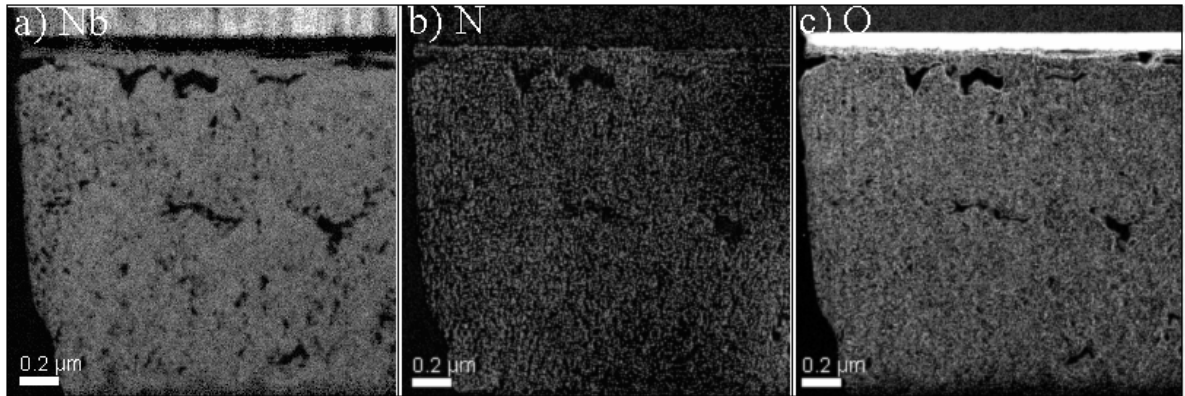


Abb. 6.19

Elementverteilungsbilder (EFTEM) a) des Niobs, b) des Stickstoffes, c) des Sauerstoffes nach der dreifachen RTP-Temperung (1 min NH₃ bei 1000 °C, 1 min O₂ bei 600 °C, 1 min NH₃ bei 1000 °C) des 500 nm-Niobs (ursprüngliche Schichtoberfläche unten, Niob/SiO₂-Grenzfläche oben).

Da die Ionisationskanten der in der Probe enthaltenen Elemente hinsichtlich des Energieverlustes sehr eng beieinander liegen, sind die EFTEM-Bilder nicht absolut zuverlässig. Daher wurden auch STEM/EELS Messungen durchgeführt. An elf Punkten unterschiedlicher Tiefe wurden im Film EEL-Spektren aufgenommen (Abb. 6.20a), um Informationen über die Zusammensetzung des Films zu erhalten.

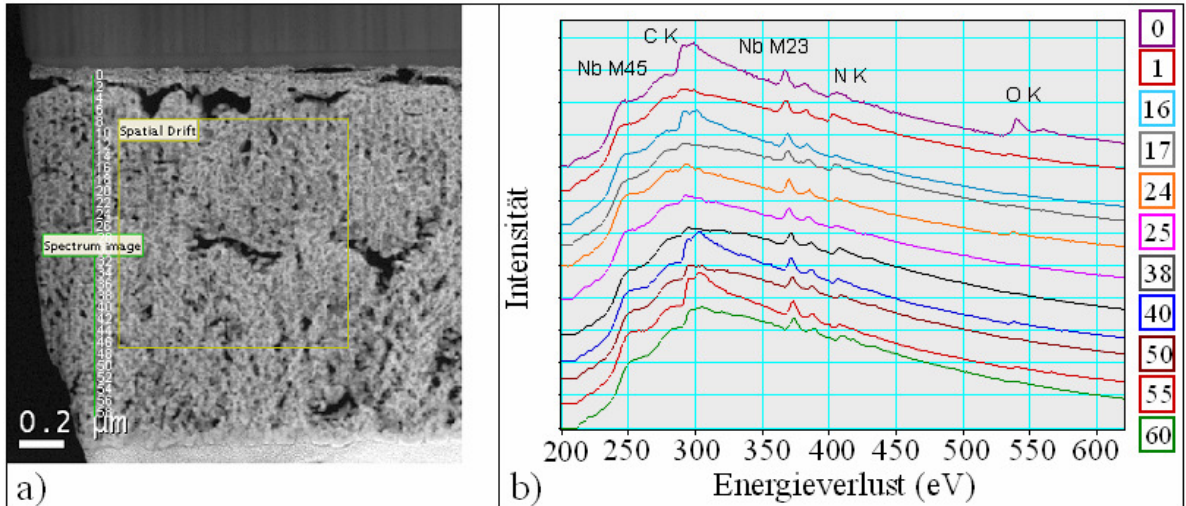


Abb. 6.20

a) HAADF-STEM von 500 nm-Nb nach dreifacher RTP-Temperung (1 min NH₃ bei 1000 °C, 1 min O₂ bei 600 °C, 1 min NH₃ bei 1000 °C). Die Stellen, von denen die EEL-Spektren aufgenommen wurden, sind mit Zahlen gekennzeichnet; b) Energieverlustspektren (EELS) von den markierten Stellen.

Erste Ergebnisse zeigen, dass in der Niobschicht sowohl Nitrid- als auch Oxynitridphasen vorliegen. Hierbei zeigt sich, dass am Interface des Films (Punkt 0, Abb. 6.20b) das Vorkommen von sowohl Stickstoff als auch Sauerstoff detektiert wurde. So werden hier die

Nb M5-Linie bei 245 eV Verlust, die Nb M4-Linie bei 278 eV wie auch die Nb M3- und M2-Linien bei 366 bzw. 381 eV Verlust detektiert. Zusätzlich treten die N K-Linie bei 406 eV, die O K Linie bei 540 eV und die C K-Linie bei 300 eV auf. Die gleichzeitige Anwesenheit der O K-Kante und N K-Kante zeigen auch einige Spektren, die im Bulk des Films (Punkte 1, 24, 40, Abb. 6.20b) und an der Filmoberfläche (Punkt 55, Abb. 6.20b) aufgenommen wurden. Dies kann als ein Hinweis auf die Bildung einer Nioboxynitridphase während der dreifachen RTP-Temperung des 500 nm-Films betrachtet werden.

Die K-Kante des Stickstoffes wurde in allen aufgenommenen Punktspektren detektiert. Die K-Linie des Sauerstoffes fehlt oder ist nur andeutungsweise bei den Spektren 16, 17, 25, 38, 50 und 60 zu erkennen.

Aufgrund der EEL-Spektren können keine abgegrenzten Phasenbereiche in dieser Probe gefunden werden. Die Stickstoff- sowie Stickstoff- und Sauerstoffhaltigen Zonen sind im ganzen Film ziemlich gleichmäßig verteilt. Auf eine gleichmäßige Verteilung der Elemente deuten, wie bereits diskutiert wurde, auch die SIMS- und EFTEM-Daten. Eine Aufklärung für die bei dieser Probe erhaltenen Messergebnisse kann die Vergleichsanalyse des 500 und 200 nm-Films liefern. Die EFTEM/EELS-Daten des 200 nm-Films, welcher der dreifachen Temperung ausgesetzt wurde, deuten auf die Bildung von zwei Phasen hin: an der Oberfläche – Nb_4N_3 und im Bulk bzw. am Interface des Films – eine Nioboxynitridphase ($\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$). Bei der letzten Temperung wurden die beiden Filme (200 und 500 nm) vom gleichen Ausgangszustand (Nb_2O_5) aus weiter nitridiert. Um die gleichen Produkte zu bilden brauchen dickere Filme höhere Temperaturen oder längere Temperungszeiten. In unserem Fall wurde der 500 nm-Film für die gleiche Zeit und bei gleicher Temperatur wie der 200 nm-Film nitridiert. Deswegen können in diesem Fall die Phasen, die sich bei der Temperung des 500 nm-Films gebildet haben, annähernd als die Zwischenprodukte bei der Temperung des 200 nm-Films betrachtet werden, welche bei weiterer Nitridierung zur Bildung von zwei Zonen im Film (Nb_4N_3 und $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$) führen sollten. In Anbetracht der oben erwähnten Überlegungen kann man sich die Nitridierung des 500 nm-Films in NH_3 auf folgende Weise vorstellen. Am Anfang der Nitridierung diffundiert der Stickstoff von der Oberfläche ins Bulkmaterial und weiterhin zum Interfacebereich des Films und bildet mit dem Nb_2O_5 eine Nioboxynitridphase, die weiter zu Nb_4N_3 umgesetzt wird. Die Vertreibung des Sauerstoffes und die Bildung des Niobnitrides finden nur an einigen Stellen der Probe statt. Diese Stellen können sich eventuell an Korngrenzen oder an den Filmzonen, wo der

Zugang des Gases durch die Poren erleichtert ist, befinden. Die Entwicklung von zwei ausgeprägten Bereichen, die beim dünnen Film detektiert wurden, kann durch die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates erklärt werden. Dieser aus dem Substrat diffundierte Sauerstoff stabilisiert das gebildete Oxynitrid und verhindert die Verdrängung des Sauerstoffes durch den von der Oberfläche eindiffundierten Stickstoff im Interfacebereich des Films. Dies führt zur Bildung des Nb₄N₃ an der Filmoberfläche, wo die Wirkung des vom SiO₂ ausdiffundierten Sauerstoffes nachlässt. Es kann zusammengefasst werden, dass sich beim 500 nm-Film, welcher der dreifachen Temperatur ausgesetzt wurde, die beiden Phasen Nb₄N₃ und Nb_xN_yO_z gebildet haben.

SIMS- und EELS-Daten deuten auf eine wesentliche Konzentration des Kohlenstoffes in der Probe, dessen Anwesenheit in der Probe durch die Verwendung eines Graphitsuszeptors bei der RTP erklärt werden kann. Der große Gehalt des Kohlenstoffes in tiefliegenden Bereichen der Probe ist auf die hohe Filmporosität zurückzuführen.

6.3 Zusammenfassung

Die 200 und 500 nm dicken Nb-Filme auf dem SiO₂/Si-Substrat wurden zuerst in einer Ammoniakatmosphäre nitridiert und weiterhin in einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert. Die Proben, bei denen die komplette Umwandlung des Films in Nb₂O₅ stattgefunden hatte, wurden nochmals in NH₃ nitridiert. Die dreifache Temperung der Filme wurde durchgeführt, um Nioboxynitride mit einer akzeptablen Oberflächenqualität herzustellen.

Wie erwartet, hängt der Nitridierungsgrad des Nb-Films von der Diffusion des Stickstoffes und von der Filmdicke ab. Die Bereiche mit höherem Nitridierungsgrad befinden sich an der Filmoberfläche, in Richtung Substrat nimmt die Konzentration des Stickstoffes ab. Daher wurden die höheren Nitride, wie Nb₄N₅ und δ'-NbN, an der Filmoberfläche und das Nb₂N im Bulkbereich bzw. am Interface detektiert. Die Bildung von NbO₂ bei der Nitridierung des 500 nm-Films kommt durch die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates zustande. Beim 200 nm-Film führt die dünne Schichtdicke zum Abbau der Oxidzone am Interface und zur Bildung der Nitridzone durch den ganzen Film.

Die Oxidation der nitridierten Filme in molekularem Sauerstoff zeigte die Abhängigkeit zwischen dem Oxidationsgrad des Films und seiner Schichtdicke. Bei 200 nm-Filmen wurde die Bildung des Nb₂O₅ nach 1 min Oxidation bei 500 °C detektiert, während beim dickeren Film der gleiche Oxidationsgrad nach 2 minütiger Temperung bei gleicher Temperatur erreicht wurde. Die komplette Umwandlung der bei der Nitridierung in NH₃ entstandenen Nitridphasen in Nb₂O₅ kommt beim 200 nm-Film nach 1 min Oxidation bei 550 °C und beim 500 nm-Film nach 1 min in O₂ bei 600 °C zustande.

Wie bereits diskutiert, führt die indirekte Oxidation der Nb-Filme und die Bildung des Nb₂O₅ durch die Oxidation der vorher nitridierten Filme zu keiner Rissbildung auf der Filmoberfläche. Die REM-Daten zeigen, dass die Reaktionsreihenfolge den Haupteinfluss auf die Oberflächenqualität bei der Bildung des Nb₂O₅ hat. Wie erwartet, verursachen die Nitridierung des Nb-Films in NH₃ und folgende Oxidation in O₂ viel kleineren Stress zwischen Niob und gebildeten Phasen als zwischen Niob und Niobpentoxid während der direkten Oxidation des Niobs im O₂-Strom. Der Unterschied in der Oberflächenqualität der Nb₂O₅-Filme kann durch die unterschiedlichen Oxidationsraten erklärt werden. Die Oxidation der as-deposited Nb-Filme in molekularem Sauerstoff erfolgt mit einer hohen Geschwindigkeit, was zu einer schnellen Produktbildung sowie zum Stressaufkommen im

Wachstumsbereich des Nb_2O_5 führt und somit die Delamination des gebildeten Nb_2O_5 -Films vom Substrat verursacht. Die Oxidation der bereits nitridierten Filme erfolgt wesentlich langsamer, da die bei der Nitridierung gebildeten Nitride eine Diffusionsbarriere für den eindiffundierten Sauerstoff bilden. Bei der direkten Oxidation der as-deposited Filme im O_2 -Strom erfolgt die Bildung des Nb_2O_5 durch den ganzen Film nach 5 min Oxidation bei 450 °C bzw. nach 1 min Oxidation bei 500 °C. Die gleiche Produktbildung bei den zuvor nitridierten Filmen benötigt eine höhere Oxidationstemperatur. Bei den nitridierten 200 nm-Filmen erfolgt eine komplette Umwandlung des Films in Nb_2O_5 nach 1 min Oxidation bei 550 °C und bei dickeren 500 nm-Filmen nach 1 min Oxidation bei 600 °C. Die Oxidation der vorher nitridierten Filme führt zum wesentlich niedrigeren Stress zwischen dem Niob und den gebildeten Oxidphasen als zwischen dem Niob und Niobpentoxid bei der direkten Oxidation des Niobs in molekularem Sauerstoff.

Die weitere Nitridierung der Filme, bei denen die Bildung nur einer Nb_2O_5 -Phase bei der Oxidation zustande gekommen ist, führt zur Bildung von zwei Phasen: Nb_4N_3 und $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$. Die Zusammensetzung des gebildeten Nioboxynitrides entspricht am wahrscheinlichsten einer Zusammensetzung von $\text{NbN}_{0,6}\text{O}_{0,2}$. Nach Literaturangaben [BrE61*, Gme70] zerfallen die pulverförmigen Nioboxynitride δ - $\text{NbN}(\text{O})$ (mit einer Zusammensetzung von $\text{Nb}_{0,69}\text{N}_{0,75}\text{O}_{0,25}$) und ϵ - $\text{NbN}(\text{O})$ (mit einer Zusammensetzung von $\text{Nb}_{0,82}\text{N}_{0,81}\text{O}_{0,19}$) oberhalb 900 °C in binäre Nioboxid- und Niobnitridphasen. Der unter oben beschriebenen Reaktionsbedingungen gebildete Nioboxynitridfilm wurde nach der Temperung bei 1000 °C detektiert.

Sowohl die 200 als auch 500 nm-Filme zeigen nach der dreifachen Temperung eine hohe Porosität. Die hohe Porosität der Probe kann durch die Gasbildung und die Gasdiffusion im Innern des Films bei der Temperung des Nb_2O_5 in NH_3 erklärt werden. Ein ähnlicher Effekt wurde bei der Ammonolyse des pulverförmigen Nb_2O_5 bei Brayner et al. [BrR00] beobachtet. Dabei wurde die Ammonolyse des Nb_2O_5 für die Herstellung des makroporösen Nioboxynitrides eingesetzt. Die EFTEM/EELS-Untersuchungen zeigen, dass sich beim dünnen 200 nm-Film zwei ausgeprägte Zonen (an der Oberfläche – Nb_4N_3 , im Bulk bzw. am Interface – $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$) gebildet haben. Beim 500 nm-Film zeigte sich, dass die stickstoffhaltigen sowie stickstoff- und sauerstoffhaltigen Zonen, welche entsprechend Nb_4N_3 und $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$ zugeordnet wurden, im ganzen Film ziemlich gleichmäßig verteilt

sind. Dies lässt sich auf eine beginnende Umsetzung des Nioboxynitrides in Nb_4N_3 zurückführen.

Die Oberflächen der 200 sowie 500 nm-Filme nach der dreifachen Temperung zeigen eine niedrigere Rauigkeit als die Oberfläche der Probe, welche einer zweifachen Temperung (1 min O_2 bei 500 °C und danach 1 min NH_3 bei 1000 °C) ausgesetzt wurde.

Die Phasenbildung in 200 bzw. 500 nm-Filmen nach der zweifachen bzw. dreifachen Temperung in Ammoniak, Sauerstoff und gegebenenfalls nochmals in Ammoniak wird in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 6.1

Phasenbildung in 200 bzw. 500 nm-Filmen nach der zweifachen bzw. dreifachen Temperung (NH_3 , O_2 und NH_3).

Nb Filmdicke, nm	1 min NH_3 bei 1000 °C	Oxidation im O_2 -Strom			1 min NH_3 bei 1000 °C
		Temp., °C	Zeit, min	gebildete Phasen	
200	δ' -NbN; Nb_4N_5	400	1	δ' -NbN; Nb_4N_5	keine Nitridierung
		500	1	δ' -NbN; Nb_4N_5 , β - Nb_2O_5	
			2		
		550	1	β - Nb_2O_5	γ - Nb_4N_3 , $Nb_xO_yN_z$
600	1				
500	δ' -NbN, β - Nb_2N , NbO_2	400	1	δ' -NbN, β - Nb_2N , NbO_2	keine Nitridierung
		500	1		
			2	δ' -NbN, β - Nb_2N , NbO_2 , β - Nb_2O_5	
		550	1	β - Nb_2N , NbO_2 , β - Nb_2O_5	
600	1	β - Nb_2O_5	γ - Nb_4N_3 , $Nb_xO_yN_z$		

Kapitel 7

7 Oxidation der Niob-Schichten in molekularem Sauerstoff bei 400 °C und folgende Nitridierung der oxidierten Filme in Stickstoff

Die in den Kapiteln 5 und 6 beschriebenen experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Bildung der Nioboxynitride durch die Nitridierung der Nb₂O₅-Filme in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C erfolgt. Die Nb₂O₅-Filme, welche durch die direkte Oxidation der Nb-Filme im O₂-Strom entstanden sind, zeigen eine große Oberflächenrauigkeit und Delamination der Nb-Filme vom Substrat. Die große Oberflächenrauigkeit bzw. Delamination der Filme ist mit der Bildung des Nb₂O₅ verbunden. Die erzeugten REM- und AFM-Bilder zeigen, dass die Bildung des Nb₂O₅ zur wesentlichen Ausdehnung der Schicht und zum Aufkommen der zahlreichen Risse auf der Filmoberfläche führt (siehe Kapitel 5). Die Nitridierung der Filme, welche bei der Oxidation nicht komplett in Nb₂O₅ umgewandelt sind, in einer Ammoniakatmosphäre führt zur Bildung von δ'-NbN und Nb₄N₅ hin. Die gute Ausbildung der stickstoffreichen Niobnitride ist auf die hohe Reaktivität des NH₃ zurückzuführen. Die bei der Oxidation gebildeten Nioboxide stellen eine effektive Barriere für den eindiffundierenden Stickstoff dar. Die Diffusionsbarrierefunktion der Nioboxide hängt vom Sauerstoffgehalt im Nioboxid ab. Die substöchiometrischen Nioboxide mit einem niedrigen Sauerstoffanteil wirken als schwächere Diffusionsbarrieren für den eindiffundierenden Stickstoff im Vergleich zu den stöchiometrischen Nioboxiden NbO, NbO₂ und Nb₂O₅.

In der nächsten Versuchsreihe werden die Niobfilme bei tiefen Temperaturen im O₂-Strom oxidiert, so dass die Bildung der sauerstoffarmen Phasen Nb(O) und NbO_m erfolgt. Die gebildeten substöchiometrischen Phasen Nb(O) und NbO_m können bei einer weiteren

Nitridierung dem Stickstoffdruck schlecht widerstehen und eventuell eine Phase bilden, die sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff enthält. Um die Bildung der stickstoffreichen Niobnitride zu vermeiden, wird die Nitridierung in molekularem Stickstoff durchgeführt, der eine deutlich niedrigere Reaktivität als Ammoniak aufweist. Dieser Ansatz dient dazu eine mögliche Bildung der Nioboxynitride zu untersuchen. Dabei werden 200 und 500 nm dicke Niobfilme auf Silizium-(100)-Wafern mit 100 nm thermisch erzeugter Oxidschicht für 1 min bei 400 °C in einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert und weiterhin in einer Stickstoffatmosphäre für 1 min im Temperaturbereich zwischen 600 und 1000 °C nitridiert.

7.1 200 nm Niob auf SiO₂/Si

7.1.1 Oxidation in molekularem Sauerstoff für 1 min bei 400 °C

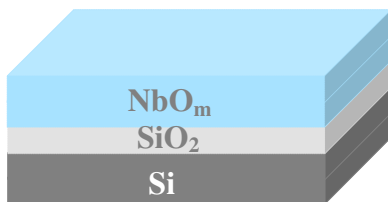


Abb. 7.1

Eine schematische Darstellung des Filmaufbaus (200 nm Niob) nach der Oxidation im O₂-Strom für 1 min bei 400 °C.

Wie schon in Kapitel 5 behandelt wurde, führt die Oxidation des 200 nm-Films im O₂-Strom zur Bildung von nur einer Phase. Diese Phase kann anhand der XRD-Basisdaten einer festen Lösung Nb(O) oder einem substöchiometrischen Nioboxid NbO_m zugeordnet werden. Die niedrige Kristallinität (niedrige Reflexintensität auf dem XRD-Bild (Abb. 5.2)) und der große Anteil des eingelagerten Sauerstoffes (eine relativ große Verschiebung des Reflexes zu kleineren 2 θ -Winkeln) in der für 1 min bei 400 °C oxidierten Probe sprechen für die Bildung eines Niobsuboxides. Die XRD- und Fit-Daten erlauben keine genauere Aussage über die bei der Oxidation für 1 min bei 400 °C entstandene Phase. Stöchiometrische Oxidphasen entstehen bei der Oxidation dieser Filme in Sauerstoff für 1 min bei 400 °C nicht. Die schematische Darstellung des entsprechenden Filmaufbaus ist in Abb. 7.1 dargestellt.

7.1.2 Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N₂ bei 600 °C

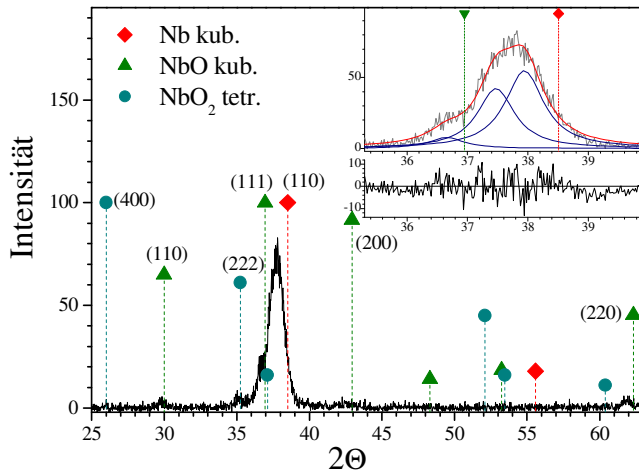


Abb. 7.2

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 600 °C). Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Lorentz-Fit des Diffraktogramms im Bereich von 35° bis 40° 2θ dar.

Die in molekularem Stickstoff für 1 min bei 600 °C durchgeführte Nitridierung der bei 400 °C oxidierten Filme führt zur Bildung von Oxidphasen mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt. Keine Nitride bilden sich bei diesen Reaktionsbedingungen. Abb. 7.2 stellt das Röntgendiffraktogramm des für 1min bei 600 °C nitridierten Films dar. Im Gegensatz zum oxidierten Film erfolgt die Bildung von stöchiometrischen Nioboxiden bei der Nitridierung im N₂-Strom. Das tetragonale NbO₂ kann durch den schwach ausgeprägten (222)-Reflex bei etwa 35° 2θ identifiziert werden. Der (110)-Reflex bei 30° 2θ und der (220)-Reflex bei etwa 62° 2θ deuten auf die Bildung der kubischen NbO-Phase hin. Weder der (200)-Reflex des NbO noch der (400)-Reflex des NbO₂ tritt auf dem Röntgendiffraktogramm des nitridierten Films auf. Die Abwesenheit dieser Reflexe, welche sich anhand der XRD-Basisdaten für Pulver eigentlich als Hauptreflexe zeigen sollen, weist auf das epitaktische Wachstum des NbO sowie des NbO₂ während der RTP-Temperatur des Nb-Films hin.

Der Hauptreflex liegt bei etwa 37.7° 2θ und hat eine deutliche Asymmetrie, was auf die Bildung dieses Reflexes durch die Überlagerung von mindestens zwei Reflexen hindeutet. Die Simulation des Hauptreflexes durch einen Lorentz-Fit (der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 7.2) weist drauf hin, dass sich dieser Reflex durch die Überlagerung von drei Einzelreflexen bei 36.655°, 37.473° und 37.943° 2θ gebildet hat. Der Reflex bei 36.655° 2θ lässt sich aufgrund der XRD-Basisdaten dem (111)-Reflex des kubischen NbO zuordnen. Dieser Reflex erfährt eine Verschiebung um 0.297° 2θ zu kleineren 2θ-Winkeln

gegenüber der Referenzlage des NbO-(111)-Reflexes [BoW66], was auf das Vorliegen einer Zugspannung im Film zurückzuführen ist. Der Reflex bei 37.943° 2 θ zeigt eine Verschiebung um 0.564° 2 θ zu kleineren Winkeln gegenüber der Position des Nb-(110)-Reflexes in XRD-Basisdaten [ICDD PDF № 34-370] und kann der festen Lösung Nb(O) oder einem substöchiometrischen Nioboxid zugeordnet werden. Der Reflex bei 37.473° 2 θ spricht aufgrund seiner Position für die Bildung einer substöchiometrischen NbO_m-Phase. Die XRD- und Fit-Daten erlauben keine genaueren Aussagen über die Zusammensetzung des für 1 min bei 600 °C nitridierten Films.

Die weitere Ausbildung der oxidischen Phasen im 200 nm-Film bei der Nitridierung des vorher oxidierten Films ist auf die bei der Temperung stattgefundenen Diffusionsprozesse zurückzuführen. Um die Diffusion des Stickstoffes und Sauerstoffes bei der Nitridierung des oxidierten Films bei tiefen Temperaturen zu erhöhen, wurde einer der oxidierten Filme für 2 min bei 600 °C im N₂-Strom nitridiert. Das Röntgendiffraktogramm dieser Probe (nicht gezeigt) zeigt keinen wesentlichen Unterschied zu dem Diffraktogramm des für 1 min nitridierten Films. Die gleichen Reflexe treten bei beiden Proben auf.

