

# **Präparation von Oxynitrid-Dünnschichten des Niob durch Rapid Thermal Processing (RTP)**

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich für Chemische und Pharmazeutische  
Wissenschaften (FB 14)  
der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
Oliver Brunkahl  
aus Ratzeburg  
(Kreis Herzogtum Lauenburg)

Frankfurt 2010  
(DF1)

# Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Kolbesen für die Überlassung der interessanten Aufgabe danken sowie der Bereitstellung der nötigen Geräte.

Weiterhin gilt mein Dank:

- Herrn Prof. Röhl, Herrn Dr. Otto und insbesondere Herrn Dr. Thoma (Universität Kassel) für die geduldige Unterstützung bei der Herstellung der Metallfilme
- Herrn Prof. Oechsner und Dr. Bock (ifos Kaiserslautern) für die Aufnahme der SIMS-Tiefenprofile
- Herrn Prof. Kothleitner (Universität Graz) für die Durchführung der TEM/EELS-Analysen
- Herrn Prof. Trömel und besonders Herrn Dr. Fink für die Bereitstellung des Röntgendiffraktometers und der steten Unterstützung an dem Gerät
- Der Firma Wacker Siltronic und der Firma Mitsubishi Silicon America für die Bereitstellung der Si-Substrate

Unter den Kollegen im Arbeitskreis möchte ich besonders Regina Mertens und Olga Matylitskaya danken, die stets in fachlichen und freundschaftlichen Diskussionen zur Verfügung gestanden haben. Dies gilt auch für die Kolleginnen Györgyi Glanz und Doris Ceglarek, mit denen ich eine lustige und schöne Zeit bei Messungen verbringen durfte.

Viel lernen konnte ich auch von Daniel Possner, Jochen Maehliss, Martin Lommel und Mathias Guder, unserer Mittagspausen-Skatrunde.

Den anderen, nicht namentlich erwähnten aktuellen Mitgliedern und ehemaligen Mitgliedern danke ich für die angenehme Atmosphäre im Arbeitskreis.

Besonderer Dank gilt meiner Frau Katja und unseren Kindern Fabian, Moritz und Lilith. Ohne Dich hätte ich es nie geschafft, ohne Euch wäre es schneller gegangen ☺

# Inhalt

<b>DANKSAGUNG</b>	<b>2</b>
<b>I. EINLEITUNG</b>	<b>7</b>
<b>I.1. Synthesewege für Oxynitride</b>	<b>7</b>
I.1.1. Präparation durch Ammonolyse	7
I.1.2. Präparation durch reaktives Sputtern	9
I.1.3. Präparation durch Rapid Thermal Processing	10
<b>I.2. Überblick über die Technologie des Rapid Thermal Processings [52]</b>	<b>11</b>
I.2.1. Geschichte der RTP-Technologie	11
I.2.2. Aufheizmodi und Funktionsprinzip	12
I.2.3. RTP-Technologien	13
I.2.3.1. Laser- und Elektronenstrahl-Heizsysteme	13
I.2.3.2. Lampenheizverfahren	14
I.2.3.3. Gepulste thermische Prozesse	16
I.2.3.4. Joule-Aufheiztechnik	17
<b>I.3. Präparation dünner Filme</b>	<b>19</b>
I.3.1. Schichtbildungsmechanismen	20
I.3.2. Der Einfluss der Herstellungsparameter auf die Morphologie der Schicht	23
I.3.3. Präparation der Schichten	25
I.3.3.1. Elektronenstrahlverdampfung	25
I.3.3.2. DC-Magnetronsputtern	26
<b>I.4. Analytik</b>	<b>28</b>
I.4.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)	28
I.4.2. TEM / EELS	30
I.4.3. Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)	31
<b>II. EXPERIMENTELLER TEIL</b>	<b>32</b>
<b>II.1. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, RTP mit Stickstoff, 1 min, 600 bis 1200 °C</b>	<b>32</b>
II.1.1. Beschreibung der Ausgangsschicht	32
II.1.2. 200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 600 °C	33
II.1.3. 200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 700 °C	34
II.1.4. 200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 800 °C	34
II.1.5. 200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 900 °C	34
II.1.6. 200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1000 °C	35
II.1.7. 200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1100 °C	36
II.1.8. 200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1200 °C	42
<b>II.2. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, RTP mit Stickstoff, 1 min, 600 bis 1200 °C</b>	<b>44</b>
II.2.1. Beschreibung der Ausgangsschicht	44
II.2.2. 500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 600 °C	45
II.2.3. 500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 700 °C	46
II.2.4. 500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 800 °C	46
II.2.5. 500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 900 °C	47
II.2.6. 500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1000 °C	47
II.2.7. 500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1100 °C	50
II.2.8. 500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1200 °C	50
<b>II.3. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, RTP mit Stickstoff, 1 min, 600 bis 1200 °C</b>	<b>52</b>
II.3.1. Beschreibung der Ausgangsschicht	52
II.3.2. 200 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 600 °C	52
II.3.3. 200 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 700 °C	53

II.3.4.	200 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 800 °C	53
II.3.5.	200 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 900 °C	54
II.3.6.	200 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1000 °C	54
II.3.7.	200 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1100 °C	55
II.3.8.	200 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1200 °C	55
<b>II.4.</b>	<b>500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, RTP mit Stickstoff, 1 min, 600 bis 1200 °C</b>	<b>57</b>
II.4.1.	Beschreibung der Ausgangsschicht	57
II.4.2.	500 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 600 °C	58
II.4.3.	500 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 700 °C	59
II.4.4.	500 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 800 °C	59
II.4.5.	500 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 900 °C	60
II.4.6.	500 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1000 °C	60
II.4.7.	500 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1100 °C	63
II.4.8.	500 nm Niob auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1200 °C	63
<b>II.4.9.</b>	<b>Zusammenfassung der Nitridierungsergebnisse mit molekularem Stickstoff</b>	<b>64</b>
<b>II.5.</b>	<b>RTP mit Ammoniak</b>	<b>66</b>
II.5.1.	1 min NH <sub>3</sub> bei 600 °C	66
II.5.2.	1 min NH <sub>3</sub> bei 700 °C	67
II.5.3.	1 min NH <sub>3</sub> bei 800 °C	68
II.5.3.	1 min NH <sub>3</sub> bei 900 °C	69
II.5.4.	1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C	73
II.5.5.	1 min NH <sub>3</sub> bei 1100 °C	75
II.5.6.	1 min NH <sub>3</sub> bei 1200 °C	76
<b>II.6.</b>	<b>Reaktion in Stickstoff und Sauerstoff: 1 min N<sub>2</sub> bei 1000 °C, Kühlung im Sauerstoffstrom</b>	<b>77</b>
II.6.1.	1 min N <sub>2</sub> bei 1000 °C, Abkühlen in Sauerstoff ab 600 °C bzw. 700 °C	78
II.6.2.	1 min Stickstoff bei 1000 °C, Abkühlen in Sauerstoff ab 730 °C	79
II.6.3.	1 min Stickstoff bei 1000 °C, Abkühlen in Sauerstoff ab 760 °C	81
II.6.4.	1 min Stickstoff bei 1000 °C, Abkühlen in Sauerstoff ab 800 °C	82
II.6.5.	1 min Stickstoff bei 1000 °C, Abkühlen in Sauerstoff ab 900 °C	88
<b>II.7.</b>	<b>Reaktion in Ammoniak und Sauerstoff: 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, Kühlung im Sauerstoffstrom</b>	<b>90</b>
II.7.1.	200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 700 °C	90
II.7.2.	200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> -Strom ab 800 °C	91
II.7.3.	200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 900 °C	92
II.7.4.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 700 °C	93
II.7.5.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 800 °C	93
II.7.6.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , aufgedampft, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 900 °C	94
II.7.7.	200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 700 °C	95
II.7.8.	200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 800 °C	95
II.7.9.	200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 900 °C	96
II.7.10.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 700 °C	96
II.7.11.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 800 °C	97
II.7.12.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min NH <sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O <sub>2</sub> - Strom ab 900 °C	98
<b>II.8.</b>	<b>Reaktion mit Lachgas</b>	<b>100</b>
II.8.1.	200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min N <sub>2</sub> O bei 350 °C bis 500 °C	100
II.8.2.	200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min N <sub>2</sub> O bei 550 und 600 °C	102
II.8.3.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min N <sub>2</sub> O bei 350 bis 500 °C	102
II.8.4.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min N <sub>2</sub> O bei 550 bis 600 °C	104
<b>II.9.</b>	<b>Temperung in Stickstoff und Lachgas</b>	<b>106</b>
II.9.1.	200 nm nitridiertes Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min N <sub>2</sub> O bei verschiedenen Temperaturen	106
II.9.2.	200 nm nitridiertes Nb auf SiO <sub>2</sub> , 1 min N <sub>2</sub> O bei 350 bis 550 °C	106
II.9.3.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , 1 min N <sub>2</sub> bei 1000 °C	108
II.9.4.	500 nm nitridiertes Nb auf SiO <sub>2</sub> , 1 min N <sub>2</sub> O bei 350 bis 550 °C	108

<b>II.10.</b>	<b>Nitridierung in Stickstoff bei 1000 °C, Abkühlung in N<sub>2</sub>O zwischen 600 und 900 °C</b>	<b>110</b>
II.10.1.	200 und 500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , gesputtert, 1 min N <sub>2</sub> bei 1000 °C, Abkühlung in N <sub>2</sub> O ab 600 bis 900 °C	110
<b>II.11.</b>	<b>Nitridierung in molekularem Stickstoff bei 1000 °C mit 10-sek. Sauerstoff- oder Lachgas-Stoß nach definierten Zeiten</b>	<b>112</b>
II.11.1	Umsetzung der Filme in N <sub>2</sub> bei 1000 °C für 10 s, 20 s, ... s	112
II.11.2.	200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , 10 s N <sub>2</sub> O-Stoß nach x s	116
II.11.3.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , 10 s N <sub>2</sub> O-Stoß nach x s	117
II.11.4.	200 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , 10 s O <sub>2</sub> -Stoß nach x s	121
II.11.5.	500 nm Nb auf SiO <sub>2</sub> , 10 s O <sub>2</sub> -Stoß nach x s	122
II.11.5.1.	O <sub>2</sub> -Stoß nach 10 s	122
II.11.5.2.	O <sub>2</sub> -Stoß nach 20 s	124
II.11.5.3.	O <sub>2</sub> -Stoß nach 30 s	127
II.11.5.5.	O <sub>2</sub> -Stoß nach 40 s	129
II.11.5.6.	O <sub>2</sub> -Stoß nach 50 s	129
<b>II.12.</b>	<b>Interpretation der Stoß-Experimente</b>	<b>130</b>
<b>III.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>132</b>
III.1.	Ausblick	134
<b>IV.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>136</b>
<b>ANHANG A:</b>	<b>RÖNTGENDATENBLÄTTER</b>	<b>141</b>
<b>ANHANG B:</b>	<b>LEBENS LAUF</b>	<b>145</b>
<b>ANHANG C:</b>	<b>AKADEMISCHE LEHRER</b>	<b>146</b>
<b>ANHANG D:</b>	<b>PUBLIKATIONEN</b>	<b>147</b>
<b>ANHANG E:</b>	<b>EIDESSTATTLICHE VERSICHERUNG</b>	<b>149</b>



# I. Einleitung

## I.1. Synthesewege für Oxynitride

Übergangsmetallnitride und -oxide bilden Stoffklassen mit interessanten chemischen und physikalischen Eigenschaften. Sie zeichnen sich durch eine große Härte aus und sind chemisch stabil. Auf Grund der geringeren Elektronegativität des Stickstoffs besitzen die Nitride eher metallische Eigenschaften, während die Oxide auf Grund der höheren Elektronegativität des Sauerstoffs einen stark ionischen Charakter aufweisen [1 – 3]. Oxynitride vereinen die Eigenschaften der beiden Verbindungsklassen und stellen so Substanzen mit attraktiven optischen, elektrischen, magnetischen und mechanischen Eigenschaften dar. Durch gezielte Synthesen lassen sich die Anionenverhältnisse steuern, wodurch die physikalischen Eigenschaften wie Bandlücke, Bandbreite oder kristalline Struktur der Oxynitride maßgeschneidert werden können [1, 37]. Dass sie sich in Form dünner Filme oder Schichten herstellen lassen, erweitert ihr Anwendungspotential erheblich. So finden sie Verwendung in zahlreichen modernen Technologiebereichen, wie z.B. in der Photovoltaik [4, 31], als Gate-Dielektrikum in der Mikroelektronik [5], als biokompatibles Material [6] oder als optischer Wellenleiter in der Informationstechnologie [7].

An dieser Stelle soll ein Überblick über die in der Literatur angeführten Synthesewege für Oxynitride und ihre Anwendung gegeben werden.

### I.1.1. Präparation durch Ammonolyse

Die erste Synthese von Oxynitriden des Niobs gelang SCHÖNBERG [8] im Jahr 1951 durch Ammonolyse von  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  bzw. Ammoniumniobat unter Bildung des  $\text{NbN}_{0,9}\text{O}_{0,1}$ . 1961 berichten BRAUER *et al* [9] von der Umsetzung des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mit Ammoniak bei 750 °C bis 800 °C für 12 bis 480 h; die erhaltenen Produkte besaßen eine Niobfehlordnung und entsprachen der Zusammensetzung  $\text{Nb}_{0,69-0,83}\text{N}_{0,75-0,82}\text{O}_{0,19-0,25}$ . Die Ammonolyse von Übergangsmetalloxiden ist ein Synthesepfad, der oft zur erfolgreichen Synthese von Oxynitriden führt [10]. So gelang wiederum Brauer die Synthese des TaON durch Reaktion des  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  im  $\text{NH}_3$ -Strom [11, 12]. Die Struktur der Verbindung wurde von ARMYTAGE und FENDER [13] durch Neutronenbeugung gelöst und stellt eines der wenigen Oxynitride mit einer geordneten Anionenstruktur dar.

Eine weitere Methode, TaON darzustellen, wurde von BUSLAEV *et al* [14, 15] beschrieben, der etwa zur gleichen Zeit wie Brauer die Hydrolyse von  $\text{Ta}_2\text{N}_3\text{Cl}$  durchführte, die zu der

Bildung einer anderen Modifikation des TaON führte. Die Ergebnisse galten jedoch schon früh als nicht reproduzierbar. In jüngerer Zeit wurden Buslaevs Ergebnisse nach theoretischen Berechnungen der elektronischen Verhältnisse der bekannten Modifikationen heftig kritisiert und die Löschung der Struktur aus den Datenbanken gefordert.

Die von KIM *et al* [17] durchgeführte Ammonolyse von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wurde für 12 h bei 900 bis 1100 °C durchgeführt. Die Synthese führte zur Bildung von pyrophoren Oxynitriden der Zusammensetzung NbN<sub>1,14-1,25</sub>O<sub>0,82-0,26</sub>, oder kurz Nb(N+O)<sub>1,5-2,0</sub>. Sie stellten fest, dass der Stickstoffgehalt des Produktes mit steigender Temperatur ebenfalls anstieg. Ihre umfangreiche Untersuchung diente der Herstellung von NbO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Pulvern mit großer Oberfläche, die in der Katalyse eingesetzt werden können. Andere Untersuchungen [18] dieser Gruppe führten zum Einsatz der NbO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Pulver als Ausgangsstoff für eine Synthese von Carbonitriden des Niobs, die eine katalytische Aktivität vergleichbar mit der der teureren Edelmetalle aufwiesen. SCHWARTZ und OYAMA [19] beschreiben einen ähnlichen Ansatz (Umsetzung zwischen 750 und 900 °C). Ihnen dient das erhaltene Oxynitrid NbN<sub>0,93</sub>O<sub>0,14</sub> zur Synthese von katalytisch sehr viel versprechenden Nitriden oder Carbiden [20].

Auch mehrkernige Oxynitride lassen sich durch Ammonolyse herstellen. Sie werden aus Oxidgemischen hergestellt, vorwiegend, um Pigmente zu fabrizieren. So sind GÜNTHER und JANSEN [1] in der Lage, durch Mischen von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und ZrO<sub>2</sub> Oxynitride der Zusammensetzung Ta<sub>(1-x)</sub>Zr<sub>x</sub>N<sub>(1-x)</sub>O<sub>(1+x)</sub> zu synthetisieren, deren Farbe über das O/N-Verhältnis einstellbar ist. Die Oxidprecursoren werden zuvor durch einen Sol-Gel-Prozess erhalten. Ähnliches gelingt Günther und Jansen durch Reaktion von CaO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Ammoniak, was zu der Bildung von farblich durchstimmbaren und umweltfreundlichen farbigen Pigmenten der Zusammensetzung (Ca,La)Ta(O,N)<sub>3</sub> führt, also Mischungen, deren Endglieder aus CaTaO<sub>2</sub>N bzw. LaTaON<sub>2</sub> bestehen [21]. Solche Lanthan-Erdalkali-Übergangsmetalloxynitride existieren beispielsweise auch auf Basis von Titan [22], hier mit der Formel La<sub>(1-x)</sub>A<sub>x</sub>TiO<sub>(2+x)</sub>N<sub>(1-x)</sub>, deren Farbe vom La- und N-Gehalt abhängt.

Ein ähnlicher Ansatz wird von YAMADA *et al* [23] beschrieben, die über die Bildung eines Nioboxynitrids der Zusammensetzung Nb<sub>2</sub>N<sub>0,88</sub>O<sub>0,12</sub> berichten, welches das niobiumreichste bekannte Oxynitrid darstellt. Hier wurde metallisches Nb-Pulver in einer fünfwöchigen Synthese mit kommerziell erhältlichem, 0,07 % Stickstoff enthaltendem Wasserstoffgas, umgesetzt. Die Verbindung wird als feste Lösung des hypothetischen Nb<sub>2</sub>O in Nb<sub>2</sub>N angesehen, da Sauerstoff und Stickstoff statistisch im Anionen-Subgitter verteilt sind.

### **1.1.2. Präparation durch reaktives Sputtern**

Wie oben erwähnt lassen sich die Übergangsmetalle auch in Form dünner Filme herstellen und kommen so zur breiten Anwendung. Die Verwendung von reaktiven Gasen ermöglicht hierbei sowohl die Herstellung von Nitrid- oder Oxidfilmen als auch die Präparation von Übergangsmetalloxynitriden. Auch über diese Art der Herstellung soll hier ein Überblick gegeben werden.

Die Herstellung von NbN-Filmen durch reaktives Sputtern wird beispielsweise von HAVEY *et al* [24] beschrieben, die in ihrer Studie den Einfluss der Flussrate auf die Modifikation des gebildeten Niobnitrids (kubisches oder hexagonales NbN) untersucht haben. Sie geben auch einen Überblick über einige der technisch bedeutsamen Eigenschaften des Materials, wie seine Härte und chemische Widerstandsfähigkeit [2], die es zu einem Werkstoff machen, der auch in extremen Bereichen wie der Turbinentechnologie oder der Raketenantriebstechnik zum Einsatz kommt. Da die Verbindung Supraleitung zeigt [25 – 29], ist sie von verstärktem Forschungsinteresse. So wurde z.B. experimentell geprüft, wie durch Veränderung der Sputterparameter Einfluss auf die Sprungtemperatur  $T_c$  des Materials ausgeübt werden kann [30]. Die Herstellung von Oxynitridfilmen beinhaltet häufig das Problem, neben einem stickstoffhaltigen Reaktionsgas (in der Regel molekularer Stickstoff, seltener auch Ammoniak) meist auch Sauerstoff zu verwenden, der jedoch auf Grund seiner vielfach höheren Reaktivität bereits in geringer Konzentration zur Bildung von reinen Oxidfilmen führt. So wurden auch hier Anstrengungen unternommen, zur verlässlichen Präparation von Oxynitridfilmen zu gelangen. COLLARD *et al* [31] stellen die Ergebnisse ihrer Untersuchung zum Einfluss der Flussrate des Sauerstoffs auf die gebildeten Produkte beim reaktiven Sputtern von Chromtargets vor. Sie finden die Bildung von Chromoxynitriden nur in einem kleinen Fenster mit hoher Stickstoff- und geringer Sauerstoff-Flussrate. Andere Autoren [32, 33] beschränken die Sauerstoffkonzentration durch eine gepulste Zugabe des Gases.

Weitere Ansätze zur Darstellung von Oxynitriden des Chroms ersetzen den hochreaktiven Sauerstoff durch Wasser: BABOROWSKI *et al* [34] beschreiben das Sputtern mit  $\text{NH}_3$  oder  $\text{N}_2$ , wobei eine geringe Wasserkonzentration in der Sputteranlage auf Grund anhaftenden Kondenswassers die reproduzierbare Herstellung von Chromoxynitrid ermöglichte. Über ein ähnliches Verfahren wird auch bei der Darstellung von  $\text{TiO}_x\text{N}_y$ -Filmen berichtet [35].

VENKATARAJ *et al* [36] haben die Abscheidung von Gruppe-IV-Oxynitriden untersucht und stellen in ihrer Studie die Zusammenhänge zwischen Sputterrate und Filmdichte sowie der Zusammensetzung des Sputtergases und Farbe bzw. Stöchiometrie des Films dar. Eine ähnliche Untersuchung wurde von FENKER [37] 2005 für das Niob veröffentlicht.

### **I.1.3. Präparation durch Rapid Thermal Processing**

Eine weitere Technologie, die bei der Präparation dünner Filme zum Einsatz kommen kann, ist das Rapid Thermal Processing. In der Arbeitsgruppe von Prof. KOLBESEN wird seit 1999 der Einsatz des RTP zur Nitridierung von Übergangsmetallen auf thermisch oxidierten Silicium- oder monokristallinem Saphirsubstraten untersucht [38 – 51]. Hierbei ist man auf die mögliche Bildung von Oxynitriden gestoßen, die als Nebenprodukt bei der Nitridierung entstanden sind.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, eine gezielte Synthese von dünnen Oxynitridfilmen durch thermische Kurzzeitprozesse zu entwickeln. Die Vorteile der Methode liegen auf der Hand: Zwar lassen sich Substanzen dieser Gruppe auch durch klassische Festkörpersynthesen präparieren, jedoch erfordert die Ammonolyse oder die Umsetzung mit Stickstoff hohe Temperaturen, die über einen langen Zeitraum, bis hin zu mehreren Wochen [22], gehalten und kontrolliert werden müssen. Dies erfordert zunächst einen hohen Einsatz an Energie, aber auch an verwendetem Synthesegas. Darüber hinaus muss auch gewährleistet sein, dass die Reaktionsbedingungen über einen so langen Zeitraum stabil gehalten werden können, was nicht immer trivial ist. Dem gegenüber steht das Rapid Thermal Processing, das eine Vielzahl chemischer Synthesen in der Größenordnung von einigen 10 min ermöglicht. Durch hohe Aufheiz- und Abkühlraten ist es möglich, kinetisch stabilisierte Phasen abzufangen, was für die Oxynitridsynthese vorteilhaft ist, da in der Regel die Oxidbildung thermodynamisch bevorzugt abläuft. Durch die kurzen Prozesszeiten ist die Gefahr technischer Probleme wie Stromausfälle gegenüber Langzeitsynthesen drastisch reduziert; gleichzeitig wird durch die elektronische Temperaturregelung ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit gewährleistet. Ein weiterer Vorteil liegt darin, dass sich aus demselben Material durch geschickte Variation der Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte präparieren lassen, während z.B. durch reaktives Sputtern nur eine Phase darstellbar ist. Außerdem lässt sich durch RTP eine Abstufung von Eigenschaften innerhalb eines Films erreichen, da es zur Diffusion von der Oberfläche des Films in Richtung Substrat kommt. Möglicherweise ließen sich bei der chemischen Präparation durch RT-Prozesse bei der Herstellung eines fertigen Produkts auch Arbeitsschritte einsparen, indem z.B. das Ausheilen von Kristalldefekten mit einer Nitridierungsreaktion kombiniert wird.

## ***1.2. Überblick über die Technologie des Rapid Thermal Processings [52]***

Die RTP-Technologie bietet eine dynamische Kontrolle der Temperatur und erlaubt hohe Aufheiz- und Abkühlraten, die durch konventionelle Heizofenbehandlung nicht erreichbar sind. An dieser Stelle soll ein Überblick über die Geschichte, das Funktionsprinzip und die Grundlagen verschiedener RTP-Techniken gegeben werden.

Die Eigenschaften von Materialien sind oft sowohl von intrinsischen wie extrinsischen Strukturmerkmalen abhängig. In den meisten Fällen sind im Herstellungsprozess von Materialien Aufheizraten notwendig, um erwünschte Phasentransformationen zu erzielen und die Morphologie maßzuschneidern. Aufheizraten werden traditionell in konventionellen elektrischen Widerstandsöfen durchgeführt, deren Aufheiz- und Abkühlraten üblicherweise unterhalb einiger Kelvin pro Sekunde liegen, obwohl bekannt ist, dass Struktur und Eigenschaft von Aufheiz- und Abkühlraten abhängen. So wird z.B. Kornwachstum während konventioneller Wärmebehandlungsschritte beobachtet, da die geringen Heiz- und Kühlraten zu verlängerten Prozessdauern führen.

In den vergangenen Jahren hat die Anwendung der RTP-Technik einige Beachtung in der Entwicklung nanoskaliger Werkstoffe wie Nanopartikel, Nanodrähte und dünnen Filmen erfahren. RT-Prozesse wurden eingesetzt, um Kontrolle über die Kristallisation amorpher Phasen, von Phasenübergängen, Korngrenzenverkleinerung, Kristallitisierung und kristallographischer Texturen zu erlangen [53 – 60]. In der Halbleitertechnologie stellt das Verfahren eine weit verbreitete Methode beispielsweise zur Herstellung dünner Oxid- oder Silicidschichten [61], dem Ausheilen von Defekten in monokristallinen Substraten oder zur Aktivierung von Dotierstoffen dar [62, 63]. In der Anorganischen Synthese hingegen findet das Verfahren wenig Verwendung, obwohl es eine schnelle Prozessführung mit geringer thermischer Belastung der Proben erlaubt. Durch hohe Aufheiz- und Abkühlraten ist die Präparation kinetisch kontrollierter Produkte sowie metastabiler Phasen möglich, die es erlauben, Aussagen über Mechanismus und Kinetik einer Reaktion zu treffen.

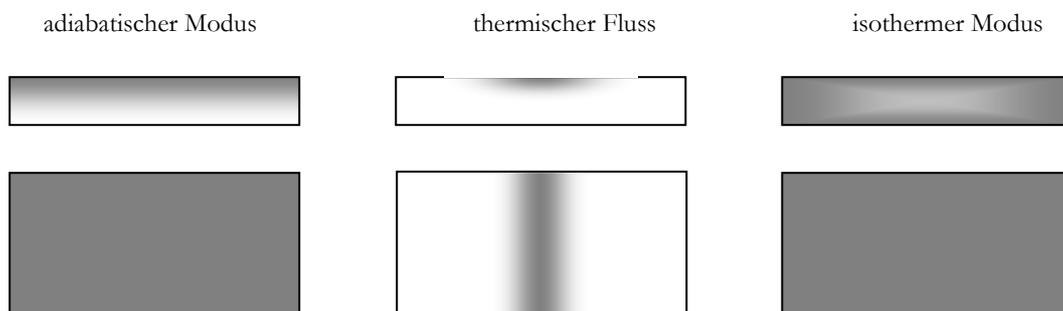
### **1.2.1. Geschichte der RTP-Technologie**

Die Entstehung der thermischen Kurzzeitprozesse ist eng verbunden mit der Entwicklung von Halbleitermaterialien. 1968 stellten FAIRFIELD und SCHWUTTKE eine RTP-Technologie vor, um durch Erhitzen von dotiertem Silicium mit Laserstrahlen Silicium-Dioden zu entwickeln [64]. Nach Jahrzehnten der Weiterentwicklung wurde RTP eine der essentiellen Methoden in der Halbleiterfertigung. Die weit verbreiteten Heizquellen der RTP beinhalten gepulste Laser, Elektronenstrahl und UV-VIS-Strahlungsquellen. Die RTP-Technik wird allge-

mein in verschiedenen Prozess-Schritten bei der Fertigung von Siliciumwafern angewendet, wie z.B. zur Dünnschichtoxidation, bei der Silicidierung bzw. CVD-Prozessen und der Produktion hochintegrierter Schaltkreise mit reduzierter Leitungsbahnbreite und geringer thermischer Schwankungstoleranz. In der technischen Anwendung zeigt die Methode viele Vorzüge, wie geringe thermische Belastung des zu prozessierenden Materials, geringe Kontamination, hoher Probendurchsatz und Flexibilität bei der Größe der eingesetzten Wafer. Dies ermöglicht den Einsatz der Technologie in vielen Bereichen.

## I.2.2. Aufheizmodi und Funktionsprinzip

Das Prinzip des Rapid Thermal Processing beruht auf sehr kurzen Aufheizzeiten und damit auch kurzen Prozesszyklen. Die Prozessdauern variieren von einigen Nanosekunden bei der Verwendung von Lasern bis hin zu einigen Minuten in Lampensystemen. In der Regel kommen bei der RTP drei typische Aufheizmodi zur Anwendung: das adiabatische Erhitzen, der thermische Fluss und das isotherme Erhitzen. Die Temperaturprofile dieser Heizmodi sind in Abb. 1 dargestellt.



**Abbildung 1: Schematische Darstellung dreier RTP-Modi. Oben ist die Wärmeverteilung in der Queransicht dargestellt, darunter die Wärmeverteilung in der Probenoberfläche**

Beim *adiabatischen Erhitzen* werden der Probenoberfläche innerhalb einiger Nanosekunden extrem hohe Energiemengen zugeführt, was zu einem großen Temperaturgradienten innerhalb des Materials führt. Das vollständige Erhitzen des Materials wird durch Wärmeleitung von der Oberfläche ins Probeninnere erreicht. Dieser Modus wird beispielsweise bei der Aufheizung durch gepulste Laser oder durch Elektronenstrahlen angewandt.

Bei der Erzeugung eines *thermischen Flusses* kommt es zu einer präzise lokalisierten Energieverteilung in Form eines Punktes oder einer Linie. Durch schnelles Rastern wird diese Energie innerhalb von Mikrosekunden auf der Probenoberfläche verteilt, wodurch ein großer

vertikaler und lateraler Temperaturgradient erzeugt wird. Zur Erzeugung der Energie auf der Oberfläche wird hier ein gerasterter Laser oder ein gerasterter Elektronenstrahl eingesetzt. Diese beiden Modi kommen in der Halbleiterprozessierung in verschiedenen Arbeitsschritten wie der Rekristallisation nach der Ionenimplantation, der Diffusion der Dotieratome, dem selektiven Erhitzen bestimmter Waferbereiche und der Deposition zum Einsatz. Da die RTP-Systeme zur Anwendung dieser Modi komplizierte Bauteile benötigen und schwierig zu steuern sind, wurde ein dritter RTP-Typ eingeführt, der zur Entwicklung des *isothermen Aufheizmodus* führte. Im isothermen Modus beträgt die Heizdauer einige Sekunden bis Minuten und die Aufheizrate liegt mit etwa  $300 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  deutlich unter den Raten der anderen Betriebsmodi. Die Temperaturverteilung ist in dieser Betriebsart wesentlich homogener, nicht nur an der Probenoberfläche, sondern auch durch die gesamte Probe hindurch. Es werden Wolfram-Halogen-Lampen oder Graphit-Widerstandsstreifen als Heizquelle eingesetzt. Verglichen mit den anderen Betriebsarten ist der isotherme Modus wegen der gleichmäßigen Wärmeverteilung auf der Probe und der kurzen Betriebsdauer weiter verbreitet. HART und EVANS [65] haben verschiedene Betriebsmodi detailliert diskutiert. Deutlich wird aus den oben genannten Punkten, dass alle Aufheizmodi generell gut einsetzbar für niedrigdimensionierte Materialien wie dünne Filme, Fasern oder Partikel sind. Dagegen ist es problematisch, große Proben in kurzer Zeit homogen aufzuheizen.

### **1.2.3. RTP-Technologien**

Um thermische Kurzzeitprozesse durchzuführen, sind Systeme mit unterschiedlichen Ausstattungen im Einsatz, wie z.B. Lasersysteme, Elektronen-, Ionen- und Neutronenstrahlsysteme, Graphitheizplatten, Wolfram-Halogen-Lampen oder Joule-Aufheiztechniken.

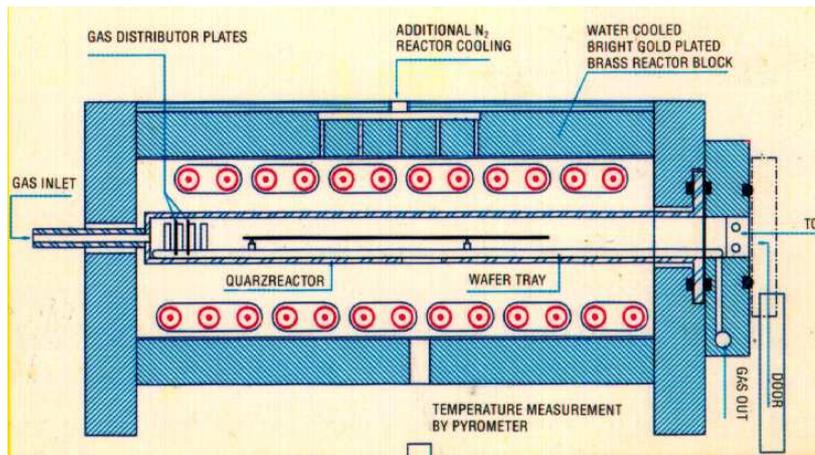
#### **1.2.3.1 Laser- und Elektronenstrahl-Heizsysteme**

Dieses RTP-Verfahren basiert auf dem direkten Erhitzen einer Probe unter Verwendung eines Laser- oder Elektronenstrahls, welche insbesondere zur lokalen thermischen Behandlung der Probe eingesetzt werden. Mit 5 – 10 mm hat der Laserstrahl bei diesem adiabatischen Verfahren einen kleinen Durchmesser. Im Vergleich zu einem Laserstrahlsystem liefert ein Elektronen- oder Ionenstrahlsystem eine 5 – 100fache Strahlenergie. Darüber hinaus werden größere Heizregionen von bis zu  $25 \text{ cm}^2$  erreicht, wie KAMINS und GREENWALD berichten [66]. Diese hohe Strahlungsenergie macht es notwendig, die Rasterfrequenz signifikant zu erhöhen, um eine gleichmäßigere Wärmeverteilung zu erreichen. Eine Übersicht über die Modifikation von Materialien durch Benutzung von Ionenstrahlen wurde von PENK *et al* [67]

gegeben. Nachteile dieser Methoden bestehen in der Notwendigkeit zur Verwendung von Hochvakuum, einer gleichmäßigen Rasterrate und einer präzisen Kontrolle von Laserstrahl und Strahlenquelle, was zu hohen Produktionskosten führt.

### I.2.3.2. Lampenheizverfahren

Lampensysteme in der RTP nutzen in der Regel Wolfram-Halogen-Leuchten. Ihre Heizrate ist üblicherweise niedriger als die Energieflussrate, so dass man hier vom isothermen Modus



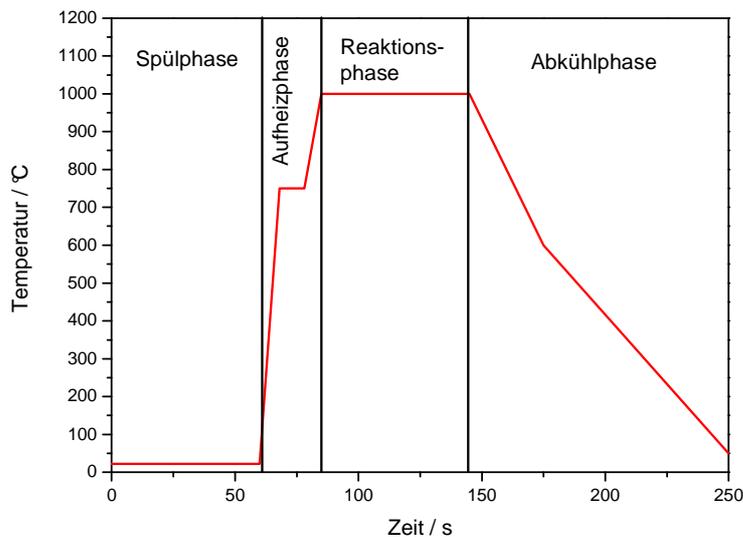
**Abbildung 2: Querschnitt durch ein über das Lampenheizverfahren betriebenes RTP-System**

spricht. In diesem System findet der Wärmetransport über die absorbierte Lampenstrahlung statt. In Abb. 2 ist der Querschnitt eines solchen RTP-Systems dargestellt, das auch für diese Arbeit verwendet wurde.

Die Anlage besteht typischerweise aus einem oder zwei Lampenarrangements um die Heizkammer herum. Der Wafer wird horizontal in der Mitte der Quarzkammer positioniert. Die Heizleistung der Strahler, die bis zu 100 kW betragen kann, ermöglicht eine Erwärmung bis zu 1200 °C mit einer Heizrate von etwa 300 K·s<sup>-1</sup>. Proben werden direkt auf dem Suszeptor platziert, der auf drei Quarzpins aufliegt und nur darüber mit der Reaktionskammer in Berührung kommt, wodurch ein schnelles Abkühlen ermöglicht wird. Durch Verwendung eines die Reaktionskammer durchströmenden Inertgases lässt sich die Abkühlrate erhöhen. Die Suszeptortemperatur wird durch Thermopaare oder pyrometrisch bestimmt. Von außen wird die Reaktionskammer mit Stickstoff umströmt, um die schnelle Abkühlung zu unterstützen.

Die exakte Temperaturbestimmung und besonders auch ihre Kontrolle in RTP-Systemen sind von immenser Wichtigkeit. Die Realisierung der Temperaturbestimmung erfolgt generell unter Verwendung von Draht-Thermopaaren oder Pyrometersystemen, was optische Pyrometer, Photodioden oder Radiometer beinhaltet. Hierbei sollte angemerkt werden, dass eine Punktmessung, wie sie über das Pyrometer erfolgt, für adiabatische oder Thermoflussysteme nicht geeignet ist. Pyrometer werden kontaktlos verwendet, das Messprinzip beruht auf der Messung der spektralen Intensität des schwarzen Strahlers. Durch Hintergrundstrahlung, die von den Lampen stammt oder von den Kammerwänden reflektiert wird, kommt es

naturgemäß zu einem hohen Strahlungsuntergrund, der die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt und zu Abweichungen bei der Temperaturbestimmung von unterschiedlichen Wafern gleichen Materials führen kann. Andere indirekte Methoden der Temperaturmessung beinhalten die Verwendung eines sog. Hotliners unterhalb des Wafers (NENYEI *et al* [68]), oder das von DEGERTEKIN *et al* [69] entwickelte akustische Thermometer, das die Temperatur über die Änderung der Schallgeschwindigkeit ermittelt, was das Problem der optischen Pyrometrie lösen würde.



**Abbildung 3: Darstellung des typischen Temperatur-Zeit-Diagramms eines thermischen Kurzzeitprozesses**

dauerte in der Regel etwa eine Minute und wurde bei einem Gasstrom von ca.  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  durchgeführt. Nach der Spülung folgte die *Aufheizphase*, in der der in der Kammer befindliche Wafer in kurzer Zeit auf die Reaktionstemperatur erhitzt wurde. Es wurde hierbei eine kurze Haltezeit einbezogen, in der das System eventuelle Abweichungen zwischen Soll- und Isttemperatur abgleichen konnte. Der Gasstrom wurde in der Aufheizphase auf  $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  reduziert. Nachdem die eigentliche Prozesstemperatur erreicht wurde, begann die *Reaktionsphase*: Die Probe wurde eine Minute bei der gewünschten Temperatur gehalten, wobei sie laminar vom Reaktionsgas umspült wurde. Der Gasstrom blieb konstant bei  $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . In der *Abkühlphase* wurde der Gasstrom zur Steigerung der Effektivität wieder erhöht und erreichte  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ . Der Prozess endet mit dem Erreichen der Zimmertemperatur, bei der die Probe dem System entnommen wurde.

Bevor sich das System öffnen lässt, ist nach der Verwendung von gesundheitsschädlichen oder reizenden Gasen wie Ammoniak oder Stickstoffmonoxid ein zusätzlicher Spülschritt

Abb. 3 zeigt den Temperaturverlauf eines typischen durch Wolfram-Halogenleuchten gesteuerten thermischen Kurzzeitprozesses, der so auch in der Arbeit durchgeführt wurde. Er lässt sich in die dargestellten 4 Phasen aufteilen, die immer auftreten. Die erste Prozessphase ist die *Spülphase*, in der die Reaktionskammer von restlicher Luft durch Spülen mit dem Reaktionsgas befreit wird. Die Spülphase

mit Stickstoff erforderlich. Gastrom und -art lassen sich zu jedem Zeitpunkt des Prozesses verändern.

Der Heizmodus und Kontrollmechanismus von Lampensystemen mit isothermem Modus wurden intensiv durch STUBER *et al* [70] untersucht. Das fortgeschrittene Lampensystem nach MOSLEHI *et al* [71] verbessert die gleichmäßige Erwärmung des Wafers durch konsequente Anwendung einer zylindrischen Symmetrie. Vor kurzem haben EDGAR *et al* [72] herausgestellt, dass eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Wafer nur bei höchstmöglicher Temperatur des Prozesses gewährleistet werden kann, da der Wärmediffusionsprozess exponentiell von der Temperatur abhängt. Gleichzeitig beschreiben sie das neuartige Design eines RTP-Systems mit zwei unabhängigen Lampenzonen im Gerät. Die erste Lampenbereich mit sehr hoher Leistung, der über dem Wafer positioniert wird, ist nötig, um den Wafer vorzuheizen, während eine zweite Zone geringerer Leistung konzentrisch unterhalb des Wafers angeordnet ist, um Unregelmäßigkeiten in der Wärmeverteilung auszugleichen.

### **I.2.3.3. Gepulste thermische Prozesse**

Eine neue Entwicklung des Rapid Thermal Processing stellt das gepulste Thermal Processing (PTP) dar. Diese Methode ermöglicht es, Nanomaterialien mit noch höherer Heizrate zu prozessieren, wobei man sich HD-Infrarot-Plasmabogen-Lampen zu Nutze macht [73]. Die Heizrate erreicht bis zu  $60\,000\text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$  und liegt damit um Größenordnungen über den Heizraten der anderen Systeme. Darüber hinaus sind geringe thermische Trägheit, erhöhter Probandurchsatz neben der Möglichkeit, Prozesse auch bei tieferen Temperaturen durchzuführen, weitere Pluspunkte im Vergleich zu anderen RTP-Systemen und konventioneller Ofenbehandlung.

Im PTP-System können Leistungsdichten von bis zu  $20\text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$  mit einer einzelnen Lampe erzielt werden, die aus einem an den Enden versiegelten Quarzrohr besteht, wo sich Kathode und Anode befinden. Das Plasmagas wird ionisiert und erzeugt den Plasmabogen, der eine Temperatur von bis zu  $10\,000\text{ K}$  erreichen kann. Die Charakteristika der Strahlung von Blitzlampen mit einer Entladungsdauer von einer Mikrosekunde wurden von SHEVCHENKO [74] untersucht, wobei der elektrische Entladungspuls, die thermische Trägheit des erhitzten Gases und die Transparenzzone einer Lampe großen Einfluss auf ihren Heizeffekt ausüben. Das PTP kann sowohl im gepulsten als auch im kontinuierlichen Modus betrieben werden. Mit Hilfe eines Reflektors wird eine Linie oder eine Fläche einheitlicher Strahlung auf das Substrat fokussiert. Üblich ist ein Puls niedriger Energie, um die Probe auf eine bestimmte Temperatur vorzuheizen, gefolgt von einer schnellen Reihe energiereicher Multipulse mit kurzen Intervallen. Sie erhitzen die Probe, um die gewünschte Reaktion wie z.B. Re-

kristallisation oder Phasenübergang hervorzurufen. Das System erlaubt es, dünne Filme auf einem Polymersubstrat zu prozessieren, ohne zuviel Energie auf das Polymer zu übertragen, was die Qualität von z.B. Verpackungen verbessert.

Das System wurde entwickelt, um im ersten Puls in der amorphen Matrix eines dünnen Films Kristallite zur Nukleation zu bringen und mit den folgenden Pulsen ihr Wachstum anzuregen. Davon profitiert speziell die Produktion von z.B. Dünnschichttransistoren in der Photovoltaik, wo nanokristalline Siliciumpartikel in einer amorphen Siliciummatrix erzeugt werden. Die HD-IR-Technologie wird erfolgreich bei der Prozessierung z.B. dünner Siliciumfilme [75] oder der Prozessierung dünner  $ZrO_2$ -Filme auf Si-Substraten angewandt [76].