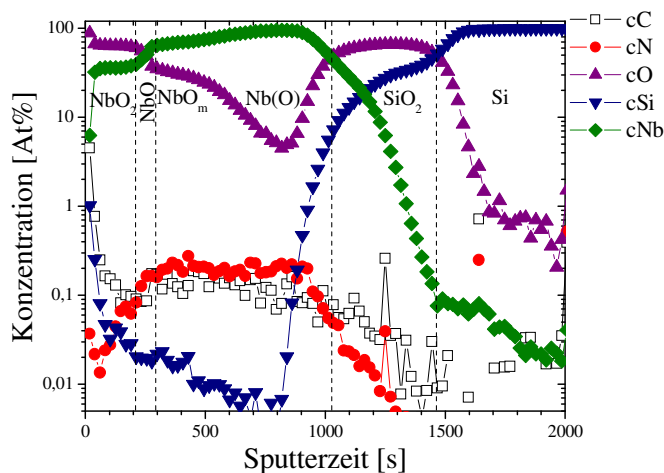


Abb. 7.3

SIMS-Tiefenprofil von 200 nm-Nb nach der Oxidation im O₂-Strom für 1 min bei 400 °C und der nachfolgenden Nitridierung in N₂ für 2 min bei 600°C. Die Phasenzuordnung aufgrund der XRD-Basisdaten ist eingezeichnet. Die Konzentrationsachse besitzt eine logarithmische Skalierung.

Um die Diffusion von Stickstoff bzw. Sauerstoff und die Phasenverteilung in dem für 2 min nitridierten Film zu untersuchen, werden die Element-Tiefenprofile des Films erstellt (Abb. 7.3). Das Tiefenprofil des Sauerstoffes zeigt zwei Bereiche. Am Interface zwischen dem Metallfilm und Substrat befindet sich ein schmaler Bereich, in dem der Gehalt des Sauerstoffes von 43.7 At.-% nach etwa 1012 s Sputterzeit auf 4.5 At.-% nach etwa 818 s Sputterzeit sinkt. In diesem Bereich erfolgt die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrats.

Der zweite Bereich nimmt fast die ganze Filmdicke ein und zeigt eine Zunahme des Sauerstoffgehaltes in die Richtung der Filmoberfläche von 4.5 At.-% nach etwa 818 s Sputterzeit bis auf 67 At.-% nach etwa 40 s Sputterzeit. In diesem Bereich ändert sich die Sauerstoffkonzentration stufenweise. An der Filmoberfläche befindet sich ein sauerstoffreicher Bereich, in dem der Sauerstoffgehalt sein Maximum erreicht. In diesem Bereich (von der Filmoberfläche bis zu 212 s Sputterzeit) liegt das Verhältnis zwischen den Konzentrationen von Sauerstoff und Niob bei etwa 1.8 : 1, was stöchiometrisch einer ungefähren Zusammensetzung von NbO₂ entspricht.

Ein gut ausgeprägter Bereich (zwischen 300 s und 1000 s Sputterzeit) mit substöchiometrischen Verhältnissen zwischen den atomaren Konzentrationen von Nb und O liegt im Bulkbereich sowie im Metall/Substrat-Interfacebereich des Films vor. Im Metall/Substrat-Interfacebereich liegt der Sauerstoffgehalt bei 4.5 At.-% und der Gehalt des Niobs bei 95.2 At.-% nach etwa 818 s Sputterzeit. Das Verhältnis zwischen den atomaren Konzentrationen von Nb und O deutet auf die Bildung einer festen Lösung Nb(O) in diesem Bereich des Films hin. Im Bulkbereich des Films steigt die Konzentration des Sauerstoffes auf 23.5 At.-% an und die Konzentration des Niobs sinkt bis auf 76.2 At.-% nach etwa 515 s Sputterzeit ab ($[Nb]/[O] \approx 3.2 : 1$). In Übereinstimmung mit den XRD-Daten kann diese Region einer substöchiometrischen NbO_m-Phase zugeordnet werden.

Im NbO₂/NbO_m-Interfacebereich gleichen sich die atomaren Konzentrationen von Niob und Sauerstoff aus, was auf die Bildung des NbO hindeutet.

Eine solche Verteilung der oxidischen Phasen im Film ist mit der Diffusion des Stickstoffes bei der Nitridierung des bei 400 °C oxidierten Films verbunden. Das Stickstofftiefenprofil zeigt eine Konzentrationssteigerung von ca. 0.04 At.-% an der Filmoberfläche bis auf 0.27 At.-% im Bereich, wo das NbO_m vorliegt. Das folgende Schema kann für die Aufklärung der Bildung der oxidischen Phasen und der Phasenverteilung im Nb-Film bei der Nitridierung verwendet werden. Das substöchiometrische NbO_m liegt vor der Nitridierung im Film vor. Am Anfang der Nitridierung diffundiert der Stickstoff in den Film hinein. Wie schon im Kapitel 5 erwähnt wurde, stellen die Nioboxide eine effektive Barriere für den eindiffundierenden Stickstoff dar. Das NbO_m lässt den Stickstoff bei der Nitridierung in einer geringen Menge in den Bulkbereich des Films hinein diffundieren. Dabei ersetzt der Stickstoff den Sauerstoff im Metallgitter und verursacht die Diffusion des verdrängten Sauerstoffes in Richtung der Filmoberfläche. Von der anderen Seite drückt der

eindiffundierende Stickstoff aufgrund des Schneepflug-Effektes den bei der Oxidation eingelagerten Sauerstoff von der Oberfläche in den Bulk des Films hinein [KrH88]. Die Diffusion des Sauerstoffes in zwei Gegenrichtungen führt zur Steigerung der Sauerstoffkonzentration an der Filmoberfläche. Wenn ein lokal bestimmtes [Nb]/[O]-Verhältnis 1:1 bzw. 1:2 erreicht wird, erfolgt die Bildung der stöchiometrischen Nioboxide NbO bzw. NbO₂. Die Bildung der stöchiometrischen Nioboxide hemmt die weitere Diffusion des Stickstoffs in den Film, da die stöchiometrischen Nioboxide eine stärkere Diffusionsbarriere für den eindiffundierten Stickstoff bilden als die substöchiometrischen Nioboxide. Der Stickstoff diffundiert an den Korngrenzen der gebildeten Oxide in die Bereiche, in denen die sauerstoffarmen Phasen NbO_m bzw. Nb(O) vorliegen, und lagert sich dort ein. Dies erklärt die größere Stickstoffkonzentration in Filmbereichen, in denen die feste Lösung Nb(O) und das NbO_m vorliegen, im Vergleich zu den Bereichen, wo sich NbO und NbO₂ gebildet haben. Das gleiche Phänomen wurde bei der Nitridierung der Vanadiumfilme in einer Stickstoffatmosphäre beobachtet [BeA04].

Die XRD-, Fit- und SIMS-Daten deuten auf die Bildung von mehreren oxidischen Phasen (NbO₂, NbO, NbO_m und die feste Lösung Nb(O)) bei der Nitridierung der bei 400 °C oxidierten Nb-Filme in einer Stickstoffatmosphäre für 1 bzw. 2 min bei 600 °C hin.

7.1.3 Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N₂ bei 700 °C

Die Nitridierung der oxidierten Niobfilme in einer Stickstoffatmosphäre für 1min bei 700 °C führt zur Bildung einer Oxidphase im Gegensatz zu der bei 600 °C nitridierten Probe. Das Röntgendiffraktogramm des für 1 min bei 700 °C nitridierten Films (Abb. 7.4) zeigt, dass die Bildung des kubischen NbO bei diesen Reaktionsbedingungen erfolgt. Das Röntgendiffraktogramm zeigt die charakteristischen Reflexe des NbO mit sehr niedrigen Intensitäten bei etwa 20.8°, 30°, 36.9°, 42.7°, 53.2° und 62.1° 2 θ . Alle diese Reflexe zeigen eine geringe Verschiebung zu kleineren 2 θ -Winkeln relativ zu den Referenzlagen der entsprechenden Reflexe in den XRD-Basisdaten [BoW66]. Dies ist auf die Existenz einer Zugspannung im Film zurückzuführen. Die bessere Ausbildung des NbO bei der 700 °C-Probe im Vergleich zur 600 °C-Probe kann durch die Zunahme der Sauerstoffsauddiffusion aus der SiO₂-Schicht des Substrates bei höheren Temperaturen erklärt werden.

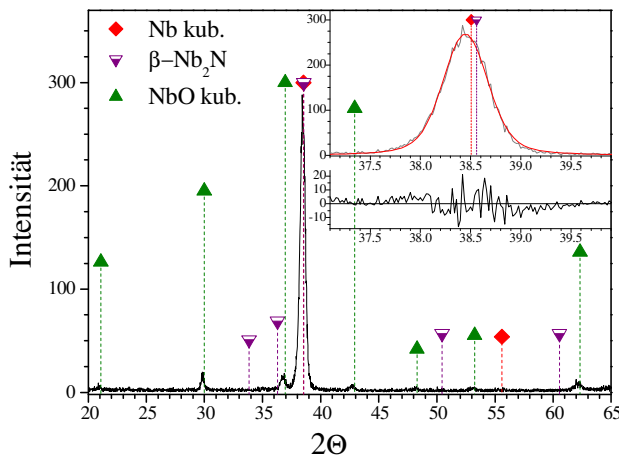


Abb. 7.4

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 700 °C). Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Voigt-Fit des Diffraktogramms im Bereich von 37° bis 40° 2θ dar.

Der Hauptreflex dieser Probe befindet sich aufgrund des Voigt-Fits bei 38.449° 2θ (der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 7.4) und zeigt eine Verschiebung zu kleineren 2θ-Winkeln um 0.058° 2θ relativ zur Literaturlage des Nb-(110)-Reflexes [ICDD PDF № 34-370] und um 0.11° 2θ relativ zur Position des (101)-Reflexes des hexagonalen Nb₂N in XRD-Basisdaten [Ter65]. Der Hauptreflex kann anhand der XRD-Daten entweder zu der festen Lösung des Stickstoffes in Niob oder zu dem hexagonalen Nb₂N zugeordnet werden. Eine große Intensität dieses Reflexes deutet auf eine dominierende Ausbildung der zu diesem Reflex zugeordneten Phase hin. Da sich keine Nitridphasen bei der Nitridierung der oxidierten Filme bei 600 °C bilden und da die Oxidphasen eine starke Diffusionsbarriere für den Stickstoff bilden, scheint eine dominierende Ausbildung des Nb₂N bei der 700 °C-Nitridierung unwahrscheinlich zu sein. Dies wird auch durch die Abwesenheit von weiteren Nb₂N-Reflexen bestätigt. Weder der (100)-Reflex bei 33.85° 2θ noch der (002)-Reflex bei 36.282° 2θ des Nb₂N lassen sich auf dem Röntgendiffraktogramm des bei 700 °C nitridierten Films detektieren. Dies lässt darauf schließen, dass die Bildung einer festen Lösung Nb(N) bei der Nitridierung der oxidierten Filme für 1 min bei 700 °C erfolgt.

7.1.4 Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N₂ bei 800 und 900 °C

Die erste definierte Nitridphase bildet sich bei der Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in einer Stickstoffatmosphäre für 1 min bei 800 °C. Die Bildung des hexagonalen Nb₂N ist anhand der Reflexlagen deutlich erkennbar (Abb. 7.5). Bei 800 °C nimmt die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates zu, worauf die Bildung der zwei stöchiometrischen Nioboxide NbO und NbO₂ hindeutet. Das tetragonale NbO₂ lässt sich

hauptsächlich durch den (222)-Reflex bei 35.25° 2 Θ detektieren. Die weiteren Reflexe des NbO₂, z.B. (440)-Reflex bei 37.1° 2 Θ sowie (004)-Reflex bei 62.02° 2 Θ , zeigen Überlappungen mit den zu den anderen Phasen zugeordneten Reflexen auf dem Röntgendiffraktogramm, worauf die asymmetrische Form der jeweiligen Reflexe hindeutet. Die kubische NbO-Phase stellt das Hauptprodukt des bei 800 °C nitridierten Films dar. Die Intensitäten dieser im Vergleich zu der 700 °C-Probe nehmen deutlich zu, was durch eine starke Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht bei 800 °C verursacht wird.

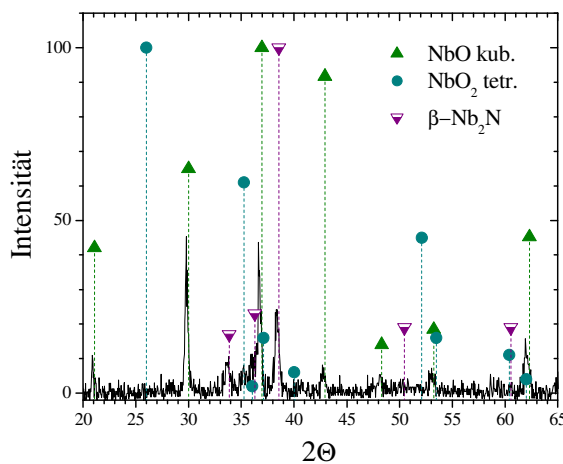


Abb. 7.5

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperatur (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 800 °C).

Die bei 900 °C nitridierte Probe zeigt einige Unterschiede im Vergleich zu der 800 °C-Probe. Die Temperaturerhöhung führt zu einer Erhöhung des Nitridierungsgrades des Films, worauf der Anfang der Bildung des tetragonalen Nb₄N₃ hindeutet. Das γ -Nb₄N₃ kann durch die schwach ausgeprägten Reflexe bei etwa 40.6° und 59.3° 2 Θ identifiziert werden (das XRD-Bild ist nicht gezeigt). Die Intensitäten der Nb₂N-Reflexe nehmen deutlich im Vergleich zu der bei 800 °C nitridierten Probe zu. Das kubische NbO stellt wie auch bei 800 °C-Probe das Hauptprodukt des Films dar. Die bessere Ausbildung des NbO₂, (größere Reflexintensitäten im Vergleich zu der 800 °C-Probe) weist auf die zunehmende Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Substrat bei 900 °C hin.

Die mittels Röntgenbeugung detektierten Reflexe weisen Abweichungen in ihrer Lage und Intensität von den Literaturdaten auf. Bei der 800 °C-Probe sind alle Reflexe zu kleineren 2 Θ -Winkeln verschoben. Das ist dadurch zu erklären, dass die Referenzwerte aus Analysen von Pulvern resultieren, während es sich hier um die Messung von dünnen Filmen handelt. Die Eigenschaften des Substrats, insbesondere dessen Kristallorientierung, wirken sich auf das Schichtwachstum aus und beeinflussen die Kristallstruktur der entstehenden Schicht

(siehe Kapitel 5). Auch Textureffekte, die dazu führten, dass die gemessenen Intensitäten der Reflexe nicht mit den Literaturwerten überein stimmten, resultierten daraus, dass Schichten und keine Pulver vermessen wurden. Während bei Pulvermessungen Vorzugsorientierungen aufgrund der statistischen Verteilung der Körner eliminiert werden, kann es in einer Schicht zur Ausprägung einer bestimmten Vorzugsrichtung kommen.

7.1.5 Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N₂ bei 1000 °C

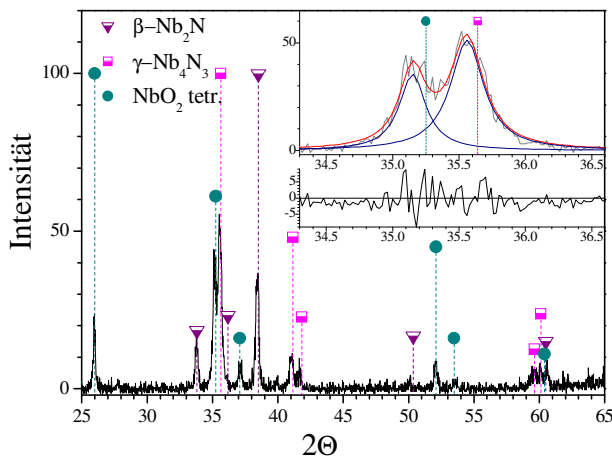


Abb. 7.6

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C). Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Lorentz-Fit des Diffraktogramms im Bereich von 34.3° bis 36.6° 2θ dar.

Das Röntgendiffraktogramm des für 1 min bei 1000 °C nitridierten Films weist auf die Bildung von drei Phasen hin (NbO₂, β-Nb₂N und γ-Nb₄N₃). Alle Phasen lassen sich eindeutig anhand des Diffraktogramms zuordnen (Abb. 6.6). Das tetragonale γ-Nb₄N₃ stellt das Hauptprodukt des Films dar. Der (112)-Reflex des γ-Nb₄N₃ bei 35.6° 2θ und der (222)-Reflex des NbO₂ bei etwa 35.15° 2θ überlagern sich und erscheinen als Doppelpeak auf dem Röntgendiffraktogramm. Ein Lorentz-Fit dieses Diffraktogrammbereiches zeigt, dass die berechneten Profile eine Verschiebung zu kleineren 2θ-Winkeln im Vergleich zur Position des Nb₄N₃-(112)-Reflexes sowie des NbO₂-(222)-Reflexes in den XRD-Basisdaten aufweisen (der vergrößerte Ausschnitt in Abb.6.6). Die Reflexverschiebung kann, wie schon zuvor beschrieben wurde, durch das Stressaufkommen im Film hervorgerufen werden. Außerdem ist es nicht auszuschließen, dass die Verschiebung des Nb₄N₃-(112)-Reflexes zu kleineren 2θ-Winkeln durch die Inkorporation kleiner Mengen an Sauerstoff in Niobnitrid zustande kommt. In der Literatur findet man Hinweise, dass das tetragonale γ-Nb₄N₃ keine binäre Phase ist, sondern dass sie durch Sauerstoff stabilisiert wird [ScN54, Hua96].

Von diesem Film wurde ein elementares Tiefenprofil erstellt, welches in Abb. 7.7 dargestellt ist.

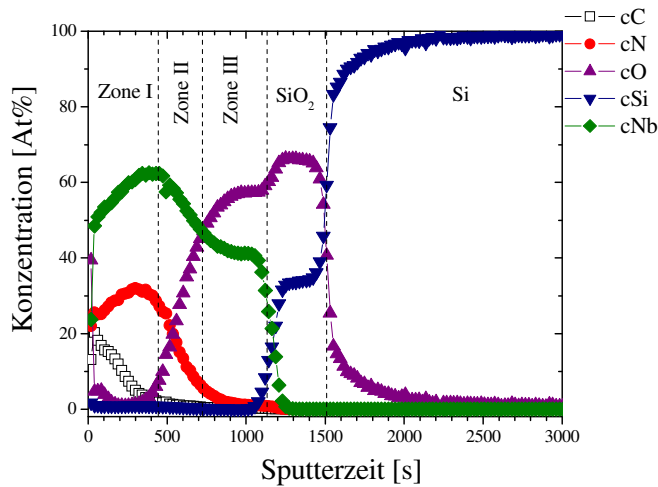


Abb. 7.7

SIMS-Tiefenprofil des 200 nm-Films nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C).

Das erstellte Tiefenprofil zeigt nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C) die Bildung von drei Zonen im 200 nm-Film. Die Zone I (0 – 443 s) ist an der Filmoberfläche lokalisiert und deutet auf die Bildung eines Niobnitrides hin. Das [Nb]/[N]-Verhältnis beträgt hier etwa 1.93 : 1, was annähernd einer Zusammensetzung von Nb₂N entspricht. Diese Zone zeichnet sich durch einen relativ hohen Kohlenstoffgehalt aus, der zwischen 20.3 und 2 At.-% liegt. Der hohe Kohlenstoffgehalt in der Probe kommt durch die Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff und dem verwendeten Graphitsuszeptor bei der Oxidation des Nb-Films im O₂-Strom zustande. Der mögliche Reaktionsverlauf, der zur Einlagerung von Kohlenstoff im Film führt, wurde bereits in Kapitel 6 beschrieben. Das Sauerstofftiefenprofil in der Zone I zeigt eine geringe Konzentrationserhöhung in der Deckschicht von 1.3 At.-% nach 169 s Sputterzeit auf 5 At.-% nach 83 s Sputterzeit.

Die Zone III (722 – 1130 s) ist am Filminterface lokalisiert und zeigt die Bildung eines Nioboxides am Metall/Substrat-Interface. Der Niob- und Sauerstoffgehalt liegt hier bei etwa 41.1 bzw. 57.3 At.-%, was einem Verhältnis von [Nb] : [O] = 1 : 1.4 entspricht. Das Sauerstofftiefenprofil deutet auf die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem SiO₂-Film des Substrates hin. Der aus dem Substrat diffundierte Sauerstoff reagiert bei der Nitridierung mit dem substöchiometrischen NbO_m, welches bereits im oxidierten Film vorliegt, und bildet ein Nioboxid mit einem höheren Sauerstoffanteil. Die XRD-Daten deuten auf die Bildung nur einer Oxidphase im nitridierten 200 nm-Film hin. Das [Nb]/[O]-Verhältnis des

mittels XRD detektierten Niobdioxid von 1 : 2 weicht allerdings deutlich von den in den SIMS-Daten gefundenen [Nb]/[O]-Verhältnissen ab.

Die Zone II (443 – 722 s) befindet sich im Bulkbereich des Films. Die Nb-Konzentration beträgt an der Grenze zur Zone I etwa 61.7 At.-% und sinkt auf etwa 47.6 At.-% an der Grenze zur Zone III. Der Anteil des Stickstoffes beträgt zunächst etwa 25.8 At.-% und sinkt auf etwa 6.4 At.-% an der Grenze zur Zone III. Dabei ändert sich das [Nb]/[N]-Verhältnis von 2.4 : 1 nach 470 s Sputterzeit bis 7.44 : 1 nach 710 s Sputterzeit. Das Sauerstofftiefenprofil deutet auf die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Film bei der Nitridierung. Der eindiffundierte Stickstoff ersetzt den bei der Oxidation im Film eingelagerten Sauerstoff und drängt ihn in Richtung der Oberfläche. Dabei sinkt die Sauerstoffkonzentration in der Zone II von 47 At.-% am Übergang zur Zone III auf etwa 6 At.-% am Übergang zur Zone I. Das Verhältnis zwischen den atomaren Konzentrationen von Nb, N und O im Bulkbereich des Films (Zone II) deutet auf die Bildung eines substöchiometrischen Niobnitrides mit einem niedrigen Stickstoffanteil bzw. eines Nioboxynitrides hin. Die beiden in Frage kommenden Phasen werden bei der XRD-Messung nicht detektiert. Die bei der Nitridierung dieser Probe im Röntgendiffraktogramm gebildeten Phasen (Abb. 7.6) lassen sich eindeutig identifizieren und deuten auf die Bildung von Nb₄N₃, Nb₂N und NbO₂ hin.

Es wäre zu erwarten, dass sich das stickstoffreiche Nb₄N₃ an der Filmoberfläche gebildet hat, wo die N-Konzentration die maximalen Werte annimmt. Dies findet allerdings keine Bestätigung in den SIMS-Daten, obwohl das Nb₄N₃, welches das Hauptprodukt des Films aufgrund der XRD-Daten darstellt, auf dem SIMS-Tiefenprofil einen wesentlichen Bereich einnehmen sollte.

Zusammengefasst zeigen die mittels SIMS erhaltenen Daten deutliche Abweichungen von den XRD-Daten. Nur das Substrat (Si- und SiO₂-Schicht) kann anhand der SIMS-Daten eindeutig zugeordnet werden. So beträgt z.B. das [Si]/[O]-Verhältnis nach 1337 s Sputterzeit 1 : 1.94, was einer Zusammensetzung von SiO₂ entspricht. Aufgrund der XRD-Daten ist es die Bildung des NbO₂ am Filminterface (Zone III) zu erwarten. Die Nb-Konzentration nimmt hier unplausibel hohe Werte an. Das Sauerstofftiefenprofil scheint zuverlässig zu sein, anhand des [Si]/[O]-Verhältnisses in der SiO₂-Zone. Es wird vermutet, dass ein Fehler bei der Aufstellung bzw. Berechnung des Niobtiefenprofils aufgetreten ist. Um den Fehler zu beheben, wird angenommen, dass die in Abb. 7.7 für die Erstellung des

Tiefenprofils benutzte Nb-Konzentration (ω_0) um Faktor f höher ist als die tatsächliche Konzentration des Niobs (ω_1). Die Massen der anderen Elemente ($m(N)$, $m(O)$, $m(Si)$, $m(C)$) bleiben unverändert (Gl. 7.1).

$$\omega_1(Nb) = \frac{\omega_0(Nb)}{f}$$

$$\omega_1(Nb) = \frac{m_1(Nb)}{m_1(Nb) + m(N) + m(O) + m(Si) + m(C)}$$

$$\frac{\omega_0(Nb)}{f} = \frac{m_1(Nb)}{m_1(Nb) + m(N) + m(O) + m(Si) + m(C)}$$

$$m_1(Nb) \cdot f = \omega_0(Nb) \cdot (m_1(Nb) + m(N) + m(O) + m(Si) + m(C))$$

$$m_1(Nb) \cdot f - m_1(Nb) \cdot \omega_0(Nb) = \omega_0(Nb) \cdot (m(N) + m(O) + m(Si) + m(C))$$

$$m_1(Nb) = \frac{\omega_0(Nb) \cdot (m(N) + m(O) + m(Si) + m(C))}{f - \omega_0(Nb)} \quad \text{Gl. 7.1}$$

Die Änderung des Niobgehaltes verursacht die Änderung der Gehalte der anderen Elemente im Vergleich zu den Gehalten dieser Elemente in dem in Abb. 7.7 dargestellten Elementtiefenprofil. Gl. 7.2 zeigt die Berechnung des Sauerstoffgehaltes bei geändertem Gehalt des Niobs.

$$\omega_1(O) = \frac{m(O)}{m_1(Nb) + m(N) + m(O) + m(Si) + m(C)} \quad \text{Gl. 7.2}$$

$$m(O) = \omega_0(O) \cdot (m(Nb) + m(N) + m(O) + m(Si) + m(C)) \quad \text{Gl. 7.3}$$

Die Gl. 7.1 sowie Gl. 7.3 werden in die Gl. 7.2 eingesetzt.

$$\omega_1(O) = \frac{\omega_0(O) \cdot (m(Nb) + m(N) + m(O) + m(Si) + m(C))}{\frac{\omega_0(Nb) \cdot (m(N) + m(O) + m(Si) + m(C))}{f - \omega_0(Nb)} + m(N) + m(O) + m(Si) + m(C)}$$

$$\omega_1(O) = \frac{\omega_0(O) \cdot (m(Nb) + m(N) + m(O) + m(Si) + m(C))}{\left(\frac{\omega_0(Nb)}{f - \omega_0(Nb)} + 1 \right) \cdot (m(N) + m(O) + m(Si) + m(C))}$$

$$\omega_1(O) = \frac{\omega_0(O)}{\left(\frac{\omega_0(Nb)}{f - \omega_0(Nb)} + 1 \right) \cdot (\omega_0(N) + \omega_0(O) + \omega_0(Si) + \omega_0(C))}$$

$$\omega_1(O) = \frac{\omega_0(O)}{\left(\frac{\omega_0(Nb)}{f - \omega_0(Nb)} + 1 \right) \cdot (1 - \omega_0(Nb))}$$

$$\omega_1(O) = \frac{\omega_0(O)}{\left(\frac{f}{f - \omega_0(Nb)}\right) \cdot (1 - \omega_0(Nb))}$$

$$\omega_1(O) = \frac{\omega_0(O) \cdot (f - \omega_0(Nb))}{f \cdot (1 - \omega_0(Nb))}$$

Gl. 7.4

Die Gl. 7.4 stellt die Formel dar, mit der die Konzentrationen der Elemente bei der um Faktor f geänderten Konzentration des Niobs berechnet werden. Der Faktor f wird so gewählt, dass das [Nb]/[O]-Verhältnis im Interfacebereich (Zone III) einer Zusammensetzung von NbO₂ entspricht. Dieser Bedingung entspricht ein Faktor von 1.25. Das SIMS-Tiefenprofil des 200 nm-Films mit den umgerechneten atomaren Konzentrationen der Elemente ist in Abb. 7.8 dargestellt.

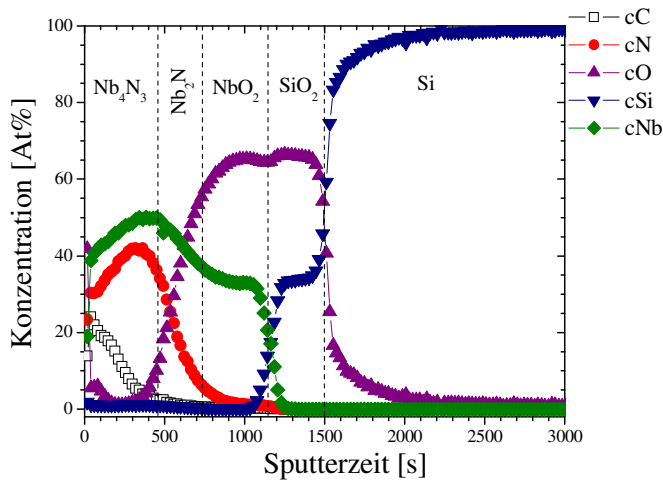


Abb. 7.8

SIMS-Tiefenprofil des 200 nm-Films nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C) mit den umgerechneten atomaren Konzentrationen der Elemente unter der Annahme, dass die Nb-Konzentration 1.25 mal kleiner ist als die Nb-Konzentration auf dem SIMS-Tiefenprofil gleicher Probe in Abb. 7.7. Die Phasenzuordnung aufgrund der XRD-Basisdaten ist eingezeichnet.

Das neu erstellte Tiefenprofil zeigt wiederum drei Bereiche mit den unterschiedlichen Verhältnissen zwischen den [Nb] und [N] sowie [Nb] und [O]. Die Verhältnisse zwischen den Elementen in unterschiedlichen Filmtiefen und die dazu entsprechenden Phasenzuordnungen sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Tabelle 7.1

Sputterzeit, s	Gehalt des Elementes 1, At.-%	Gehalt des Elementes 2, At.-%	Verhältnis [Element1]/[Element2]	Phasenzuordnung
147.6	[Nb] = 43.74	[N] = 35.07	[Nb]/[N] = 1.25 :1 bzw. 3.8 : 3	Nb ₄ N ₃
558.5	[Nb] = 45.83	[N] = 22.42	[Nb]/[N] = 2.04 :1	Nb ₂ N
969.4	[Nb] = 32.88	[O] = 65.27	[Nb]/[O] = 1 : 1.99	NbO ₂
1337	[Si] = 33.95	[O] = 65.95	[Si]/[O] = 1 : 1.94	SiO ₂

Das neuerstellte SIMS-Tiefenprofil zeigt eine Übereinstimmung mit den XRD-Daten. Der Bereich mit einer Zusammensetzung von Nb₄N₃ liegt an der Filmoberfläche vor. Mit zunehmender Tiefe nähert sich das [Nb]/[N]-Verhältnis dem Wert von 2 : 1, was der Zusammensetzung von Nb₂N entspricht. Das NbO₂ bildet sich am Metall/Substrat-Interfacebereich. Das SIMS-Tiefenprofil zeigt, dass die NbO₂-Phase eine Barriere für den eindiffundierten Stickstoff bildet.

7.2 500 nm Niob auf SiO₂/Si

7.2.1 Oxidation in molekularem Sauerstoff für 1 min bei 400 °C

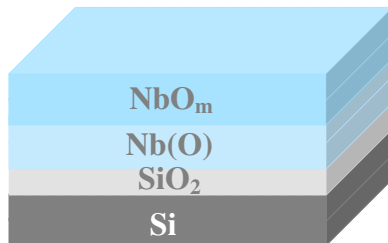


Abb. 7.9

Eine schematische Darstellung des Filmaufbaus (500 nm Niob) nach der Oxidation im O₂-Strom für 1 min bei 400 °C.

Wie schon in Kapitel 5 behandelt wurde, führt die Oxidation des 500 nm-Films im O₂-Strom zur Bildung von zwei substöchiometrischen sauerstoffhaltigen Phasen. Diese Phasen können anhand der XRD-Basisdaten der festen Lösung Nb(O) und einem substöchiometrischen Nioboxid NbO_m zugeordnet werden. Durch die relativ große Filmdicke, im Vergleich zum 200 nm-Film, entsteht der Konzentrationsgradient des Sauerstoffes im Film. Der Gehalt des Sauerstoffes in den der Oberfläche nahe liegenden Schichten wird größer als am Substrat. Daher ist es denkbar, dass die am Substrat liegende sauerstoffarme Phase der festen Lösung Nb(O) und die im Oberflächenbereich liegende sauerstoffreichere Phase dem Niobsuboxid entsprechen. Die Bildung von zwei substöchiometrischen Nioboxiden nebeneinander ist nicht auszuschließen, da die XRD- und Fit-Daten keine genauen Aussagen über die Zusammensetzung der bei 400 °C oxidierten 500 nm-Filme erlauben. Die stöchiometrischen Nioboxide entstehen bei der Oxidation der 500 nm-Filme in Sauerstoff für 1 min bei 400 °C nicht. Die schematische Darstellung des Aufbaus des für 1 min bei 400 °C oxidierten 500 nm-Films ist in Abb. 7.9 dargestellt.

7.2.2 Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N₂ bei 600 °C

Das Röntgendiffraktogramm der für 1 min in N₂-Strom bei 600 °C nitridierten Probe zeigt zwei Reflexe in einem 2 θ -Bereich von 15 bis 65°. Ein Ausschnitt dieses Diffraktogramms ist in Abb. 7.10 dargestellt. Der schwach ausgeprägte Reflex bei 35° 2 θ kann dem (222)-Reflex des tetragonalen NbO₂ zugeordnet werden. Die Abwesenheit des (400)-Reflexes des NbO₂, der sich anhand der XRD-Basisdaten für Pulver als Hauptreflex zeigen sollte, weist auf ein texturiertes Wachstum des NbO₂ während der RTP-Temperung des Nb-Films hin.

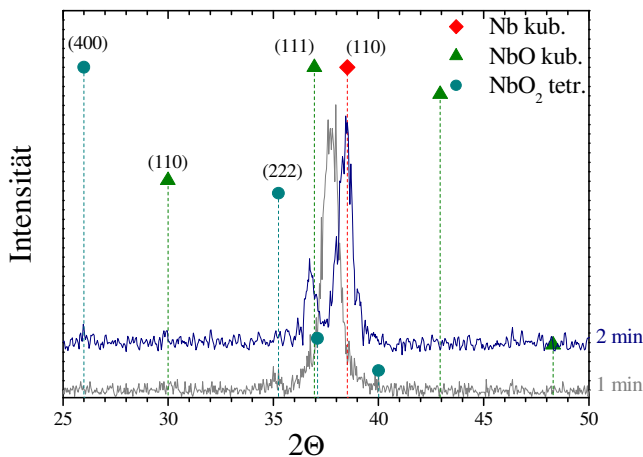


Abb. 7.10

Vergleich der Röntgendiffraktogramme der 500 nm-Filme nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 bzw. 2 min N₂ bei 600 °C).

Der Hauptreflex dieser Probe liegt bei etwa 37,8° 2θ. Dessen breite Reflexform deutet auf eine Überlagerung von mindestens zwei Reflexen hin. Eine Simulation des Hauptreflexes mittels eines Lorentz-Fit (Abb. 7.11a) bestätigt diese Annahme und zeigt zwei Einzelreflexe bei 37,59° und 37,97° 2θ. Beide Reflexe erfahren eine Verschiebung um 0,917° bzw. 0,537° 2θ zu kleineren 2θ-Winkeln gegenüber der Referenzlage des Nb-(110)-Reflexes [ICDD PDF № 34-370].

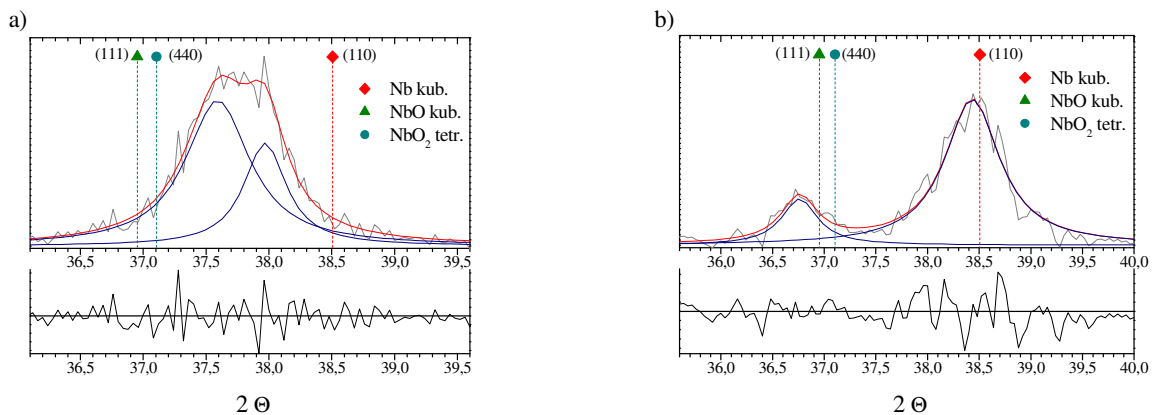


Abb. 7.11

Fit von einem Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms des 500 nm-Films nach der zweifachen RTP-Temperung a) nach 1 min Oxidation im O₂-Strom bei 400 °C und anschließender Nitridierung in N₂ für 1 min bei 600 °C, der Reflex lässt sich durch zwei überlagernde Lorentzprofile bei 37,59° und 37,97° 2θ fitten; b) nach 1 min Oxidation im O₂-Strom bei 400 °C und anschließender Nitridierung in N₂ für 2 min bei 600 °C, die berechneten Lorentzprofile liegen bei 36,76° und 38,43° 2θ. Die Literaturlagen der Nb-, NbO- und NbO₂-Phase sind eingezeichnet.

Der Reflex bei 37,97° 2θ lässt sich aufgrund der XRD-Basisdaten der festen Lösung Nb(O) oder einem substöchiometrischen Nioboxid zuzuordnen. Der Reflex bei 37,59° 2θ entspricht aufgrund seiner Position am wahrscheinlichsten einer substöchiometrischen NbO_m-Phase, da die Reflexe der stöchiometrischen Oxidphasen ((440)-Reflex des NbO₂

und (111)-Reflex des NbO) bei deutlich kleineren 2Θ -Winkeln liegen als das berechnete Profil. Nitride bilden sich bei der Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme für 1 min bei 600 °C in N₂ nicht.

Die weitere Ausbildung der oxidischen Phasen im 500 nm-Film bei der Nitridierung des oxidierten Films ist auf die bei der Temperung stattgefundenen Diffusionsprozesse zurückzuführen. Um die Diffusion des Stickstoffes und Sauerstoffes bei der Nitridierung des oxidierten Films bei tiefen Temperaturen zu erhöhen, wurde einer der oxidierten 500 nm-Filme für 2 min bei 600 °C im N₂-Strom nitridiert. Das Röntgendiffraktogramm dieser Probe (Abb. 7.10) zeigt einen wesentlichen Unterschied zu dem Diffraktogramm des für 1 min nitridierten Films. Der Hauptreflex der für 2 min nitridierten Probe liegt bei 38.43° 2Θ und zeigt eine Verschiebung um 0.077° in 2Θ zu kleineren Winkeln gegenüber der Literaturlage des Nb-(110)-Reflexes [ICDD PDF № 34-370]. Der Reflex bei 38.43° 2Θ lässt sich aufgrund der XRD-Basisdaten der festen Lösung Nb(O) zuordnen. Im Vergleich zu der für 1 min nitridierten Probe ist der Gehalt des Sauerstoffes in der festen Lösung Nb(O) bei der für 2 min nitridierten Probe deutlich niedriger, worauf eine geringere Verschiebung des Reflexes zu kleineren 2Θ -Winkeln hindeutet (Abb. 7.11). Eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes in den tiefliegenden Bereichen der Probe ist auf eine stärkere Ausdiffusion des Sauerstoffes im Film bei steigender Nitridierungszeit zurückzuführen.

Der Reflex bei 36.76° 2Θ kann anhand der XRD- und Fit-Daten (Abb. 7.10, 6.11b) entweder dem NbO-(111)-Reflex oder dem NbO₂-(440)-Reflex zugeordnet werden. Dieser Reflex zeigt eine Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln um 0.192° 2Θ gegenüber der Referenzlage des NbO-(111)-Reflexes [BoW66] und um 0.345° 2Θ relativ zur Position des NbO₂-(440)-Reflexes [ICDD PDF № 43-1043]. Der Reflex bei 36.76° 2Θ lässt sich daher eher dem (111)-Reflex des NbO zuordnen, obwohl eine genaue Entscheidung durch die XRD- und Fit-Daten nicht möglich ist.

Die Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme für 2 min bei 600 °C im N₂-Strom führt zur Bildung zweier stöchiometrischer Oxidphasen NbO₂ und NbO. Der (222)-Reflex des tetragonalen NbO₂, der auf dem Röntgendiffraktogramm der für 1 min nitridierten Probe sichtbar ist, tritt bei der für 2 min nitridierten Probe nicht auf. Der (400)-Reflex des NbO₂ kann dagegen durch eine geringe Erhebung des Untergrundes bei etwa 25.9° 2Θ detektiert werden. Außer dem tetragonalen NbO₂ liegt das kubische NbO bei der für 2 min nitridierten Probe vor. Ein schwach ausgeprägter (111)-Reflex des NbO tritt bei etwa 30° 2Θ auf. Es ist

zu erwarten, dass die oxidischen Phasen NbO und NbO₂ an den nahe zur Oberfläche liegenden Filmbereichen vorliegen. Um die Phasenverteilung in dem für 2 min nitridierten Film zu untersuchen, wurden Element-Tiefenprofile des Films erstellt.

Das Element-Tiefenprofil der Probe ist in Abb. 7.12 dargestellt. Entsprechend den atomaren Konzentrationen von Sauerstoff und Niob kommt es zur Bildung des NbO₂ an der Filmoberfläche (z.B. [Nb]/[O] = 1 : 1.79 nach 83 s Sputterzeit). Der gut ausgeprägte Bereich mit einem substöchiometrischen Verhältnis zwischen den atomaren Konzentrationen von Nb und O ([Nb]/[O] ≈ 12 : 1) liegt im Bulkbereich des Films vor. In Übereinstimmung mit den XRD-Daten kann diese Region einer festen Lösung Nb(O) zugeordnet werden. Im NbO₂/Nb(O)-Interfacebereich gleichen sich die atomaren Konzentrationen von Niob und Sauerstoff aus, was auf die Bildung des NbO hindeutet. Am Metall/Substrat-Interface liegt ein schmaler Bereich vor, an dem es zu einem Konzentrationsausgleich zwischen Niob und Sauerstoff kommt. In diesem Bereich ist die Bildung einer NbO-Phase durch die Reaktion zwischen Niob und dem von der SiO₂-Schicht ausdiffundierten Sauerstoff nicht auszuschließen.

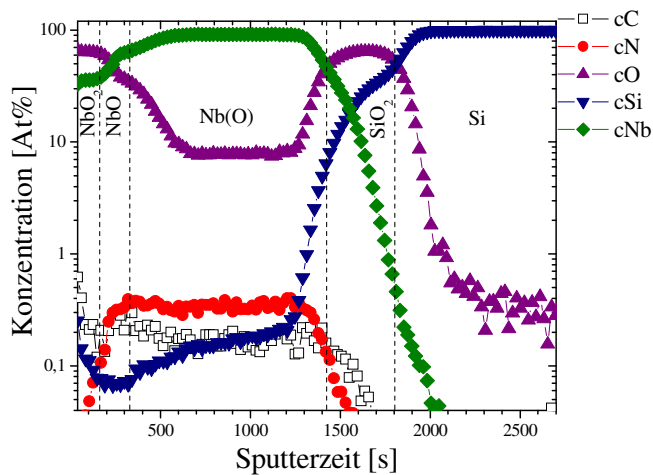


Abb. 7.12

SIMS-Tiefenprofil von 500 nm-Nb nach der Oxidation im O₂-Strom für 1 min bei 400 °C und der folgenden Nitridierung in N₂ für 2 min bei 600°C. Die Phasenzuordnung aufgrund der XRD-Basisdaten ist eingezeichnet. Die Konzentrationsachse besitzt eine logarithmische Skalierung.

Solche Verteilung der oxidischen Phasen im Film ist mit der Diffusion des Stickstoffes bei der Nitridierung des bei 400 °C oxidierten Films verbunden. Wie auch beim 200 nm-Film, der einer gleichen Temperung ausgesetzt wurde, zeigt das Stickstofftiefenprofil eine Konzentrationserhöhung im Bereich, in der die feste Lösung Nb(O) vorliegt. Dies kann, wie es bereits bei der 200 nm-Probe beschrieben wurde, durch die bei der Nitridierung stattgefundenen Diffusionsprozesse erklärt werden. Von einer Seite ersetzt der bei der Nitridierung eindiffundierende Stickstoff den bereits im Film eingelagerten Sauerstoff im

Metallgitter und verursacht die Diffusion des verdrängten Sauerstoffes in Richtung der Filmoberfläche. Von der anderen Seite drückt der eindiffundierende Stickstoff aufgrund des Schneepflug-Effektes den Sauerstoff von der Oberfläche in den Bulk des Films hinein [KrH88]. Die Diffusion des Sauerstoffes in zwei Gegenrichtungen führt zur Bildung der stöchiometrischen Nioboxide NbO bzw. NbO₂ an der Filmoberfläche und zur Abnahme des Sauerstoffgehaltes im Bulk des Films. Die Bildung der stöchiometrischen Nioboxide hemmt die weitere Diffusion des Stickstoffs in den Film. Der Stickstoff diffundiert an den Korngrenzen der gebildeten Oxide zu dem Bereich, in dem die feste Lösung Nb(O) vorliegt, und lagert sich dort ab. Dies erklärt die größere Stickstoffkonzentration im Filmbereich, in dem die feste Lösung Nb(O) vorliegt, im Vergleich zu den Bereichen, wo sich NbO und NbO₂ gebildet haben.

Die XRD-, Fit- und SIMS-Daten deuten auf die Bildung von mehreren oxidischen Phasen (NbO₂, NbO, NbO_m und der festen Lösung Nb(O)) bei der Nitridierung der bei 400 °C oxidierten Nb-Filme in einer Stickstoffatmosphäre für 1 bzw. 2 min bei 600 °C hin.

7.2.3 Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N₂ bei 700 und 800 °C

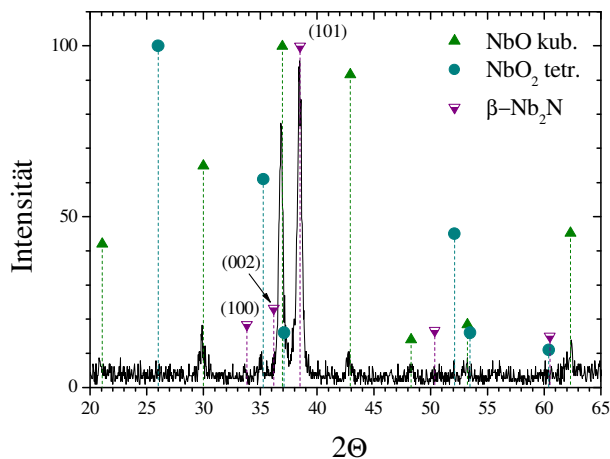


Abb. 7.13

Röntgendiffraktogramm von 500 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 700 °C).

Das Röntgendiffraktogramm des für 1 min bei 700 °C nitridierten Films deutet auf die Bildung des hexagonalen Nb₂N hin (Abb. 7.13). Der (101)-Reflex des Nb₂N liegt bei etwa 38,5° 2θ und hat eine maximale Intensität. Das Nb₂N stellt das Hauptprodukt des bei 700 °C nitridierten Films dar. Der Nb₂N-(100)-Reflex liegt als kleine Erhebung des Untergrundes vor. Eine Vergrößerung der Nitridierungstemperatur bis auf 800 °C führt zur weiteren Ausbildung des Nb₂N, worauf die Anwesenheit des (100)- sowie des (002)-

Reflexes neben dem (101)-Hauptreflex auf dem Röntgendiffraktogramm hindeutet (XRD-Bild nicht gezeigt). Die Bildung des hexagonalen Nb₂N bei der Nitridierung des oxidierten 500 nm-Films bei 700 °C widerspricht der Erwartung, dass sich die definierten, stöchiometrischen Phasen im dünneren Film bei tieferer Temperatur als im dickeren Film bilden sollten. Dabei bildet sich beim 200 nm-Film, der einer gleichen Temperatur ausgesetzt wurde, die feste Lösung Nb(N). Der Anfang der Bildung des hexagonalen Nb₂N erfolgt bei der Nitridierung des oxidierten 200 nm-Films bei 800 °C. Diese Unstimmigkeit kann wie folgt erklärt werden. Bei der Oxidation des dünneren 200 nm-Films bei 400 °C kommt es zur Bildung eines substöchiometrischen Nioboxides durch den ganzen Film. Wie erwartet zeigt der 500 nm-Film, der bei gleichen Reaktionsbedingungen oxidiert wurde, einen niedrigeren Oxidationsgrad als der 200 nm-Film. Die Oxidation des 500 nm-Niobs bei 400 °C führt zur Bildung von zwei substöchiometrischen, sauerstoffhaltigen Phasen NbO_m sowie der festen Lösung Nb(O). Deswegen wurden die Filme mit unterschiedlichen Oxidationsgraden einer weiteren Nitridierung im N₂-Strom ausgesetzt. Die Bildung des Nb₂N bei einer tieferen Temperatur beim 500 nm-Film deutet darauf hin, dass die bei der Oxidation des 500 nm-Niobs gebildete feste Lösung Nb(O) sowie das Niobsuboxid dem Stickstoffdruck schlecht widerstehen können. Wie schon oben erwähnt wurde, hängt die Diffusionsbarrierefunktion der Nioboxide vom Sauerstoffgehalt im Nioboxid ab. Die substöchiometrischen Nioboxide wirken als stärkere Diffusionsbarrieren für den eindiffundierenden Stickstoff im Vergleich zu der festen Lösung Nb(O), welche im 500 nm-Film nach der Oxidation vorliegt. Beim dünneren 200 nm-Film wird bei der Oxidation eine größere Menge von Sauerstoff in das Kristallgitter des Niobs eingelagert als beim 500 nm-Film, was einen niedrigen Nitridierungsgrad des Films bei 700 °C verursacht.

Neben dem hexagonalen Nb₂N liegen die zwei oxidischen Phasen NbO und NbO₂ in den bei 700 °C sowie bei 800 °C nitridierten 500 nm-Filmen vor. Das kubische NbO zeigt mehrere gut ausgeprägte Reflexe und liegt somit als wohldefinierte, kristalline Phase vor. Reflexe des NbO₂ sind kaum wahrnehmbar. Scheinbar verursacht eine Erhöhung der Nitridierungstemperatur bis auf 700 °C bzw. 800 °C eine stärkere Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates als bei 600 °C und führt zur Bildung des NbO₂ am Metall/Substrat-Interface.

Durch die bis auf 800 °C erhöhte Temperatur kommt es zur verbesserten Rekristallisation des Filmes, genauso, wie sich die Reaktivität des Stickstoffes erhöht, so dass die Intensität der Nb₂N-Reflexe im Vergleich zur 700 °C-Probe ansteigt.

7.2.4 Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N₂ bei 900 und 1000 °C

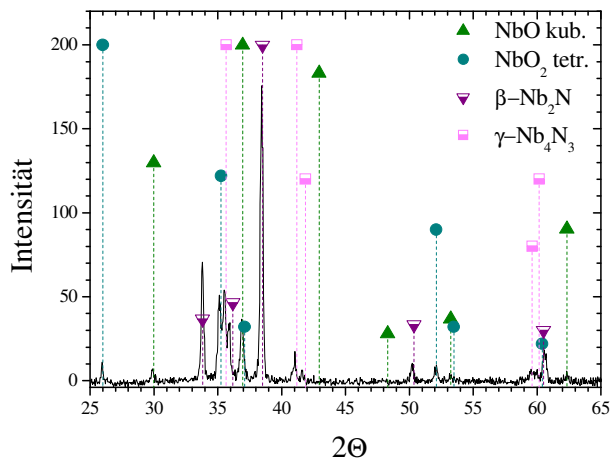


Abb. 7.14

Röntgendiffraktogramm von 500 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C).

Die Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in molekularem N₂ bei 900 °C und 1000 °C führt zur Bildung zweier Nitridphasen, β-Nb₂N und γ-Nb₄N₃. Auch bei diesen Temperaturen bleibt das hexagonale Nb₂N das Hauptprodukt der Nitridierungsreaktion. Das Röntgendiffraktogramm des 500 nm-Films nach zweifacher Temperung (1min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C) ist in Abb. 7.14 dargestellt. Die Temperatursteigerung bis auf 900 °C führt zu einer Erhöhung des Nitridierungsgrades des Films, worauf der Anfang der Bildung des tetragonalen Nb₄N₃ hindeutet. Das γ-Nb₄N₃ kann bei der 900 °C-Probe durch die schwach ausgeprägten Reflexe bei etwa 41° und 59.8° 2θ identifiziert werden (das XRD-Bild ist nicht gezeigt). Bei 1000 °C führt die Temperaturerhöhung und die damit verbundene Zunahme der Reaktivität des Stickstoffes zu einer deutlich besseren Ausbildung des γ-Nb₄N₃. Die dem γ-Nb₄N₃ zugeordneten, experimentellen Profile zeigen eine Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zu den Positionen der entsprechenden Reflexe in den XRD-Basisdaten. Die Reflexverschiebung kann, wie schon oben beschrieben wurde, durch das Aufkommen einer Dehnungsspannung im Film hervorgerufen werden. Außerdem ist eine Inkorporation von kleinen Mengen von Sauerstoff in γ-Nb₄N₃ möglich. In der Literatur findet man Hinweise, dass das tetragonale γ-Nb₄N₃ durch Sauerstoff stabilisiert wird [ScN54, Hua96].

Wie auch bei den Proben, die bei den tieferen Temperaturen nitridiert wurden, bilden sich die oxidischen Phasen NbO und NbO₂ bei der Nitridierung der oxidierten Filme bei 900 °C bzw. 1000 °C. Die Intensität der NbO-Reflexe nehmen im Vergleich zu der 700 °C- bzw. 800 °C-Probe deutlich ab. Im Gegensatz dazu steigen die Reflexe der NbO₂-Phase an. Das kubische NbO scheint sich durch die verstärkte Ausdiffusion von Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht in NbO₂ umzuwandeln.

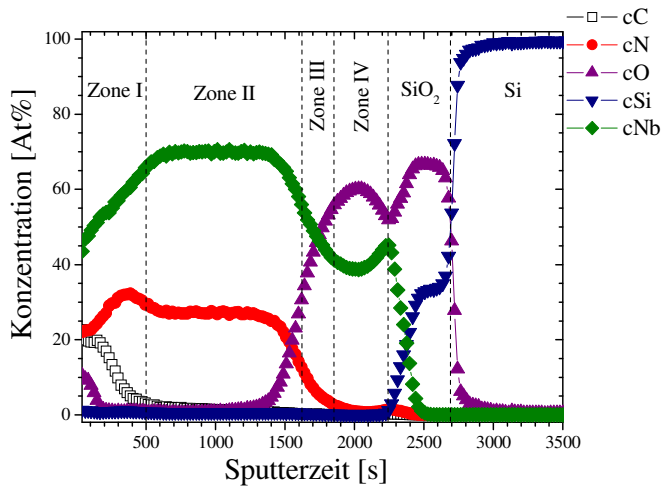


Abb. 7.15

SIMS-Tiefenprofil des 500 nm-Films nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C).