#### **I.2.3.4. Joule-Aufheiztechnik**

Die Joule-Aufheiztechnik ist ein Schnellheizverfahren, um speziell amorphe oder nanokristalline weiche magnetische Materialien zu prozessieren [77 – 80]. Der Joule-Aufheizeffekt beruht auf der Wärmeinduktion durch elektrischen Stromfluss und kann hohe Aufheiz- und Abkühlraten erreichen. Die Anwendung dieses Effekts für magnetische Materialien wurde früher beschrieben [81] als die Verwendung von Lampenheizsystemen für magnetische Filme [82].

Der Joule-Aufheizprozess wird durchgeführt, indem man an gegenüberliegenden Enden des zu prozessierenden magnetischen Materials Gleich- oder Wechselspannung anlegt. Das Potential wird abrupt von 0 V auf den gewünschten Wert erhöht, eine definierte Zeit gehalten und anschließend durch Abschalten wieder auf 0 V gesenkt. Auf diese Weise wird erreicht, dass sich das Material auf Grund seines elektrischen Widerstands selbst erhitzt. Heizleistung und erreichte Temperatur sind stark abhängig vom angelegten Potential und dem elektrischen Widerstand des Materials. Da das System außer der Spannungsquelle keine besonderen Voraussetzungen benötigt, ist diese Technologie wesentlich ökonomischer als die Verwendung eines komplexen Lampensystems. Darüber hinaus erfolgt das Aufheizen sofort in der gesamten Probe und führt zu einer homogenen Morphologie des Materials. Die Heizrate beträgt etwa  $300 \text{ K s}^{-1}$ , abhängig von der angelegten Spannung.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden in einem kommerziell erhältlichen Gerät der Firma Mattson (früher Steag-a.s.t), SHS 100 RTP-System durchgeführt. Die mit Niob beschichteten Substratfragmente wurden auf einem Graphitsuszeptor oder einem nitridierten Siliciumsuszeptor positioniert und durch Wolfram-Halogen-Lampen erhitzt, wobei sie unter Atmosphärendruck bei einer Flussrate von  $1,5 \text{ L min}^{-1}$  mit unterschiedlichen Reaktionsgasen umgesetzt wurden. In der Abkühlphase des Prozesses wurde der Gasstrom zur besseren Wärmeableitung auf  $10 \text{ L min}^{-1}$  erhöht. In einigen Experimenten wurden während

der Abkühlphase Sauerstoff oder Lachgas eingesetzt. Um Beschädigungen des Systems durch die Korrosivität dieser Gase zu verhindern, wurde hier die Flussrate lediglich auf  $5 \text{ L min}^{-1}$  erhöht. Soweit nicht anders vermerkt, hatten die Gase eine Reinheit von 99,999 %. Die Temperaturkontrolle erfolgte über Pyrometrie.

### **1.3. Präparation dünner Filme**

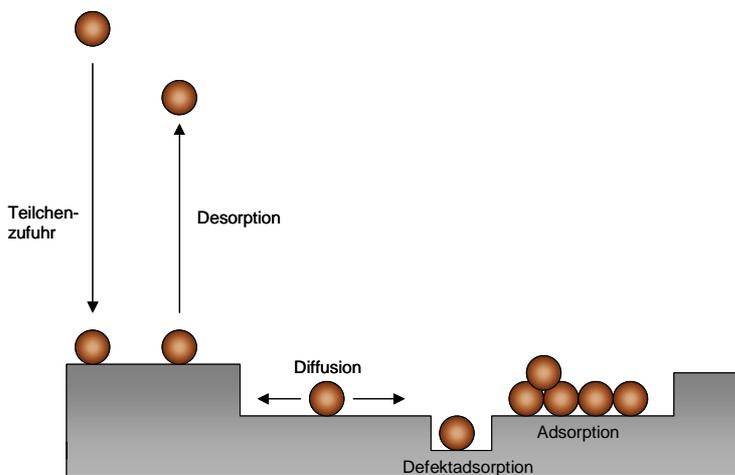
Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Verfahren zur Herstellung dünner Schichten, von denen verschiedene Übersichten in der Literatur erwähnt werden [83, 84]. Weit verbreitet sind elektrochemische Verfahren sowie PVD- bzw. CVD-Prozesse. Diese Verfahren sind nicht immer eindeutig voneinander zu unterscheiden und zeigen in gewissen Fällen Überlappungen, aber i.A. stellen CVD-Prozesse Verfahren dar, in denen es zu einer chemischen Umsetzung des aufzubringenden Materials kommt [85, 86]. Als weitere chemische Verfahren seien Spraypyrolyse, Tauchverfahren und Festkörper-Dampf-Reaktionen erwähnt. Während die Kinetik chemischer Transportprozesse und der Schichtabscheidung durchaus kompliziert sind, besitzen die CVD-Verfahren einen technologischen Vorteil gegenüber den PVD-Verfahren, da sie in der Regel ohne Hochvakuumtechnologien auskommen.

Im Gegensatz zu den CVD-Methoden kommt es bei der PVD nicht zu einer chemischen Umsetzung des abzuscheidenden Materials. Zur PVD gehören Aufdampfprozesse wie Elektronenstrahlverdampfung, die Kathodenzerstäubung, die auch als Sputtern bezeichnet wird oder die Molekularstrahlepitaxie. Die genannten Verfahren besitzen breite industrielle Anwendung und werden beispielsweise bei der großflächigen Beschichtung von Fenstergläsern mit Licht- oder Wärmeschutzschichten oder der Herstellung von Solarzellen eingesetzt.

Zum Sputtern wird bei einem Druck von  $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  mbar ein Plasma erzeugt, welches sich vor einem sog. Target, bestehend aus dem Beschichtungsmaterial, befindet. Positiv geladene Ionen des Plasmas treffen mit einer kinetischen Energie zwischen 100 und 500 eV auf das Target und schlagen dort Atome heraus, welche auf ein gegenüber befindliches Substrat treffen und darauf unter Bildung einer Schicht kondensieren. Das Plasma kann unter Gleich- oder einer hochfrequenten Wechselspannung im Radiowellenbereich entladen werden, wobei man von DC-Magnetron-Sputtern bzw. RF-Magnetron-Sputtern spricht [87].

### I.3.1. Schichtbildungsmechanismen

Der Mechanismus der Schichtbildung lässt sich in die Phase der *Keimbildung* und die Phase der *Schichtbildung* unterteilen, wobei sich diese Phasen wiederum in verschiedene Schritte gliedern lassen, welche sich allerdings zeitlich überlagern [88 – 90]. Die Keimbildungsphase ist gekennzeichnet durch das Auftreffen von Teilchen auf die Schicht, die durch Zusammenlagerung Kristallisationskeime bilden können. In der zweiten Phase kommt es dann zur Bildung und dem Wachstum der Schicht. Die hierfür relevanten Vorgänge sind in Abb. 4 skizziert.



**Abbildung 4: Darstellung unterschiedlicher mikroskopischer Prozesse bei der Bildung einer Schicht**

Zunächst muss es zum Auftreffen von Teilchen (Atomen oder Molekülen) auf das Substrat kommen. Die Zufuhr der Teilchen mit der Rate  $R_a$  wird durch die Prozessparameter wie die Sputterrate oder die Verdampfungstemperatur geregelt. Darüber hinaus üben Wärmefluss oder der Einsatz von Katalysatoren Einfluss auf die eintreffenden Teilchen aus. Zeitgleich mit der Teilchenzufuhr desorbieren

Teilchen von der Oberfläche, nachdem sie eine gewisse mittlere Verweildauer  $\tau_s$  auf dem Substrat zugebracht haben. Die Desorptionsrate  $R_d$  ist abhängig von der Substrattemperatur  $T_{Substr}$  und der Adsorptionsenergie  $E_{Ad}$ . Das Verhältnis von  $R_a$  zu  $R_d$  wird als Sättigung  $\zeta$  bezeichnet. Zum Wachstum der Schicht kann es nur dann kommen, wenn die zugeführte Masse größer als die abgetragene Masse ist.

Für die mittlere Verweilzeit  $\tau_s$  der Teilchen auf der Substratoberfläche gilt

$$\tau_s = \frac{1}{\nu} \cdot e^{\frac{E_{Ad}}{k \cdot T_{Substr}}} \quad \text{Gleichung 1}$$

In dieser Gleichung stellt  $\nu$  die atomare Schwingungsfrequenz dar, die im Bereich von  $10^{-11}$  bis  $10^{-12}$  Hz liegt, und  $k$  ist die aus der Thermodynamik bekannte Boltzmannkonstante.

Die Gleichung zeigt, dass die Verweildauer der Teilchen auf dem Substrat steigt, wenn es eine starke Wechselwirkung zwischen Teilchen und Oberfläche gibt, die Adsorptionsenergie also groß und gleichzeitig die Substrattemperatur tief ist. Zusätzlich zur Adsorption können

noch andere Haftungsarten eine Rolle spielen, wie mechanische Adhäsion oder VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen, die hier jedoch nicht weiter diskutiert werden sollen. Stufen oder Kristallgittervakanzstellen stellen Orte auf dem Substrat dar, die zur Adsorption energetisch begünstigt sind.

Während der mittleren Verweilzeit  $\tau_s$  bleiben die Teilchen nicht an ihrem Auftreffort haften, sondern bewegen sich ungerichtet auf der Oberfläche. Diese Bewegung lässt sich mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten  $D_s$  beschreiben:

$$D_s = a_0^2 \nu \cdot e^{-\frac{E_{diff}}{k \cdot T_{Substr}}} \quad \text{Gleichung 2}$$

$a$  ist der Abstand freier Substratplätze mit der Adsorptionsenergie  $E_{Ad}$ .  $E_{diff}$  stellt die Aktivierungsenergie der Oberflächendiffusion dar.  $E_{diff}$  ist abhängig von den eingesetzten Substrat- und Beschichtungsmaterialien; zusätzlich übt die kristalline Orientierung des Substrats einen Einfluss auf die Diffusion der Teilchen auf der Oberfläche aus.  $E_{diff}$  ist proportional zur Rauigkeit des Substrats.

Es wird deutlich, dass die Beweglichkeit der Teilchen durch geringe Substratrauhigkeit und hohe Temperaturen erleichtert wird.

Die zurückgelegte mittlere Diffusionslänge  $\lambda$  der adsorbierten Teilchen in der Verweilzeit ergibt sich zu

$$\lambda = \sqrt{2a_0} \cdot e^{\frac{E_{Ad} - E_{diff}}{2kT_{Substr}}} \quad \text{Gleichung 3}$$

Auch hier wird der Einfluss einer hohen Temperatur deutlich. Zusätzlich ist der Einfluss einer geringen Aktivierungsenergie der Diffusion ersichtlich, damit die zurückgelegte Strecke  $\lambda$  möglichst groß wird.

Verhalten sich die in der Gasphase befindlichen Teilchen des Beschichtungsmaterials wie ein ideales Gas, so ergibt sich die Auftreffrate  $R$  auf das Substrat für Teilchen mit der Masse  $m$  und dem Partialdruck  $p$  zu

$$R = \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot m \cdot kT}} \cdot p \quad \text{Gleichung 4}$$

Durch Multiplikation mit der mittleren Verweildauer  $\tau_s$  auf dem Substrat ergibt sich die Teilchendichte:

$$N = \frac{p}{\nu_0} \cdot \sqrt{\frac{1}{2\pi \cdot m \cdot kT}} \cdot e^{\frac{E_{Ad}}{k \cdot T_{Substr}}} \quad \text{Gleichung 5}$$

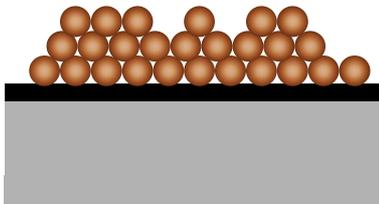
Sie wächst mit steigendem Partialdruck  $p$  und steigender Adsorptionsenergie bei gleichzeitig möglichst tiefer Substrattemperatur.

Zur Bildung von Kristallisationskeimen kommt es, wenn die auftreffenden Atome oder Moleküle nicht wieder verdampfen, sondern sich auf der Substratoberfläche zusammenlagern. Entscheidend für die Keimbildungsprozesse sind die Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen, damit es zur Bildung von sog. Clustern kommt, die dann zu Kristallkeimen wachsen können. Cluster, die lediglich aus sehr wenigen Atomen oder Molekülen bestehen, sind thermodynamisch instabil, da sie ein ungünstiges Verhältnis von Oberfläche zu Radius aufweisen. Sie zerfallen und ihre molekularen Bestandteile lagern sich an größere Cluster an, die den sog. kritischen Radius bereits überschritten haben, um weiter wachsen können. Der kritische Radius ist abhängig von der Freien Bildungsenergie des Clusters  $\gamma$ , der eingangs erwähnten Sättigung  $\zeta$  sowie dem Abstand freier Substratplätze  $a_0$ , so dass gilt:

$$r_{krit} = \frac{\gamma}{\zeta \cdot kT} \cdot a_0 \quad \text{Gleichung 6}$$

Das Wachstum der Kristallisationskeime zu einer Schicht wird vom Verhältnis der Oberflächenenergie des Keims  $E_{Keim}$ , der Grenzflächenenergie  $E_{Grenz}$  und der Oberflächenenergie des Substrats  $E_{Subst}$  bestimmt. Darüber hinaus spielen die Rate der nachfolgenden Teilchen und die Temperatur des Substrats eine wichtige Rolle. Je nachdem, wie sich die Verhältnisse darstellen, kommt es zu unterschiedlichen Wachstumsmechanismen der Schichten:

a)  $E_{Subst} > E_{Grenz} + E_{Keim}$

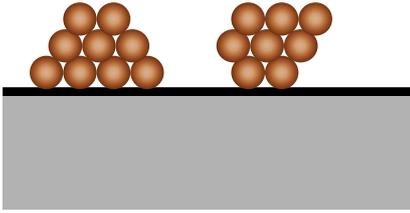


**Abbildung 5: Keimbildungsmodell für das Lagenwachstum einer Schicht**

In diesem Fall kommt es zu starken Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat. Die Teilchen besitzen nur eine geringe Mobilität auf der Oberfläche und verbleiben demnach in der Regel an ihrem Auftreffort. Bei einer hohen Rate nachfolgender Teilchen und tiefer Substrattemperatur entspricht der hieraus folgende Wachstumsmechanismus einem zweidimensionalen Lagenwachstum nach FRANK und VAN-DER-MERWE

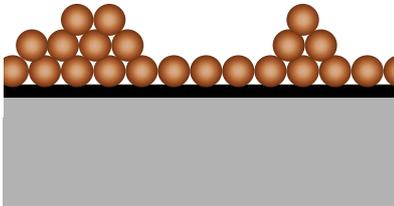
(Abb. 5) [91]. Die gebildete Schicht ist amorph und weist eine hohe Fehlstellenkonzentration auf.

$$b) E_{Subst} < E_{Grenz} + E_{Keim}$$



**Abbildung 6: Keimbildungsmodell für das Inselwachstum einer Schicht**

in Abb. 6 skizziert.



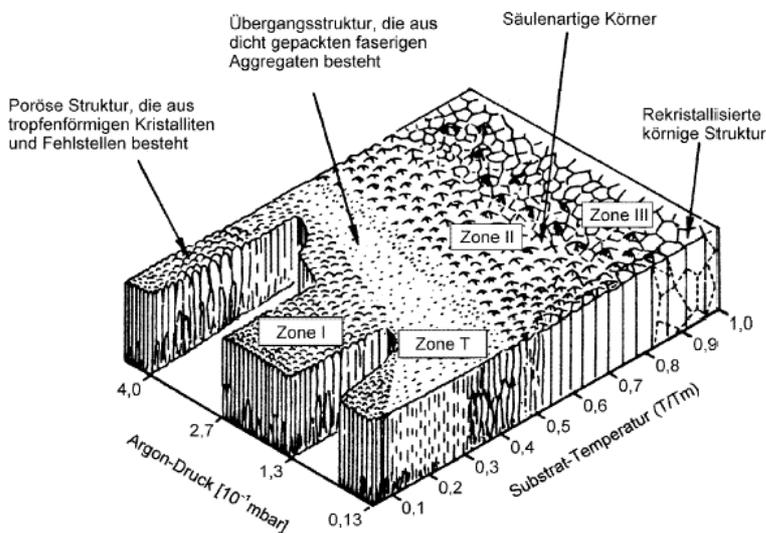
**Abbildung 7: Keimbildungsmodell für das kombinierte Lagen- und Inselwachstum einer Schicht**

und KRASKANOW [93] zu einer Kombination aus Lagen- und Inselwachstum führt und in Abb. 7 gezeigt wird.

In diesem Fall tritt nur eine geringe Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat auf. Ist die Rate der nachfolgenden Teilchen gering und die Temperatur des Substrats hoch, besitzen die Teilchen eine hohe Mobilität und agglomerieren zu größeren Teilchen, die nach VOLLMER und WEBER [92] dreidimensionale Inseln auf dem Substrat bilden, bevor diese Agglomerate zu einer zusammenhängenden Schicht vereinigen. Dieser Fall ist

c) Eine weitere Variante des Schichtwachstums kommt zu Stande, wenn sich die Oberflächeneigenschaften nach der Bildung einer zusammenhängenden Schicht ändert. So ist es z.B. denkbar, dass nach dem Aufwachsen einer zusammenhängenden Schicht das Anlagern an der Oberfläche günstiger ist als das Anwachsen am Rand eines Wachstumskeims, was nach STRANSKIJ

### 1.3.2. Der Einfluss der Herstellungsparameter auf die Morphologie der Schicht



**Abbildung 8: Strukturzonenmodell nach THORNTON [94]**

Die Morphologie einer Schicht ist abhängig vom Schichtwachstumsmechanismus des betrachteten Schichtmaterials auf dem zugehörigen Substrat und ergibt sich letztendlich aus den energetischen Verhältnissen der aufzubringenden Teilchen zur Substratoberfläche. Die Optimierung der Schichtmorphologie lässt sich maßgeblich durch Variation der Beschichtungspara-

meter Druck und Temperatur sowie Änderung der Einfallrichtung der auftreffenden Teilchen erreichen.

Basierend auf folgenden Annahmen lässt sich die Morphologie von Schichten mit Hilfe sog. *Strukturzonenmodelle* beschreiben. Das auf das Substrat aufzubringende Material trifft i.A. immer aus derselben Richtung kommend auf das Substrat, was zu Abschattungseffekten auf Grund von Oberflächenrauigkeiten führt. Durch Oberflächendiffusion werden solche Rauigkeiten jedoch teilweise wieder ausgeglichen. Innerhalb einer Schicht kommt es zusätzlich zur Volumendiffusion, durch die z.B. Kristalldefekte ausgeglichen werden.

Die Aktivierungsenergien für Volumen- und Oberflächendiffusion sind in starkem Maße abhängig von der Schmelztemperatur  $T_m$  des aufzubringenden Materials; so ist die Beweglichkeit eines Teilchens in der Schmelze stark erleichtert. Es kommt demzufolge zu einer Temperaturabhängigkeit der Schichtmorphologie, die dem Verhältnis von Substrattemperatur zu Schmelztemperatur  $T_m/T_{\text{Substr}}$  proportional ist. Ein solches allgemeines Strukturzonenmodell für metallische Sputterschichten, wie es in Abb. 8 dargestellt ist, gibt den Zusammenhang der Schichtmorphologie in Abhängigkeit vom Druck des Sputtergases und der Substrattemperatur wieder [94].

In dem Modell werden unterschiedliche Zonen beschrieben. *Zone I* ist gekennzeichnet durch eine niedrige Substrattemperatur. Es kommt lediglich zu einer geringen Kristallkeimanzahl, da die Oberflächendiffusion wegen der niedrigen Temperatur eingeschränkt ist. Die bei der Beschichtung entstehenden Kristallite sind nadelförmig, und wegen der Einlagerung von neu auftreffenden Targetpartikeln nimmt ihre Breite mit zunehmender Schichtdicke zu, so dass sich letztendlich auf der Spitze stehende Kegel mit gewellter Basis bilden. Die Schicht ist porös, und auf Grund der gehinderten Diffusion liegt eine Schicht mit großer Fehlstellenkonzentration und hohen inneren Spannungen vor.

In *Zone T* liegt eine etwas erhöhte Substrattemperatur vor, so dass es in diesem Bereich zu einem teilweisen Ausgleich der Abschattung durch Oberflächendiffusion kommen kann. Die in diesem Temperaturbereich gebildeten Schichten setzen sich aus dichteren faserförmigen Strukturen zusammen als die in Zone I gebildeten. Die Oberflächenstruktur ist glatt und spiegelnd.

Im Temperaturbereich zwischen 0,5 und 0,7  $T_m/T_{\text{Substr}}$  befindet sich *Zone II*. Das Wachstum der Schicht wird durch die Oberflächendiffusion bestimmt und es kommt zur Bildung von Schichten, die aus dichten kolumnaren bzw. säulenförmigen Kristalliten bestehen. Der Durchmesser der entstehenden Säulen nimmt mit steigender Substrattemperatur zu, während die Porosität der Säulen im gleichen Ausmaß abnimmt.

In *Zone III* kommt die Substrattemperatur der Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials recht nahe ( $T_m/T_{\text{Substr}} \approx 1$ ). Das Wachstum einer Schicht ist in diesem Bereich von der Volumendiffusion bestimmt. Die gebildeten Schichten bestehen aus Polykristalliten und sind in der Regel von einer sehr dichten Struktur, da es durch die erleichterte Diffusion des Materials zur Rekristallisation der Schicht kommt.

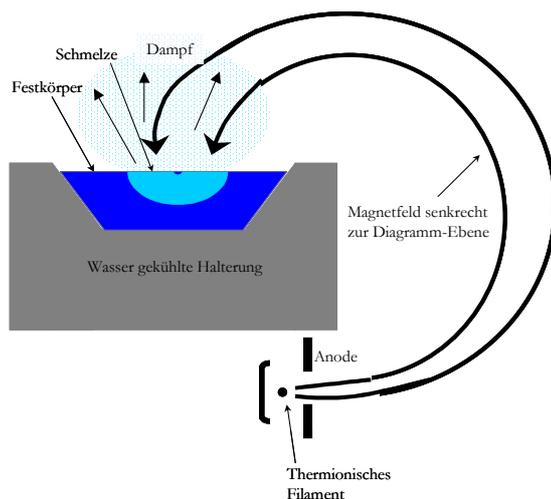
### I.3.3. Präparation der Schichten

Die Herstellung der Niobfilme erfolgte durch Elektronenstrahlverdampfung und durch Magnetron-Sputtern.