Von diesem Film wurde ein Element-Tiefenprofil erstellt, welches in Abb. 7.15 dargestellt ist. Das erstellte Tiefenprofil zeigt die Bildung von vier Zonen im 500 nm-Film nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C). Die Zone I (0 – 500 s) ist an der Filmoberfläche lokalisiert. Das [Nb]/[N]-Verhältnis beträgt hier etwa 1.86 : 1, was annähernd einer Zusammensetzung von Nb₂N entspricht. Diese Zone, wie auch der an der Oberfläche liegende Bereich der einer gleichen Temperung ausgesetzten 200 nm-Probe, zeichnet sich durch einen relativ hohen Kohlenstoffgehalt aus, der von 19.6 At.-% an der Filmoberfläche bis auf 2.7 At.-% nach 500 s Sputterzeit sinkt. Der hohe Kohlenstoffgehalt in der Probe kann auf folgende Weise erklärt werden. Der Überschuss des Sauerstoffes bei der Oxidation des Nb-Films im O₂-Strom führt zur Bildung des CO₂, welches bei der Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff und dem Graphitsuszeptor entsteht. Das Kohlenstoffdioxid kann jedoch auf der Probenoberfläche sehr schlecht adsorbiert werden, deswegen ist der hohe Kohlenstoffgehalt in der Probe auf die nachfolgende Nitridierung zurückzuführen. Bei der Nitridierung reagiert der Restsauerstoff mit dem Kohlenstoff des Graphitsuszeptors unter Bildung von Kohlenstoffmonoxid. Das CO kann im Gegensatz zum CO₂ auf der Probenoberfläche gut adsorbiert werden und als Quelle für die Eindiffusion von Kohlenstoff fungieren.

Das Sauerstofftiefenprofil in der Zone I zeigt eine Konzentrationserhöhung in der Deckschicht von 1.5 At.-% nach 191 s Sputterzeit bis auf 10.6 At.-% nach 39 s Sputterzeit. Das Verhältnis zwischen den atomaren Konzentrationen von Nb, N und O liegt hier bei etwa 6.28 : 2.89 : 1. Eine ähnliche Konzentrationserhöhung des Sauerstoffes an der Filmoberfläche wurde auch beim 200 nm-Film beobachtet.

Die Zone II (500 – 1622 s) befindet sich im Bulkbereich des Films. Das [Nb]/[N]-Verhältnis beträgt hier etwa 2.65 : 1, was auf die Bildung eines substöchiometrischen Niobnitrides hindeutet. Anhand des Röntgendiffraktogramms dieser Probe (Abb. 7.14) kommt es bei diesen Reaktionsbedingungen zur Bildung von zwei stickstoffhaltigen Phasen, β -Nb₂N und γ -Nb₄N₃. Die Bildung eines substöchiometrischen Niobnitrides kann aufgrund der XRD-Daten nicht detektiert werden.

In der Zone III (1622 – 1852 s) gleichen sich die Atomkonzentrationen von Niob und Sauerstoff an, was auf die Bildung des NbO in diesem Bereich hindeutet. Der Gehalt des Stickstoffes nimmt in dieser Zone von etwa 12 At.-% nach 1622 s Sputterzeit bis auf 2.6 At.-% nach 1852 s Sputterzeit ab. Das gebildete NbO hemmt die weitere Diffusion des Stickstoffes in tiefliegende Filmbereiche.

Die Zone IV ist am Filminterface lokalisiert und zeigt die Bildung eines Nioboxides mit einem höheren Sauerstoffgehalt am Metall/Substrat-Interface. Der Niob- und Sauerstoffgehalt liegen hier bei etwa 38.7 bzw. 60.2 At.-%, was einem Verhältnis von [Nb] : [O] = 1 : 1.6 entspricht. Das Sauerstofftiefenprofil deutet auf die Bildung dieses Oxides durch die Reaktion zwischen dem Metall und dem aus dem SiO₂-Film diffundierten Sauerstoff hin.

Wie auch beim 200 nm-Film, der einer derartigen Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C) ausgesetzt wurde, zeigen die SIMS-Daten des 500 nm-Films deutliche Abweichungen von den erhaltenen XRD-Daten. Anhand der XRD-Daten ist zu erwarten, dass das stickstoffreiche Nb₄N₃ sich an der Filmoberfläche bildet, wo die N-Konzentration die maximalen Werte annimmt. Dies findet keine Bestätigung in den SIMS-Daten, aufgrund deren die Bildung des Nb₂N an der Filmoberfläche erfolgt. Das Hauptprodukt des Films anhand der SIMS-Daten stellt ein substöchiometrisches Niobnitrid dar, welches im Bulkbereich des Films vorliegt. Dies findet keine Bestätigung in den mittels XRD erhaltenen Daten.

Aufgrund der XRD-Daten ist die Bildung des NbO₂ am Filminterface (Zone IV) zu erwarten. Die Nb-Konzentration anhand der SIMS-Daten nimmt in der Zone IV unplausibel hohe Werte an. Das Sauerstofftiefenprofil scheint dagegen zuverlässig zu sein, anhand des [Si]/[O]-Verhältnisses in der zu SiO₂ zugeordneten Zone. Es wird abermals vermutet, dass ein Fehler bei der Aufstellung bzw. Berechnung des Niobtiefenprofils aufgetreten ist, da die Tiefenprofile der beiden 200 und 500 nm-Proben in einer Messreihe erstellt wurden. Um den Fehler zu beheben, wird angenommen, dass die in Abb. 7.15 für die Erstellung des Tiefenprofils benutzte Nb-Konzentration (ω_0) um Faktor f höher ist als die tatsächliche Konzentration des Niobs (ω_1). Die Massen der anderen Elemente ($m(N)$, $m(O)$, $m(Si)$, $m(C)$) bleiben dabei unverändert. Der Faktor f wird so gewählt, dass das [Nb]/[O]-Verhältnis im Interfacebereich (Zone IV) einer Zusammensetzung von NbO₂ entspricht. Dieser Bedingung entspricht ein Faktor von 1.15. Die Konzentrationen der Elemente bei der um Faktor f geänderten Konzentration des Niobs werden mit der Gl. 7.4 berechnet. Das neu erstellte SIMS-Tiefenprofil des bei 1000 °C nitridierten 500 nm-Films mit den umgerechneten atomaren Konzentrationen der Elemente ist in Abb. 7.16 dargestellt.

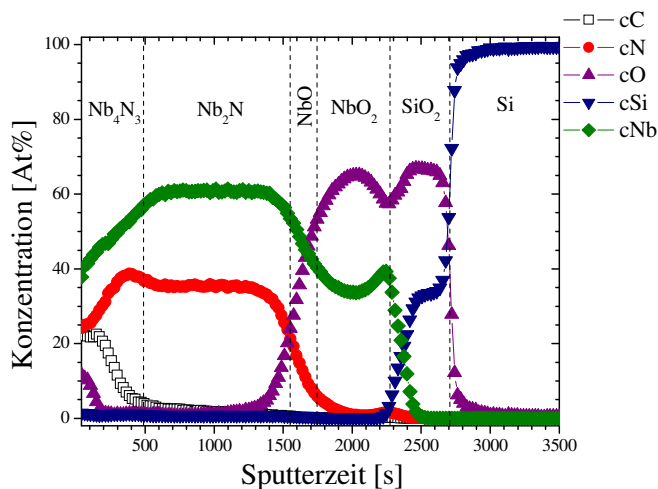


Abb. 7.16

SIMS-Tiefenprofil des 500 nm-Films nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 400 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C) mit den umgerechneten atomaren Konzentrationen der Elemente unter der Annahme, dass die Nb-Konzentration 1.15 mal kleiner ist als die Nb-Konzentration auf dem SIMS-Tiefenprofil gleicher Probe in Abb. 7.15. Die Phasenzuordnung aufgrund der XRD-Basisdaten ist eingezeichnet.

Das neuerstellte Tiefenprofil zeigt wiederum vier Bereiche mit den unterschiedlichen Verhältnissen zwischen [Nb] und [N] sowie [Nb] und [O]. Die Verhältnisse zwischen den Elementen in unterschiedlichen Filmtiefen und die entsprechende Phasenzuordnung dazu sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Tabelle 7.2

Sputterzeit, s	Gehalt des Elementes 1, At.-%	Gehalt des Elementes 2, At.-%	Verhältnis [Element1]/[Element2]	Phasenzuordnung
363.8	[Nb] = 52.17	[N] = 38.29	[Nb]/[N] = 1.36 :1 bzw. 4.1 : 3	Nb ₄ N ₃
1120.8	[Nb] = 60.78	[N] = 35.27	[Nb]/[N] = 1.72 :1	Nb ₂ N
1661.4	[Nb] = 45.13	[O] = 43.05	[Nb]/[O] = 1.05 : 1	NbO
2029	[Nb] = 33.63	[O] = 65.11	[Nb]/[O] = 1 : 1.94	NbO ₂
2526.4	[Si] = 33.17	[O] = 66.62	[Si]/[O] = 1 : 2.01	SiO ₂

Das neuerstellte SIMS-Tiefenprofil zeigt eine Übereinstimmung mit den XRD-Daten. Der Bereich mit einer Zusammensetzung von Nb₄N₃ liegt an der Filmoberfläche vor. Mit zunehmender Filmtiefe nähert sich das [Nb]/[N]-Verhältnis dem Wert von 2 : 1, was der Zusammensetzung von Nb₂N entspricht. NbO und NbO₂ bilden sich am Metall/Substrat-Interfacebereich. Das SIMS-Tiefenprofil zeigt, dass die oxidischen Phasen eine Barriere für den eindiffundierenden Stickstoff bilden.

7.3 Zusammenfassung

Die 200 und 500 nm dicken Nb-Filme auf dem SiO₂/Si-Substrat wurden zuerst in einer Sauerstoffatmosphäre für 1 min bei 400 °C oxidiert und weiterhin in molekularem Stickstoff im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C nitridiert. Die zweifache Temperung der Filme wurde durchgeführt, um Nioboxynitride mit einer akzeptablen Oberflächenqualität herzustellen. Die Temperatur und die Zeit der Oxidation wurden so gewählt, dass keine Bildung des Nb₂O₅ bei diesen Reaktionsbedingungen erfolgt. Die Bildung des Nb₂O₅ führt zu einer wesentlichen Ausdehnung des Films und einer damit verbundenen Delamination des oxidierten Films vom Substrat. Die Oxidation der Nb-Filme für 1 min bei 400 °C führt zur Bildung der oxidischen Phasen mit substöchiometrischen Mengen von Sauerstoff hin. Wie erwartet zeigt der 200 nm-Film nach der Temperung einen höheren Oxidationsgrad als der 500 nm-Film. Die Oxidation des 200 nm-Niobs bei 400 °C führt zur Bildung eines substöchiometrischen Nioboxids durch die ganze Filmdicke. Beim dickeren 500 nm-Film liegt außer der substöchiometrischen NbO_m-Phase die feste Lösung Nb(O) vor.

Eine weitere Nitridierung der oxidierten Filme bei 600 °C führt zur Bildung der stöchiometrischen Nioboxide neben den bei der Oxidation gebildeten Niobsuboxiden. Nitride bilden sich bei der Nitridierung der zuvor oxidierten Nb-Filme in N₂-Strom für 1 bzw. 2 min bei 600 °C nicht. Das folgende Schema wurde für die Erklärung der Bildung der oxidischen Phasen mit einem hohen Sauerstoffgehalt bei der 600 °C-Nitridierung herangezogen. Das substöchiometrische NbO_m bzw. Nb(O) liegt vor der Nitridierung im Film vor. Am Anfang der Nitridierung diffundiert der Stickstoff in den Film hinein. Da die Nioboxide eine effektive Barriere für den eindiffundierenden Stickstoff darstellen, lässt NbO_m bzw. Nb(O) den Stickstoff bei der Nitridierung nur in einer geringen Menge in den Bulkbereich des Films hinein diffundieren. Dabei ersetzt der Stickstoff den Sauerstoff im Metallgitter und verursacht die Diffusion des verdrängten Sauerstoffes in Richtung der Filmoberfläche. Von der anderen Seite drückt der eindiffundierende Stickstoff aufgrund des Schneepflug-Effektes den bei der Oxidation eingelagerten Sauerstoff von der Oberfläche in den Bulk des Films hinein [KrH88]. Die Diffusion des Sauerstoffes in zwei Gegenrichtungen führt zur Steigerung der Sauerstoffkonzentration an der Filmoberfläche. Wenn ein lokal bestimmtes [Nb]/[O]-Verhältnis 1:1 bzw. 1:2 erreicht wird, erfolgt die Bildung der stöchiometrischen Nioboxide NbO bzw. NbO₂. Die Bildung der

stöchiometrischen Nioboxide hemmt die weitere Diffusion des Stickstoffs in den Film, da diese eine stärkere Diffusionsbarriere für den eindiffundierenden Stickstoff bilden als die unstöchiometrischen Nioboxide. Der Stickstoff diffundiert an den Korngrenzen der gebildeten Oxide zu den Bereichen, in denen die sauerstoffarmen Phasen NbO_m bzw. Nb(O) vorliegen, und lagert sich dort ab. Dies erklärt die größere Stickstoffkonzentration in Filmbereichen, in denen die feste Lösung Nb(O) und das NbO_m vorliegen, im Vergleich zu den Bereichen, wo sich NbO und NbO₂ gebildet haben. Die Diffusion des Sauerstoffes in zwei Gegenrichtungen führt zur Bildung der stöchiometrischen Nioboxide NbO bzw. NbO₂ an der Filmoberfläche und zur Abnahme des Sauerstoffgehaltes im Bulk des Films.

Die Gegenwart der Nioboxide hemmt die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates im Vergleich zu den unoxidierten Filmen, da die Diffusion vom Konzentrationsgradienten abhängig ist.

Die Nb-Filme auf dem SiO₂/Si-Substrat haben eine durch das Substrat vorausbestimmte Textur. Die Eigenschaften des Substrats, insbesondere dessen Kristallorientierung, wirken sich auf das Schichtwachstum aus und beeinflussen die Kristallstruktur der entstehenden Schicht. Bei dünnen Schichten, wirkt sich dieser Effekt stärker aus, da der Einfluss des Substrates mit wachsender Schichtdicke abnimmt. Die Abwesenheit von Reflexen, die sich anhand der XRD-Basisdaten für Pulver als Hauptreflexe zeigen sollten, weist auf das texturierte Wachstum der bei der Nitridierung gebildeten Phasen hin. Bei Pulvermessungen werden die Vorzugsorientierungen aufgrund der statistischen Verteilung der Körner eliminiert. In einem Film kann es dagegen zur Ausprägung einer bestimmten Vorzugsrichtung kommen.

Die ersten Nitridphasen bilden sich bei der Nitridierung der zuvor oxidierten Filme bei 700 °C. Die Bildung des hexagonalen β-Nb₂N erfolgt bei der Nitridierung des oxidierten 500 nm-Films bei 700 °C. Die feste Lösung Nb(N) wurde im dünneren Film nach der Nitridierung bei gleicher Temperatur detektiert. Die Bildung des hexagonalen β-Nb₂N beginnt bei der Nitridierung des oxidierten 200 nm-Films bei 800 °C. Die Bildung des β-Nb₂N bei einer höheren Temperatur beim dünneren Film wurde durch den höheren Oxidationsgrad des für die Nitridierung verwendeten oxidierten 200 nm-Films im Vergleich zum oxidierten 500 nm-Film erklärt. Die bei der Oxidation des 500 nm-Niobs gebildete feste Lösung Nb(O) und das Niobsuboxid können dem Stickstoffdruck schlecht widerstehen, da die Diffusionsbarrierefunktion der Nioboxide vom Sauerstoffgehalt im

Nioboxid abhängt. Die substöchiometrischen Nioboxide (O auf definierten Plätzen eingebaut) wirken deswegen als stärkere Diffusionsbarrieren für den eindiffundierenden Stickstoff als die feste Lösung Nb(O) (O statistisch eingebaut), welche im 500 nm-Film nach der Oxidation vorliegt. Die Sauerstoffmenge im Kristallgitter des oxidierten Films wirkt sich auf den Nitridierungsgrad des Films aus.

Die höheren Niobnitride bilden sich bei der Nitridierung der zuerst oxidierten 200 sowie 500 nm-Filme ab 900 °C. Das tetragonale γ -Nb₄N₃ wurde in den bei 900 sowie 1000 °C nitridierten Filmen detektiert. Die Nioboxide NbO und NbO₂ liegen neben den an der Oberfläche gebildeten γ -Nb₄N₃ und β -Nb₂N in den bei hohen Temperaturen nitridierten Filmen vor. Die Nioboxide bilden sich dabei am Metall/Substrat-Interfacebereich. Die Zunahme der NbO₂-Reflexintensitäten bei einer Temperatursteigerung deutet auf eine verstärkte Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates hin.

Die Phasenbildung in den 200 bzw. 500 nm-Filmen nach der zweifachen Temperung in Sauerstoff für 1 min bei 400 °C und anschließender Nitridierung in Stickstoff im Temperaturbereich von 600 bis auf 1000 °C wird in Tabelle 7.3 zusammengefasst.

Tabelle 7.3

Phasenbildung in 200 bzw. 500 nm-Filmen nach der Oxidation in molekularem Sauerstoff und anschließender Nitridierung der oxidierten Filme in Stickstoff.

Nb Filmdicke, nm	1 min O ₂ bei 400 °C	Nitridierung im N ₂ -Strom		
		Temp., °C	Zeit, min	gebildete Phasen
200	NbO _m	600	1	Nb(O), NbO _m , NbO, NbO ₂
			2	
		700	1	Nb(N), NbO
		800	1	β -Nb ₂ N, NbO, NbO ₂
		900	1	β -Nb ₂ N, γ -Nb ₄ N ₃ , NbO, NbO ₂
1000	1	β -Nb ₂ N, γ -Nb ₄ N ₃ , NbO ₂		
500	Nb(O), NbO _m	600	1	Nb(O), NbO _m , NbO ₂
			2	Nb(O), NbO, NbO ₂
		700	1	β -Nb ₂ N, NbO, NbO ₂
		800	1	
		900	1	β -Nb ₂ N, γ -Nb ₄ N ₃ , NbO, NbO ₂
1000	1			

Kapitel 8

8 Oxidation der Niob-Schichten in molekularem Sauerstoff bei 450 °C und nachfolgende Nitridierung der oxidierten Filme in Stickstoff

In diesem Kapitel wird die Möglichkeit der Bildung der Nioboxynitride durch die Nitridierung der unvollständig oxidierten Niobfilme untersucht. Da eine vollständige Oxidation der Niobfilme zur Bildung des Nb_2O_5 durch den ganzen Film führt, werden die Oxidationszeiten und die Oxidationstemperatur so gewählt, dass der Anfang der Bildung des Niobpentoxides bei diesen Reaktionsbedingungen zustande kommt. Die komplett oxidierten Filme zeigen eine große Oberflächenrauigkeit und Delamination der Nb-Filme vom Substrat. Die große Oberflächenrauigkeit bzw. Delamination der Filme ist mit der Umwandlung des Nb-Films in Nb_2O_5 verbunden. Die unvollständige Oxidation des Nb-Films soll dazu führen, dass die Oberflächenqualität des Films nach der Oxidation möglichst erhalten bleibt und gleichzeitig der Sauerstoffgehalt im Film vor der Nitridierung wesentlich erhöht wird. Die as-deposited 200 und 500 nm-Niobfilme werden zuerst in einer Sauerstoffatmosphäre für unterschiedliche Zeiten (200 nm Filme für 1 min, 500 nm Filme für 80 s) bei 450 °C oxidiert und danach in molekularem Stickstoff im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C nitridiert.

8.1 200 nm Niob auf SiO₂/Si

8.1.1 Oxidation in molekularem Sauerstoff für 1 min bei 450 °C

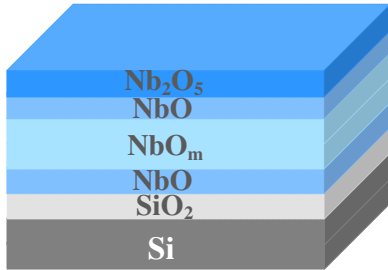


Abb. 8.1

Eine schematische Darstellung des Filmaufbaus (200 nm Niob) nach der Oxidation im O₂-Strom für 1 min bei 450 °C.

Wie schon in Kapitel 5 behandelt wurde, führt die Oxidation des 200 nm-Films für 1 min bei 450 °C im O₂-Strom zur Bildung von drei oxidischen Phasen mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten. Diese Phasen können anhand der XRD-, Fit- und SIMS-Daten zu einem substöchiometrischen Nioboxid NbO_m sowie zu zwei stöchiometrischen Oxiden (NbO und β-Nb₂O₅) zugeordnet werden (Abb. 5.4, Abb. 5.5, Abb. 5.6). Die schematische Darstellung des Aufbaus des für 1 min bei 450 °C oxidierten 200 nm-Films ist in Abb. 8.1 dargestellt.

Die Abwesenheit des (200)-Reflexes des NbO auf dem Röntgendiffraktogramm des oxidierten Nb-Films (Abb. 5.4) deutet auf ein epitaktisches Wachstum der NbO-Phase auf dem Niob während der Oxidation hin. Untersuchungen des NbO/Nb-Systems zeigten, dass die relative Anordnung des NbO-Nanokristalls von der Orientierung des unterliegenden Nb-Gitters abhängt [ArC02]. Unter Berücksichtigung des Textureffektes wurde angenommen, dass die Oxidation des Nb-Films auf dem SiO₂/Si-Substrat zur Bildung des kubischen NbO mit einer bevorzugten (111)-Orientierung führt.

Der für 1 min bei 450 °C oxidierte Nb-Film zeigt die beginnende Bildung des β-Nb₂O₅. Die REM-Aufnahme dieser Probe zeigt das Vorhandensein von Hillocks auf der Filmoberfläche (Abb. 8.2). Das Aufkommen der Hillocks ist mit der Bildung des Nb₂O₅ verbunden, und kann als ein Zeichen der beginnenden Delamination des Nb-Films vom Substrat interpretiert werden. Jedoch zeigt die Oberfläche der für 1 min bei 450 °C oxidierten Probe im Vergleich zu der Oberfläche des komplett oxidierten Films wesentlich bessere Oberflächenqualität (der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 8.2) und lässt eine weitere Nitridierung des Nb-Films in N₂ ohne Delamination ablaufen.

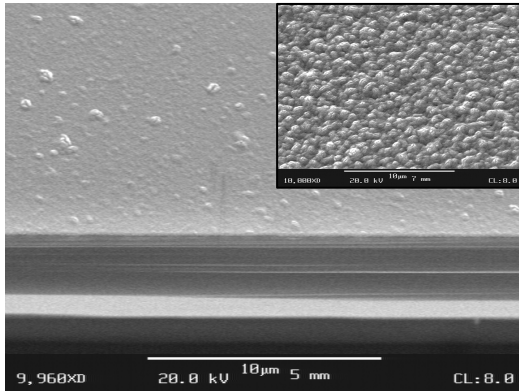


Abb. 8.2

REM-Aufnahme des 200 nm-Films nach 1 min O₂ bei 450 °C (Vergrößerung x10.000). Der vergrößerte Ausschnitt stellt die REM-Aufnahme des komplett oxidierten 500 nm-Films nach der Oxidation im O₂-Strom für 1 min bei 500 °C, bei dem eine komplette Umwandlung des Films in Nb₂O₅ erfolgt (Vergrößerung x10.000).

8.1.2 Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N₂ bei 600 °C

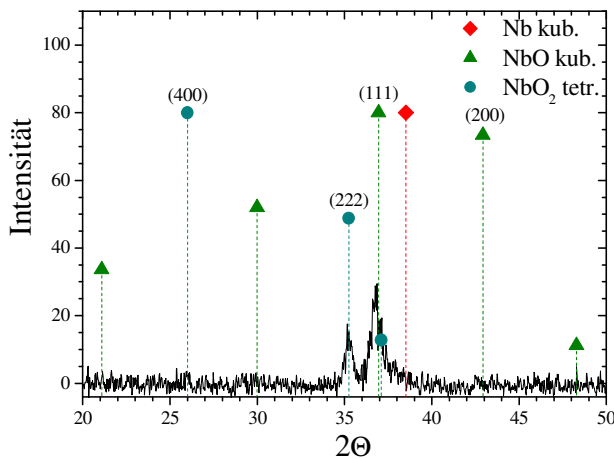


Abb. 8.3

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 450 °C und 1 min N₂ bei 600 °C).

Die in molekularem Stickstoff für 1 min bei 600 °C durchgeführte Nitridierung der bei 450 °C oxidierten Filme führt zur Bildung von oxidischen Phasen mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten. Nitride bilden sich bei diesen Reaktionsbedingungen nicht. Abb. 8.3 stellt das Röntgendiffraktogramm des für 1 min bei 600 °C nitridierten Films dar. Das Röntgendiffraktogramm deutet auf die Bildung des tetragonalen NbO₂ und des kubischen NbO bei der 600 °C-Nitridierung hin. Das tetragonale NbO₂ wird durch den (222)-Reflex bei 35,3° 2θ sowie durch den schwach ausgeprägten (400)-Reflex bei etwa 26° 2θ identifiziert. Die Bildung des kubischen NbO kann hauptsächlich durch den (111)-Reflex bei 36,9° 2θ bestimmt werden. Der (200)-Reflex des NbO bei 42,5° 2θ liegt als kleine Untergrunderhebung vor. Der Hauptreflex des Röntgendiffraktogramms hat eine deutliche Asymmetrie, was auf eine Überlappung von mehreren einzelnen Reflexen hindeutet. Anhand der XRD-Basisdaten kann dies einer Überlappung des NbO-(111)-Reflexes und eines Reflexes, der zu einem substöchiometrischen NbO_m gehört, zugeordnet werden. Die

Abwesenheit von Nb₂O₅ und das Vorhandensein von NbO₂ nach der Temperung mit Stickstoff können auch hier wieder durch zwei parallel ablaufende Diffusionsprozesse erklärt werden. Aufgrund des Schneepflug-Effektes [KrH88] drückt der eindiffundierende Stickstoff den Sauerstoff von der Oberfläche (Nb₂O₅-Schicht) ins Innere des Films. Gleichzeitig erfolgt aber auch eine Ausdiffusion des Sauerstoffes bei der Nitridierung aus dem Film, dabei wird der Sauerstoff im Niobgitter durch den eindiffundierten Stickstoff ersetzt. Beide Prozesse führen zur Bildung des NbO₂ und NbO an der Oberfläche und im Bulkbereich des Films.

Im SIMS-Tiefenprofil dieser Probe lässt sich der Diffusionsverlauf von Sauerstoff und Stickstoff im Film genauer verfolgen (Abb. 8.4).

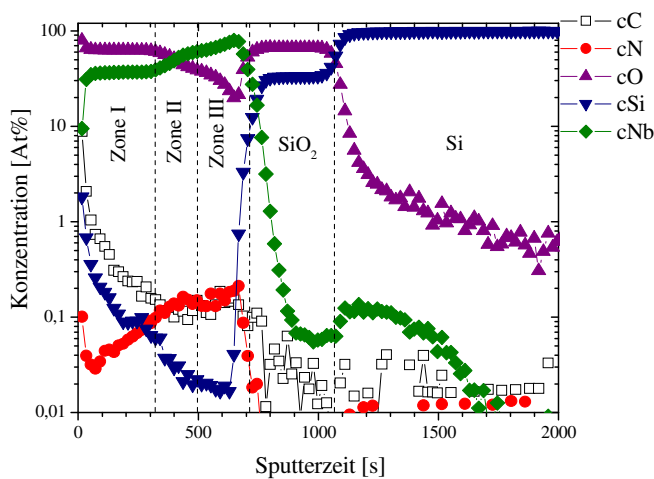


Abb. 8.4

SIMS-Tiefenprofil von 200 nm-Nb nach der Oxidation im O₂-Strom für 1 min bei 450 °C und anschließender Nitridierung in N₂ für 1 min bei 600°C. Die Konzentrationsachse besitzt eine logarithmische Skalierung.

Das SIMS-Tiefenprofil zeigt, dass die Diffusion des Sauerstoffes von der Oberfläche ins Innere des Films sowie eine Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht bei der Nitridierung erfolgt. Das Tiefenprofil des Sauerstoffes im Bereich der Filmoberfläche bestätigt den Einfluss des Schneepflug-Effektes auf die Bildung der oxidischen Phasen NbO₂ und NbO bei der Nitridierung. Außerdem zeigt das Tiefenprofil des Sauerstoffes, dass die hohe Sauerstoffkonzentration im oxidierten Film eine entsprechende Ausdiffusion aus der SiO₂-Schicht des Substrates im Vergleich zum nicht oxidierten Film hemmt [BeB04, BMe07]. Das SIMS-Tiefenprofil bestätigt die mittels XRD erhaltenen Daten, d.h. die Nitridierung des unvollständig oxidierten Nb-Films führt zur Bildung von drei oxidischen Phasen.

Die Zone I (0 – 320 s) ist an der Filmoberfläche lokalisiert und stellt einen sauerstoffreichen Bereich dar. Das [Nb]/[O]-Verhältnis beträgt hier etwa 1 : 1,7, was annähernd einer

Zusammensetzung von NbO₂ entspricht. Diese Zone enthält Kohlenstoff, dessen Gehalt zwischen 8.8 und 0.16 At.-% liegt. Eine Kohlenstoffeinlagerung an der Filmoberfläche ist durch die Wechselwirkung zwischen dem Sauerstoff und dem verwendeten Graphitsuszeptor bei der Oxidation des Nb-Films im O₂-Strom zu erklären.

In der Zone II (320-497 s) gleichen sich die atomaren Konzentrationen von Niob und Sauerstoff aus, was auf eine Bildung des NbO im Bulkbereich des Films hindeutet.

Die Zone III (497 – 710 s) ist am Filminterface lokalisiert und zeigt die Bildung eines Niobsuboxides am Metall/Substrat-Interface. Nach etwa 649 s Sputterzeit liegt der Niobgehalt bei etwa 80 At.-% und der Sauerstoffgehalt bei etwa 20 At.-%, was einem substöchiometrischen Verhältnis von [Nb] : [O] = 4 : 1 entspricht.

Das Tiefenprofil des Stickstoffes zeigt, dass sich bei der Nitridierung der Stickstoff in dem Bereich einlagert, in dem sich das substöchiometrische NbO_m gebildet hat. Ein ähnliches Phänomen wurde bei der Nitridierung in N₂ der für 1 min bei 400 °C oxidierten Filme beobachtet (Kapitel 7). Es wurde vermutet, dass der Stickstoff bei der Nitridierung entlang der Korngrenzen der an der Oberfläche gebildeten Nioboxide hinein diffundiert und sich in der Zone des NbO_m ansammelt.

Das Tiefenprofil des Siliziums zeigt, dass nicht nur die erwartete Ausdiffusion des Siliziums von Si- bzw. SiO₂-Schicht stattfindet, sondern auch eine ausgeprägte Eindiffusion des Siliziums von der Oberfläche in den Film erfolgt. Die Eindiffusion des Siliziums von der Oberfläche in den Film kann durch eine Reaktion, die zwischen Si und SiO₂ bei der RTP-Temperatur abläuft und zur Bildung von Siliziummonoxid führt, erklärt werden. Diese Reaktion erfolgt an den Bruchkanten der Probe, da der Nb-Wafer vor der Temperung in kleine Bruchstücke zerbrochen wird. Nach dem Brechen wird der Si- sowie SiO₂-Film an den Bruchkanten frei, was die Si/SiO₂-Wechselwirkung und die Bildung des SiO bei der Temperung ermöglicht. Das gebildete Siliziummonoxid wird wegen seines hohen Dampfdrucks über die Gasphase an die Filmoberfläche transportiert.

Die XRD- und SIMS-Daten deuten auf die Bildung von drei oxidischen Phasen (NbO₂, NbO und NbO_m) bei der Nitridierung der bei 450 °C oxidierten Nb-Filme in einer Stickstoffatmosphäre für 1 min bei 600 °C hin.

8.1.3 Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N₂ bei 700 und 800 °C

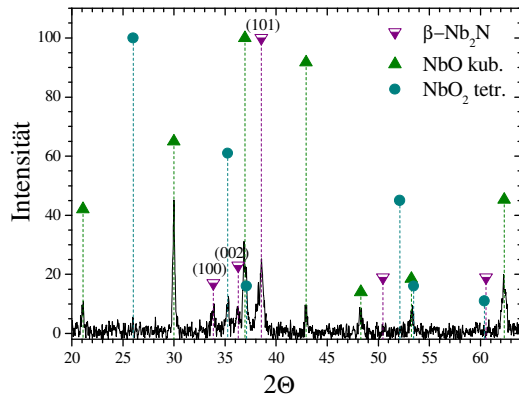


Abb. 8.5

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si nach zweifacher Temperaturung (1 min O₂ bei 450 °C und 1 min N₂ bei 800 °C).

Die erste definierte Nitridphase bildet sich bei der Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in einer Stickstoffatmosphäre für 1 min bei 700 °C. Aufgrund der XRD-Daten (XRD-Bild ist nicht gezeigt) stellt das hexagonale Nb₂N das Hauptprodukt des bei 700 °C nitridierten Films dar. Die oxidischen Phasen NbO₂ und NbO werden auch bei der XRD-Messung dieses Films detektiert. Eine Erhöhung der Nitridierungstemperatur bis auf 800 °C fördert eine weitere Ausbildung des β-Nb₂N. Zwei zusätzliche Reflexe des β-Nb₂N ((100)-Reflex bei 33,85° 2θ und (002)-Reflex bei 36,28° 2θ) sind dabei im Röntgendiffraktogramm sichtbar (Abb. 8.5). Allerdings stellt bei der bei 800 °C nitridierten Probe das kubische NbO das Hauptprodukt des Films dar. Die Intensitäten der NbO-Reflexe im Vergleich zu der 700 °C-Probe nehmen deutlich zu, was auf eine stärkere Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht bei 800 °C zurückzuführen ist. Das tetragonale NbO₂ wird hauptsächlich durch den (222)-Reflex bei 35,25° 2θ detektiert.

8.1.4 Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N₂ bei 900 °C

Eine große Änderung in den Phasen zeigt das Röntgendiffraktogramm des bei 900 °C nitridierten Films (Abb. 8.6). Erstaunlicherweise werden bei der bei 900 °C nitridierten Probe keine Reflexe des β-Nb₂N detektiert, die Reflexe der oxidischen Phasen NbO₂ und NbO sind hingegen noch deutlich zu erkennen (Abb. 8.6).

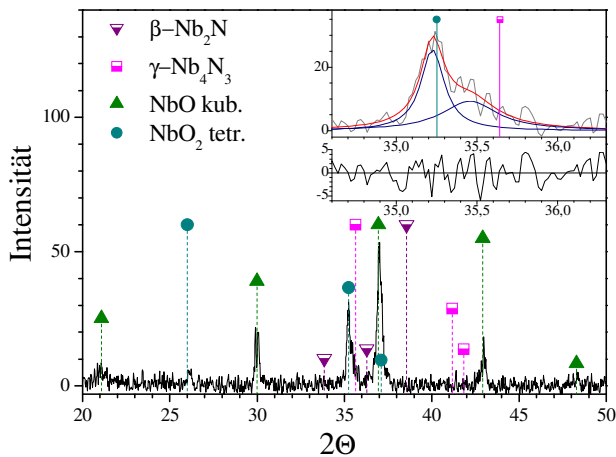


Abb. 8.6

Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO₂/Si nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 450 °C und 1 min N₂ bei 900 °C). Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Lorentz-Fit des Diffraktogramms im Bereich von 34.6° bis 36.3° 2θ dar.

Die hohen Reflexintensitäten des NbO deuten auf seine dominierende Bildung in der bei 900 °C nitridierten Probe hin. Eine nähere Untersuchung der ermittelten XRD-Daten zeigt, dass der Reflex bei etwa 35.3° 2θ eine wesentliche Asymmetrie aufweist. Um zu klären welche Phasen außer dem NbO₂ zur Bildung dieses Reflexes beigetragen haben, wird ein Lorentz-Fit durchgeführt (der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 8.6).

Die Ergebnisse des Lorentz-Fits weisen auf die Bildung dieses Reflexes durch die Überlappung zweier Reflexe, welche bei 35.22° und 35.46° 2θ vorliegen, hin. Der Reflex mit der höheren Intensität bei 35.22° 2θ kann dem NbO₂-(222)-Reflex zugeordnet werden. Der zweite Reflex mit der geringeren Intensität bei 35.46° 2θ entspricht dem (112)-Reflex des tetragonalen γ-Nb₄N₃. Um die Bildung des γ-Nb₄N₃ und die Abwesenheit des β-Nb₂N bei der Nitridierung der oxidierten Filme bei 900 °C zu erklären, wurde ein SIMS-Tiefenprofil des Films erstellt.

Das SIMS-Tiefenprofil (Abb. 8.7) zeigt die Bildung von drei Zonen, in denen die Nb/O- sowie Nb/N-Verhältnisse unterschiedlich sind. Die Zone III (470 – 1000 s) ist am Filminterface lokalisiert. Das Verhältnis zwischen den atomaren Konzentrationen von Niob und Sauerstoff deutet auf die Bildung von NbO am Metall/Substrat-Interface hin. Niob und Sauerstoff liegen hier in einem 1 : 1-Verhältnis vor. Das Sauerstofftiefenprofil deutet auf die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates hin. Der aus dem Substrat ausdiffundierende Sauerstoff sowie der Sauerstoff, der durch den eindiffundierenden Stickstoff von der Oberfläche des vorher oxidierten Films in die tieferen Filmbereiche hinein gedrückt wird, tragen zur Bildung des NbO am Metall/Substrat-Interface bei.

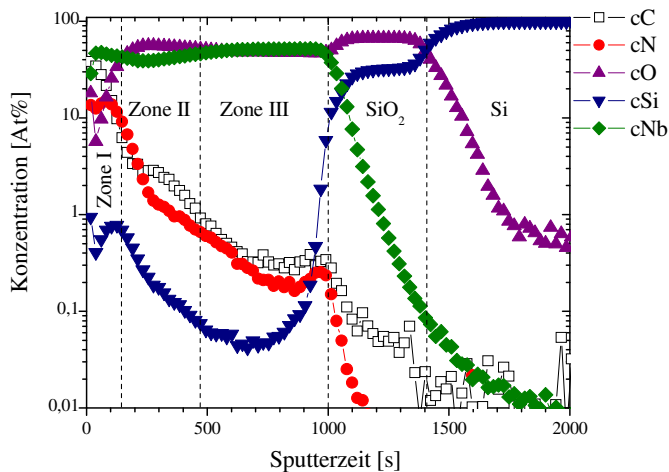


Abb. 8.7

SIMS-Tiefenprofil von 200 nm-Nb nach der Oxidation im O₂-Strom für 1 min bei 450 °C und anschließender Nitridierung in N₂ für 1 min bei 900 °C. Die Konzentrationsachse besitzt eine logarithmische Skalierung.

Die Zone II (145 – 470 s) befindet sich im Bulkbereich des Films. Aufgrund der XRD-Daten und der atomaren Konzentrationen des Niobs und Sauerstoffes im SIMS-Tiefenprofil kann diese Zone dem NbO₂ zugeordnet werden.

Die Zone I (0 – 470 s) liegt an der Filmoberfläche vor und deutet auf die Bildung eines Niobnitrides in diesem Bereich hin. Die Bildung des γ -Nb₄N₃, das sich an der Filmoberfläche bilden soll, kann anhand der SIMS-Daten nicht eindeutig bestimmt werden. Der Niobgehalt liegt hier bei etwa 46 At.-% und der Stickstoffgehalt bei etwa 14 At.-%. Die Unstimmigkeit zwischen den XRD- und SIMS-Daten kann auf folgende Weise erklärt werden. Es wird vermutet, dass sich nur eine geringe Anzahl der Nb₄N₃-Kristallite bei der Nitridierung der unvollständig oxidierten Filme bei 900 °C bildet. Frühere TEM- und EELS-Untersuchungen an nitridierten Niobfilmen [BeB04, Mat07] deuten auf solche Effekte hin.

Das Tiefenprofil des Stickstoffes zeigt, dass sich der eindiffundierende Stickstoff an der Oberfläche des Films sammelt. Der Gehalt des Stickstoffes nimmt wesentlich in den Filmbereichen ab, in denen sich die stöchiometrischen Nioboxide bei der Nitridierung bilden. Die NbO₂-Phase, die an der Grenze zur Zone I vorliegt, dient als eine starke Diffusionsbarriere für den eindiffundierenden Stickstoff und führt zu dessen Aufstauung im Bereich zwischen der Oberfläche und der NbO₂-Zone. Die Bildung des NbO₂ kann wieder durch die Wirkung des Schneepflug-Effektes [KrH88] bei Nitridierung des vorher oxidierten Nb-Films erklärt werden. Aufgrund des Schneepflug-Effektes drückt der bei der Nitridierung eindiffundierende Stickstoff den Sauerstoff von der Nb₂O₅-Schicht des oxidierten Films in die tieferen Filmbereiche hinein, in denen die oxidischen Phasen mit einem niedrigeren Sauerstoffgehalt vorliegen (Abb. 8.1). Das Tiefenprofil des Sauerstoffes

in der Zone I (Abb. 8.7) zeigt, dass die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Film sowie seine Verschiebung in die tieferen Filmbereiche (Schneepflug-Effekt [KrH88]) bei der Nitridierung erfolgt. Die beiden Prozesse tragen zur Bildung des NbO₂ im Bulkbereich des Films bei.

Die Struktur des bei 900 °C gebildeten NbO₂ hat einen Einfluss auf den Diffusionsverlauf des Stickstoffes und demzufolge auf die Bildung der Niobnitride. Viele Untersuchungen des NbO₂ zeigten, dass die NbO₂-Phase einen reversiblen Metall-Halbleiter-Übergang bei etwa 810 °C aufweist [SaS67, PyA76, PyA78, ArG99, Eye02]. Die Tieftemperaturform des NbO₂ (Halbleiter) hat eine verzerrte Rutilstruktur mit einem tetragonal-raumzentrierten (*bct*) Gitter (Raumgruppe 88: I4₁/a). Die Hochtemperaturform des NbO₂ (Metall) besitzt eine normale Rutilstruktur mit einem tetragonalen Gitter (Raumgruppe 136: P4₂/mm). Die Hochtemperaturform des NbO₂ enthält zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle ($V_{\text{Elementarzelle}} = 71.2 \text{ \AA}^3$) im Gegensatz zur Tieftemperaturform des NbO₂, welche zweiunddreißig Formeleinheiten pro Elementarzelle ($V_{\text{Elementarzelle}} = 1121.3 \text{ \AA}^3$) einschließt [ArG99]. Die ungefähren Dichten der beiden NbO₂-Phasen werden anhand der Gl. 8.1 berechnet.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{M \cdot z}{N_A \cdot V_{\text{Elementarzelle}}} \quad \text{Gl. 8.1}$$

ρ ist die Dichte (g/cm³), M – die molare Masse des NbO₂ (g/mol), z – die Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, N_A – die Avogadro-Zahl ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), $V_{\text{Elementarzelle}}$ – das Volumen der Elementarzelle (cm³).

Die berechneten Dichten der Tieftemperaturform und der Hochtemperaturform des NbO₂ betragen entsprechend 5.92 und 5.83 g/cm³. Somit ist eine Phasenumwandlung von Tieftemperatur- zur Hochtemperaturform des NbO₂ mit einer Dichteabnahme verbunden, was zu einer Erniedrigung der Diffusionsbarrierefunktion der NbO₂-Phase führen sollte. Die SIMS-Daten zeigen jedoch, dass die NbO₂-Phase in dem bei 900 °C nitridierten Film noch als eine starke Diffusionsbarriere für den eindiffundierenden Stickstoff wirkt. Diese Interpretation des SIMS-Tiefenprofils wird durch die XRD-Daten bestätigt. In den XRD-Basisdaten haben die meisten Reflexe der Tieftemperatur- und Hochtemperaturform des NbO₂ fast die gleichen Positionen in der 2 θ -Skala [ICDD PDF № 43-1043, BoF94]. Abb. 8.8 zeigt ein Fragment des Röntgendiffraktogramms des bei 900 °C

nitridierten Films im 2 Θ -Bereich von 34° bis 39°, in dem ein deutlicher Unterschied in den Reflexlagen der beiden NbO₂-Phasen erkennbar ist. Eine optimale Übereinstimmung zwischen den experimentellen Daten und den Literaturdaten des verzerrten NbO₂ deutet auf die Bildung der Tieftemperaturform des NbO₂ bei der Nitridierung des vorher oxidierten Films bei 900 °C hin. Es kann zusammengefasst werden, dass keine Phasenumwandlung des NbO₂ bei der Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme bei 900 °C erfolgt.

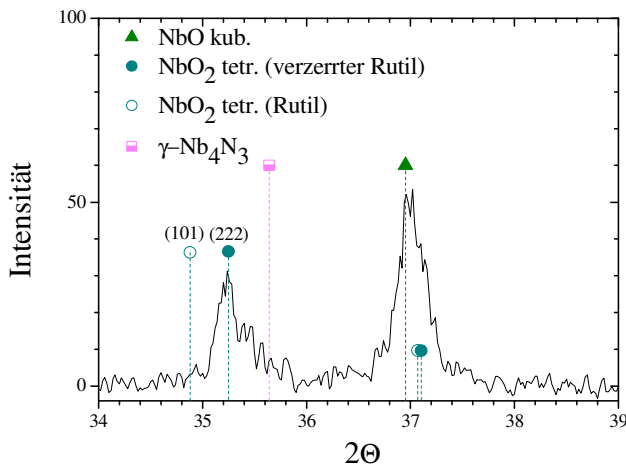


Abb. 8.8

Fragment des Röntgendiffraktogramms von 200 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperung (1 min O₂ bei 450 °C und 1 min N₂ bei 900 °C) im 2 Θ -Bereich von 34 bis 39°.

Die XRD- und SIMS-Daten deuten auf die Bildung von drei Phasen (γ -Nb₄N₃, NbO₂ und NbO) bei der Nitridierung der bei 450 °C oxidierten Nb-Filme in einer Stickstoffatmosphäre für 1 min bei 900 °C hin.

8.1.5 Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme in N₂ bei 1000 °C

Die Nitridierung der oxidierten Nb-Filme für 1 min bei 1000 °C führt zur Bildung der zwei Nitridphasen γ -Nb₄N₃ und β -Nb₂N (XRD-Bild ist nicht gezeigt). Die Bildung des hexagonalen β -Nb₂N kann im Vergleich zu dem bei 900 °C nitridierten Film durch das Ansteigen des Diffusionsvermögens des Stickstoffes bei höheren Temperaturen erklärt werden. Außer den Nitridphasen werden noch die zwei oxidischen Phasen NbO und NbO₂ in dem bei 1000 °C nitridierten Film detektiert. Aufgrund der XRD-Basisdaten besitzt das bei diesen Reaktionsbedingungen gebildete NbO₂ eine verzerrte Rutilstruktur.

8.2 500 nm Niob auf SiO₂/Si

8.2.1 Oxidation in molekularem Sauerstoff für 80 s bei 450 °C

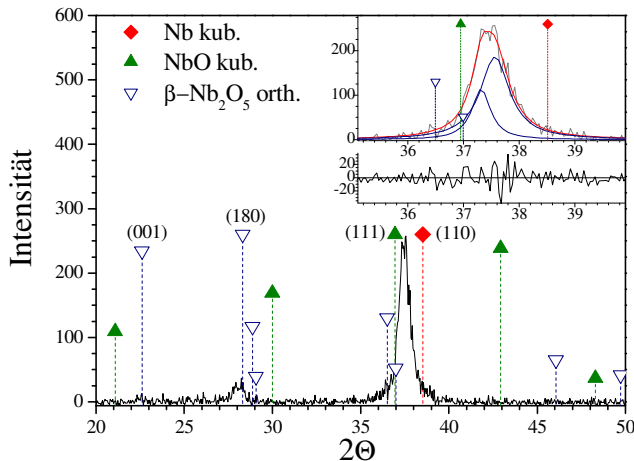


Abb. 8.9

Röntgendiffraktogramm von 500 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach 80 s Oxidation im O₂-Strom bei 450 °C. Der vergrößerte Ausschnitt stellt den Lorentz-Fit des Diffraktogramms im Bereich von 35° bis 39° 2θ dar.

Die Bildung des Nb₂O₅ beim 500 nm-Film beginnt bei der Oxidation des as-deposited Films für 80 s bei 450 °C. Das Röntgendiffraktogramm des bei diesen Reaktionsbedingungen oxidierten Nb-Films ist in Abb. 8.9 dargestellt. Die schwachen Reflexe bei 22,5° und 28° 2θ deuten auf die beginnende Bildung der Nb₂O₅-Phase hin. Der Hauptreflex dieser Probe liegt bei etwa 37,4° 2θ. Die relativ große Halbwertsbreite (FWHM) dieses Reflexes weist darauf hin, dass sich dieser Reflex durch die Überlagerung von mehreren Reflexen gebildet hat. Um zu klären, welche Phasen zur Bildung dieses Reflexes beigetragen haben, wird ein Lorentz-Fit des Hauptreflexes durchgeführt (der vergrößerte Ausschnitt in Abb. 8.9). Die Fit-Daten deuten auf die Überlagerung von zwei Einzelreflexen bei 37,31° und 37,56° 2θ hin. Der Reflex bei 37,56° 2θ zeigt eine Verschiebung um 0,947° 2θ zu kleineren Winkeln gegenüber der Position des Nb-(110)-Reflexes in den XRD-Basisdaten [ICDD PDF № 34-370] und kann entweder einer festen Lösung Nb(O) oder einem substöchiometrischen Nioboxid (NbO_n) zugeordnet werden. Der Reflex bei 37,31° 2θ entspricht aufgrund seiner Position am wahrscheinlichsten einer substöchiometrischen NbO_m-Phase. Dieses substöchiometrische Nioboxid NbO_m hat einen größeren Gehalt an Sauerstoffes als das eventuell gebildete substöchiometrische Nioboxid NbO_n (siehe Kapitel 2), worauf eine größere Verschiebung des zur NbO_m-Phase zugeordneten Reflexes zu kleineren 2θ-Winkeln gegenüber der Position des Nb-(110)-Reflexes in XRD-Basisdaten hindeutet.

Die Möglichkeit, dass der Reflex bei 37.31° 2 Θ dem NbO-(111)-Reflex oder einem der Nb₂O₅ Reflexe zuzuordnen ist, ist wegen der deutlichen Abweichung zwischen der experimentellen Reflexlage und den Referenzlagen in den XRD-Basisdaten unrealistisch. Eine Verschiebung zu den größeren 2 Θ -Winkeln wäre möglich, wenn eine stöchiometrische Zusammensetzung des Oxides bei der Oxidation nicht erreicht wurde, was der Bildung eines substöchiometrischen Nioboxides entspricht. Gegen eine Zuordnung des Reflexes bei 37.31° 2 Θ zur Nb₂O₅-Phase spricht auch eine Verschiebung des (001)-Reflexes dieses Oxides bei 22.5° sowie des (180)-Reflexes bei 28° 2 Θ zu den kleineren 2 Θ -Winkeln relativ zu ihren Lage in der XRD-Basisdaten. Die XRD- und Fit-Daten deuten auf die Abwesenheit der kubischen NbO-Phase beim oxidierten 500 nm-Film hin. Die XRD- und Fit-Daten erlauben keine genaueren Aussagen über die Zusammensetzung des oxidierten 500 nm-Films.

Aufgrund der XRD- und Fit-Daten ist die folgende Phasenverteilung in dem für 80 s bei 450 °C oxidierten 500 nm-Film zu erwarten: an der Filmoberfläche – Nb₂O₅, im mittleren Filmbereich – ein substöchiometrisches Nioboxid NbO_m und am Substrat – eine feste Lösung Nb(O) bzw. ein substöchiometrisches Nioboxid NbO_n, wobei n kleiner als m ist. Eine schematische Darstellung des Aufbaus des für 80 s bei 450 °C oxidierten 500 nm-Films ist in Abb. 8.10 dargestellt.

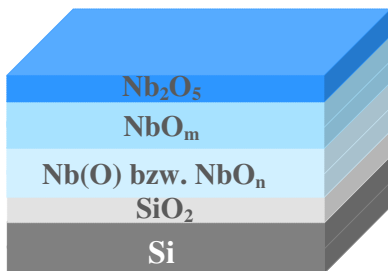


Abb. 8.10

Eine schematische Darstellung des Filmaufbaus (500 nm Niob) nach der Oxidation im O₂-Strom für 80 s bei 450 °C.

8.2.2 Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N₂ bei 600 °C

Die Nitridierung der unvollständig oxidierten 500 nm-Filme in molekularem Stickstoff für 1 min bei 600 °C führt zur Bildung mehrerer oxidischer Phasen mit unterschiedlichen Sauerstoffgehalten. Auf dem erhaltenen Röntgendiffraktogramm (XRD-Bild ist nicht gezeigt) lassen sich β -Nb₂O₅, NbO₂, NbO und substöchiometrisches NbO_m identifizieren. Das substöchiometrische Nioboxid hat nach der Nitridierung einen geringeren Anteil des Sauerstoffes als das Niobsuboxid im oxidierten Film. Der Hauptreflex auf dem

Diffraktogramm des bei 600 °C nitridierten Films zeigt eine Verschiebung um 0.509° in der 2 Θ Skala relativ zur Referenzlage des Nb-(110)-Reflexes, was deutlich kleiner ist als beim oxidierten Film. Wie schon behandelt wurde (Kapitel 7, 8), lagert sich der Stickstoff bei der 600 °C-Nitridierung der unvollständig oxidierten Nb-Filme im Bereich der Bildung des substöchiometrischen Nioboxides ein. Es wird vermutet, dass dies über die Korngrenzen der an der Oberfläche gebildeten stöchiometrischen Nioboxide passiert. Dabei ersetzt der Stickstoff den im Nb-Gitter eingelagerten Sauerstoff und verursacht dadurch die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Film. Dies führt zur Bildung des Niobsuboxides mit einem geringeren Anteil des Sauerstoffes als im oxidierten Film hin.

Die Bildung von mehreren substöchiometrischen Oxidphasen bei der Nitridierung des unvollständig oxidierten Nb-Films wird durch die Diffusion des Sauerstoffes in zwei Gegenrichtungen im Film bei der Nitridierung verursacht. Von einer Seite erfolgt die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Film, und von der anderen Seite drängt der Stickstoff den Sauerstoff aus der Nb₂O₅-Schicht des oxidierten Films in tiefere Filmbereiche (Schneeflug-Effekt [KrH88]). Die beiden Prozesse tragen zur Bildung des NbO₂ sowie des NbO im Bulkbereich des Films bei. Außerdem erfolgt die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Substrat bei der Nitridierung, was zur Bildung der oxidischen Phasen am Metall/Substrat-Interface führt.