Als Substrat für die Metallschichten dienten in erster Linie thermisch oxidierte monokristalline Siliciumwafer mit (100)-Orientierung. Es wurden zwei Substrate mit unterschiedlicher Oxiddicke verwendet; auf Wafer mit einer 300 nm dicken Oxidschicht wurde das Niob nach Elektronenstrahlverdampfung abgeschieden, während der Sputterprozess mit Wafern durchgeführt wurde, die eine 100 nm dicke Oxidschicht besaßen. Die oxidierten Wafer wurden verwendet, um die Bildung von Siliciden zu verhindern [95].

#### I.3.3.1. Elektronenstrahlverdampfung

Bei dem Beschichtungsverfahren der Elektronenstrahlbedampfung (Abb. 9) wird das aufzubringende Metall im Hochvakuum mit einem Elektronenstrahl beschossen. Dies führt zur



**Abbildung 9: Schematische Darstellung der Elektronenstrahlverdampfung**

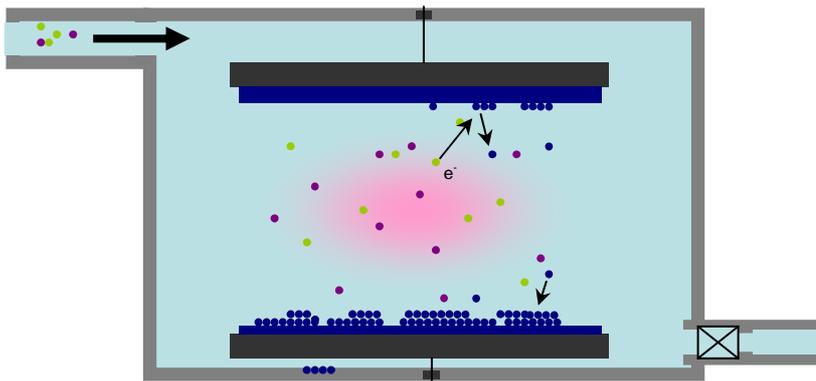
Herauslösung von Metallatomen aus dem Gesamtverband unter Bildung von Metaldampf, der sich auf Grund des entstehenden Konzentrationsgefälles auf das Substrat zu bewegt. Da das Substrat gekühlt ist, scheiden sich die gasförmigen Metallatome dort ab und wachsen zu einer Schicht auf.

Der Elektronenstrahl wird durch ein Magnetfeld umgelenkt, wodurch eine Desorption von Verunreinigungen aus dem Filament der Elektronenkanone verhindert wird. Das Substrat wird in etwa 30 cm Entfernung vom Target parallel zu seiner Oberfläche angebracht.

Die Dicke der Schicht wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes kontrolliert, der sich in der Nähe des Substrates befand und auf dem das Metall ebenfalls abgeschieden wird. Das Abscheiden der Schicht auf dem Quarzkristall führt zu einer Änderung seiner Schwingfrequenz, so dass hieraus die Schichtdicke abgeleitet werden kann.

Die zur Präparation der Schichten benutzte Aufdampfanlage war eine ESV 4 der Firma Leybold, die vom Institut für Experimentalphysik der Universität Kassel (Arbeitskreis RÖLL) zur Verfügung gestellt wurde. Die Filme wurden aus Niob-Metallpellets der Firma *Alpha Chempur* mit einem Reinheitsgrad von 99,5 % abgeschieden. Die Beschleunigungsspannung betrug 10 kV bei einem Emissionsstrom von 0,24 A. Zu Beginn des Aufdampfprozesses lag der Druck bei einigen  $10^{-7}$  mbar, während der Beschichtung stieg der Druck jedoch auf etwa  $10^{-5}$  mbar. Die Aufdampfrate der Niobschichten lag bei  $3 - 5 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### I.3.3.2. DC-Magnetronspütern



**Abbildung 10: Schematische Darstellung der Sputterdeposition**

Ein weit verbreitetes Verfahren zur Herstellung dünner Schichten ist die Sputterdeposition, auch einfach als Sputtern bezeichnet. Hierbei wird ein metallisches Target durch Ionen beschossen, die in einem Plasma erzeugt werden. Befindet sich unter dem Target ein Magnet, so lassen sich in einer solchen Konfiguration leitende Materialien sputtern. Vorteilhaft ist bei dieser Technologie, dass z.B. Legierungen beim Sputterprozess keine Entmischung zeigen, wie es beispielsweise beim thermischen Verdampfen der Fall wäre. Das Verfahren wird in Abb. 10 schematisch dargestellt.

Die auf das Target treffenden Ionen müssen eine kinetische Mindestenergie mitbringen, um einen Materialabtrag zu ermöglichen. Das auftreffende Ion überträgt seinen Impuls auf Atome des Targets, die dann eine Stoßkaskade auslösen. Nach einer gewissen Anzahl an Kollisionen besitzt ein Teil der Targetatome einen Impuls, der sie aus dem Targetinneren heraus treibt. Befindet sich ein solches Atom in Oberflächennähe und reicht die aufgenommene

Energie aus, so verlässt es das Target. Dabei hängt die Sputterausbeute im Wesentlichen von der kinetischen Energie und der Masse der Ionen sowie der Bindungsenergie der Oberflächenatome und ihrer Masse ab. Es muss also zunächst eine materialabhängige Mindestenergie aufgebracht werden (typischerweise 30 – 50 eV), um den Sputterprozess zu ermöglichen. Oberhalb dieser Schwelle nimmt die Sputterausbeute zu; allerdings verflacht der Anstieg bei zu hohen Energien rasch, da die Eindringtiefe der Ionen immer größer wird, so dass die eingebrachte Energie immer tiefer im Target deponiert wird und die Oberfläche kaum noch erreichen kann.

Es wird zwischen Gleichstrom (DC)- und Hochfrequenz (RF)-Sputtern unterschieden. Durch das RF-Sputtern sind nichtleitende Materialien für die Sputterdeposition zugänglich. Beim Gleichstromsputtern wird an das Target eine negative Spannung von einigen kV angelegt, während das Substrat auf Masse gelegt wird, so dass zwischen beiden eine Potentialdifferenz besteht. Bei einer geeigneten Kombination von Elektrodenabstand, Druck und Spannung kommt es zu einem Überschlag und der Entladung zwischen den Elektroden. Nachdem das Plasma gezündet wurde, werden die positiv geladenen Ionen des Plasmas zum Target hin beschleunigt, wo sie mit einigen keV kinetischer Energie auf die Oberfläche treffen und dort Teilchen abtragen, welche sich auf dem Substrat abscheiden. Das unter dem Target positionierte Magnetfeld entfernt Sekundärelektronen, die sich durch den Zusammenprall zwischen Sputtergas und Target ebenfalls bilden, so dass diese nicht in die gebildete Schicht implantiert werden, wo sie für Störungen im Schichtwachstum sorgen würden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden auf einer Z 700 Sputteranlage der Firma Leybold Heräus präpariert, die ebenfalls vom AK Röhl der Universität Kassel zur Verfügung gestellt wurde. Es wurden Niob-Sputtertargets der Bezeichnung PK 75 der Firma *Superconductive Components, Inc.* mit einer Reinheit von 99,5 % verwendet.

Vor der Zündung des Plasmas wurde der Rezipient der Sputteranlage auf etwa  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar evakuiert. Das Plasma selbst wurde mit 99,999-proz. Ar erzeugt, das mit einem Druck von  $10^{-2}$  mbar in die Sputteranlage eingelassen wurde. Das angelegte Potential betrug 100 keV. Die Sputtertargets wurden vor dem eigentlichen Aufbringen der Schicht 5 min im Plasma gereinigt, um evtl. gebildete Oberflächenoxide vom Target zu entfernen.

Die Abscheiderate des Prozesses wurde bestimmt, indem zunächst ein mit einem Klebestreifen (Tesa®) versehenes Substrat eine definierte Zeit beschichtet wurde. 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  $25 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## I.4. Analytik

### I.4.1. Röntgendiffraktometrie (XRD)

In der Untersuchung kristalliner Festkörper ist die Röntgenbeugung die Methode der Wahl. Bei Röntgenbeugungsexperimenten ergeben sich aus den erhaltenen Größen Beugungswinkel, Intensität und der Form des Reflexes Informationen über den kristallinen Aufbau der untersuchten Probe.

Eine wichtige Anwendung der Röntgendiffraktometrie ist die Strukturanalyse chemischer Verbindungen in der Kristallographie. Hierzu werden Röntgenstrahlen in einem Diffraktometer an Kristallen gebeugt, um die räumliche Anordnung der Atome in der Elementarzelle des Kristalls abzuleiten. Die theoretische Beschreibung erfolgte durch BRAGG (1913) [96] mit Hilfe der mathematischen Beziehung

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta \quad \text{mit}$$

$n$ : Ordnung des Reflexes

$\lambda$ : Wellenlänge

$d$ : Netzebenenabstand

$\Theta$ : Einfallswinkel des Strahls

Der zu untersuchende Kristall wird mit einem Röntgenstrahl der Wellenlänge  $\lambda$  durchstrahlt. Im Kristall wird der Strahl an den im Kristall befindlichen Elektronen gestreut. Da das Kristallgitter einen periodischen Aufbau besitzt, kommt es zu Beugungserscheinungen, die sich nach Bragg als partielle Reflexion der Röntgenwellen an den Netzebenen des Kristallgitters beschreiben lassen und zu Interferenzen der an unterschiedlichen Netzebenen reflektierten Teilstrahlen führt. Konstruktive Interferenz findet nur dann statt, wenn sich die reflektierten Wellen phasenrichtig addieren, was der Fall ist, wenn für einen bestimmten Netzebenenabstand die Bragg-Gleichung erfüllt ist. Dieser Winkel heißt Glanzwinkel oder Braggwinkel.

Wird ein regelmäßig aufgebaute Einkristall betrachtet, kommt es bei der Röntgenbeugung zum Auftreten scharfer Reflexe an diskreten Orten. Wird der Röntgenstrahl hingegen an einem Pulver gebeugt, so kommt es zur Bildung von Beugungsringen, da der Strahl an statistisch verteilten Kristallen bzw. Netzebenen gebeugt wird. Anhand der Beugungsmuster und der relativen Intensität der auftretenden Reflexe zueinander lassen sich auftretende bekannte Phasen unter Zuhilfenahme von Datenbanken identifizieren.

Aus der Breite der detektierten Linien lässt sich über die SCHERRER-Beziehung eine Aussage über die Größe von Kristalliten treffen. Für die Breite einer Reflexlinie, die unter dem Beugungswinkel  $\Theta$  detektiert wird, gilt:

$$H_B = \frac{K \cdot \lambda}{L_{hkl} \cdot \cos \Theta} \text{ mit}$$

$H_B$ : Halbwertsbreite der Linie

$K$ : Scherrer-Konstante ( $K = 0,939$ )

$L_{hkl}$ : Ausdehnung der Kristallite senkrecht zur Netzebene

Werden kristalline Substanzen in dünnen Filmen auf glatten oder kristallinen Substraten aufgebracht, so kommt es beim Wachstum der Kristalle häufig zur Ausbildung von Vorzugsorientierungen oder Texturen, da die gebildeten Kristalle in der Regel beeinflusst vom Substrat aufwachsen. Dieses texturierte Wachstum hat zur Folge, dass die Identifizierung von Phasen erschwert wird. Auf Grund einer Vorzugsorientierung kommt es vor, dass gewisse Netzebenen nicht mehr mit ihrer normalen, d.h. statistischen Wahrscheinlichkeit auftreten, sondern häufiger oder seltener zu beobachten sind. Deshalb weichen die an dünnen Filmen beobachteten Reflexintensitäten von den in der Datenbank zu findenden Reflexintensitäten der Phasen in der Regel ab. Die Phasen werden deshalb in der vorliegenden Arbeit lediglich anhand der aufgefundenen Reflexlagen identifiziert, während die in der Datenbank angegebenen Intensitäten nicht berücksichtigt wurden.

Die Niobfilme wurden auf thermisch oxidierten, einkristallinen Siliciumwafern aufgebracht. Unter normalen Messbedingungen ist es schwierig, die Reflexe der im Film befindlichen Phasen zu detektieren, da ihre Intensitäten um mehrere Größenordnungen geringer sind als die Intensitäten des monokristallinen Substrats. Die geometrische Messanordnung wurde deshalb modifiziert: Im Gegensatz zur herkömmlichen Messung, bei der sich das Substrat in horizontaler Lage zu Röntgenröhre und Detektor befindet, werden die Referenzmarken des Diffraktometers bei der Untersuchung der dünnen Filme um  $0,4^\circ$  im Uhrzeigersinn verstellt. Dies entspricht einer Kippung des Substrates aus der horizontalen Lage mit der Folge, dass das Substrat während der Messung niemals die Bragg-Bedingung erfüllt. Außer dem (400)-Reflex bei  $69,566^\circ$  in  $2\Theta$  lassen sich auf diese Weise alle Reflexe des Substrats unterdrücken. Die Reflexe der im Film befindlichen Phasen sind bei dieser Messanordnung kaum betroffen, da die Standardabweichung ihrer Reflexlagen etwa  $5^\circ$  beträgt. Die Positionen ihrer

Reflexlagen und ihre Intensitäten ändern sich deshalb trotz der geringen Verkipfung praktisch nicht.

#### **I.4.2. TEM / EELS**

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) stellt eine Betriebsart des Elektronenmikroskops dar. Hierbei durchstrahlen Elektronen das Objekt, das hinreichend dünn sein muss, damit es elektronentransparent ist. Nach erwünschter Auflösung kann die Objektdicke zwischen einigen Nanometern bis hin zu Mikrometern liegen. Je höher die Ordnungszahl des untersuchten Materials und je niedriger die Beschleunigungsspannung des Gerätes ist, desto dünner muss das Objekt sein; zusätzlich wird durch dünne Proben die Auflösung erhöht.

Die Strahlung des TEMs wird durch Wolfram- oder  $\text{LaB}_6$ -Kathoden erzeugt. Der Elektronenstrahl wird mit Hilfe des oberen Linsensystems auf die Probe fokussiert.

Typischerweise enthält ein TEM drei Linsensysteme, Kondensor-, Objektiv- und Projektorlinsen. Die Kondensorlinse bildet zunächst den Primärstrahl aus, der dann durch die Objektivlinse auf dem Objekt fokussiert wird. Die Projektorlinse vergrößert den Strahl anschließend auf die Abbildungsvorrichtung, einem phosphoreszierenden Schirm oder einer CCD-Kamera.

Die Bildgebung im TEM erfolgt über unterschiedliche Verfahren. Am weitesten verbreitet ist hier der *Hellfeldmodus*, indem die Kontrastbildung Adsorption von Elektronen erfolgt. Dickere Probenregionen oder Regionen mit Elementen höherer Ordnungszahl erscheinen dunkler als Regionen ohne Probe (Kavitäten), die hell erscheinen. Das erhaltene Bild entspricht einer zweidimensionalen Projektion der Probe entlang der optischen Achse und lässt sich in erster Näherung durch das Lambert-Beersche Gesetz beschreiben.

Darüber hinaus können Proben Beugungskontrast zeigen, der durch Bragg-Beugung der Elektronen an kristallinem Material zu Stande kommt. Die gebeugten Elektronen werden an diskrete Stellen in der sog. hinteren Fokusebene gelenkt. Durch Anpassung der Optik lassen sich diese Bragg-Reflexionen gezielt abbilden. Wenn die ausgewählten Reflexe den ungebeugten Strahl nicht mehr enthalten, erscheint die Abbildung dunkel, so dass hier vom *Dunkelfeldbild* gesprochen wird. In diesem Modus lassen sich Gitterdefekte identifizieren.

Der *Phasenkontrast* ermöglichte hoch aufgelöste Abbildungen im TEM, so dass dieser Modus auch als high resolution (HR-)TEM bezeichnet wird. Die Abbildung beruht auf der Wechselwirkung der Primärelektronenwellen mit den Atomen der Probe, der zu einem Gangunterschied und damit zu einer Kontrastbildung führt.

Die Transmissionselektronenmikroskopie stellt in Kombination mit der Elektronen-Energie-Verlust-Spektrometrie (electron energy loss spectrometry, EELS) eine ausgezeichnete Methode dar, hochaufgelöste Elementverteilungskarten von Proben zu erhalten.

Hierzu wird das Spektrum der Energieverluste monoenergetischer Elektronen bestimmt, nachdem sie mit einer Probe in Wechselwirkung getreten sind. Die Auflösung der Methode wird durch die Breite der Primärenergieverteilung der Elektronen limitiert, so dass die Primärenergieverteilung klein gegenüber der Breite des Spektrums sein sollte.

Über ihr elektrisches Feld kommt es zur Wechselwirkung der Primärelektronen mit den Protonen und den Elektronen in der Probe. Der Energieübertrag der Primärelektronen auf die Atomkerne ist aufgrund der großen Masse der Kerne vernachlässigbar und es kommt zur elastischen bzw. zur quasielastischen Streuung.

Bei der Wechselwirkung mit den Elektronen in der Probe kommt es jedoch zur inelastischen Streuung, die zu merklichen Energieverlusten führt. Da die Festkörperelektronen der Probe als Fermionen keine beliebigen Energiemengen aufnehmen können, sind die erlaubten energetischen Übergängen und Zuständen durch die Bandstruktur bzw. die atomaren Bindungszustände in der Probe vorgegeben. Hieraus folgt das Energieverlustspektrum, das einer charakteristischen Wahrscheinlichkeitsverteilung für Energieüberträge entspricht.

EELS wird in der Regel im Transmissionselektronenmikroskop angewandt. Hier liegen die Primärenergien bei einigen 10 keV bis einigen 100 keV mit einer Verteilungsbreite von 0,8 bis 2,5 eV. Geringe Primärenergieverteilungen von 0,35 eV lassen sich durch den Einsatz von Feldemissionskathoden erreichen, noch höhere Auflösungen erfordern die Verwendung von Monochromatoren.

### **1.4.3. Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS)**

In der Sekundärionenmassenspektrometrie werden Teilchen untersucht, die beim Beschuss einer Oberfläche mit Primärteilchen entstehen. Hierbei wird aus der Oberfläche Material abgetragen, von dem ein Anteil Sekundärionen bildet. Sie werden massenspektrometrisch untersucht, um die Zusammensetzung der Oberfläche im untersuchten Bereich zu ermitteln.

Die Ionisationswahrscheinlichkeit eines Elements ist stark von seiner chemischen Umgebung abhängig, der Matrix, was die Quantifizierung insbesondere bei Oxiden anspruchsvoll macht.

In der verwendeten Arbeit wurden die Filme durch Verwendung von  $\text{Cs}^+$ -Ionen mit einer Energie von 5,5 keV und einer Stromdichte von  $0,19 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  auf einer Fläche von  $125 \times 125 \mu\text{m}^2$  analysiert.

## II. Experimenteller Teil

### II.1. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, RTP mit Stickstoff, 1 min, 600 bis 1200 °C

#### II.1.1. Beschreibung der Ausgangsschicht

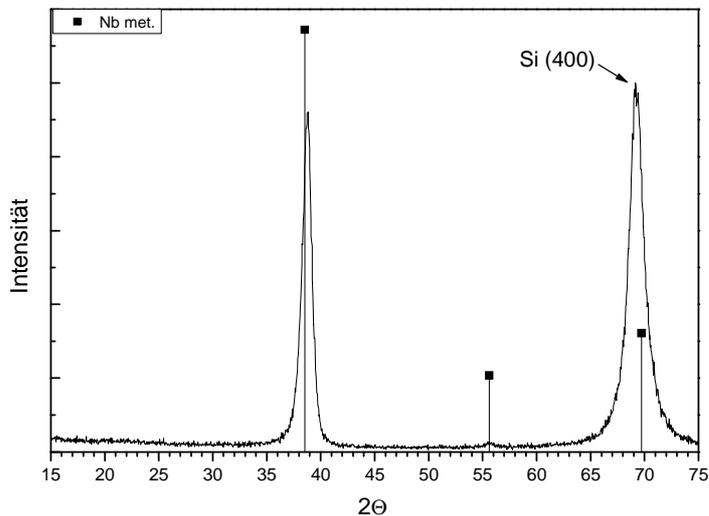


Abbildung 11: Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, as deposited

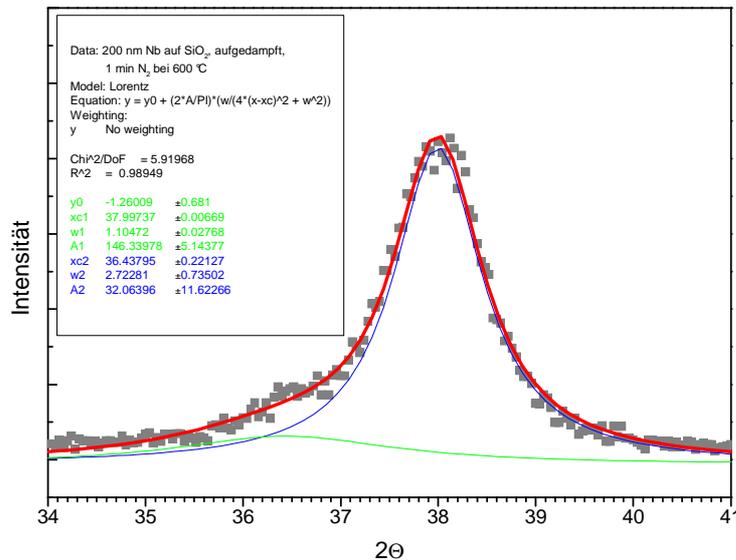
Der Hauptreflex des metallischen Niobs ((110) bei 38,728°) im Röntgendiffraktogramm des as-deposited-Films (Abb. 11) zeigt eine Verschiebung um 0,225° gegenüber der Literaturlage [97], was auf das Vorliegen einer kompressiven Spannung im Film zurückzuführen ist. Der (200)-Reflex bei 55,6° in 2 $\Theta$  ist nur schwach ausgeprägt, was ein Hinweis auf ein texturiertes Wachstum des Film ist. Unter der Annahme, dass ein Reflexprofil nach VOIGT vorliegt, ergibt sich die Halbwertsbreite des (110)-Reflexes zu 1,499°. Ein Voigt-Profil entspricht der Faltung einer Gaussfunktion mit einer Lorentzfunktion [98].