Niobnitride bilden sich bei der Nitridierung der unvollständig oxidierten 500 nm-Filme bei 600 °C nicht.

8.2.3 Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N₂ bei 700 und 800 °C

Die erste definierte Nitridphase bildet sich bei der Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in einer Stickstoffatmosphäre für 1 min bei 700 °C. Die hexagonale Nb₂N-Phase lässt sich durch den (101)-Reflex bei etwa 38.6° 2 Θ identifizieren (Abb. 8.11). Eine Erhöhung der Nitridierungstemperatur bis auf 800 °C führt zur weiteren Ausbildung des β -Nb₂N, worauf das Vorliegen der schwach ausgeprägten Reflexe des β -Nb₂N bei 36.1° sowie bei 50.3° 2 Θ auf dem Röntgendiffraktogramm hindeutet (Abb. 8.11). Die hexagonale β -Nb₂N-Phase stellt anhand der Reflexintensitäten das Hauptprodukt der bei 700 °C sowie bei 800 °C nitridierten Filme dar.

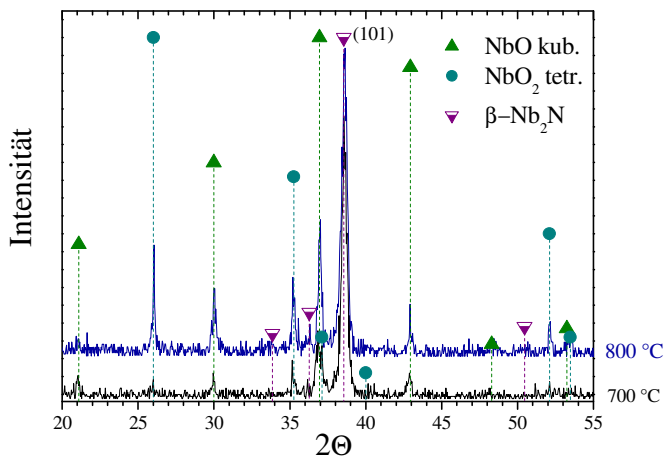


Abb. 8.11

Vergleich der Röntgendiffraktogramme der oxidierten 500 nm-Filme nach der Temperung in Stickstoff bei 700 und 800 °C.

In den bei 700 °C sowie bei 800 °C nitridierten Filmen werden neben β -Nb₂N die beiden stöchiometrischen Nioboxide NbO und NbO₂ detektiert. Die Intensitäten der diesen Phasen zugeordneten Reflexe steigen mit der Erhöhung der Nitridierungstemperatur von 700 °C auf 800 °C deutlich an, was auf eine zunehmende Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrats bei höherer Temperatur zurückzuführen ist.

8.2.4 Nitridierung der oxidierten 500 nm-Filme in N₂ bei 900 und 1000 °C

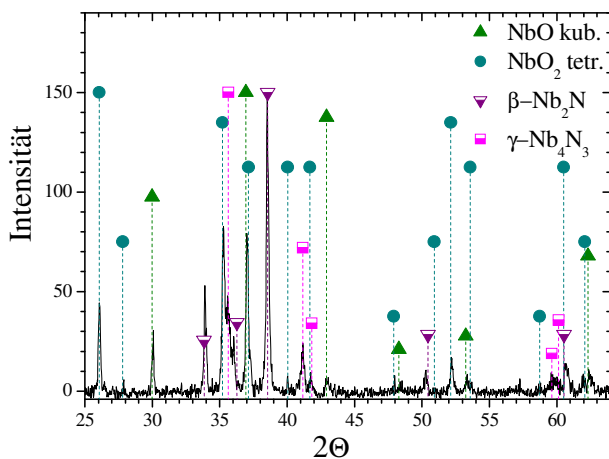


Abb. 8.12

Röntgendiffraktogramm von 500 nm Nb auf SiO₂/Si-Substrat nach zweifacher Temperung (80 s O₂ bei 450 °C und 1 min N₂ bei 1000 °C).

Im Gegensatz zum 200 nm-Film liegt das hexagonale β -Nb₂N bei dem bei 900 °C nitridierten Film vor. Anhand des Röntgendiffraktogramms (XRD-Bild ist nicht gezeigt) stellt das β -Nb₂N das Hauptprodukt des bei 900 °C nitridierten Films dar. Die Bildung des β -Nb₂N bei der Nitridierung des 500 nm-Films bei 900 °C und die Abwesenheit dieser Phase beim 200 nm-Film, der einer ähnlichen Temperatur ausgesetzt wurde, kann durch den unterschiedlichen Sauerstoffgehalt in den oxidierten Filmen vor der Nitridierung erklärt

werden. Die bei der Oxidation gebildeten stöchiometrischen Nioboxide bilden eine effektive Barriere für den bei der Nitridierung eindiffundierenden Stickstoff. Nach der Oxidation hat der 200 nm-Film einen höheren Sauerstoffanteil als der 500 nm-Film. Der hohe Oxidationsgrad des 200 nm-Films führt zur Aufstauung des Stickstoffes und zur Bildung des Nb₄N₃ an der Oberfläche des Films bei seiner Nitridierung in N₂ bei 900 °C. Beim 500 nm-Film verursachen die größere Filmdicke sowie der geringere Oxidationsgrad des Films die Bildung von zwei stickstoffhaltigen Phasen β-Nb₂N und γ-Nb₄N₃ bei der entsprechenden Nitridierung.

Außer Nitridphasen werden die oxidischen Phasen NbO und NbO₂ in den bei 900 °C sowie bei 1000 °C nitridierten Filmen identifiziert. Das Röntgendiffraktogramm des bei 1000 °C nitridierten Films ist in Abb. 8.12 dargestellt. Eine gute Ausbildung der oxidischen Phasen bei der 900 °C- sowie 1000 °C-Probe deutet auf eine starke Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Substrat. Der Einfluss der Temperaturerhöhung auf die Bildung der Nioboxide bei der Nitridierung kann durch die Intensitätsänderung der diesen Phasen zugeordneten Reflexe beobachtet werden. Anhand der XRD-Daten ist das kubische NbO bei der 900 °C-Probe besser ausgebildet als das NbO₂ (XRD-Bild ist nicht gezeigt). Die Erhöhung der Nitridierungstemperatur bis auf 1000 °C führt zur Intensitätssteigerung der NbO₂-Reflexe und einer besseren Ausbildung des NbO₂ im Vergleich zum NbO. Aufgrund der XRD-Basisdaten besitzt das gebildete NbO₂ eine verzerrte Rutilstruktur. Wie auch beim 200 nm-Film kommt es hier zu keiner Phasenumwandlung des NbO₂ bei 810 °C. Eine Nitridierung der unvollständig oxidierten 500 nm-Filme bei 900 °C bzw. 1000 °C führt zur Bildung des tetragonalen NbO₂ mit einer verzerrten Rutilstruktur.

Die Temperaturzunahme führt zur Erhöhung des Nitridierungsgrades des Films, worauf eine bessere Ausbildung der höheren Nitride wie γ-Nb₄N₃ hindeutet.

8.3 Zusammenfassung

Die 200 und 500 nm dicken Nb-Filme auf dem SiO₂/Si-Substrat wurden zuerst in einer Sauerstoffatmosphäre bei 450 °C oxidiert und weiterhin in molekularem Stickstoff im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C nitridiert. Die zweifache Temperung der Filme wurde durchgeführt, um Nioboxynitride mit einer akzeptablen Oberflächenqualität herzustellen.

Die Nb-Filme wurden nur bis zur beginnenden Bildung des Nb₂O₅ oxidiert, da eine komplette Umwandlung des Films in Nb₂O₅ zur Delamination des Films vom Substrat führt. Beim 200 nm-Film bildet sich das Nb₂O₅ nach 1 min Oxidation im O₂-Strom bei 450 °C. Beim dickeren 500 nm-Film wird das Nb₂O₅ nach einer Oxidation für 80 s detektiert. Das Nb₂O₅ bildet sich an der Filmoberfläche, während die substöchiometrischen Nioboxide im Bulkbereich des Films vorliegen. Die Nb-Filme auf dem SiO₂/Si-Substrat haben eine durch das Substrat vorausbestimmte Textur. Deswegen zeigen die bei der Oxidation am Substrat gebildeten oxidischen Phasen ein texturiertes Wachstum. Das kubische NbO, welches sich bei der Oxidation der 200 nm-Filme bildet, entwickelt sich aufgrund der Textureffekte mit einer bevorzugten (111)-Orientierung.

Die Nitridierung der unvollständig oxidierten Nb-Filme führt zur Bildung von oxidischen Phasen, welche in den oxidierten Filmen zuvor nicht vorliegen. Die Bildung der Nioboxide bei der Nitridierung des unvollständig oxidierten Nb-Films wird durch die Diffusion des Sauerstoffes in zwei Gegenrichtungen im Film erklärt. Von einer Seite wird der Sauerstoff durch den Stickstoff im Metallgitter ersetzt und diffundiert aus dem Film hinaus. Von der anderen Seite drängt der Stickstoff den Sauerstoff aus der Nb₂O₅-Schicht des oxidierten Films in tiefere Filmbereiche (Schneepflug-Effekt [KrH88]). Die beiden Prozesse tragen zur Bildung des NbO₂ sowie des NbO an der Oberfläche bzw. im Bulkbereich des Films bei. Außerdem erfolgt eine Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Substrat, was zu einer Bildung der oxidischen Phasen am Metall/Substrat-Interface führt. Die Gegenwart der schon vorhandenen Nioboxide hemmt allerdings die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates im Vergleich zu den unoxidierten Filmen.

Die gebildeten Nioboxide stellen eine starke Diffusionsbarriere für den bei der Nitridierung eindiffundierenden Stickstoff dar, was zur Aufstauung von Stickstoff in den an der Oberfläche liegenden Filmschichten führt. Die ersten definierten Nitridphasen bilden sich bei der

Nitridierung der vorher oxidierten 200 und 500 nm-Filme bei 700 °C. Unerwartete Ergebnisse wurden bei dem bei 900 °C nitridierten 200 nm-Film erhalten. Es erfolgt keine Bildung der Nb₂N-Phase anhand der XRD- und SIMS-Daten bei der Nitridierung der 200 nm-Filme bei 900 °C im Gegensatz zu den Nitridierungen bei höheren und niedrigeren Temperaturen. Die erhaltenen XRD-Daten deuteten auf die Bildung des γ -Nb₄N₃ bei 900 °C hin. Die Abwesenheit des β -Nb₂N und die Bildung des γ -Nb₄N₃ werden durch eine starke Barrierefunktion des NbO₂ gegen den eindiffundierenden Stickstoff erklärt. Anhand der XRD-Daten hat das bei 900 und 1000 °C gebildete NbO₂ eine verzerrte Rutilstruktur, obwohl laut Literaturdaten ein Metall-Halbleiter-Phasenübergang bei etwa 810 °C zu erwarten ist. Die Nitridierung der unvollständig oxidierten Nb-Filme in molekularem Stickstoff im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C führt zur Bildung von unterschiedlichen Oxid- und Nitridphasen. Ein Hinweis auf die Bildung eines Nioboxynitrides bei dieser Temperungsreihe wurde nicht gefunden. Die Phasenbildung in 200 bzw. 500 nm-Filmen nach der zweifachen Temperung in Sauerstoff für 1 min bzw. 80 s bei 450 °C und anschließender Nitridierung in Stickstoff im Temperaturbereich von 600 bis auf 1000 °C wird in Tabelle 8.1 zusammengefasst.

Tabelle 8.1

Phasenbildung in 200 bzw. 500 nm-Filmen nach der Oxidation in molekularem Sauerstoff bei 450 °C und anschließender Nitridierung der oxidierten Filme in Stickstoff.

Nb Filmdicke, nm	Oxidation im O ₂ -Strom			Nitridierung im N ₂ -Strom		
	Temp., °C	Zeit	gebildete Phasen	Temp., °C	Zeit, min	gebildete Phasen
200	450	1 min	NbO _m , NbO, β -Nb ₂ O ₅	600	1	NbO _m , NbO, NbO ₂
				700	1	β -Nb ₂ N, NbO, NbO ₂
				800	1	
				900	1	γ -Nb ₄ N ₃ , NbO, NbO ₂
				1000	1	β -Nb ₂ N, γ -Nb ₄ N ₃ , NbO, NbO ₂
500	450	80 s	Nb(O) bzw. NbO _n , NbO _m (n<m), β -Nb ₂ O ₅	600	1	NbO _m , NbO, NbO ₂ , β -Nb ₂ O ₅
				700	1	β -Nb ₂ N, NbO, NbO ₂
				800	1	
				900	1	β -Nb ₂ N, γ -Nb ₄ N ₃ , NbO, NbO ₂
				1000	1	

Kapitel 9

9 Diskussion und Zusammenfassung

9.1 Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit der Bildung der Nioboxynitride in Form dünner Filme mittels thermischer Kurzzeitprozesse (Rapid Thermal Processing (RTP)) untersucht. Die für diese Arbeit verwendeten Nb-Filme wurden mittels Magnetronsputtern auf ein thermisch oxidiertes Siliziumsubstrat (SiO_2/Si -Substrat) aufgebracht. Die SiO_2 -Schicht hat eine Dicke von 100 nm und dient dazu die unerwünschte Reaktion zwischen dem Si und Nb zu vermeiden, welche zur Bildung der Niobsilizide bei der RTP-Temperung führen kann. Das (100)-orientierte Silizium wirkt sich auf das Schichtwachstum des auf dem Silizium aufgetragenen Niobs aus und beeinflusst die Kristallstruktur der entstehenden Nb-Schicht. So zeigen die as-deposited 200 und 500 nm-Filme ein texturiertes Wachstum der Niobschicht auf dem Si-Substrat, da sich nur der (110)-Reflex des Niobs bei $38.507^\circ 2\Theta$ auf den Röntgendiffraktogrammen der auf das Silizium aufgetragenen Filme detektieren lässt (Abb. 4.1, Abb. 4.2). Weder der Nb-(200)-Reflex bei $55.59^\circ 2\Theta$ noch der Nb-(211)-Reflex bei $69.678^\circ 2\Theta$ liegen auf den Röntgendiffraktogrammen der as-deposited Nb-Filme vor. Zusammengefasst ist die Struktur des Niobfilms durch das Substrat, auf dem dieser Film aufwächst, vorausbestimmt. Bei dünnen Schichten, wirkt sich dieser Effekt stärker aus, da der Einfluss des Substrates mit wachsender Schichtdicke abnimmt.

Die oxidischen Phasen, die sich bei der Oxidation der as-deposited Nb-Filme bilden, zeigen ihrerseits eine epitaktische Beziehung zu dem (bcc)-Gitter des Niobs. Das NbO , das sich nach 2 min Oxidation des 200 nm-Films bei 400°C bildet, hat durch die unterliegende Nb-Schicht eine vorausbestimmte Struktur. Aufgrund der XRD-Basisdaten für Pulver sollte der (200)-Reflex des NbO bei $42.931^\circ 2\Theta$ auftreten [BoW66]. Die Abwesenheit dieses Reflexes

auf dem Röntgendiffraktogramm des oxidierten Nb-Films (Abb. 5.2) wurde durch ein texturiertes Wachstum der NbO-Phase auf dem Niob während der Oxidation erklärt. Untersuchungen des NbO/Nb-Systems zeigten, dass die relative Anordnung des NbO-Nanokristalls von der Orientierung des darunterliegenden Nb-Gitters abhängt [ArC02]. In jedem NbO-Kristall ist eine (111)-Ebene parallel zu einer (110)-Ebene des Niobs, und eine (110)-Ebene des NbO ist parallel zu einer (111)-Ebene des Niobs. Die Orientierung dieser zwei Gitter entspricht der epitaktischen Beziehung nach Kurdjumov-Sachs [ArC02]. Unter Berücksichtigung des Textureffektes wurde angenommen, dass die Oxidation des Nb-Films auf dem SiO₂/Si-Substrat zur Bildung des kubischen NbO mit einer bevorzugten (111)-Orientierung führt.

Die Textureffekte führen auch dazu, dass die gemessenen Intensitäten der Reflexe nicht mit den Referenzwerten übereinstimmen. Die Referenzwerte werden von pulverförmigen Proben erhalten. Bei Pulvermessungen werden Vorzugsorientierungen aufgrund der statistischen Verteilung der Körner eliminiert, während es in einer Schicht zur Ausprägung einer bestimmten Vorzugsrichtung kommen kann.

Die Möglichkeit der Bildung der Nioboxynitride wurde durch die Nitridierung der vorher oxidierten Nb-Filme untersucht (Kapitel 5). Die Oxidation der Nb-Filme wurde in einem Temperaturbereich von 350 bis auf 500 °C für 1, 2 und 5 min durchgeführt. Die Oxidation bei tiefen Temperaturen (350 °C) führt zur Bildung der festen Lösung Nb(O). Darauf lässt sich durch die Verschiebung des Nb-(110)-Reflexes in den Röntgendiffraktogrammen der oxidierten Filme zu kleineren 2 θ -Winkeln und durch die hohe Kristallinität der untersuchten Proben schließen. Die Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln entsteht aufgrund der Vergrößerung der Gitterkonstanten des Metallgitters durch zusätzlich eingelagerten Sauerstoff und wird größer mit der Zunahme der Oxidationszeit. Beim 200 nm-Film ist die Verschiebung des Nb-Reflexes zu kleineren Beugungswinkeln größer als beim 500 nm-Film, da sich eine größere Menge von Sauerstoff in den dünneren Film einlagert. Bei der Diffusion in den Film erreicht das Reaktionsgas beim dünneren Film das Substrat, welches als Diffusionsbarriere für den eindiffundierten Sauerstoff wirkt, viel schneller als beim dickeren Film, was zu einem größeren Anteil des Sauerstoffes im Bulkmaterial des 200 nm-Films führt. Dies zeigt den Einfluss der Dicke des Films auf die Phasenbildung bei der Temperung. So bilden sich die ersten stöchiometrischen Oxidphasen bei dünneren Filmen bei tieferen Temperaturen als bei dickeren Filmen. Das kubische NbO

wurde nach 2 min Oxidation des 200 nm Films bei 400 °C bereits detektiert, wohingegen es beim dickeren 500 nm-Film zur Bildung des stöchiometrischen Nioboxides erst nach 2 min Oxidation bei 450 °C kommt.

Außer der festen Lösung Nb(O) wurden auch andere oxidische Phasen mit einem substöchiometrischen Nb/O-Verhältnis nach der Oxidation detektiert. Der Unterschied zwischen dem Niobsuboxid und der festen Lösung Nb(O) liegt im Prozentanteil des inkorporierten Sauerstoffes und seiner Anordnung im Niobgitter. Die Zunahme der Oxidationstemperatur bzw. Oxidationszeit führt zu einer Erhöhung des Oxidationsgrades des Films. Der Existenzbereich der Nb(O)-Phase beschränkt sich auf 5.5 At.-% des Sauerstoffes bei 1540 °C [Gme70]. Werden lokal bestimmte O/Nb-Verhältnisse erreicht, z.B. 1:6 oder 1:4, tritt eine langperiodische Ordnung der O-Atome ein. Dabei schließen sich immer mehrere Elementarzellen zu einer Überzelle zusammen. So entstehen die metastabilen Nb-Suboxidphasen. Bei der Bildung des NbO_m nehmen die O-Atome die Oktaeder- und Tetraederlücken ein [StR66]. Bei tiefen Temperaturen erfolgt die Bildung der Niobsuboxide entlang der Korngrenzen und auf den Defektstellen des Niobs, wo die Aufnahme des Sauerstoffes besser verläuft [ShF79, MuY85, Hal87]. Die Gitter der Nb-Suboxide sind also verwandt mit dem Metallgitter des Niobs. Erst wenn die Zusammensetzung der NbO-Phase erreicht wird, entsteht ein neuer Gittertyp.

Die für 1 bzw. 2 min bei 450 °C oxidierten 200 bzw. 500 nm-Filme zeigen die beginnende Bildung der Nb₂O₅-Phase. Die Nb₂O₅-Phase liegt anhand der SIMS-Daten an der Oberfläche des Films vor. Die bevorzugte Bildung des Nb₂O₅ an der Filmoberfläche während der Oxidation des Nb-Films im O₂-Strom kann durch die hohe thermodynamische Stabilität des Nb₂O₅ erklärt werden. Thermodynamische Untersuchungen der Nioboxide zeigten, dass die Nb₂O₅-Phase ($\Delta G^0 = -1764.9 \text{ kJmol}^{-1}$) stabiler ist als die beiden anderen stöchiometrischen Oxidphasen NbO ($\Delta G^0 = -379.5 \text{ kJmol}^{-1}$) und NbO₂ ($\Delta G^0 = -739.9 \text{ kJmol}^{-1}$) [VeD02, Gme70]. Im Gleichgewichtszustand ist, bei Anwesenheit einer ausreichenden Menge an Sauerstoff, die Bildung der energetisch günstigeren Nb₂O₅-Phase im Nb-O-System bevorzugt. Außerdem ist die Änderung der Gibbs-Energie für die komplette Oxidation des NbO sowie NbO₂ im Temperaturbereich von 300 bis 1200 K negativ [VeD02].

Die Auswertung der erhaltenen XRD-Daten zeigt, dass β -Nb₂O₅ bei der Oxidation der Nb-Filme bei 450 bzw. 500 °C gebildet wird, obwohl der Bildungsbereich des

orthorhombischen β -Nb₂O₅ aufgrund der Literaturangaben zwischen 700 und 800 °C liegt [ScG66]. Im Temperaturbereich zwischen 300 und 500 °C sollte sich die γ -Phase des Nb₂O₅ mit einer pseudohexagonalen Kristallstruktur bilden [ScG66]. Die Bildung des β -Nb₂O₅ bei 450 bzw. 500 °C kann dadurch erklärt werden, dass keine Pulver sondern dünne Filme des Niobs oxidiert wurden, da die Struktur des gebildeten Nb₂O₅ nicht nur von den Reaktionsbedingungen, wie Druck und Temperatur, sondern auch von der verwendeten Herstellungsmethode und bei dünnen Filmen vom Substrat, auf dem diese Phase aufwächst, abhängig ist [ScG66].

Eine komplette Umwandlung des Niobs in Niobpentoxid erfolgt nach 5 min Oxidation in einem O₂-Strom bei 450 °C. Die Oberfläche der komplett oxidierten Filme zeigt eine sichtbare Delamination bzw. die Ablösung der Nb-Filme vom Substrat. Die Delamination des Nb-Films, welche mit der Bildung des Niobpentoxides bei der Oxidation der Niobfilme verbunden ist, kann durch das Stressaufkommen während der Temperung erklärt werden [CaC58, Dou63, WeL72, LyE95, ChG02, ZhW07]. Das Wachstum des Oxidfilms erfolgt an der Oxid/Metall-Grenzfläche. Das Volumen des Niobpentoxides ist viel größer als das Volumen des reinen Niobs ($V(\text{Nb}_2\text{O}_5)/V(\text{Nb}) = 2.68$) [ByT77]. Zur Umwandlung des Niobgitters zum Oxid ist eine dreidimensionale Ausdehnung des Niobgitters an dem Oxid/Metall-Interface erforderlich um die Metallionen in ihre neuen Positionen im Oxidgitter zu bringen. Die Gitterausdehnung wird aber durch darüber liegende Oxidschichten unterdrückt und führt daher zur Deformation dieser Oxidschichten. Dadurch entsteht eine Druckspannung im Oxidfilm an der Metall/Oxid-Grenzfläche. Das Wachstum der Oxidschicht ist mit einem kontinuierlichen Zugang des eindiffundierten Sauerstoffes verbunden. Die Druckspannung und die Eindiffusion des Sauerstoffes zur Oxid/Metall-Grenzfläche verursachen das Aufkommen der Zugspannung in den äußeren Schichten des Niobpentoxides. Dadurch entstehen Risse auf der Filmoberfläche, und der Zugang des Sauerstoffes zum Wachstumsbereich des Niobpentoxides wird erleichtert [CaC58]. Das Stressaufkommen in den Oxidfilmen und die damit verbundene Rissbildung auf der Filmoberfläche bei der Abkühlung oder Aufheizung können auch durch den niedrigen Wert des thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Nb₂O₅ ($1.59 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ im Temperaturbereich von 20 bis 900 °C [Dou63]) erklärt werden [ChG02, LyE95].

Die erzeugten REM-Bilder (Abb. 5.17b) zeigen, dass die Oberfläche des Nb₂O₅-Films aus zahlreichen mit Rissen bedeckten Hillocks besteht (Abb. 5.17b). Das Entstehen der Hillocks

auf der Oberfläche des Nb-Films bei der Nb₂O₅-Bildung wurde auch bei Zhao et al. [ZhW07] beobachtet, welche eine anodische Oxidation des Niobs in einer HF-Lösung durchgeführt haben. Dort wurde die Entstehung der Hillocks bzw. Mikrokonen auf der Filmoberfläche bei der Nb₂O₅-Bildung durch den Volumenunterschied zwischen dem Niobpentoxid und dem metallischen Niob erklärt ($V(\text{Nb}_2\text{O}_5)/V(\text{Nb}) = 2.68$ [ByT77]). Der Volumenunterschied erzeugt die innere Spannung im Oxidfilm. Hat die innere Spannung eine kritische Größe erreicht, dehnt sich das Nioboxid nach außen hin aus und die kleinen Hillocks entstehen (Abb. 5.18b). Die Bildung des Hillock löst die Spannung an dieser Position auf. Die Hillockoberfläche ist unvermeidlich mit Rissen bedeckt, was den Massetransport an dieser Stelle beschleunigt. Infolgedessen nimmt die Oxidationsrate an der Nioboberfläche unter den kleinen Hillocks zu. Die Spannung existiert auch am Metall/Oxid-Interface. Dies führt zu einer höheren Oxidationsrate und zu einem damit verbundenen Vordringen des Oxides in die umliegenden Filmbereiche sowie zum Hillock/Metall-Interface. Die kleinen Hillocks werden mit neu gebildetem Nioboxid gefüllt und langsam nach außen gedrängt, was eine weitere Risserzeugung hervorruft. Mit steigender Reaktionszeit werden die Hillocks größer und bilden die Mikrokonen (Abb. 5.18c). Die Oxidation des Nb-Films erfolgt auch an Stellen, an denen keine Hillocks vorliegen. An diesen Stellen entstehen neue Hillocks sobald die Spannung eine kritische Größe erreicht (Abb. 5.18d, e). Die bei der Oxidation des Nb-Films gebildeten Hillocks bzw. Mikrokonen neigen zur homologischen Verknüpfung miteinander entlang der Filmoberfläche (Abb. 5.18f). Das oben beschriebene und in Abb. 5.18 dargestellte Schema wurde für die Aufklärung der Oberflächenmorphologie des Nb₂O₅-Films, der sich durch die Oxidation der Nb-Filme im O₂-Strom mittels RTP bildet, verwendet.