Mit Hilfe der Scherrergleichung [99] wurde die Kristallitgröße im aufgedampften Film errechnet. Sie ergibt sich zu etwa 7 nm.

Der intensivste Reflex des Diffraktogramms liegt bei 69,2°. Er wird in jedem Diagramm detektiert und gehört zum Siliciumsubstrat. Es handelt sich um den Si-(400)-Reflex, dessen Position sich mit dem (211)-Reflex des Niobs bei 69,678° in 2 $\Theta$  überlagert. Eine genauere Untersuchung des Reflexes bestätigt, dass der Niobfilm texturiert auf dem Substrat aufgewachsen ist, denn er lässt sich unter Annahme eines einfachen Lorentzprofils fitten, ohne dass eine Schulter oder ein anders gearteter schwacher Reflex erkennbar wäre.

### II.1.2. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 600 °C

Nach der Reaktion im Stickstoffstrom bei 600 °C zeigt die Verschiebung des Nb-(110)-Reflexes zu kleineren Winkeln die Einlagerung von Stickstoff in das Metall an, die zu einer kompressiven Spannung führt, da sich die Gitterkonstante des Metallgitters vergrößert.



**Abbildung 12: Lorentz-Fit des Nb-(110)-Reflexes nach Nitridierung in molekularem Stickstoff bei 600°C. Zusätzlich tritt eine Schulter auf, die der Phase Nb<sub>2</sub>N zugeordnet wird.**

Das Rauschen der Messung hat sich erhöht bei gleichzeitiger Abnahme der Reflexintensitäten. So ist der im ungetemperten Film noch ange deutet vorhandene (200)-Reflex des metallischen Niobs bei 55,59° in 2 $\Theta$  nicht mehr erkennbar. Die Ursache hierfür könnte einerseits in der Verstärkung der Textur im Film durch Rekristallisationsprozesse oder in der Abnahme der Kristallinität durch die Bildung einer festen Stickstofflösung in Niob liegen. Die Ordnung im Gitter nimmt ab, da der Stickstoff statistisch verteilt vorliegt.

Das Auftreten einer Schulter bei 36,44° (Abb. 12) deutet auf die beginnende Bildung der Phase Nb<sub>2</sub>N hin, deren (002)-Reflex bei 36,18° in 2 $\Theta$  liegt.

Das Rauschen der Messung hat sich erhöht bei gleichzeitiger Abnahme der Reflexintensitäten. So ist der im ungetemperten Film noch ange deutet vorhandene (200)-Reflex des metallischen Niobs bei 55,59° in 2 $\Theta$  nicht mehr erkennbar. Die Ursache hierfür könnte einerseits in der Verstärkung der Textur im Film durch Rekristallisationsprozesse oder in der Abnahme der Kristallinität durch die Bildung einer festen Stickstofflösung in Niob liegen. Die Ordnung im Gitter nimmt ab, da der Stickstoff statistisch verteilt vorliegt.

### II.1.3. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 700 °C

Dieser Film zeigt die beginnende Bildung der Phasen Nb<sub>2</sub>N und NbO, wie die Simulation der detektierten Reflexe zwischen 35 und 41° in Abb. 13 veranschaulicht. Der stärkste Reflex in diesem Bereich liegt bei 38,54° und lässt sich dem (101)-Reflex des Nb<sub>2</sub>N zuordnen, während die schwach ausgebildeten Reflexe dem (111)-Reflex des NbO und dem (002)-Reflex des Nb<sub>2</sub>N zugewiesen werden. Außerdem treten mehrere weitere Reflexe dieser Phasen

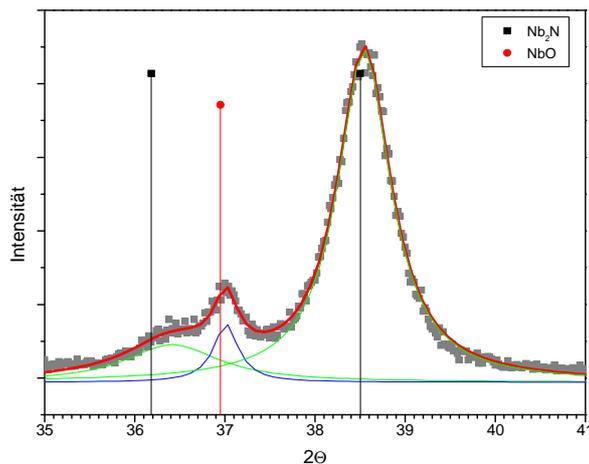


Abbildung 13: Lorentz-Fit des Diffraktogramms von 200 nm Nb, aufgedampft, auf SiO<sub>2</sub> nach 1 min N<sub>2</sub> bei 700°C

an anderen Stellen des Diffraktogramms auf, die nicht dargestellt werden.

Die Berechnung der Kristallitgrößen unter der Annahme eines Reflexprofils nach Lorentz ergibt für Nb<sub>2</sub>N Werte von etwa 10 nm, und für das NbO ca. 25 nm. Diese Ausdehnungen sind deutlich größer als in den as-deposited-Filmen und zeigen, dass die beginnende Phasenbildung in gewissem Ausmaß mit Rekristallisationsprozessen synchron

läuft.

### II.1.4. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 800 °C

Bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C liegen Nb<sub>2</sub>N und NbO in gut ausgebildeter Form zu etwa gleichen Anteilen nebeneinander vor. Die Nitridreflexe sind ziemlich scharf und von geringer Halbwertsbreite. Die Ordnung im Gitter erhöht sich mit steigender Temperatur durch fortwährende Einlagerung von Stickstoff.

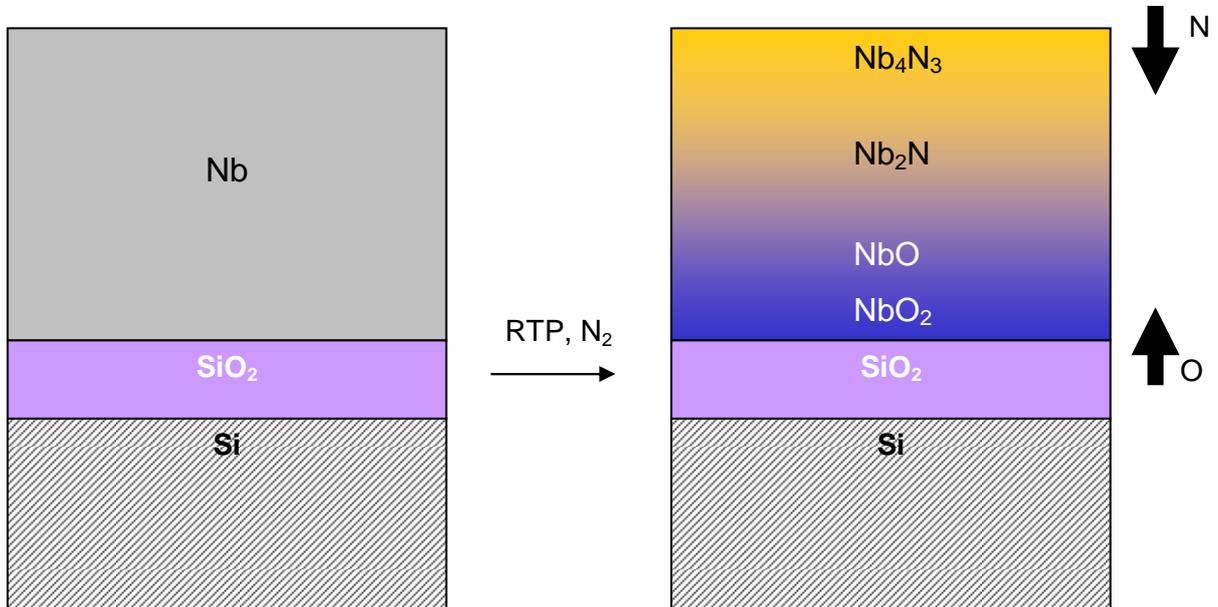
Die Reflexe des NbO sind zwar ausgeprägter als bei 700 °C, bleiben aber schwach.

### II.1.5. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 900 °C

Auf Grund der wachsenden Intensitäten der Reflexe des Nb<sub>2</sub>N lässt sich schließen, dass der Anteil der Phase im Film weiter ansteigt, während sich die Intensität der NbO-Reflexe praktisch nicht verändert. Es treten jedoch zusätzliche Reflexe der Phase auf, wie z.B. der (100)-Reflex bei 21,09° oder der (210)-Reflex bei 48,30°, da es zur Rekristallisation des NbO kommt und sich so eine geordnetere Phase ausbildet.

### II.1.6. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1000 °C

Bei dieser Temperatur treten erstmals Nitride und Oxide höherer Stöchiometrie auf, Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> und NbO<sub>2</sub>. Gleichzeitig steigt der Anteil des Nb<sub>2</sub>N weiter an, während der Anteil des NbO zu sinken scheint.



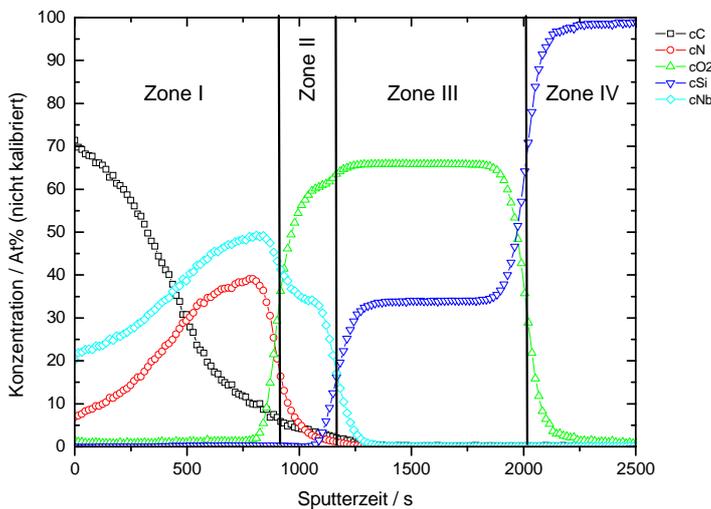
**Abbildung 14: Vorgänge während des Nitridierungsprozesses. Von der Oberfläche diffundiert N in den Film, während O aus dem SiO<sub>2</sub> des Substrates in Richtung Oberfläche diffundiert.**

Die während der Nitridierung stattfindenden Vorgänge sind in Abb. 14 skizziert. Stickstoff diffundiert von oben in Richtung Substrat unter Bildung von Nb<sub>2</sub>N in den Film hinein, während gleichzeitig Sauerstoff aus dem Substrat in Richtung Oberfläche wandert, wobei NbO entsteht. Das gebildete Oxid fungiert hierbei als Diffusionsbarriere für den eindringenden Stickstoff und umgekehrt. Sauerstoff und aus dem Gasraum stammender Stickstoff stauen sich auf, und es kommt im Bereich des Interface SiO<sub>2</sub> / NbO zur Bildung des NbO<sub>2</sub> und an der Oberfläche zur Bildung des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>.

NbO besitzt eine gewisse Phasenbreite, ohne dass sich die Struktur ändert. So sind mehrere Diffraktogramme des Nb-Oxids mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt bekannt, die jedoch gleiche Reflexlagen im XRD aufweisen (NbO<sub>0,7</sub>, NbO<sub>1,1</sub>) [100, 101]. Dies erklärt die Abnahme des NbO zu Gunsten des Nb<sub>2</sub>N und des NbO<sub>2</sub>: In der Mitte des Films entsteht NbO mit einer hohen Konzentration unbesetzter Oktaederlücken im Gitter (NbO<sub>0,7</sub> beispielsweise enthält 30 % leere Oktaederlücken gegenüber NbO<sub>1,0</sub>). In diese Leerstellen kann Stickstoff unter Nb<sub>2</sub>N-Bildung diffundieren, so dass es zur Abnahme des NbO-Gehalts im Film kommt. In der Nähe des Substrates dagegen befindet sich NbO mit höherem O-Gehalt. Aus dem Substrat diffundierender Sauerstoff staut sich in dieser Phase auf und es kommt am Interface zur NbO<sub>2</sub>-Bildung unter Verbrauch des NbO.

### II.1.7. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1100 °C

Bei der RTP mit Stickstoff ist bei dieser Temperatur im XRD kein NbO mehr nachweisbar. Stattdessen finden sich nur noch Reflexe des NbO<sub>2</sub>. Dies bestätigt ältere Ergebnisse von ANGELKORT [102] mit gleicher Filmzusammensetzung, mit denen jedoch keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.



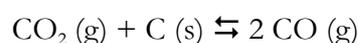
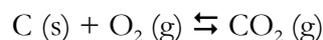
**Abbildung 15: Element-Tiefenprofil von 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub> nach 1 min N<sub>2</sub> bei 1100°C.**

Vergleicht man die Intensitäten der Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>-Reflexe, so sind diese etwas stärker ausgeprägt als nach der Temperung bei 1000 °C, aber es dürfte nur eine geringe Menge der Phase vorhanden sein. Der Anteil des Nb<sub>2</sub>N bleibt annähernd konstant.

Ein Element-Tiefenprofil der Probe ist in Abb. 15 dargestellt. Es zeigt einen ungewöhnlichen Konzentrationsgradienten mit einem entgegen der Erwartung höheren Stickstoffgehalt im Bulk als an der Filmoberfläche. Der Niobfilm teilt sich nach der Reaktion in zwei Zonen auf.

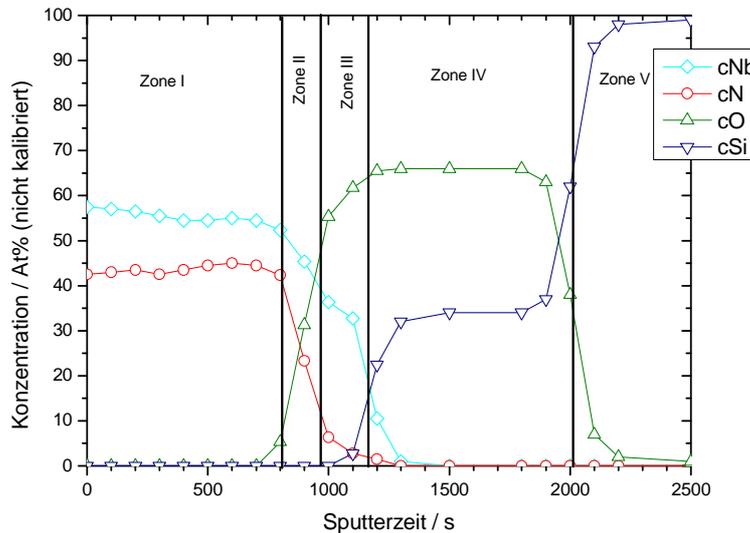
*Zone I (0 – 900 s):* Im Oberflächenbereich des Films wurden Niob, Stickstoff und Kohlenstoff detektiert. Der Anteil des Kohlenstoffs ist direkt an der Oberfläche am größten, er beträgt dort etwa 70 At%. Bis zum Übergang in die folgende Zone nach 900 s Sputterzeit nimmt sein Gehalt kontinuierlich ab und beträgt im Übergangsbereich etwa 6 At%. Die Niob-Konzentration beträgt direkt an der Oberfläche etwa 22 At%. Hier steigt die Konzentration gleichmäßig bis auf 50 At% am Übergang zur nächsten Zone an. Der Anteil des Stickstoffs beträgt zunächst etwa 7 At% und steigt parallel zu dem Niob auf etwa 38 At% am Ende der Zone.

Der hohe Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche kommt durch Sauerstoff zustande, der zu einem gewissen Anteil im verwendeten Stickstoffgas enthalten ist. Er greift den Graphitsuszeptor, auf dem sich die Probe befindet, im Sinne der Boudouard-Reaktion an. So entsteht Kohlenmonoxid, das in den Film hinein diffundiert:



Möglicherweise liegt der Kohlenstoff auch graphitisch an den Korngrenzen vor. Dies wird weiter unten in diesem Kapitel diskutiert.

*Zone II (900 – 1200 s):* In diesem Bereich des Films liegen in erster Linie Niob und Sauerstoff nebeneinander vor. Der Gehalt des Niobs liegt bei etwa 33 At%, der des Sauerstoffs bei



**Abbildung 16: SIMS-Tiefenprofil von 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft. Der C-Anteil wurde aus dem ursprünglichen Profil (Abb. 14) herausgerechnet.**

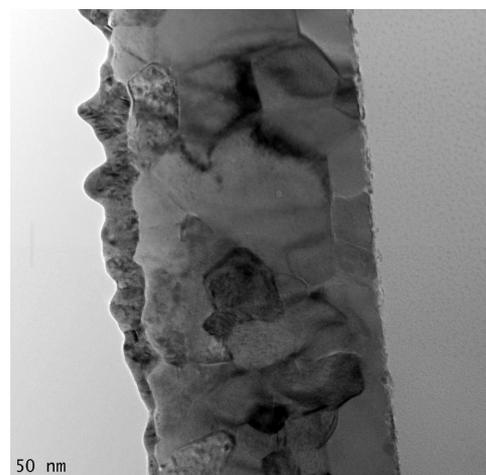
eindiffundiert.

Das erstellte Tiefenprofil wurde unter der Annahme modifiziert, dass Kohlenstoff in Form von Graphit an den Korngrenzen im Film eingelagert wurde. Die im Film gebildeten Verbindungen lassen sich nun herleiten, indem der Kohlenstoffanteil herausgerechnet und zu gleichen Teilen den übrigen vorliegenden Elementen zugeschlagen wurde. In der graphischen Darstellung folgt Abbildung 16 (die geringere Anzahl an Messpunkten im Vergleich zu Abb. 15 ergibt sich daraus, dass die Konzentrationen im 100-s-Abstand abgelesen und berechnet wurden). Nun lassen sich folgende Zonen unterscheiden:

*Zone I (0 – 800 s):* In der Oberflächenzone des Films liegt die Konzentration des Niobs zwischen 55 und 57 At% und die Konzentration des Stickstoffs zwischen 42 und 45 At%. Diese Zusammensetzung korrespondiert gut mit dem atomaren Verhältnis der im XRD detektierten Phase Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> mit

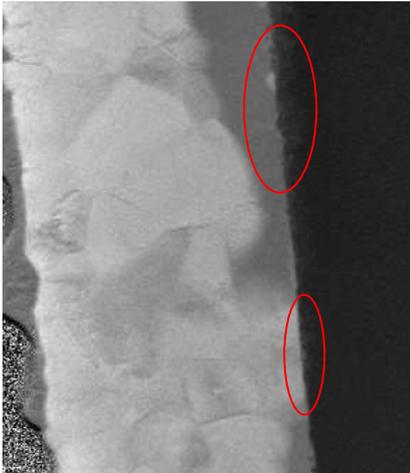
etwa 60 At%, so dass hier die im XRD identifizierte Phase NbO<sub>2</sub> lokalisiert ist. Zusätzlich werden noch geringe Mengen Stickstoff und Kohlenstoff detektiert, wobei ihr lang gezogenes Profil auf Diffusion entlang Korngrenzen hindeutet.

*Zone III und Zone IV (1200 – 2500 s):* Thermisch oxidiertes Silicium. Es gibt kein Anzeichen, dass Si aus dem Substrat in den Metallfilm



**Abbildung 17: Ungefilterte TEM-Aufnahme des 200 nm Nb-Films auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min RTP in N<sub>2</sub> bei 1100°C. Vergrößerung 240 000fach**

57 At% Nb und 43 At% N.



**Abbildung 18: Nb jump ratio image. Die hellen Bereiche an der Filmoberfläche kommen durch Nb<sub>2</sub>N zu Stande, die dunklen am Interface durch NbO<sub>2</sub>. In Kristalliten mittlerer Helligkeit im Bulk liegt die Phase Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> vor. Markiert sind Bereiche, in denen das Substrat stark angegriffen wurde. Vergrößerung 240 000fach**

*Zone II (800 – 950 s):* In diesem Filmbereich steigt die O-Konzentration stark an, während die Nb- und die N-Konzentrationen deutlich absinken. In diesem Übergangsbereich zu Zone III dürfte das Nb<sub>2</sub>N lokalisiert sein, das neben NbO vorliegt, eine Folge der unregelmäßigen Diffusionsfront, die im TEM sichtbar wurde (Abb. 17 und 18). In

*Zone III (950 – 1150 s)* liegt der Nb-Gehalt bei etwa 60 bis 65 At%, während der O-Gehalt eine Stufe zwischen 30 und 35 At% bildet. Die N-Konzentration fällt von 10 auf etwa 2 At% ab, so dass sich hier die Phase NbO<sub>2</sub> befinden sollte. Der geringe N-Gehalt kommt durch Korngrenzendiffusion zu Stande, wobei eine geringe Stickstoffmenge bis kurz vor das Substrat diffundiert ist, welches in

*Zone IV nach 1150 – 2000 s* gefunden wird und in der Zusammensetzung dem SiO<sub>2</sub> entspricht. Hieran schließt sich das reine Si des Wafers an.

Eine TEM-Untersuchung des Films zeigt, dass die polykristalline Struktur des Films nach der Reaktion erhalten geblieben ist. Der Film besteht aus Kristalliten mit einer Größe zwischen 50 und 150 nm (Abb. 17). An der Grenzfläche zwischen Metallfilm und Substrat sind Mikrolöcher zu erkennen, die durch thermisch induzierte Diffusion des Sauerstoffs aus dem SiO<sub>2</sub> entstanden sind.