Die XRD-Daten liefern Hinweise, dass die Bildung der Nioboxynitride durch die RTP-Temperung der oxidierten Filme in NH₃ erfolgt. Die Nitridierung der Filme, bei denen es bei der Oxidation zur kompletten Umwandlung des Films in Niobpentoxid gekommen ist, führt zur Bildung des Nb₄N₅ oder Nioboxynitrides (Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44}). Die beiden Phasen Nb₄N₅ und Nb_{3,49}N_{4,56}O_{0,44} haben fast die gleichen Referenzlagen der Reflexe in den XRD-Basisdaten, was eine genaue Aussage über die Zusammensetzung der nitridierten Filme erschwert. Die Nitridierung der oxidierten Nb-Filme in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C, bei denen es nicht zu einer kompletten Umwandlung des Films in Nb₂O₅ bei der Oxidation kommt, deutet auf die Bildung von mehreren Oxid- und Nitridphasen

sowie auf die Bildung von $\text{Nb}_{3,49}\text{N}_{4,56}\text{O}_{0,44}$ hin. Die Nitridierung der oxidierten 200 nm-Filme, welche bei höheren Temperaturen oxidiert wurden, führt zu einer stärkeren Ausbildung des Nb_4N_5 bzw. Nioboxynitrides im Vergleich zum δ -NbN, welches als Hauptprodukt der Nitridierung der Nb-Filme mit einem niedrigen Oxidationsgrad dargestellt werden kann. Dies kann durch eine starke Diffusionsbarrierefunktion der gebildeten Nioboxide gegen eindiffundierenden Stickstoff erklärt werden. Die Diffusionsbarrierefunktion der Nioboxide hängt vom Sauerstoffgehalt im Nioboxid ab. Der größere Sauerstoffgehalt, in den bei höheren Temperaturen oxidierten Proben, führt zu einer Aufstauung von Stickstoff an der Filmoberfläche, was seinerseits zu einer besseren Ausbildung des Niobnitrides bzw. Oxynitrides mit einem höheren Stickstoffgehalt führt.

Das SIMS-Tiefenprofil (Abb. 5.11) des Sauerstoffes in den nitridierten Proben zeigt, dass zwei gleichzeitig ablaufende Diffusionsprozesse bei der Nitridierung der zuvor oxidierten Filme erfolgen. Von einer Seite schiebt der eindiffundierende Stickstoff aufgrund des Schneepflug-Effekts [KrH88] den während der Oxidation eingelagerten Sauerstoff in den Film hinein, was eine Aufstauung von Sauerstoff im Bulkbereich des Films verursacht. Von der anderen Seite erfolgt bei der Nitridierung die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO_2 -Schicht des Substrates in den Film hinein. Die beiden in Gegenrichtung laufenden Diffusionsprozesse führen zur Bildung der Nioboxide im Metall/Substrat-Interfacebereich bei der Nitridierung.

Die REM- und AFM-Aufnahmen der Nb-Filme, bei denen es eventuell bei zweifacher Temperung in O_2 und danach in NH_3 zur Bildung eines Nioboxynitrides durch den ganzen Metallfilm kommt, zeigen weitere Rissbildung und Delaminationsentwicklung auf der Filmoberfläche (Abb. 5.21). Die Rissbildung sowie die Delamination des Niobfilms vom Substrat sind mit der Bildung des Nb_2O_5 bei der Oxidation des as-deposited Nb-Films im O_2 -Strom verbunden. Die starke Ausdehnung des Niob-Kristallgitters bei der Bildung des Nb_2O_5 sowie die hohe Oxidationsrate führen bei der direkten Oxidation des as-deposited Films im O_2 -Strom zum Stressaufkommen. Die Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit sollte den Stress zwischen dem Metall und Niobpentoxid verringern und die Oberflächenqualität des Films nach der Temperung verbessern. Da die Niobnitride eine effektive Barriere für den Sauerstoff bilden, wurden die Ausgangsfilme zuerst in einer Ammoniakatmosphäre für 1 min bei 1000 °C nitridiert und weiterhin in einer Sauerstoffatmosphäre oxidiert (Kapitel 6). Bei der Oxidation wurde die Diffusion des

Sauerstoffes im nitridierten Film durch den Stickstoff gehemmt, was zu einer Abnahme der Oxidationsgeschwindigkeit und somit zu einer langsameren Bildung des Nb_2O_5 führen soll. Im Gegensatz zur Oxidation bleibt bei der Nitridierung der Niobfilme in NH_3 die Oberflächenqualität der Ausgangsschicht erhalten. Wie erwartet, hängt der Nitridierungsgrad des Nb-Films von der Diffusion des Stickstoffes und von der Filmdicke ab. Die Bereiche mit einem höheren Nitridierungsgrad befinden sich an der Filmoberfläche, in Richtung Substrat nimmt die Konzentration des Stickstoffes ab. Daher wurden die höheren Nitride, wie Nb_4N_5 und δ' -NbN, an der Filmoberfläche und das Nb_2N im Bulkbereich bzw. am Interface detektiert (Abb. 6.11). Die Bildung von Nb_2O_5 bei der Nitridierung des 500 nm-Films ist bedingt durch die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO_2 -Schicht des Substrates. Beim 200 nm-Film führt die dünne Schichtdicke zum Abbau der Oxidzone am Interface und zur Bildung der Nitridzone durch den ganzen Film.

Die Oxidation der nitridierten Filme in molekularem Sauerstoff zeigte die Abhängigkeit zwischen dem Oxidationsgrad des Films und seiner Schichtdicke. Bei 200 nm-Filmen wurde die Bildung des Nb_2O_5 nach 1 min Oxidation bei 500 °C bereits detektiert, während beim dickeren Film der gleiche Oxidationsgrad erst nach 2 minütiger Temperung, bei gleicher Temperatur, erreicht wurde. Die komplette Umwandlung der bei der Nitridierung in NH_3 entstandenen Nitridphasen in Nb_2O_5 kommt beim 200 nm-Film nach 1 min Oxidation bei 550 °C und beim 500 nm-Film nach 1 min in O_2 bei 600 °C zustande.

Die Proben, bei denen die komplette Umwandlung des nitridierten Films in Nb_2O_5 bei der Oxidation stattgefunden hat, wurden nochmals in NH_3 nitridiert. Die dreifache Temperung der Filme wurde durchgeführt, um Nioboxynitride mit einer akzeptablen Oberflächenqualität herzustellen.

Die indirekte Oxidation der Nb-Filme und die Bildung des Nb_2O_5 durch die Oxidation der vorher nitridierten Filme führen zu keiner Rissbildung auf der Filmoberfläche. Die REM-Daten zeigen, dass die Reaktionsreihenfolge den Haupteinfluss auf die Oberflächenqualität des Nb_2O_5 hat. Wie erwartet, verursacht die Nitridierung des Nb-Films in NH_3 mit anschließender Oxidation in O_2 viel kleineren Stress zwischen Niob und den gebildeten Phasen als zwischen Niob und Niobpentoxid während der direkten Oxidation des Niobs im O_2 -Strom. Der Unterschied in der Oberflächenqualität der Nb_2O_5 -Filme kann durch die unterschiedlichen Oxidationsraten erklärt werden. Die Oxidation der as-deposited Nb-Filme in molekularem Sauerstoff erfolgt mit einer hohen Geschwindigkeit, was zu einer schnellen

Produktbildung sowie zum Stressaufkommen im Wachstumsbereich des Nb₂O₅ führt und somit die Delamination des gebildeten Nb₂O₅-Films vom Substrat verursacht. Die Oxidation der bereits nitridierten Filme erfolgt wesentlich langsamer, da die bei der Nitridierung gebildeten Nitride eine Diffusionsbarriere für den eindiffundierenden Sauerstoff bilden. Bei der direkten Oxidation der as-deposited Filme im O₂-Strom erfolgt die Bildung des Nb₂O₅ durch den ganzen Film nach 5 min Oxidation bei 450 °C bzw. nach 1 min Oxidation bei 500 °C. Bei den zuvor nitridierten Filmen benötigt die gleiche Produktbildung eine höhere Oxidationstemperatur. Bei den nitridierten 200 nm-Filmen erfolgt eine komplette Umwandlung des Films in Nb₂O₅ nach 1 min Oxidation bei 550 °C und bei dickeren 500 nm-Filmen nach 1 min Oxidation bei 600 °C. Die Oxidation der vorher nitridierten Filme führt zu wesentlich niedrigerem Stress zwischen dem Niob und den gebildeten Oxidphasen als zwischen dem Niob und Niobpentoxid bei der direkten Oxidation des Niobs in molekularem Sauerstoff.

Die weitere Nitridierung der Filme, bei denen die Bildung nur einer Nb₂O₅-Phase bei der Oxidation erfolgte, führt zur Bildung von zwei Phasen: Nb₄N₃ und Nb_xN_yO_z. Die Zusammensetzung des gebildeten Nioboxynitrides entspricht am wahrscheinlichsten einer Zusammensetzung von NbN_{0,6}O_{0,2}. Sowohl die 200 als auch 500 nm-Filme zeigen nach der dreifachen Temperung eine hohe Porosität. Die hohe Porosität der Probe kann durch die Gasdiffusion (H₂, H₂O) im Innern des Films bei der Temperung des Nb₂O₅-Films in NH₃ erklärt werden. EFTEM/EELS-Untersuchungen zeigen, dass sich beim dünnen 200 nm-Film zwei ausgeprägte Zonen (an der Oberfläche – Nb₄N₃, im Bulk bzw. am Interface – Nb_xN_yO_z) gebildet haben (Abb. 6.8). Beim 500 nm-Film zeigt sich, dass die stickstoffhaltigen sowie stickstoff- und sauerstoffhaltigen Zonen, welche entsprechend Nb₄N₃ und Nb_xN_yO_z zugeordnet wurden, im ganzen Film ziemlich gleichmäßig verteilt sind (Abb. 6.19). Eine Aufklärung für die bei dieser Probe erhaltenen Messergebnisse kann die Vergleichsanalyse der 500 und 200 nm-Filme liefern. Bei der letzten Temperung wurden die beiden Filme (200 und 500 nm) vom gleichen Ausgangszustand (Nb₂O₅) aus weiter nitridiert. Um die gleichen Produkte zu bilden brauchen dickere Filme höhere Temperaturen oder längere Temperungszeiten. In unserem Fall wurde der 500 nm-Film für die gleiche Zeit und bei gleicher Temperatur wie der 200 nm-Film nitridiert. Deswegen können in diesem Fall die Phasen, die sich bei der Temperung des 500 nm-Films gebildet haben, annähernd als Zwischenprodukte der Temperung des 200 nm-Films betrachtet werden, welche bei

weiterer Nitridierung zur Bildung von zwei Zonen im Film (Nb_4N_3 und $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$) führen sollten. In Anbetracht der oben erwähnten Überlegungen kann man sich die Nitridierung des 500 nm-Films in NH_3 auf folgende Weise vorstellen. Am Anfang der Nitridierung diffundiert der Stickstoff von der Oberfläche ins Bulkmaterial und weiterhin zum Interfacebereich des Films und bildet mit dem Nb_2O_5 eine Nioboxynitridphase, welche weiter zu Nb_4N_3 umgesetzt wird. Die Verdrängung des Sauerstoffes und die Bildung des Niobnitrides findet nur an einigen Stellen der Probe statt. Diese Stellen können sich eventuell an Korngrenzen oder an den Filmzonen, wo der Zugang des Gases durch die Poren erleichtert ist, befinden. Die Entwicklung von zwei ausgeprägten Bereichen, die beim dünnen Film detektiert wurden, kann durch die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem SiO_2 -Film des Substrates erklärt werden. Dieser aus dem Substrat diffundierte Sauerstoff stabilisiert das gebildete Oxynitrid und verhindert die Verdrängung des Sauerstoffes durch den von der Oberfläche eindiffundierenden Stickstoff im Interfacebereich des Films. Dies führt zur Bildung des Nb_4N_3 an der Filmoberfläche, an welcher die Wirkung des vom SiO_2 ausdiffundierten Sauerstoffes nachlässt. Es kann zusammengefasst werden, dass sich beim 500 nm-Film, welcher einer dreifachen Temperung ausgesetzt wurde, die beiden Phasen Nb_4N_3 und $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$ gebildet haben, was auf eine beginnende Umsetzung des Nioboxynitrides in Nb_4N_3 zurückzuführen ist.

Die Oberfläche der 200 sowie 500 nm-Filme nach der dreifachen Temperung zeigen eine niedrigere Rauigkeit als die Oberfläche der Probe, welche einer zweifachen Temperung (1 min O_2 bei 500 °C und danach 1 min NH_3 bei 1000 °C) ausgesetzt wurden (Abb. 5.21, Abb. 6.17).

Die Experimentreihe, bei der die durch die vorherige Oxidation erhaltenen Niobsuboxidfilme weiterhin in einer Stickstoffatmosphäre im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C nitridiert wurden (Kapitel 7), zeigt keine Bildung der Nioboxynitride. Die Nitride und Oxide des Niobs mit unterschiedlichen Gehalten an Stickstoff bzw. Sauerstoff entstehen bei der zweifachen Temperung der Nb-Filme. Die Bildung der stöchiometrischen Nioboxide bei der 600 °C-Nitridierung, neben den, zuvor bei der Oxidation gebildeten, Niobsuboxiden kann durch die bei der Nitridierung stattgefundenen Diffusionsprozesse erklärt werden. Das substöchiometrische NbO_m bzw. $\text{Nb}(\text{O})$ liegt vor der Nitridierung im Film vor. Zu Beginn der Nitridierung diffundiert der Stickstoff in den Film hinein. Da die Nioboxide eine effektive Barriere für den eindiffundierenden Stickstoff darstellen, lässt

NbO_m bzw. Nb(O) den Stickstoff bei der Nitridierung nur in einer geringen Menge in den Bulkbereich des Films hinein diffundieren. Dabei ersetzt der Stickstoff den Sauerstoff im Metallgitter und verursacht die Diffusion des verdrängten Sauerstoffes in Richtung der Filmoberfläche. Von der anderen Seite drückt der eindiffundierende Stickstoff aufgrund des Schneepflug-Effekts den bei der Oxidation eingelagerten Sauerstoff von der Oberfläche in den Bulk des Films hinein [KrH88]. Die Diffusion des Sauerstoffes in zwei Gegenrichtungen führt zur Steigerung der Sauerstoffkonzentration an der Filmoberfläche. Wenn lokal ein bestimmtes $[\text{Nb}]/[\text{O}]$ -Verhältnis 1:1 bzw. 1:2 erreicht wird, erfolgt die Bildung der stöchiometrischen Nioboxide NbO bzw. NbO_2 . Die Bildung dieser Nioboxide hemmt die weitere Diffusion des Stickstoffs in den Film, da diese eine stärkere Diffusionsbarriere für den eindiffundierenden Stickstoff bilden als die unstöchiometrischen Nioboxide. Der Stickstoff diffundiert an den Korngrenzen der gebildeten Oxide zu den Bereichen, in denen die sauerstoffarmen Phasen NbO_m bzw. Nb(O) vorliegen, und lagert sich dort ab. Dies erklärt die größere Stickstoffkonzentration in Filmbereichen, in denen die feste Lösung Nb(O) und das NbO_m vorliegen, im Vergleich zu den Bereichen, wo sich NbO und NbO_2 gebildet haben. Die Diffusion des Sauerstoffes in zwei Gegenrichtungen führt des Weiteren zur Bildung der stöchiometrischen Nioboxide NbO bzw. NbO_2 an der Filmoberfläche und zur Abnahme des Sauerstoffgehaltes im Bulk des Films.

Die Gegenwart der Nioboxide hemmt die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO_2 -Schicht des Substrates im Vergleich zu den unoxidierten Filmen, da die Diffusion vom Konzentrationsgradienten abhängig ist.

Die ersten Nitridphasen bilden sich bei der Nitridierung der zuvor oxidierten Filme bei 700 °C. Die Bildung des hexagonalen $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ erfolgt bei der Nitridierung des oxidierten 500 nm-Films bei 700 °C. Die feste Lösung Nb(N) wurde im dünneren Film nach der Nitridierung bei gleicher Temperatur detektiert. Die Bildung des hexagonalen $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ beginnt bei der Nitridierung des oxidierten 200 nm-Films bei 800 °C. Die Bildung des $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ bei einer höheren Temperatur wurde, im Vergleich zum oxidierten 500 nm-Film, durch den höheren Oxidationsgrad des für die Nitridierung verwendeten oxidierten 200 nm-Films erklärt. Die bei der Oxidation des 500 nm-Niobs gebildete feste Lösung Nb(O) und das Niobsuboxid können dem Stickstoffdruck schlecht widerstehen, da die Diffusionsbarrierefunktion der Nioboxide vom Sauerstoffgehalt im Nioboxid abhängt. Die substöchiometrischen Nioboxide (O wird dort auf definierten Plätzen eingebaut) wirken

deswegen als stärkere Diffusionsbarrieren für den eindiffundierenden Stickstoff als die feste Lösung Nb(O) (O ist statistisch eingebaut), welche im 500 nm-Film nach der Oxidation vorliegt. Die Sauerstoffmenge im Kristallgitter des oxidierten Films wirkt sich auf den Nitridierungsgrad des Films aus.

Die höheren Niobnitride bilden sich bei der Nitridierung der zuerst oxidierten 200 sowie 500 nm-Filme ab 900 °C. Das tetragonale γ -Nb₄N₃ wurde in den bei 900 sowie 1000 °C nitridierten Filmen detektiert. Die Nioboxide NbO und NbO₂ liegen neben den an der Oberfläche gebildeten γ -Nb₄N₃ und β -Nb₂N in den bei hohen Temperaturen nitridierten Filmen vor. Die Nioboxide bilden sich dabei am Metall/Substrat-Interfacebereich. Die Zunahme der NbO₂-Reflexintensitäten bei der Temperatursteigerung deutet auf eine verstärkte Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates hin.

Die Möglichkeit der Bildung der Nioboxynitride wurde durch die Nitridierung im N₂-Strom der unvollständig oxidierten Niobfilme untersucht (Kapitel 8). Die Nb-Filme wurden nur bis zur beginnenden Bildung des Nb₂O₅ oxidiert, da eine komplette Umwandlung des Films in Nb₂O₅ zur Delamination des Films vom Substrat führt. Die unvollständige Oxidation des Nb-Films, bis zur beginnenden Bildung des Nb₂O₅, sollte dazu führen, dass die Oberflächenqualität des Films nach der Oxidation möglichst erhalten bleibt und gleichzeitig der Sauerstoffgehalt im Film vor der Nitridierung wesentlich erhöht wird. Die Nitridierung der unvollständig oxidierten Nb-Filme in molekularem Stickstoff im Temperaturbereich von 600 bis 1000 °C führt zur Bildung von unterschiedlichen Oxid- und Nitridphasen. Ein Hinweis auf die Bildung eines Nioboxynitrides bei dieser Temperungsreihe wurde nicht gefunden.

Die bei der Oxidation gebildeten Nioboxide stellen eine starke Diffusionsbarriere für den bei der Nitridierung eindiffundierenden Stickstoff dar, was zur Aufstauung von Stickstoff in den an der Oberfläche liegenden Filmschichten führt. Die ersten definierten Nitridphasen bilden sich bei der Nitridierung der vorher oxidierten 200 und 500 nm-Filme bei 700 °C. Unerwartete Ergebnisse wurden bei den bei 900 °C nitridierten 200 nm-Filmen erhalten. Es erfolgt keine Bildung der Nb₂N-Phase anhand der XRD- und SIMS-Daten bei der Nitridierung der 200 nm-Filme bei dieser Temperatur im Gegensatz zu den Nitridierungen bei höheren und niedrigeren Temperaturen. Die erhaltenen XRD-Daten deuten auf die Bildung des γ -Nb₄N₃ bei 900 °C hin. Die Abwesenheit des β -Nb₂N und die Bildung des γ -Nb₄N₃ wurden durch eine starke Barrierefunktion des NbO₂ gegen den eindiffundierenden

Stickstoff erklärt. Anhand der XRD-Daten hat das bei 900 und 1000 °C gebildete NbO₂ eine verzernte Rutilstruktur, obwohl laut Literaturdaten ein Metall-Halbleiter-Phasenübergang bei etwa 810 °C zu erwarten ist. Die NbO₂-Phase mit einer verzernten Rutilstruktur hat eine höhere Dichte als die Rutilphase des NbO₂. Bei der 900 °C-Nitridierung verhindert das NbO₂ die Diffusion des Stickstoffes in tiefere Filmbereiche, was zu seiner Aufstauung an der Filmoberfläche und zur Bildung der stickstoffreichen Niobnitride führt. Die Temperaturerhöhung bis auf 1000 °C führt zu einer Vergrößerung des Diffusionsvermögens des Stickstoffes und zur Ausbildung des Konzentrationsgradienten des Stickstoffes über die Filmoberfläche und den Bulkbereich des Films, was zur Bildung des β-Nb₂N neben dem γ-Nb₄N₃ im nitridierten Film führt.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Bildung der Nioboxynitride bei der Nitridierung der Nb₂O₅-Filme in Ammoniak erfolgt.

9.2 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden mögliche Wege zur Präparation von Nioboxynitriden mittels thermischer Kurzzeitprozesse (Rapid Thermal Processing (RTP)) in dünnen Metallfilmen untersucht. Die dafür verwendeten Nb-Filme wurden mittels Magnetronsputtern auf ein thermisch oxidiertes Siliziumsubstrat (SiO_2/Si -Substrat) aufgebracht. Die SiO_2 -Schicht hatte eine Dicke von 100 nm und soll die unerwünschte Reaktion zwischen Si und Nb vermeiden, welche zur Bildung von Niobsiliziden bei der RTP-Temperatur führen kann. Um Nioboxynitride zu präparieren wurden Nb-Filme in mehreren Schritten mittels RTP behandelt. Durch die Variation der Ansatzreihenfolge (Oxidation und Nitridierung), der Reaktionsgase (O_2 , N_2 , NH_3), der Reaktionstemperatur und der Reaktionszeit sowie der Schichtdicke der Proben wurde die Möglichkeit der Bildung von Nioboxynitriden untersucht.

Es stellte sich heraus, dass die Bildung von Nioboxynitriden bei der Nitridierung der Nb_2O_5 -Filme in Ammoniak erfolgt. Die Nb_2O_5 -Filme wurden durch die Oxidation der as-deposited Nb-Filme im molekularem Sauerstoff bei 450 °C (nach 5 min Oxidation) bzw. bei 500 °C (nach 1 min Oxidation) hergestellt. Die gebildete Nb_2O_5 -Phase wurde dem orthorhombischen $\beta\text{-Nb}_2\text{O}_5$ zugeordnet. Die Oberfläche der Nb_2O_5 -Filme zeigte Rissbildung sowie sichtbare Delamination bzw. Ablösung der Nb-Filme vom Substrat. Dies wird durch das Stressaufkommen im Film bei der direkten Oxidation des as-deposited Films im O_2 -Strom erklärt. Das Stressaufkommen wird durch eine starke Ausdehnung des Kristallgitters von Niob bei der Bildung des Nb_2O_5 sowie durch eine hohe Oxidationsrate des as-deposited Nb-Films in O_2 hervorgerufen.

Das Herabsetzen der Oxidationsgeschwindigkeit verringerte den Stress zwischen dem Metall und Niobpentoxid und verbesserte die Oberflächenqualität des Films nach der Temperung. Eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch die Änderung der Ansatzreihenfolge erreicht. Die Oxidation der vorher nitridierten Nb-Filme führte zu einer langsameren Bildung des Nb_2O_5 im Vergleich zu den Filmen, die einer direkten Oxidation im O_2 -Strom ausgesetzt wurden. Dies wurde durch die Barrierefunktion der bei der Nitridierung gebildeten Niobnitride gegen den eindiffundierenden Sauerstoff hervorgerufen. Bei der Oxidation wurde die Diffusion des Sauerstoffes im nitridierten Film durch den Stickstoff gehemmt, was zu einer Abnahme der Oxidationsgeschwindigkeit und

somit zu einer langsameren Bildung des Nb_2O_5 führte. Die Oxidation der zuvor nitridierten Filme führte zu wesentlich niedrigerem Stress zwischen dem Niob und den gebildeten Oxidphasen als zwischen dem Niob und dem Niobpentoxid bei der direkten Oxidation des Niobs in molekularem Sauerstoff.

Die weitere Nitridierung der Filme, bei denen bei der Oxidation der bereits nitridierten Filme die Bildung nur einer Nb_2O_5 -Phase erfolgte, führte zur Bildung von zwei Phasen: Nb_4N_3 und $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$. Die Zusammensetzung des gebildeten Nioboxynitrides entspricht am wahrscheinlichsten einer Zusammensetzung von $\text{NbN}_{0.6}\text{O}_{0.2}$. Sowohl die 200 als auch 500 nm-Filme zeigten nach der dreifachen Temperung eine hohe Porosität. Die hohe Porosität der Probe wurde durch Gasbildung und -diffusion (H_2 , H_2O) im Innern des Films bei der Temperung des Nb_2O_5 -Films in NH_3 verursacht. Die EFTEM/EELS-Untersuchungen zeigten, dass sich beim dünnen 200 nm-Film zwei ausgeprägte Zonen (an der Oberfläche – Nb_4N_3 , im Bulk bzw. am Interface – $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$) gebildet haben. Beim 500 nm-Film zeigte sich, dass die stickstoffhaltigen sowie stickstoff- und sauerstoffhaltigen Zonen, welche entsprechend Nb_4N_3 und $\text{Nb}_x\text{N}_y\text{O}_z$ zugeordnet wurden, im ganzen Film ziemlich gleichmäßig verteilt sind.

Ein Hinweis auf die Bildung eines Nioboxynitrides durch die Nitridierung der unvollständig oxidierten Nb-Filme im molekularen Stickstoff wurde nicht gefunden. Bei diesen Temperungen erfolgte die Bildung von unterschiedlichen Oxid- und Nitridphasen.

Es wurde festgestellt, dass die Oxidation sowie die Nitridierung der Nb-Filme zu einem texturierten Wachstum der gebildeten Phasen führten. Die SiO_2 -Schicht auf dem (100)-orientierten Silizium wirkte sich auf das Schichtwachstum des auf das Silizium aufgebrachtens Niobs aus und beeinflusste die Kristallstruktur der entstandenen Nb-Schicht und der bei den RTP-Temperungen gebildeten Phasen. Bei dünnen Schichten, wirkt sich dieser Effekt stärker aus, da der Einfluss des Substrates mit wachsender Schichtdicke abnimmt.

Die bei der Oxidation gebildeten Nioboxide stellten eine starke Diffusionsbarriere für den bei der Nitridierung eindiffundierenden Stickstoff dar, was zur Aufstauung von Stickstoff in den an der Oberfläche liegenden Filmschichten führte. Die Analyse der erhaltenen SIMS-Daten zeigte, dass bei der Nitridierung der bereits oxidierten Filme die Diffusion des Stickstoffes zwei gleichzeitig ablaufende Prozesse verursacht. Von einer Seite verdrängt der eindiffundierende Stickstoff den Sauerstoff aus dem Film. Andererseits führt die Diffusion

des Stickstoffes aufgrund des Schneepflug-Effekts zur Aufstauung des Sauerstoffes in den tiefliegenden Bereichen des Films. Gleichartige Diffusionsprozesse wurden bei der Oxidation der bereits nitrierten Filme beobachtet.

Die Nioboxide, welche am Interfacebereich detektiert wurden, bildeten sich durch die Reaktion zwischen Niob und dem aus der SiO₂-Schicht ausdiffundierenden Sauerstoff. Die Gegenwart der schon vorhandenen Nioboxide hemmte allerdings die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO₂-Schicht des Substrates im Vergleich zu den unoxidierten Filmen.