**Abbildung 19: Elementverteilungskarte des Sauerstoffs nach der Nitridierung in Stickstoff bei 1100°C. Vergrößerung 240 000fach**

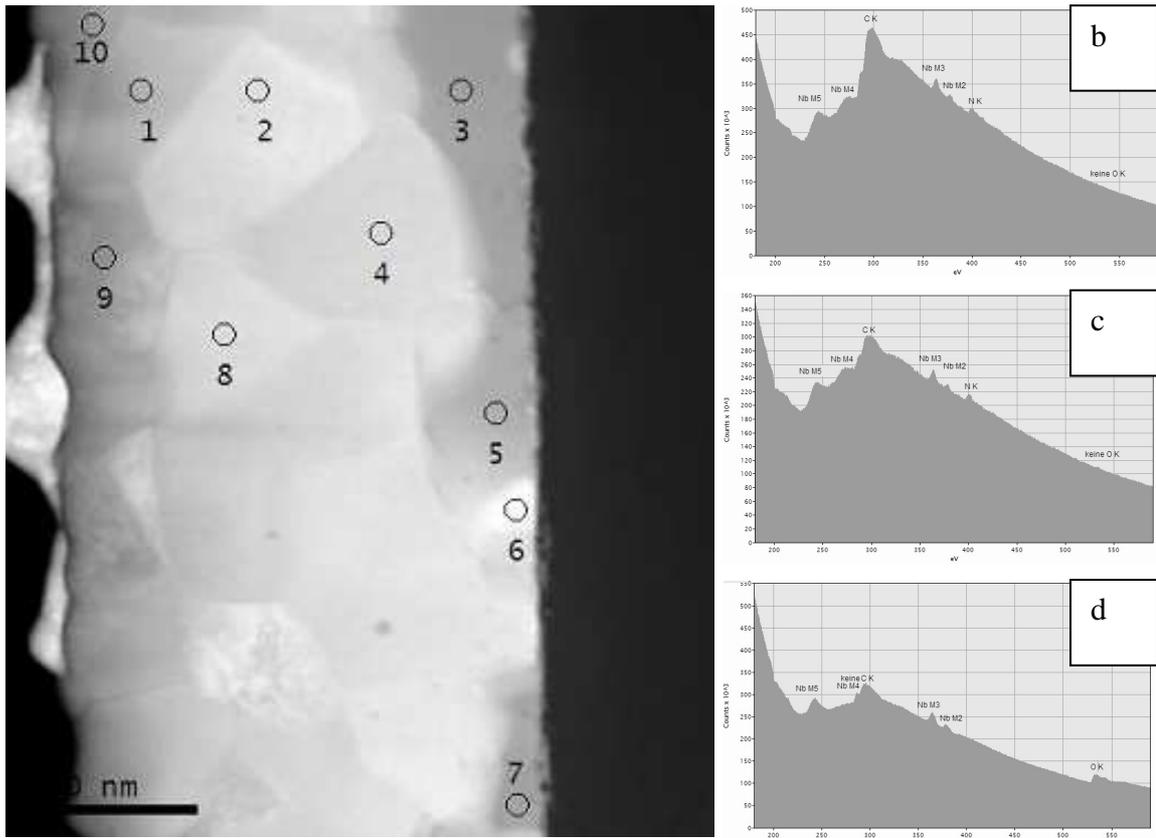
Elementverteilungskarten des Films (Abb. 18, 19) bestätigen die Ergebnisse der SIMS-Tiefenprofile, die die Bildung des Oxids im Bereich des Interface lokalisieren. Da die Elementverteilungskarte des Stickstoffs (nicht dargestellt) wegen der Nähe der Nb M-Linien zur N K-Linie kaum Kontrast zeigt, muss die Verteilung des Stickstoffs indirekt aus der Verteilung des Niobs abgeleitet werden (Abb. 18). Dies ist möglich, da die an der Oberfläche befindliche Phase Nb<sub>2</sub>N deutlich mehr Niob (67 At%) enthält als die in tieferen Regionen befindlichen Phasen NbO bzw. NbO<sub>2</sub> mit 50 bzw.

33 At%. Die Verteilung der Phasen zeigt lokal Abweichungen zum korrigierten SIMS-Profil. Abb. 18 zeigt unterschiedlich helle Kristallite in der gleichen Filmregion,  $\text{Nb}_2\text{N}$  und  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  liegen hier nebeneinander vor, allerdings deutlich getrennt von der Oxidzone, wie die Elementverteilungskarte des Sauerstoffs in Abb. 19 bestätigt. Im untersuchten Bereich besteht der Film im Wesentlichen aus  $\text{Nb}_2\text{N}$ , das zur höchsten Stickstoff-Intensität in der Oberflächenregion des nitridierten Films führt. Die Phase  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  hingegen, die 57 At% Nb enthält und demzufolge eine mittlere Intensität für Niob zeigt, liegt in isolierten Kristalliten im Bulkbereich des Films vor.

Im Gegensatz zur abgeleiteten Verteilung des Stickstoffs liegt vom Sauerstoff eine echte Elementverteilungskarte vor (Abb. 19). Der Sauerstoff ist direkt oberhalb des Interfaces lokalisiert, da sich die Oxidphasen durch Diffusion des Sauerstoffs aus dem Substrat bilden. Die Dicke der Oxidzone beträgt etwa 40 nm, wobei die unregelmäßige Diffusionsfront entlang der Korngrenzen verläuft. In den untersuchten Kristalliten der Oxidzone ist der Sauerstoff homogen verteilt, was impliziert, dass ein Kristallit zunächst vollständig oxidiert wird, bevor die Diffusion des Sauerstoffs durch den Film in Richtung Oberfläche voranschreitet.

Im Interfacebereich ist eine Aufrauung des Siliciumsubstrates und die Bildung von Mikrolöchern sichtbar. In diese korrodierten Bereiche der Waferoberfläche diffundiert metallisches Niob hinein, wie schwache Aufhellungen im oberen Drittel der Grenzfläche Metall – Substrat in Abb. 18 (rote Markierungen) und Abb. 20a zeigen.

Die kleine Unterbrechung der Oxidschicht ist entweder durch schnelle Stickstoffdiffusion entlang einer relativ kurzen Korngrenze entstanden, wodurch das hier gebildete Nitrid die Ausdiffusion des Sauerstoffs an dieser Stelle hinderte, oder aber es kam dort bei der Filmherstellung auf Grund verminderter lokaler Haftung zur Bildung eines Spalts zwischen Substrat und Metallfilm, der durch den Sauerstoff nicht überwunden werden konnte.



**Abbildung 20a: HAADF-STEM von 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub> nach Ni-tri-die-rung in N<sub>2</sub> bei 1100°C. Die Punkte markieren Bereiche, in denen EEL-Punktspektren aufgenommen wurden; b: EEL-Spektrum in Punkt 1; c: EEL-Spektrum in Punkt 2; d: EEL-Spektrum in Punkt 5**

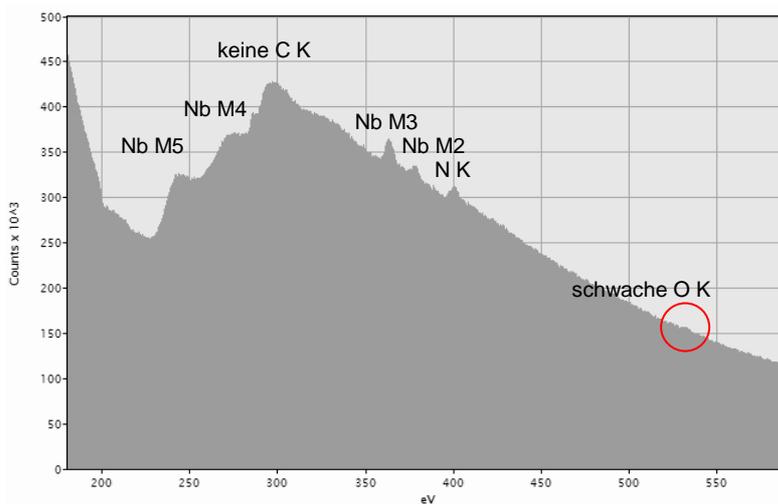
An zehn Punkten unterschiedlicher Tiefe wurden EEL-Spektren aufgenommen (Abb. 20a), um Informationen über die Zusammensetzung der gebildeten Kristallite in Abhängigkeit von ihrer Position im Film zu erhalten.

Hierbei zeigt sich, dass an der Oberfläche des Films (Punkt 1, Abb. 20b) in Übereinstimmung mit der SIMS-Tiefenprofilanalyse das Vorkommen von sowohl Stickstoff als auch Kohlenstoff detektiert wurde. Das Spektrum steht stellvertretend auch für die Spektren in Punkt 9 und 10. So werden hier die Nb M5-Linie bei 244 eV Verlust, die Nb M4-Linie bei 277 eV wie auch die Nb M3- und M2-Linien bei 366 bzw. 380 eV Verlust detektiert. Zusätzlich treten die N K-Linie bei 404 eV und die C K-Linie bei 298 eV auf.

Etwas tiefer im Bereich der Filmmitte aufgenommene Spektren (Punkt 2 und 8, Abb. 20c) zeigen auch hier Stickstoff und Kohlenstoff, jedoch hat im Gegensatz zur Kohlenstofflinie die Intensität der N K-Linie deutlich zugenommen. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen der SIMS-Tiefenprofilanalyse, die eine Abnahme des C-Gehaltes mit zunehmender Tiefe ermittelt.

In der Oxidzone des Films am Interface (Spektren 3, 5 und 7, Abb. 20d) wird nur die Sauerstoff K-Linie bei 535 eV Verlust gefunden. In dieser Zone liegen weder Stickstoff noch Kohlenstoff vor, da Nb-Oxid eine effektive Diffusionsbarriere für diese Elemente darstellt. Eine Ausnahme wurde in Spektrum 6 gefunden. In diesem Kristallit wurde wiederum nur Stickstoff neben Kohlenstoff detektiert, während hier kein Sauerstoff auftrat, was bereits weiter oben erklärt wurde. Im SIMS-Tiefenprofil ist solch eine geringe lokale Abweichung der Filmzusammensetzung nicht detektierbar, da die Auflösung der Methode zu gering ist.

Die Nb-M-Linien zeigen über den gesamten Tiefenverlauf des Films ähnlich starke Intensitäten, wohingegen die SIMS-Tiefenprofilanalyse z.B. an der Filmoberfläche eine Kohlenstoffkonzentration von etwa 70 At% ergab. Eine solch hohe Elementkonzentration müsste zu einer deutlichen Verringerung der anderen Signale, insbesondere des Niobs, führen. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass das SIMS-Profil die Konzentration über ein bestimmtes Messareal mittelt, während EELS eine wesentlich höhere Auflösung bietet. Da die EELS-Messungen ausschließlich im Bulkbereich des Kristallits durchgeführt wurden, ergibt sich zwangsläufig eine höhere Niobkonzentration, da sich der Kohlenstoff nur an den Korngrenzen, nicht aber im Inneren eines Kristallits anreichert. Auch lässt ein SIMS-Tiefenprofil nicht ohne weiteres Rückschlüsse auf die Dicke einer bestimmten Zone zu, da die erforderliche Sputterenergie und damit auch die benötigte Zeit, eine Schicht abzutragen, von ihrer Zusammensetzung abhängt. So ist bekannt, dass die Abtragung von Nitriden umso schwerer erfolgt, desto größer der Stickstoffgehalt ist.



**Abbildung 21: EEL-Spektrum an Punkt 4 (Abb. 20a). In diesem Bereich des Films ist eine schwache, aber deutliche Sauerstofflinie neben einer starken Stickstofflinie detektiert worden.**

Punkt 4 befindet sich in mittlerer Filmtiefe etwas unterhalb von Punkt 2 und 8, jedoch oberhalb der Oxidzone am Interface des Films. Die EELS-Untersuchung dieses Kristallits (Abb. 21) enthüllt eine starke N K-Linie bei 404 eV Verlust neben einer schwachen O K-Linie bei 535 eV. Dieses Ergebnis weicht von den anderen Spektren in höheren oder tieferen

Filmregionen ab, da dort nur *entweder* Stickstoff *oder* Sauerstoff detektiert wurden, *nie jedoch* beide Elemente *gemeinsam* in einem Kristallit. An dieser Stelle wurde ein Oxynitrid des Niobs

entdeckt, dass hauptsächlich Stickstoff neben geringen Mengen Sauerstoff enthält. Hier bliebe das Nitrid-Gitter intakt, so dass die Einlagerung nicht durch das XRD entdeckt werden konnte. Diese Art Oxynitride werden von HOUMES und ZUR LOYE [103] beschrieben, denen mit Hilfe von Eisenprecursoren die Synthese von  $\text{Nb}_5\text{N}_{5,31}\text{O}_{0,50}$  (bzw. entsprechend der vereinfachten Formel  $\text{NbN}_{0,6}\text{O}_{0,2}$ ) gelang. In den Verbindungen dieses Typs beträgt die Summe der Sauerstoff- und Stickstoffatome pro Formeleinheit  $\sum\text{O}+\text{N} = 0,8$ . Dies führt zu einer Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Nb}_4(\text{O}+\text{N})_{3,2}$ , was der Zusammensetzung  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  recht nahe kommt.

### II.1.8. 200 nm Nb auf $\text{SiO}_2$ , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1200 °C

Der Anteil des  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  ist jetzt deutlich erhöht. Es treten scharfe Reflexe auf, die im Vergleich zu den Literaturwerten um etwa  $0,1^\circ$  zu kleineren Winkeln verschoben sind. Dies deutet darauf hin, dass das Nitridgitter zusätzlichen Stickstoff eingelagert hat, was letztendlich zur Bildung des NbN führt.

Der Anteil des  $\text{Nb}_2\text{N}$  ist wiederum etwa konstant geblieben, der Anteil des  $\text{NbO}_2$  hat sich leicht erhöht. Die Zusammensetzung des Films nach der Nitridierung bei 600 bis 1200 °C in molekularem Stickstoff ist in Tabelle 1 zusammengefasst.

**Tabelle 1: Phasenbildung im aufgedampften 200-nm-Film während der einminütigen Nitridierung in  $\text{N}_2$**

As deposited	Nb
600 °C	$\alpha$ -Nb(N)
700 °C	$\alpha$ -Nb(N), $\text{Nb}_2\text{N}$
800 °C	$\text{Nb}_2\text{N}$ , NbO
900 °C	$\text{Nb}_2\text{N}$ , NbO
1000 °C	$\text{Nb}_4\text{N}_3$ , $\text{Nb}_2\text{N}$ , NbO, $\text{NbO}_2$
1100 °C	$\text{Nb}_4\text{N}_3$ , $\text{Nb}_2\text{N}$ , $\text{NbO}_2$
1200 °C	$\text{Nb}_4\text{N}_3$ , $\text{Nb}_2\text{N}$ , $\text{NbO}_2$

In der Tabelle wird die Abhängigkeit des Nitridierungsgrades von der Reaktionstemperatur nochmals deutlich. Bei tiefen Reaktionstemperaturen ist zunächst die Bildung einer festen Lösung des Stickstoffs im Nb-Gitter sichtbar, die bei mittlerer Temperatur in das  $\text{Nb}_2\text{N}$

übergeht (N-Gehalt 33 At%). Bei höheren Temperaturen bildet sich dann  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ , dessen N-Gehalt 42,8 At% beträgt.

Ähnliches Verhalten wird bei der Ausdiffusion des Sauerstoffs aus dem Si-Substrat gefunden, so dass sich zunächst NbO und bei hohen Temperaturen  $\text{NbO}_2$  bilden kann.

## II.2. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, RTP mit Stickstoff, 1 min, 600 bis 1200 °C

### II.2.1 Beschreibung der Ausgangsschicht

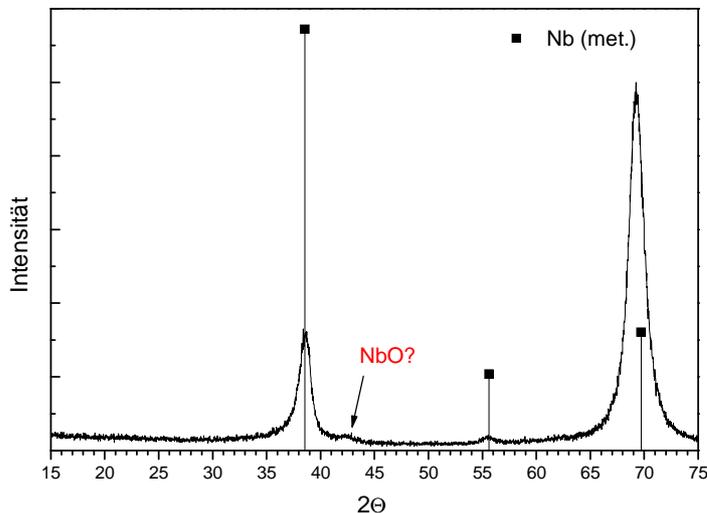


Abbildung 22: Röntgendiffraktogramm von 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, as deposited

Der Reflex ein Profil nach Lorentz aufweist, folgt aus der Scherrer-Beziehung für den 500-nm-Film eine Kristallitgröße von knapp 7 nm; diese Ausdehnung entspricht der Kristallitgröße im 200-nm-Film. Die Filmdicke resp. die Aufdampfdauer hat also bei den aufgedampften Filmen keinen Einfluss auf die Ausdehnung der erhaltenen Kristallite.

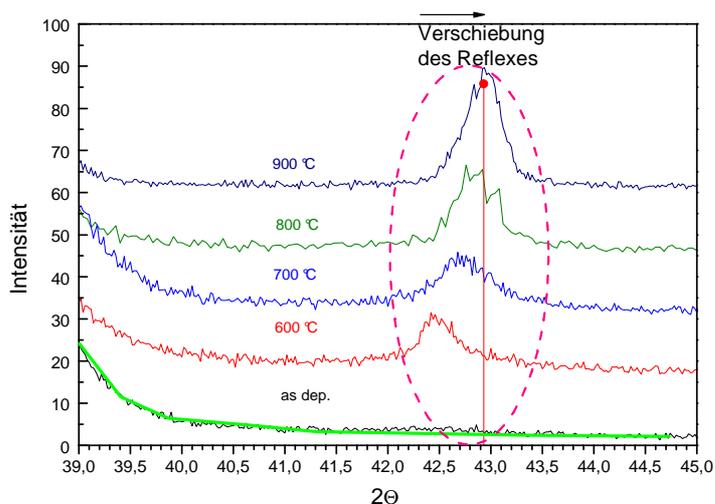


Abbildung 23: Entwicklung des NbO-(200)-Reflexes mit steigender Reaktionstemperatur. Im as-deposited-Film wurde das Niveau des Grundrauschens im Diagramm grün hervorgehoben, um die leichte Intensitätserhöhung durch die beginnende NbO-Bildung zu verdeutlichen.

Das Diffraktogramm des as-deposited-Films in Abb. 22 ist vergleichbar mit dem 200-nm-Film: Es sind wiederum drei Reflexe erkennbar, von denen zwei dem Niob zugeordnet werden können ((110) bei 38,5° und (200) bei 55,6° in 2θ). Der (211)-Reflex des Niobs bei 69,7° wird vom breiten (400)-Reflex des Siliciumsubstrats überlagert und wird nicht beobachtet.

Unter der Annahme, dass der Reflex ein Profil nach Lorentz aufweist, folgt aus der Scherrer-Beziehung für den 500-nm-Film eine Kristallitgröße von knapp 7 nm; diese Ausdehnung entspricht der Kristallitgröße im 200-nm-Film. Die Filmdicke resp. die Aufdampfdauer hat also bei den aufgedampften Filmen keinen Einfluss auf die Ausdehnung der erhaltenen Kristallite.

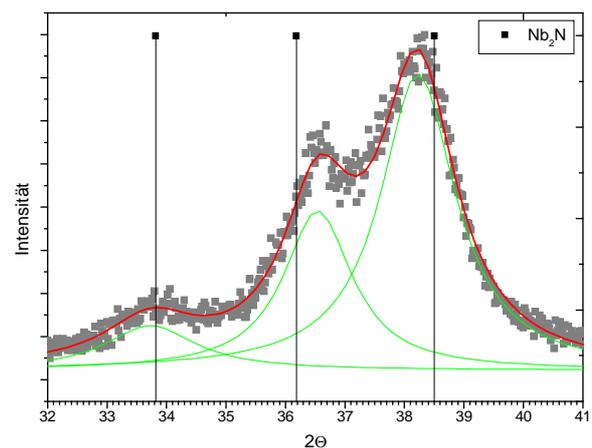
Ein schwach ausgeprägter Reflex tritt bei etwa 42,5° 2θ auf. Seine Lage entspricht in etwa dem intensiven (200)-Reflex des NbO bei 42,930° und ist darauf zurückzuführen, dass im Film während der Präparation eine geringe Menge Restsauerstoff der Aufdampfanlage im Metallgitter eingelagert wurde. Direkt nach der Filmpräparation wurde der Sauerstoff der Anlage durch das aufgedampfte Niob gebunden. Diese Oxidphase dürfte auf Grund der

quasi direkten Abscheidung aus der Gasphase des Rezipienten ein hohes Maß an Unordnung aufweisen und sollte mikrokristallin oder amorph vorliegen, was zu dem beobachteten sehr breiten Reflex führt. Wird der Film unter Stickstoffatmosphäre thermischen Kurzzeitprozessen unterworfen, führen die durchlaufenen Temperaturerhöhungen zur Rekristallisierung der Phase und damit zur Ausbildung des kristallinen NbO-Gitters (Abb. 23), das über eine relativ große Phasenbreite zwischen  $\text{NbO}_{0,7}$  und  $\text{NbO}_{1,1}$  beständig ist [48]. Die im Vergleich zum dünnen aufgedampften Film erleichterte Nitridbildung (folgender Abschnitt) zeigt, dass der Sauerstoff an den Korngrenzen der Niobkristallite lokalisiert ist, was die Diffusion des Stickstoffs hemmt.

Die Röntgenuntersuchung des Films zeigt Abweichungen der Filmzusammensetzung gegenüber den älteren Untersuchungen von Angelkort [102], der im gleichen Niobfilm keine zusätzliche Phase finden konnte. Der Grund hierfür liegt in der Verwendung einer abweichenden Messgeometrie des Diffraktometers, bei der die Filme unverkippt vermessen wurden. Die schwachen Reflexe der im Film gebildeten Phasen lassen sich dadurch wesentlich schlechter von Untergrund des Si-Einkristalls unterscheiden, dessen Intensität in der unverkippten Messung um etwa 5 Größenordnungen stärker ist als die Intensitäten des Films. Der schwache NbO-Reflex ist so auf Grund des verschlechterten S/N-Verhältnisses einfach übersehen worden.

### II.2.2. 500 nm Nb auf $\text{SiO}_2$ , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 600 °C

Nach der Reaktion im  $\text{N}_2$ -Strom bei 600 °C ist der (110)-Reflex des metallischen Niobs stark verbreitert, wie Abb. 24 zeigt. Es ist deutlich die Bildung des  $\text{Nb}_2\text{N}$  zu erkennen, die Reflexe sind allerdings breit, und die Phase dürfte eine hohe Konzentration an Gitterfehlplätzen aufweisen. Die Kristallitgröße beträgt etwa 5 nm. Die Reflexverbreiterung spricht außerdem für die Einlagerung von Stickstoff unter Bildung der festen Lösung im Nb,  $\alpha\text{-Nb(N)}$ .



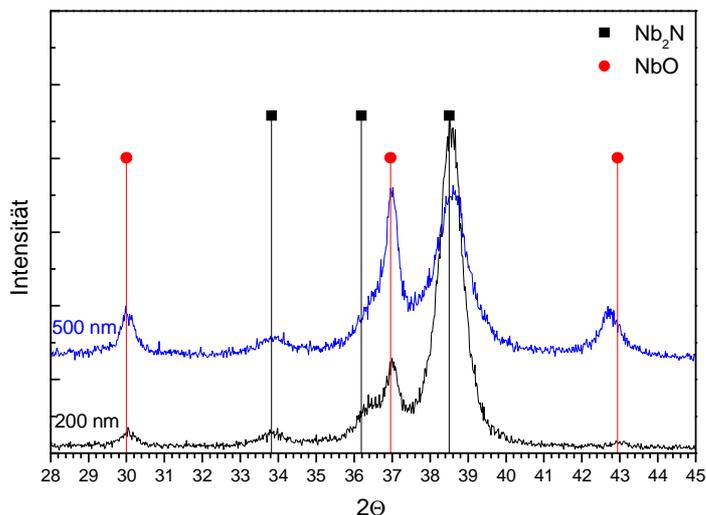
**Abbildung 24: Diffraktogrammausschnitt des Bereiches des (110)-Reflexes des met. Niobs nach der Nitridierung mit molekul.  $\text{N}_2$  bei 600 °C**

Der schwache Reflex bei 42,5° des NbO im as-deposited-Film bildet sich durch Rekristallisation besser aus. Seine Lage nähert sich der in der Literatur erwähnten Lage des NbO-(200)-

Reflexes an [4], was insbesondere bei höheren Reaktionstemperaturen immer deutlicher wird (Abb. 23).

Die Bildung des  $\text{Nb}_2\text{N}$  ist im 500-nm-Film deutlicher erkennbar als im 200-nm-Film, wo es bei dieser Nitridierungstemperatur im Wesentlichen zur Bildung der festen  $\alpha$ -Phase gekommen ist. Zu der verstärkten Reaktivität trägt die Verunreinigung des Films mit Sauerstoff bei, die die Korngrenzendiffusion des Stickstoffs behindert. So kommt es zur Aufstauung des Stickstoffs in der Oberflächenregion des Films unter erleichterter Bildung des kristallinen  $\text{Nb}_2\text{N}$  bei gleichzeitiger Kompression des Sauerstoffs in tieferen Filmregionen, ebenfalls unter Bildung einer kristallinen oxidischen Phase.

### II.2.3. 500 nm Nb auf $\text{SiO}_2$ , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 700 °C



**Abbildung 25: Vergleich der Reflexintensitäten der gebildeten Phasen im 500-nm- und im 200-nm-Film nach der Nitridierung mit molekul.  $\text{N}_2$  bei 700 °C**

Bei dieser Temperatur ist das  $\text{Nb}_2\text{N}$  deutlich erkennbar und die Reflexlagen der Phase sind eindeutig zuzuordnen, wie Abb. 25 zeigt. Der mathematische Fit des verbreiterten Reflexes bei  $38,503^\circ$  unter Verwendung von Lorentz-Profilen zeigt, dass keine feste Lösung mehr vorliegt, sondern die Verbreiterung ein Resultat der Überlagerung von (002)- und (101)-Reflex des  $\text{Nb}_2\text{N}$ , mit dem (111)-Reflex des NbO ist.

Im Unterschied zum aufgedampften 200-nm-Film werden im 500-nm-Film nach der Reaktion bei 700 °C viele Reflexe des NbO detektiert, da die Stauung des Stickstoffs durch den eingelagerten Sauerstoff zu einer verbesserten Kristallinität der Nitridphase führt.

### II.2.4. 500 nm Nb auf $\text{SiO}_2$ , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 800 °C

Bei der Reaktionstemperatur von 800 °C liegen  $\text{Nb}_2\text{N}$  und NbO nebeneinander vor. Beide Phasen zeigen scharfe Reflexe und liegen somit als wohldefinierte, kristalline Phasen vor. Der Hauptreflex des NbO bei  $36,952^\circ$  zeigt eine etwa doppelt so große Intensität wie der

Hauptreflex des  $\text{Nb}_2\text{N}$  bei  $38,503^\circ$ , so dass die oxidische Phase das Hauptprodukt des Films darstellen dürfte.

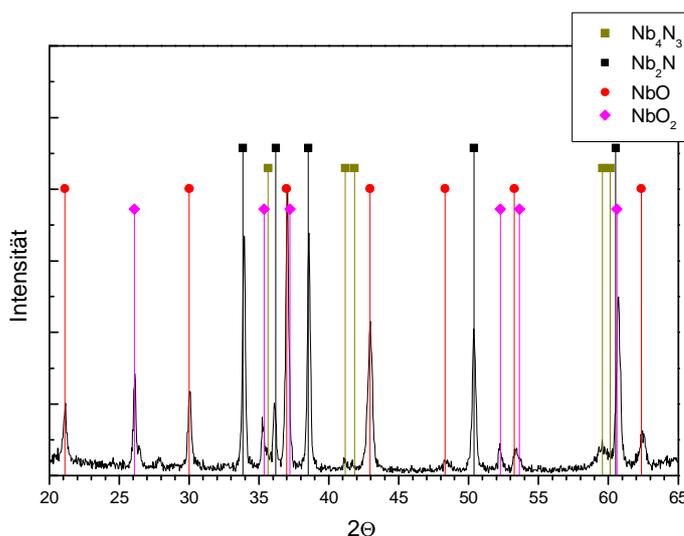
### II.2.5. 500 nm Nb auf $\text{SiO}_2$ , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei $900^\circ\text{C}$

Auch bei dieser Temperatur liegen  $\text{Nb}_2\text{N}$  und  $\text{NbO}$  nebeneinander vor. Durch die erhöhte Temperatur kommt es zur verbesserten Rekristallisation des Film, genauso, wie sich die Reaktivität des Stickstoffs erhöht, so dass die Intensitäten der  $\text{Nb}_2\text{N}$ -Reflexe im Vergleich zur  $800^\circ\text{C}$ -Probe ansteigen; der (101)-Reflex der Phase zeigt jetzt die stärkste Intensität im Diffraktogramm. Die Intensitäten der  $\text{NbO}$ -Reflexe haben ebenfalls zugenommen, allerdings in geringerem Ausmaß.

Ein schwacher Reflex bei  $26,5^\circ$  deutet auf die beginnende Bildung von  $\text{NbO}_2$  hin.

Verglichen mit dem 200-nm-Film kommt es kaum zu Unterschieden. Die auftretenden Reflexe sind jedoch beim 500-nm-Film intensiver, was auch darauf zurückzuführen ist, dass der 500-nm-Film mehr beugendes Material enthält. Die detektierten Reflexe sind im dünnen und im dicken Film gleich, es tritt beim 200-nm-Film sogar der nicht zugeordnete Reflex bei  $33,5^\circ$  auf, allerdings weniger ausgeprägt. Sehr schwach ist auch der  $\text{NbO}_2$ -Reflex erkennbar.

### II.2.6. 500 nm Nb auf $\text{SiO}_2$ , aufgedampft, 1 min Stickstoff bei $1000^\circ\text{C}$



**Abbildung 26:** Diffraktogramm von 500 nm Nb auf  $\text{SiO}_2$  nach 1 min RTP in molekul.  $\text{N}_2$  bei  $1000^\circ\text{C}$

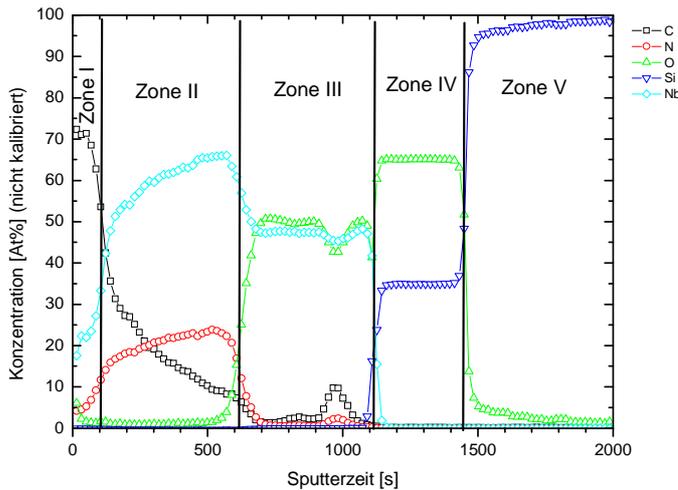
Ab  $1000^\circ\text{C}$  zeigt das Röntgendiffraktogramm in Abb. 26 die Bildung der Phasen  $\text{NbO}_2$  und  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ .

Es treten sehr viele Reflexe des  $\text{NbO}_2$  auf, während sich die Intensitäten der  $\text{NbO}$ -Reflexe im Vergleich zur  $900^\circ\text{C}$ -Temperatur deutlich verringert haben. Ein Teil des  $\text{NbO}$  dürfte sich also zu  $\text{NbO}_2$  umgesetzt haben.

Die Reflexintensitäten des  $\text{Nb}_2\text{N}$  nehmen im Vergleich zur  $900^\circ\text{C}$ -

Probe leicht ab. Es treten schwache Reflexe des  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  auf. Im Vergleich zum 200-nm-Film sind die die Reflexe der oxidischen Phasen im 500-nm-Film zahlreicher und auch deutlich intensiver.  $\text{Nb}_2\text{N}$ ,  $\text{NbO}$  und  $\text{NbO}_2$  dürften etwa zu gleichen Anteilen im Film vorliegen.

Bei 1000 °C ist die Diffusionsgeschwindigkeit und die Reaktivität des Stickstoffs so groß, dass es wie beim 200-nm-Film auf Grund des Schneepflug-Effekts [104] zur Aufstauung von Sauerstoff und Stickstoff kommt, mit der Folge, dass höhere Oxide und Nitride ( $\text{NbO}_2$  bzw.



**Abbildung 27: SIMS-Element-Tiefenprofil des aufgedampften 500 nm Nb-Films nach 1 min RTP in molekul. Stickstoff bei 1000°C**

17 auf etwa 35 At%.

Auffallend in dieser Zone ist wiederum der hohe Kohlenstoffgehalt, der keiner bestimmten Stöchiometrie entspricht, während Niob und Stickstoff parallel ansteigen, was für die Bildung des  $\text{Nb}_2\text{N}$  in dieser Region spricht, während gleichzeitig Kohlenstoff abgeschieden wird (s. Kap. II.1.7.).

*Zone II (150 bis 600 s):* In diesem Bereich sinkt der Kohlenstoffgehalt des Films kontinuierlich von 40 auf etwa 7 At% ab. Gleichzeitig springen Niob und Stickstoff auf 55 - 65 bzw. 20 – 25 At%, was recht gut der Zusammensetzung  $\text{Nb}_2\text{N}$  entspricht. Die Grenze zwischen Zone I und II verläuft relativ unscharf.

*Zone III (600 – 1100 s):* Der Übergang zwischen Zone II und Zone III verläuft ähnlich unscharf. Es kommt hier zu einem starken Anstieg des Sauerstoffgehaltes von etwa 1 – 2 At% auf 50 At%. Im gleichen Maße sinkt der Stickstoffanteil von 25 auf etwa 1 At% und der Niobgehalt von 65 auf 50 At%. Der Kohlenstoffgehalt beträgt etwa 3 – 4 At%; es liegt also quasi reines  $\text{NbO}$  vor. Im Bereich des Übergangs von Zone II zu Zone III hindert das frisch gebildete  $\text{Nb}_2\text{N}$  die Diffusion des Sauerstoffs und führt zu seiner Aufstauung, so dass hier

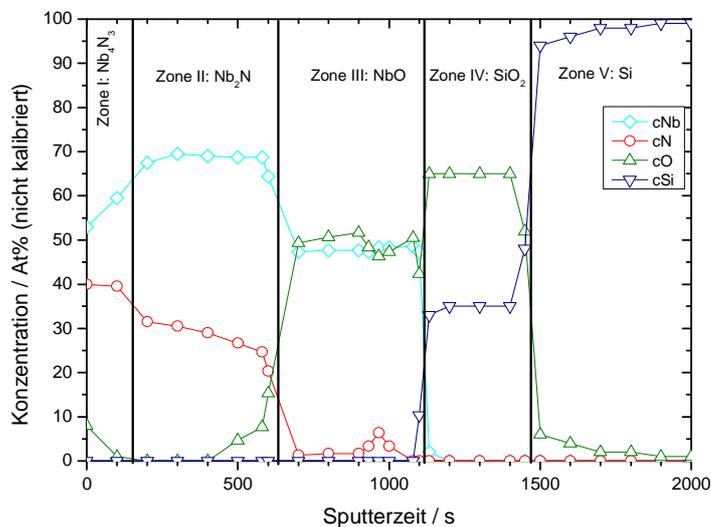
$\text{Nb}_4\text{N}_3$ ) gebildet werden. Auf Grund der erhöhten Reaktivität des Gases fällt der Schichtdickenunterschied der Filme kaum ins Gewicht.

Ein Tiefenprofil des Films zeigt die Bildung von drei scharf begrenzten Zonen (Abb. 24).

*Zone I (0 bis 150 s):* Die Deckschicht zeichnet sich durch einen hohen Kohlenstoffgehalt aus, der zwischen 70 und 40 At% liegt. Der Stickstoffgehalt steigt von 8 auf 15 At%, und der Niob-Gehalt von

das im XRD identifizierte  $\text{NbO}_2$  entstanden sein könnte. Kurz bevor Zone III in Zone IV übergeht (das  $\text{SiO}_2$ -Substrat), kommt es zu einer Unstetigkeit: Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt nehmen nach etwa 1000 s Sputterzeit kurz zu (Stickstoff von etwa 1 auf 5 At%, Kohlenstoff von etwa 2 auf 11 At%). Gleichzeitig nehmen Sauerstoff und Niob-Konzentration leicht ab (Sauerstoff von 50 auf ca. 42 und Niob von 48 auf 45 At%). Möglicherweise ist hier eine Änderung im mikrokristallinen Aufbau des ursprünglichen Nb-Films sichtbar. So ist es denkbar, dass die ersten Atomlagen des abgeschiedenen Films aus besonders stark texturierten, flach aufgewachsenen Kristalliten besteht, während sich später auftreffende Teilchen auf Grund der mittlerweile veränderten Oberflächenbeschaffenheit des Films anders arrangieren können. So ist es von Edelmetallschichten auf z.B. Graphit oder  $\text{MoS}_2$  bekannt, dass diese stark (111)-texturiert parallel zum Substrat unter Bildung kleiner Plättchen aufwachsen. Diese Plättchen sind atomar flach und enthalten keine Fehlstellen [105]. So könnte sich der durch den Schneeflug-Effekt in tiefere Filmzonen getriebene Sauerstoff und der von oben eindringende Kohlenstoff vor dem besonders feinkristallinen Bereich aufstauen, da die weitere Diffusion hier erschwert ist.

*Zonen IV und V (1100 – 2000 s):* In diesem Bereich ist das thermisch oxidierte Siliciumsub-



**Abbildung 28: Modifiziertes SIMS-Tiefenprofil des aufgedampften 500-nm-Films nach 1 min  $\text{N}_2$  bei  $1000^\circ\text{C}$ . Der C-Gehalt wurde subtrahiert.**

strat ansässig. Es ist keine Ausdiffusion von Silicium oder Sauerstoff aus dem Substrat erkennbar, Metallfilm und Substrat sind sehr scharf von einander abgegrenzt.

Auch dieses Tiefenprofil wurde unter Subtraktion der Kohlenstoffkonzentration neu berechnet und wodurch sich ein verändertes, aber stimmiges Bild der Filmzusammensetzung ergibt. Dieses Profil ist in Abb. 28 dargestellt. Es zeigt die Bildung unterschiedlicher Zonen, die sich

mit guter Übereinstimmung den im XRD gefundenen Phasen zuordnen lassen.

*Zone I (0 – 150 s):* Die dünne Oberflächenzone besteht aus etwa 40 At% Stickstoff und 53 bis 60 At% Niob, womit sie sich der Phase  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  zuordnen lässt, deren schwache Reflexe im XRD identifiziert wurden. Darüber hinaus wurden geringe Sauerstoffkonzentrationen

von 8 At% direkt an der Oberfläche gefunden, die aber sofort auf 0 At% absanken. Vermutlich kam es durch Lagerung zu einer leichten Oberflächenoxidation des Films.

*Zone II (150 – 620 s):* Hier liegt die Konzentration des Niobs konstant bei knapp 70 At%, während der N-Gehalt kurz nach dem Übergang aus Zone I bei 30 At% liegt und im Verlauf der Zone II leicht abnimmt und auf 25 At% sinkt. Die Stöchiometrie weicht zwar immer noch leicht von der idealen Zusammensetzung ab, entspricht aber nach Subtraktion des Kohlenstoffs wesentlich besser der ebenfalls im XRD detektierten Phase Nb<sub>2</sub>N. Im Übergangsbereich zur nächsten Zone steigt die Sauerstoffkonzentration deutlich an.

*Zonen III - V (620 – 2000 s):* Da in diesem Bereich schon vorher kaum C gefunden wurde, ändert sich an der Phasenzusammensetzung in diesen Zonen nichts. Direkt auf dem Substrat befindet sich die Oxidzone, gefolgt vom thermisch oxidierten Si-Substrat.

### **II.2.7. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1100 °C**

Der Film entspricht nach dieser Reaktion im Wesentlichen der Filmzusammensetzung bei 1000 °C. Die Reflexe des Nb<sub>2</sub>N und des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> haben an Intensität leicht zugenommen, während die Reflexintensitäten der oxidischen Phasen in etwa konstant geblieben sind.

Es fällt auf, dass im Vergleich zum 200-nm-Film noch NbO vorhanden ist, welches im dünneren Film bei dieser Temperatur bereits vollständig weiter zu NbO<sub>2</sub> umgesetzt wurde. Dieser Unterschied in der Reaktivität ist auf die unterschiedliche Dicke des Films zurückzuführen.

### **II.2.8. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min Stickstoff bei 1200 °C**

Die Menge des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> nimmt auf Kosten des Nb<sub>2</sub>N zu, während NbO<sub>2</sub>- und NbO-Anteil weiterhin konstant bleiben.

In diesem Diffraktogramm treten viel mehr Reflexe des NbO<sub>2</sub> auf, die in den bei tieferen Temperaturen erzeugten Filmen nicht zu beobachten waren und im Rauschen untergegangen sind. Ihre Detektierbarkeit spricht für die Auffüllung von Oktaederlücken im NbO<sub>2</sub>-Gitter, die durch verstärkte thermische Diffusion von Sauerstoff aus dem SiO<sub>2</sub>-Substrat im Zusammenspiel mit der Aufstauung an den im Oberflächenbereich gebildeten Nitridphasen und zunehmender Rekristallisation bei erhöhter Temperatur zu Stande kommt.

Im Vergleich zum 200-nm-Film fällt auf, dass im dicken Film ab etwa 900 – 1000 °C ein komplexes Phasengemisch im Film vorliegt. Dies ist erklärbar durch die unterschiedliche Dicke der Filme. Durch Diffusionsprozesse wird im dünnen Film die NbO-Zone „zusammen-

gedrückt“ und verschwindet bzw. es entsteht stattdessen NbO<sub>2</sub>. Im dickeren Film ist dagegen mehr Platz vorhanden, so dass das NbO bis 1200 °C existieren kann.

Die Phasenbildung im 500-nm-Film wird in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2: Phasenbildung im aufgedampften 500-nm-Film bei der Nitridierung in N<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen**

As deposited	Nb, NbO (?)
600 °C	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N, NbO
700 °C	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N, NbO
800 °C	Nb <sub>2</sub> N, NbO
900 °C	Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
1000 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
1100 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
1200 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>

Auf Grund der größeren Schichtdicke und vor allem der Einlagerung von Sauerstoff im as-deposited-Film zeigt der 500-nm-Film eine etwas andere Reaktivität als der 200-nm-Film. So ist bereits ab 600 °C kristallines Nb<sub>2</sub>N neben NbO nachweisbar, die im dünnen Film erst ab 700 °C detektierbar sind. Dies ist auf Rekristallisation des im Film gelösten Sauerstoffs zurückzuführen, der die Diffusion des Stickstoffs unter Aufstauung hindert, wodurch sich kristalline Phasen bei tiefer Reaktionstemperatur bilden können. Die Dicke des Metallfilms ermöglicht es außerdem, einen differenzierteren Einblick über die gebildeten Phasen zu bekommen, da den gebildeten Produkten mehr Raum zur Verfügung steht. So ist es bei mittlerer Temperatur (1000 °C) möglich, viele Nitrid- und Oxidphasen nebeneinander zu identifizieren.

### II.3. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, RTP mit Stickstoff, 1 min, 600 bis 1200 °C

#### II.3.1 Beschreibung der Ausgangsschicht

Der (110)-Reflex im as-deposited-Film ist in Folge einer geringen kompressiven Spannung gegenüber der Literaturlage um etwa 0,2° zu kleineren Winkeln verschoben. Weder der (200)-Reflex noch der vom (400)-Reflex des Si überlagerte (211)-Reflex wurden detektiert, woran man auch im gesputterten Film ein texturiertes Wachstum erkennt.

Mit Hilfe der Scherrer-Beziehung ergibt sich die durchschnittliche Kristallitgröße des Films zu etwa 12,5 nm, der gesputterte Film zeichnet sich also gegenüber dem aufgedampften Film durch leicht vergrößerte Kristallite aus.

#### II.3.2. 200 nm Niob auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min Stickstoff bei 600 °C

Unter Verwendung von Lorentz-Profilen erkennt man in Abb. 29 die Überlagerung zweier Reflexe, wobei der intensivere Reflex bei 37,29° in 2 $\Theta$  dem nach Stickstoffeinlagerung zu kleineren Winkeln verschobenem Nb-(110) entspricht, also der bereits aus den anderen Filmen bekannten festen Lösung  $\alpha$ -Nb(N). Die Verschiebung des (110)-Reflexes fällt jedoch stärker aus ( $\Delta_{\text{sputter}} \approx 1,5^\circ$ ,  $\Delta_{\text{dampf}} \approx 0,3^\circ$ ) als bei der aufgedampften Schicht, was auf eine größere Menge an eingelagertem Stickstoff schließen lässt.