Abkürzungen

AFM	(Atomic Force Microscopy) Rasterkraftmikroskopie
bcc-Gitter	(body centered cubic) kubisch raumzentriertes Gitter
bct-Gitter	(body centered tetragonal) tetragonal-raumzentriertes Gitter
DC-Magnetronspütern	(Direct Current) Gleichstrom Magnetronspütern
EELS	Elektronenenergieverlustspektroskopie
EFTEM	Energy-Filtered Transmission Electron Microscopy
fcc-Gitter	(face centered cubic) kubisch flächenzentriertes Gitter
FWHM	Full Width Half Maximum
HAADF-STEM	High Angle Annular Dark Field - Scanning Transmission Electron Microscopy
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
PDF	Powder Diffraction File
PVD	(Physical Vapor Deposition) physikalische Abscheidung aus der Gas- bzw. Dampfphase
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Rms-Wert	Root mean square
RSF	relativer Sensitivitätsfaktor
RTP	(Rapid Thermal Processing) thermische Kurzzeitprozesse
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
XRD	(X-ray diffraction) Röntgenbeugung

Literaturverzeichnis

- [AIR05] P. Alen, M. Ritala, K. Arstila, J. Keinonen, M. Leskelä, Thin Solid Films 491, **2005**, 235
- [AIS58] S. I. Alyamovskii, G. P. Shveikin, P. V. Gel'd, Zh. Neorgan. Khim. 3, **1958**, 2437
- [AnB03] C. Angelkort, A. Berendes, H. Lewalter, W. Bock, B. O. Kolbesen, Thin Solid Films 437, **2003**, 108
- [Ang00] C. Angelkort, Dissertation: Bildung von Nitriden des Niobs und Tantals in dünnen Schichten durch thermische Kurzzeitprozesse, Frankfurt am Main, **2000**
- [AnL01] C. Angelkort, H. Lewalter, P. Warbichler, F. Hofer, W. Bock, B. O. Kolbesen, Spectrochim. Acta, Part A 57, **2001**, 2077
- [AnM57] G. Andersson, A. Magneli, Acta Chem. Scand. 11, **1957**, 1065
- [ArC02] I. Arfaoui, J. Cousty, H. Safa, Phys. Rev. B 65, **2002**, 115413-1
- [ArG99] A.V. Arakcheeva, V.V. Grinevich, V.F. Shamrai, M. Meyer, G. Chapuis, Kristallografiya 44, **1999**, 6
- [Ask96] Donald R., Askeland Materialwissenschaften: Grundlagen, Übungen, Lösungen, Heidelberg; Berlin, Oxford: Spektrum, Akad. Verl., **1996**
- [Atk90] P. W. Atkins, Physicalische Chemie, VCH, Weinheim, **1990**
- [AxP77] J. D. Axe, R. Pynn, R. Thomas, Ferroelectr. 16, **1977**, 149
- [AyG60] D. W. Aylmore, S. J. Gregg, W. B. Jepson, J. Electrochem. Soc. 107 (6), **1960**, 495
- [BeA04] A. Berendes, Nitridierung von Vanadium und Niob mit einer Thermowaage bzw. dem Rapid Thermal Processing, Dissertation, Frankfurt, S. 95, **2004**.
- [BeB04] A. Berendes, O. Brunkahl, C. Angelkort, W. Bock, F. Hofer, P. Warbichler, B. O. Kolbesen, Anal. Bioanal. Chem. 379 (4), **2004**, 554
- [Bla62] P. E. Blackburn, J. Electrochem. Soc. 109 (12), **1962**, 1142

- [BLe97] R. Berger, W. Lengauer, P. Ettmayer, J. Alloys Compd. 259, **1997**, L9
- [BlM65] R. N. Blumenthal, J. B. Moser, D. H. Whitmore, J. Am. Ceram. Soc. 48 (12), **1965**, 617
- [BMe07] O. Brunkahl, R. Mertens, W. Bock, K. Thoma, B. O. Kolbesen, Microchim. Acta 156, **2007**, 39
- [BoC97] C. Bouillet, D. Ciosmak, M. Lallemand, C. Laruelle, J. J. Heizmann, Solid State Ionics 101-103, **1997**, 819
- [BoF94] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howard, J. Solid State Chem. 113, **1994**, 9
- [BoF97] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howard, Acta Crystallogr. B 53, **1997**, 373
- [BoN 82] V. S. Bogdanov, V. S. Neshpor, Yu. D. Kondrashev, A. B. Goncharuk, A. N. Pityulin, Poroshk. Metall. 5, **1982**, 79
- [Bor02] W. Borchardt-Ott, Kristallographie, Springer, **2002**
- [BoW66] A. L. Bowman, T.C. Wallace, J.L. Yarnell, R.G. Wenzel, Acta Crystallogr. 21, **1966**, 843
- [Bra41] G. Brauer, Z. Anorg. Allg. Chem. 248, **1941**, 1
- [BrE61] G. Brauer, R. Esselborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 309, **1961**, 151
- [BrE61*] G. Brauer, R. Esselborn, Z. Anorg. Allg. Chem. 308, **1961**, 52
- [BrJ52] G. Brauer, J. Jander, Z. Anorg. Allg. Chem. 270, **1952**, 160
- [BrK64] G. Brauer, H. Kirner, Z. Anorg. Allg. Chem. 328, **1964**, 34
- [BrKe83] G. Brauer, W. Kern, Z. Anorg. Allg. Chem. 507, **1983**, 127
- [BrKe84] G. Brauer, W. Kern, Z. Anorg. Allg. Chem. 512, **1984**, 7
- [BrM62] G. Brauer, H. Müller, G. Kühner, J. Less-Common Met. 4, **1962**, 533
- [BrR00] R. Brayner, J. A. J. Rodrigues, G. M. Cruz, Catal. Today 57, **2000**, 219
- [BuS65] Yu. A. Buslaev, S. M. Sinitsyna, M. A. Polikarpova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat. 1, **1965**, 495

- [ByT77] A. V. Byalobzheskii, M. S. Tsirlin, B. I. Krasilov, High-Temperature Corrosion and Protection of Superrefractory Metals, Atomizdat, Moscow, **1977**
- [CaC58] J. V. Cathcart, J. J. Campbell, G. P. Smith, J. Electrochem. Soc. 105 (8), **1958**, 442
- [CaH83] R. W. Cahn, P. Haasen, Physical Metallurgy, North Holland Physics Publishing, **1983**
- [Cha80] B. Chapman, Glow Discharge Processes, John Wiley & Sons, **1980**
- [Che71] A. Yu. Cheryakov, V. A. Somenkov, Ya. S. Umanskii, S. Sh. Shil`stein, V. P. Yanchur, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall. 14, **1971**, 140
- [ChG02] H. Choosuwan, R. Guo, A. S. Bhalla, U. Balachandran, J. Appl. Phys. 91 (8), **2002**, 5051
- [Chr76] A. Christensen, Acta Chem. Scand. A 30, **1976**, 219
- [CRa76] A. K. Cheetham, C. N. R. Rao, Acta Crystallogr. B 32, **1976**, 1579
- [CrB81] P. Cremery, Y. Bardolle, J. Less-Common Met. 77, **1981**, 37
- [Dan67] L. D'Ans, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band 1, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1967**.
- [DeB93] V. Demarne, S. Balkanova, A. Grisel, D. Rosenfeld, F. Levy, Sens. Actuators B 13–14, **1993**, 497
- [DeP93] F. Degertekin, J. Pei, Y. Lee, B. Khuri-Yakub, K. Saraswat, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 303, **1993**, 133
- [Dou63] D. L. Douglass, J. Less-Common Met. 5 (2), **1963**, 151
- [EdB00] T. F. Edgar, S. W. Butler, W. J. Campbell, C. Pfeiffer, C. Bode, S. B. Hwang, K. S. Balakrishnan, Automatica 36, **2000**, 1567
- [EIK60] R. Elliott, S. Komjathy, Met. Soc. Conf. 10, **1960**, 367
- [EIR60] R. Elliott, Trans. Amer. Soc. Metals 52, **1960**, 990
- [Eye02] V. Eyert, Europhys. Lett. 58 (6), **2002**, 851
- [FaC96] J. S. Fang, T. S. Chin, S. K. Chen, IEEE Trans. Magn. 32, **1996**, 4401

- [Fai93] R. B. Fair, *Rapid Thermal Processing Science and Technology*, Academic Press, London, **1993**
- [FaS68] J. M. Fairfield, G. H. Schwuttke, *Solid-State Electron.* 11, **1968**, 1175
- [FeB03] M. Fenker, M. Balzer, R. V. Büchi, H. A. Jehn, H. Kappl, J.-J. Lee, *Surf. Coat. Technol.* 163–164, **2003**, 169
- [Gao88] Y. Gao, *J. Appl. Phys.* 64 (7), **1988**, 3760
- [GaW64] B. M. Gatehouse, A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* 17, **1964**, 1545
- [GaZ00] Y. D. Gao, S. Q. Zhang, B. C. Liu, *J. Magn. Magn. Mater.* 208, **2000**, 158
- [GeK85] F. Gervais, W. Kress, *Phys. Rev. B* 31 (8), **1985**, 4809
- [GeR63] E. Gebhardt, R. Rothenbacher, *Z. Metallkd.* 54, **1963**, 443
- [GeR67] E. Gebhardt, R. Rothenbacher, I. Kvernes, *Z. Metallkd.* 58, **1967**, 703
- [GiW66] R. Gibala, C. Wert, *Trans. Met. Soc. AIME* 236, **1966**, 924
- [Gme70] Gmelin, *Handbuch der Anorg. Chemie*, “Niob” Teil B1, VCH Weinheim, **1970**
- [GnO91] H. Gnaser, H. Oechsner, *Surf. Interface. Anal.* 17 (9), **1991**, 646
- [GrN67] R. Gruehn, R. Norin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 355, **1967**, 176
- [GrN69] R. Gruehn, R. Norin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 367, **1969**, 209
- [GuA58] E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1), **1958**, 4
- [GuS67] R. W. Guard, J. W. Savage, D. G. Swarthout, *Trans. Met. Soc. AIME* 239 (5), **1967**, 643
- [HaE88] M. J. Hart, A. G. R. Evans, *Semicond. Sci. Technol.* 3, **1988**, 421
- [Hal87] J. Halbritter, *Appl. Phys. A* 43, **1987**, 1
- [HaZ97] K. S. Havey, J. S. Zabinski, S. D. Walck, *Thin Solid Films* 303, **1997**, 238
- [HeM92] T. P. Hennessey, J. E. Morral, *Oxid. Met.* 38 (1/2), **1992**, 163
- [HoH94] Y. Homma, Y. Higashi, T. Maruo, C. Maekawa, S. Ochiai in A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner (eds), *Secondary ion mass spectrometry SIMS IX*. Wiley, New York, **1994**, 398

- [HoL96] J. D. Houmes, H. C. zur Loye, J. Solid State Chem. 127, **1996**, 267
- [Hua96] W. Huang, Metall. Mater. Trans. A 27 (11), **1996**, 3591
- [Hüp05] J. Hüpkes, Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen, **2005**
- [HuZ03] Y. Huang, Y. Zhang, X. Hu, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 77, **2003**, 155
- [JaW66] R. F. Janninck, D. H. Whitmore, J. Phys. Chem. Solids 27, **1966**, 1183
- [JeW91] J. M. Jehng, I. E. Wachs, Chem. Mater. 3, **1991**, 100
- [JiL06] Z. Q. Jin, J. P. Liu, J. Phys. D: Appl. Phys. 39, **2006**, R227
- [JLe98] M. Joguet, W. Lengauer, M. Bohn, J. Bauer, J. Alloys Compd. 269, **1998**, 233
- [JoR76] K. A. Jones, R. M. Rose, Acta Metall. 24, **1976**, 45
- [KaR79] J. Kaiser, D. S. Rimai, R. J. Sladek, Solid State Commun. 32, **1979**, 925
- [KiF90] S.-J. Kim, H. F. Franzen, W. Lengauer, J. Less-Common Met. 160, **1990**, 193
- [Kim73] S. Kimura, J. Solid State Chem. 6, **1973**, 438
- [KiS94] H. S. Kim, C. H. Shin, G. Bugli, M. Bureau-Tardy, G. Djega-Mariadassou, Appl. Catal. A 119 (2), **1994**, 223
- [Klu01] O. Kluth, Texturierte Zinkoxidschichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Aachen. **2001**
- [KoK61] P. Kofstad, H. Kjöllesdal, Trans. Metall. Soc. AIME 221, **1961**, 285
- [KoM00] A. Kojima, A. Makino, A. Inoue, J. Appl. Phys. 87, **2000**, 6576
- [KoS74] C. C. Koch, J. O. Scarbrough, D. M. Kroeger, Phys. Rev. B 9 (3), **1974**, 888
- [KoSu61] O. P. Kolchin, N. V. Sumarokova, Soviet J. At. Energy 10, **1961**, 167
- [KoT83] H. Kondo, H. Takahashi, T. Takeuchi, I. Igarashi, in: Proc 3rd Sensor Symp, Tsukuba, Science City, Japan, June **1983**, 185
- [KrH88] G. J. P. Krooshof, F. H. P. M. Habraken, W. F. van der Weg, L. van den Hove, K. Maex, R. F. De Keersmaecker, J. Appl. Phys. 63 (10), **1988**, 5104

- [**KuW93**] N. Kurioka, D. Watanabe, M. Haneda, T. Shimanouchi, T. Mizushima, N. Kakuta, A. Ueno, T. Hanaoka, Y. Sugi, *Catal. Today* 16 (3–4), **1993**, 495
- [**LaB97**] Landolt-Börnstein, New Series III-V, Springer-Verlag, IV/5H, **1997**
- [**LaG66**] J. Van Landuyt, R. Gevers, S. Amelinckx, *Phys. Status Solidi* 13, **1966**, 467
- [**LeB00**] W. Lengauer, M. Bohn, B. Wollein, K. Lisak, *Acta Mater.* 48, **2000**, 2633
- [**LeE86**] W. Lengauer, P. Ettmayer, *Monatsh. Chem.* 117, **1986**, 275
- [**Lid01**] D. R. Lide (ed), *CRC handbook of chemistry and physics*, 82nd edn. CRC Press LLC, Boca Raton, FL, **2001**, 12–85
- [**LiL99**] J. P. Liu, Y. Liu, R. Skomski, D. J. Sellmyer, *IEEE Trans. Magn.* 35, **1999**, 3241
- [**LyE95**] E. M. Lyutyi, O. I. Eliseeva, V. I. Stepanyshyn, S. Ya. Romanko, *Mater. Sci.* 31 (1), **1995**, 105
- [**MaA55**] A. Magneli, G. Andersson, G. Sundkvist, *Acta Chem. Scand.* 9, **1955**, 1402
- [**MaB62**] B. O. Marinder, *Ark. Kemi.* 19, **1962**, 435
- [**MaH90**] C. W. Magee, W. L. Harrington, E. M. Botnick, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion. Proc.* 103, **1990**, 45
- [**Mar74**] J. F. Marucco, *J. Solid State Chem.* 10, **1974**, 211
- [**Mat06**] V. A. Matylitskaya, W. Bock, K. Thoma, B. O. Kolbesen, *Microchim. Acta* 156, **2006**, 33
- [**Mat07**] V. A. Matylitskaya, O. Brunkahl, G. Kothleitner, W. Bock, B. O. Kolbesen, *Phys. Status Solidi C* 4 (6), **2007**, 1802
- [**MiS02**] E. J. Mittemeijer, F. Sommer, *Z. Metallkd.* 93 (5), **2002**, 352
- [**MiS06**] E. J. Mittemeijer, F. Sommer, *Kinetik der Festkörper-Phasenumwandlung, Jahrbuch 2006 - Max-Planck-Institut für Metallforschung.*
- [**MoC92**] M. Moslehi, R. Chapman, M. Wong, A. Paranjpe, H. Najur, J. Kuehne, R. Yeakley, C. Davis, *IEEE Trans. Electron. Devices* 39, **1992**, 4
- [**MuG95**] N. Murillo, J. M. Gonzalez, C. de Julian, F. Cehollada, *J. Mater. Res.* 10, **1995**, 292

- [**MuY85**] M. Murakami, T. Yogi, J. Appl. Phys. 57, **1985**, 211
- [**NaK80**] K. Naito, N. Kamegashira, N. Sasaki, J. Solid State Chem. 35, **1980**, 305
- [**NeG95**] Z. Nenyeyi, A. Geschwandtner, S. Marcus, Proc. Rapid Thermal Processing`95 Conf., Amsterdam, **1995**, 58
- [**Nie66**] J. Niebuhr, J. Less-Common Met. 11, **1966**, 191
- [**NoK62**] N. Norman, P. Kofstad, O. J. Krudtaa, J. Less-Common Met. 4, **1962**, 124
- [**Nor62**] N. Norman, J. Less-Common Met. 4, **1962**, 52
- [**Nov91**] T. Novet, D. C. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 113, **1991**, 3398
- [**OIL77**] J. J. Olivero, R. L. Longbothum, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 17, **1977**, 233
- [**OrM98**] B. Orel, M. Maček, J. Grdadolnik, A. Meden, J. Solid State Electrochem. 4, **1998**, 221
- [**Oya96**] S. T. Oyama, The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides, Blackie Academic and Professional, Glasgow, **1996**
- [**OyO74**] G. Oya, Y. Onodera, J. Appl. Phys. 45 (3), **1974**, 1389
- [**PaE67**] R. A. Pasternak, B. Evans, J. Electrochem Soc. 114 (5), **1967**, 452
- [**PiC04**] S. Piscanec, L. C. Ciacchi, E. Vesselli, G. Comelli, O. Sbaizero, S. Meriani, A. De Vita, Acta Mater 52 (5), **2004**, 1237
- [**PiM95**] A. Pignolet, G. Mohan Rao, S. B. Krupanidhi, Thin Solid Films 261, **1995**, 18
- [**PoC86**] M. Pons, M. Caillet, A. Galerie, Mater. Chem. Phys. 15, **1986**, 45
- [**PoD59**] R. W. Powers, M.V. Doyle, J. Appl. Phys. 30, **1959**, 514
- [**PoF79**] M. Posternak, A. J. Freeman, D. E. Ellis, Phys. Rev. B 19 (12), **1979**, 6555
- [**PyA76**] R. Pynn, J. D. Axe, R. Thomas, Phys. Rev. B 13 (7), **1976**, 2965
- [**PyA78**] R. Pynn, J. D. Axe, P. M. Raccah, Phys. Rev. B 17 (5), **1978**, 2196
- [**RaB88**] M. A. Ray, J. E. Baker, C. M. Loxton, J. E. Greene, J. Vac. Sci. Technol. A 6 (1), **1988**, 44

- [RaR73] C. N. R. Rao, G. Rama Rao, G. V. Subba Rao, J. Solid State Chem. 6, **1973**, 340
- [RiP04] M. Ristić, S. Popović, S. Musić, Mater. Lett. 58, **2004**, 2658
- [RiS78] D. S. Rimai, R. J. Sladek, Phys. Rev. B 18 (6), **1978**, 2944
- [RoC75] R. Roy, P. F. Carcia, R. Messier, D. Rogowski, Mater. Res. Bull. 10 (5), **1975**, 379
- [RoD95] F. Roozeboom, F. W. A. Dirne, J. Appl. Phys. 77, **1995**, 5293
- [RoR00] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTTR: A Windows tool for powder diffraction patterns analysis, 2001. In: Mater Science Forum, Proc 7th Eur Powder Diffraction Conf (EPDIC 7), Barcelona, Spain, 20–23 May, **2000**, 118
- [RoS69] D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, J. L. Gillson, Inorg. Chem. 8 (4), **1969**, 841
- [RRo98] J. Rodriguez-Carvajal, T. Roisnel, FullProf98 WinPLOTTR: New Windows 95/NT application for diffraction, commission for powder diffraction. Int Union Crystallogr Newslett 20, **1998**, 35
- [SaS67] T. Sakata, K. Sakata, I. Nishida, Phys. Status Solidi 20 (2), **1967**, K155
- [Sch95] H. Schmalzried, Chemical Kinetics of Solids, VCH Weinheim, **1995**
- [ScB69] H. Schäfer, D. Bergner, R. Gruehn, Z. Anorg. Allg. Chem. 365, **1969**, 31
- [ScG66] H. Schäfer, R. Gruehn, F. Schlute, Angew. Chem. 78, **1966**, 28
- [ScN54] N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 8, **1954**, 208
- [ScO97] V. Schwartz, S. T. Oyama, Chem. Mater. 9, **1997**, 3052
- [ScP18] P. Scherrer, Göttinger Nachrichten 2, **1918**, 98
- [Sey54] A. U. Seybolt, Trans. Metall. Soc. AIME 200, **1954**, 770
- [ShA74] S. M. Shapiro, J. D. Axe, G. Shirane, P. M. Raccah, Solid State Commun. 15, **1974**, 377
- [She66] J. S. Sheasby, G. R. Wallwork, W. W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc. 113 (12), **1966**, 1255
- [She68] J. S. Sheasby, J. Electrochem. Soc. 115 (7), **1968**, 695

- [ShF79] H. Shiraishi, K. Furuay, R. Watanabe, *J. Less-Common Met.* 63, **1979**, 147
- [ShS66] J. S. Sheasby, W. W. Smeltzer, A. E. Jenkins, *J. Electrochem. Soc.* 115 (4), **1968**, 338
- [ShT71] A. G. Shchurik, L. O. Tomilin, *Russ. J. Phys. Chem.* 45, **1971**, 1162
- [StE95] J. D. Stuber, T. F. Edgar, T. Breedijk, *Proc. Electrochem. Soc.* 4, **1995**, 113
- [StR65] S. Steeb, J. Renner, *Z. Metallkd.* 56, **1965**, 531
- [StR66] S. Steeb, J. Renner, *J. Less-Common Met.* 10, **1966**, 246
- [StR67] S. Steeb, J. Renner, *Metall* 21, **1967**, 93
- [StZ70] M. E. Straumanis, S. Zyszczyński, *J. Appl. Crystallogr.* 3, **1970**, 1
- [TaD67] A. Taylor, N. J. Doyle, *J. Less-Common Met.* 13, **1967**, 313
- [Ter63] N. Terao, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2, **1963**, 156
- [Ter65] N. Terao, *Jpn. J. Appl. Phys.* 4, **1965**, 353
- [Ter71] N. Terao, *J. Less-Common Met.* 23, **1971**, 159
- [TiS72] I. I. Timofeeva, L.K. Shvedova, *Izv. Akad. Nauk, Neorg. Mater.* 8, **1972**, 1169
- [ToL71] L. E. Toth, *Transition metal carbides and nitrides*, Academic, New York, **1971**
- [VaW80] C. M. Varma, A. J. Wilson, *Phys. Rev. B* 22, **1980**, 3795
- [VeD02] S. Venkataraj, R. Drese, Ch. Liesch, O. Kappertz, R. Jayavel, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* 91 (8), **2002**, 4863
- [Vij69] A. K. Vijh, *J. Electrochem. Soc.* 116, **1969**, 972
- [Vos76] J. L. Vossen, *J. Vac. Sci. Technol.* 13 (1), **1976**, 116
- [WeL72] L. J. Weirick, W. L. Larsen, *J. Electrochem. Soc.* 119 (4), **1972**, 465
- [WeS77] M. Weishaupt, J. Strähle, *Z. Annorg. Allg. Chem.* 429, **1977**, 261
- [WuP01] Y. Q. Wu, D. H. Ping, B. S. Murty, H. Kanekiyo, S. Hirose, K. Hono, *Scripta Mater.* 45, **2001**, 355
- [YaM00] K. Yamada, H. Masuda, N. Sato, T. Fujino, *J. Solid State Chem.* 150, **2000**, 36
- [YuL98] M. Yu, Y. Liu, S. H. Liou, D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* 83, **1998**, 6611

[ZhW07] J. Zhao, X. Wang, R. Xu, Y. Mi, Y. Li, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (4), **2007**, C31

[ZhZ04] Y. Zhao, Z. Zhang, Y. Lin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37, **2004**, 3392

Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) Liste

ICSD CCode 982	A.N. Christensen, Acta Chem. Scand. A 31, 1977, 77
ICSD CCode 14338	A. L. Bowman, T.C. Wallace, J.L. Yarnell, R.G. Wenzel, Acta Crystallogr. 21, 1966, 843 [BoW66]
ICSD CCode 26251	N. Terao, J. Less-Common Met. 23, 1971, 159 [Ter71]
ICSD CCode 28500	R. Pynn, J. D. Axe, R. Thomas, Phys. Rev. B 13 (7), 1976, 2965 [PyA76]
ICSD CCode 75198	A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy, C. J. Howard, J. Solid State Chem. 113, 1994, 9 [BoF94]
ICSD CCode 76008	N. Schönberg, Acta Chem. Scand. 8, 1954, 208 und Golden Book of Phase Transition 1, Wroclaw, 2002, 1-123 [ScN54]
ICSD CCode 76387	R. W. Guard, J. W. Savage, D. G. Swarthout, Trans. Met. Soc. AIME 239(5), 1967, 643 [GuS67]
ICSD CCode 87269	G. Heger, O. Baumgartner, J. Physics C 13, 1980, 5833
ICSD CCode 170906	H. G. Schimmel, J. Huot, L.C. Chapon, F. D. Tichelaar, F. M. Mulder, J. Am. Chem. Soc. 127 (41), 2005, 14348

LEBENS LAUF: Volha A. Matylitskaya



PERSÖNLICHE DATEN

Geburtsdatum: Januar 11, 1973 (Vitebsk, Weißrussland)
Verheiratet, ein Kind
Staatsangehörigkeit: Weißrussisch

AUSBILDUNG

07/2003 –
heute

Goethe Universität Frankfurt/M. Deutschland.
Doktorandin am Institut für Anorganische und Analytische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. B.O. Kolbesen.
Dissertationstitel: *„Untersuchung möglicher Wege zur Präparation von Nioboxynitriden mittels thermischer Kurzzeitprozesse.“*

11/1997 –
11/2000

Nationale Akademie der Wissenschaften von Weißrussland Minsk, Weißrussland
Nachwuchswissenschaftler am Institut für Allgemeine und Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. A.I. Kulak, Minsk, Weißrussland.
Forschungsthema: *„Synthese und Charakterisierung von dem Hydroxyapatit.“*

09/1990 –
06/1995

Staatliche Universität Vitebsk, Weißrussland.
Studium an der Chemie-Fakultät.
Diplomarbeit im Fach „Chemie“: *„Synthese von den Kupfer-, Eisen- und Manganverbindungen aus unkonventionellen Rohmaterialien“* (Note: ausgezeichnet).

09/1980 –
06/1990

Schule Vitebsk, Weißrussland

LEHRERFAHRUNG

ab Mai 2003

Praktikum: „Allgemeine und Analytische Chemie I“, Fachbereich Chemie, Goethe Universität Frankfurt.

Praktikum: „Allgemeine und Anorganische Chemie für Naturwissenschaftler“, Fachbereich Chemie, Goethe Universität Frankfurt.

*10/1995 –
10/1997*

Praktikum: „Organische und Anorganische Synthese“, Fachbereich Chemie und Biologie, staatliche Universität Vitebsk, Weisrussland.

Praktikum: „Allgemeine und Anorganische Chemie“, Fachbereich Chemie und Biologie, staatliche Universität Vitebsk, Weisrussland.

WEITERBILDUNG

8. Dresdner Sommerschule Mikroelektronik, Dresden, 10 – 14 September 2007
Das Teamergebnis wurde von einer Jury der Veranstalter bewertet und mit dem Titel „Best Case Study“ ausgezeichnet.

Workshop für Oberflächentechnik in Theorie und Praxis, Aachen, 4 – 8 April 2005

Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorgelegte Dissertation über

„Untersuchung möglicher Wege zur Präparation von Nioboxynitriden mittels thermischer Kurzzeitprozesse“

selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main, den 16.03.2009