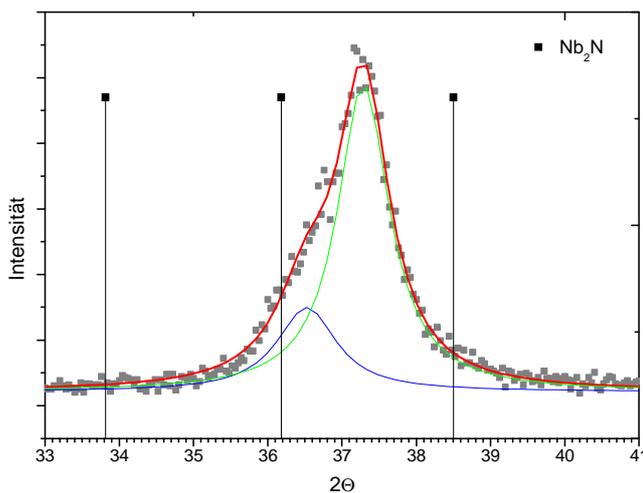


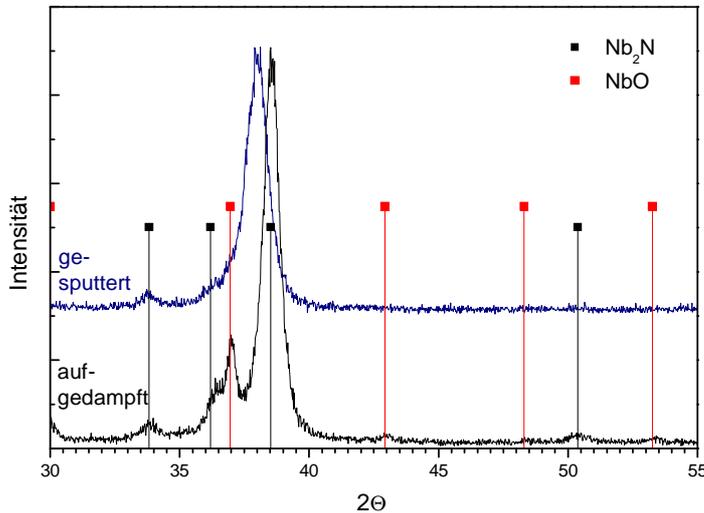
Abbildung 29: Lorentz-Fit des Nb-(100)-Reflexes des auf SiO<sub>2</sub> gesputterten 200-nm-Films nach 1 min N<sub>2</sub> bei 600°C

Das zweite, weniger intensive Maximum liegt bei 36,52°. Dieser Reflex lässt sich einem zu höheren Winkeln verschobenen (002)-Reflex des Nb<sub>2</sub>N zuordnen, der bei 36,184° lokalisiert ist. Die Phase Nb<sub>2</sub>N befindet sich im gesputterten Film bereits in der Bildung, allerdings sind noch nicht alle Gitterplätze belegt. Der Reflex ist etwas intensiver als im aufgedampften Film. Eine Erklärung für die leicht erhöhte Reaktivität des gesputterten Films liegt in der höheren Reinheit des

aufgesputterten Materials. Da der Film im Vergleich zum aufgedampften Material weniger Sauerstoff enthält, wird die Eindiffusion des Stickstoffs bei dieser tiefen Reaktionstemperatur erleichtert. Im aufgedampften Film hingegen wird Sauerstoff im Nb-Gitter eingelagert,

wodurch die Eindiffusion des Stickstoffs erschwert wird. NbO fungiert als Diffusionsbarriere für Stickstoff.

### II.3.3. 200 nm Niob auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min Stickstoff bei 700 °C



**Abbildung 30: Vergleich der gebildeten Phasen in den dünnen Niobfilmen nach der Reaktion in molekularem Stickstoff bei 700 °C**

Bei der Reaktion mit Stickstoff bei 700 °C liegt überwiegend die feste Lösung  $\alpha$ -Nb(N) vor. Verglichen mit der Temperatur bei 600 °C nimmt die Reflexverschiebung jedoch ab. Gleichzeitig werden schwache und breite Reflexe des Nb<sub>2</sub>N detektiert.

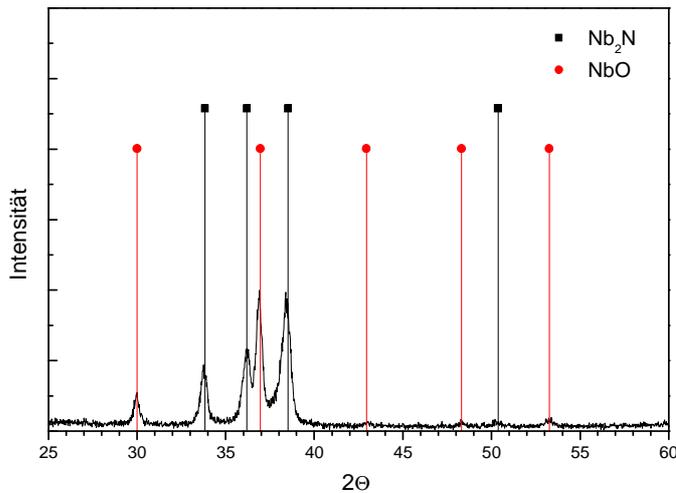
Der aufgedampfte 200-nm-Film zeigt bei dieser Temperatur bereits deutliche Reflexe des Nb<sub>2</sub>N (s. Abb. 30); es treten außerdem einige schwache Reflexe des

NbO auf. Für die Existenz einer oxidischen Phase gibt es im gesputterten Film bei dieser Temperatur noch keine Hinweise, die Diffusion des Sauerstoffs aus dem Substrat in den Metallfilm ist bei dieser Temperatur noch vernachlässigbar. So bildet sich das NbO im aufgedampften Film durch Rekristallisation der  $\alpha$ -Nb(O)-Phase, die während der Präparation entstanden ist.

### II.3.4. 200 nm Niob auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min Stickstoff bei 800 °C

Nach der Reaktion bei 800 °C finden sich auch im gesputterten Film Nb<sub>2</sub>N und NbO. Das Reflexmuster ist bei dieser Temperatur vergleichbar mit dem Diffraktogramm des aufgedampften 200-nm-Films nach der Reaktion in Stickstoff bei 700 °C (Abb. 30 und 31). Die breite Reflexform deutet auf die irregulären  $\alpha$ -Phase hin, deren Reste noch im Film vorhanden sind.

Das NbO zeigt nur einige intensive Reflexe, wie den (110) bei  $30,0^\circ$  oder den (111) bei



**Abbildung 31: Röntgendiffraktogramm von 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min N<sub>2</sub> bei 800 °C**

36,95°. Andere Reflexe zeigen sehr geringe Intensitäten und große Halbwertbreiten, wie der (211) bei  $53,2^\circ$  oder der (220) bei  $62,3^\circ$ . Das NbO-Gitter weist also eine hohe Fehlstellenkonzentration auf, und die Menge des durch Sauerstoffdiffusion aus dem SiO<sub>2</sub>-Substrat gebildeten NbO ist gering.

Im Vergleich zeigt der aufgedampfte Film bei 800 °C eine größere Anzahl an Reflexen sowohl des NbO als

auch des Nb<sub>2</sub>N. Die Reflexe des Nitrids sind deutlich intensiver als die des Oxids, was darauf schließen lässt, dass sich die gesamte feste Lösung  $\alpha$ -Nb(N) zu Nb<sub>2</sub>N umgesetzt hat. Der Reaktivitätsunterschied dürfte seinen Ursprung in der Kristallitgröße und der höheren Reinheit der as-deposited-Filme haben: Die kleineren Kristallite erleichtern zum einen die Diffusion des Stickstoffs in den Film unter Bildung nitridischer Phasen und zum anderen wird der diffusionshemmende Einfluss des im Gitter befindlichen Sauerstoffs durch die erhöhte Temperatur verringert bzw. aufgehoben.

### II.3.5. 200 nm Niob auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min Stickstoff bei 900 °C

Es liegen wiederum Nb<sub>2</sub>N und NbO nebeneinander vor. Die Intensitäten der Nb<sub>2</sub>N-Reflexe nehmen im Vergleich zur 800 °C-Probe zu, die des NbO verändern sich praktisch nicht.

Der aufgedampfte Film zeigt intensivere Reflexe sowohl für das Nb<sub>2</sub>N als auch für das NbO.

### II.3.6. 200 nm Niob auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1000 °C

Ab einer Reaktionstemperatur von 1000 °C kommt es zur Bildung geringer Mengen des höheren Oxids NbO<sub>2</sub>. Vorherrschende Phase im Film bleibt das Nb<sub>2</sub>N, die ohnehin schwache Intensität der NbO-Reflexe nimmt weiter ab. Es ist davon auszugehen, dass die Oxidzone des Films in der Nähe des SiO<sub>2</sub>-Substrats deutlich schmaler ausfällt als im aufgedampften Film, so dass der Schneepflugeffekt hier stärkere Auswirkungen hat. Im

Gegensatz zum aufgedampften Film wird noch kein  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  beobachtet; außerdem ist die  $\text{NbO}_2$ -Menge dort größer.

Die größere Menge an sauerstoff- bzw. stickstoffreicheren Verbindungen im aufgedampften Film bestätigt seine Zusammensetzung aus kleineren Kristalliten. Die größere Anzahl an Korngrenzen verstärkt den Schneepflugeffekt und führt zur Bildung des  $\text{NbO}_2$ . Auch die Bildung der höher nitridierten Phase  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  wird durch die erleichterte Diffusion im aufgedampften Film bereits bei dieser Temperatur ermöglicht. Die Halbwertsbreiten der  $\text{Nb}_2\text{N}$ -Reflexe sind sowohl im aufgedampften als auch im gesputterten Film vergleichbar. Eine Berechnung der Kristallitgröße ergibt mit etwa 33 nm im aufgedampften resp. 34 nm im gesputterten Film praktisch gleiche Kristallitgrößen. Unabhängig vom Herstellungsprozess des Films rekristallisieren die kleineren Kristallite während des Nitridierungsprozesses und wachsen zu größeren Einheiten zusammen.

### **II.3.7. 200 nm Niob auf $\text{SiO}_2$ , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1100 °C**

Hier treten im gesputterten Film erstmals Reflexe des  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  auf, wie z.B. der schwache (220)-Reflex bei  $59,5^\circ$  in  $2\Theta$ . Das  $\text{NbO}$  verschwindet und es sind nur noch wenige Reflexe der Phase detektierbar. Die Intensitäten der  $\text{NbO}_2$ -Reflexe bleiben konstant.

Im Vergleich hierzu wird im aufgedampften Nb-Film kein  $\text{NbO}$  mehr detektiert.

### **II.3.8. 200 nm Niob auf $\text{SiO}_2$ , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1200 °C**

Bei 1200 °C ist kein  $\text{NbO}$  mehr im Film vorhanden, es wurde durch den „Druck“ des eindiffundierenden Stickstoffs vollständig zu  $\text{NbO}_2$  umgesetzt. Die Menge des  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  bleibt gering, die Reflexe der Phase sind kaum zu erkennen;  $\text{Nb}_2\text{N}$  ist das Hauptprodukt der Nitridierungsreaktion.

Die Ergebnisse der Reaktionen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

**Tabelle 3: Gebildete Phasen im gesputterten 200-nm-Film nach der einminütigen Nitridierung in N<sub>2</sub>**

as deposited	Nb
600 °C	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N (?)
700 °C	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N
800 °C	$\alpha$ -Nb(N) (?), Nb <sub>2</sub> N, NbO
900 °C	Nb <sub>2</sub> N, NbO
1000 °C	Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub> , NbO
1100 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
1200 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>

Der gesputterte 200-nm-Film weist eine Reaktivität auf, die vom aufgedampften Film abweicht. So ist die feste Lösung  $\alpha$ -Nb(N) hier bis 800 °C beständig, da der Film auf Grund seiner höheren Reinheit mehr Stickstoff aufnehmen kann.

Die verminderte Reaktivität des Films wird auch bei der Betrachtung der oxidischen Phasen deutlich, die trotz hoher Reaktionstemperaturen dazu führt, dass NbO<sub>2</sub> und NbO nebeneinander vorliegen, während im aufgedampften Film Ausdiffusion und Kompression von Sauerstoffverunreinigungen schneller in der Bildung des höheren Oxids NbO<sub>2</sub> resultiert.

## II.4. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, RTP mit Stickstoff, 1 min, 600 bis 1200 °C

### II.4.1. Beschreibung der Ausgangsschicht

Der Nb-(110)-Reflex bei 38,49° 2 $\Theta$  entspricht der Literaturlage des Reflexes bei 38,51°, es

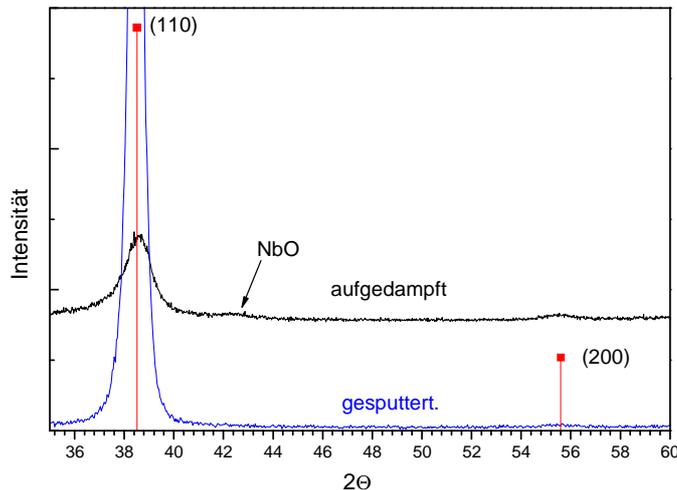


Abbildung 32: Vergleich der Diffraktogramme des gesputterten (blau) und des aufgedampften (schwarz) 500-nm-Films

treten also kaum Spannung durch Einlagerung von verunreinigenden Fremdatomen auf. Auch in diesem Film wurde der (200)-Reflex bei 55,5° detektiert, jedoch nur mit geringer Intensität.

Die Intensität des Hauptreflexes ist sehr hoch, verglichen sowohl mit dem gesputterten 200-nm-Film als auch dem aufgedampften 500-nm-Film. Mit einer Halbwertsbreite von 0,573° folgt

aus der Scherrer-Gleichung eine durchschnittliche Kristallitgröße von etwa 13,5 nm; die Ausdehnung der Niob-Kristallite ist also vergleichbar mit der Kristallitgröße im gesputterten 200-nm-Film, die dort bei etwa 12,5 nm lag. Auch beim Sputterprozess lässt sich kein Einfluss der Schichtdicke bzw. der Präparationsdauer der Schicht auf die Größe der Kristallite feststellen.

Der Unterschied zum aufgedampften 500-nm-Film ist wesentlich deutlicher, da die Intensität des (110)-Reflexes stark verändert ist, wie Abb. 32 zeigt. Im aufgedampften Film ist der (200)-Reflex bei 55,5° ebenfalls deutlich sichtbar, so dass dieser Film zwar eine geringere Kristallitgröße und gleichermaßen auch eine geringere Textur aufweist als der gesputterte Film. Die stärkere Textur des gesputterten Films ist verantwortlich für die beinahe vollständige Auslöschung des (200)-Reflexes, obwohl auf Grund der größeren Kristallite vergleichbare Reflexintensitäten detektiert wurden.

Zusätzlich ist erkennbar, dass der gesputterte Film reiner ist als der aufgedampfte, wo neben den Reflexen des Metalls ein schwacher NbO-Reflex auftritt.

#### II.4.2. 500 nm Niob auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min Stickstoff bei 600 °C

Es erfolgt die bereits bekannte Einlagerung von Stickstoff unter Bildung der festen Lösung  $\alpha$ -Nb(N).

Die Verschiebung des (110)-Reflexes beträgt etwa 0,5° und fällt geringer aus als die Reflexverschiebung in der gesputterten 200-nm-Schicht, wo etwa 1,5° beobachtet wurden. Dies

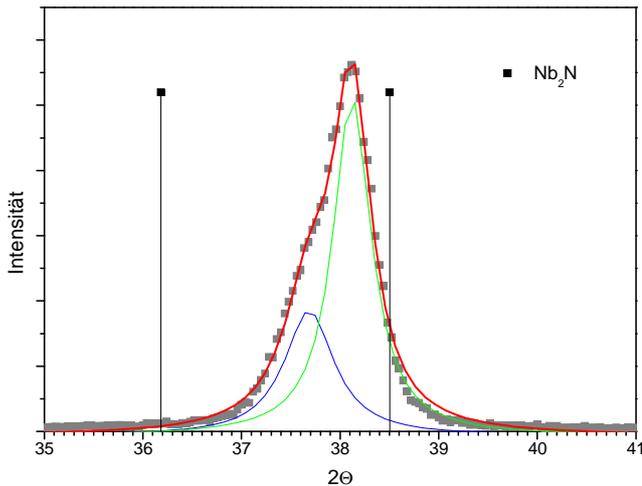


Abbildung 33: Lorentz-Fit des Nb-(110)-Reflexes nach der Nitridierung bei 600°C

deutet darauf hin, dass die Schicht im Reaktionszeitraum von einer Minute vollständig durchdrungen wird, und sich zunächst nur die feste Lösung bildet. Erst nachdem diese gesättigt ist, entsteht von der Oberfläche her kristallines Nb<sub>2</sub>N. Außerdem wird in beide Filme insgesamt die gleiche Menge Stickstoff eingelagert, so dass die N-Konzentration im dicken Film geringer ist als im dünnen Film, was zur kleineren Verschiebung des Reflexes führt.

Wie bereits bei den anderen Filmen entsteht der verschobene Reflex durch Überlagerung von zwei Einzelreflexen (Abb. 33). Der schwächere Reflex bei 37,69° in 2 $\Theta$  lässt sich dem (002)-Reflex des Nb<sub>2</sub>N zuordnen, während der Reflex der  $\alpha$ -Phase das Maximum bei 38,12° erreicht. Die Intensitätsverhältnisse der sich überlagernden Reflexe sind in beiden gesputterten Filmen vergleichbar. In den aufgedampften Filmen wird die Nb<sub>2</sub>N-Bildung durch den eingelagerten Sauerstoff gehemmt, während der bessere Reinheitsgrad der gesputterten Filme die Stickstoffeinlagerung erleichtert. Die höhere Kristallinität der gesputterten Filme führt darüber hinaus zur Detektion stärkerer Intensitäten.

### II.4.3. 500 nm Niob auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min Stickstoff bei 700 °C

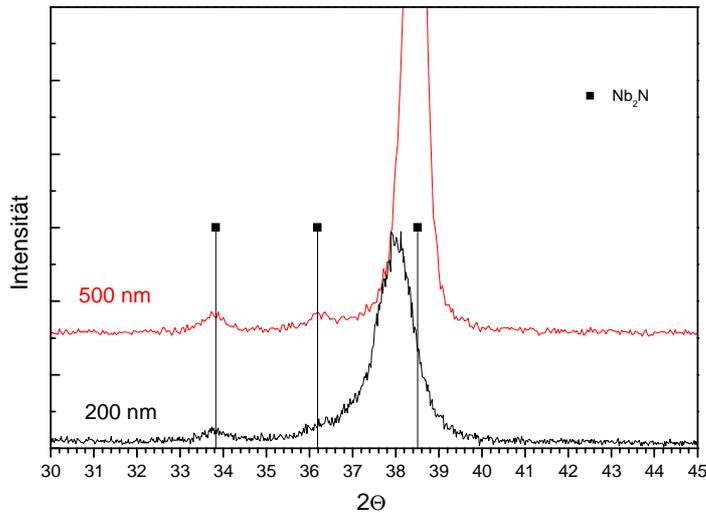


Abbildung 34: Vergleich der Nb<sub>2</sub>N-Reflexe im 200- und im 500-nm-Film nach der Nitridierung bei 800 °C

Bei dieser Temperatur setzt sich die bei 600 °C beginnende Bildung des Nb<sub>2</sub>N fort, was zur Detektion diverser Reflexe dieser Phase führt. Im Vergleich zur dünneren gesputterten Schicht belegen die Diffraktogramme (Abb. 34) eine verstärkte Neigung zur Bildung des Nb<sub>2</sub>N, da seine Reflexe deutlicher detektierbar sind. Dies dürfte auf die größere Schichtdicke zurückzuführen sein, so dass auch schwächere Reflexe der Phase sichtbar werden. Die Berechnung der Kristallitgrößen ergibt für den 200-nm-Film etwa 8 nm, während die Nb<sub>2</sub>N-Kristallite des 500-nm-Films mit ca. 18 nm mehr als doppelt so groß sind.

### II.4.4. 500 nm Niob auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min Stickstoff bei 800 °C

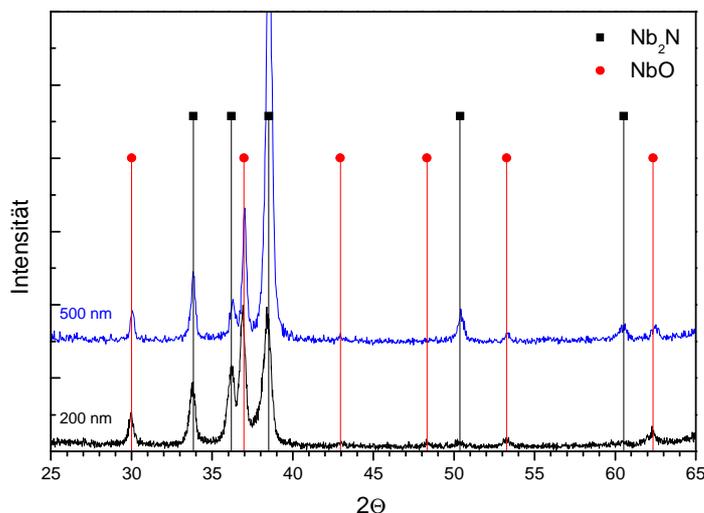


Abbildung 35: XRD des 200- und des 500-nm-Films nach der Nitridierung in N<sub>2</sub> bei 800 °C

Verglichen mit der Reaktion bei 700 °C kommt es durch thermisch induzierte Rekristallisationsprozesse zur Entwicklung schärferer und intensiverer Reflexe des Nb<sub>2</sub>N. Einige schwache Reflexe gehören zum NbO, welches sich in Folge beginnender Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem SiO<sub>2</sub> bildet. Das Diffraktogramm des 500-nm-Films unterscheidet sich nur in Details von dem des 200-nm-Films (Abb. 35). Die Reflexintensitäten des NbO sind bei beiden Filmen gleich, während die Reflexe des Nb<sub>2</sub>N im dicken Film intensiver sind. Einige Reflexe, wie z.B. der (110)-Reflex bei 60,50°, der (102)-Reflex bei 50,36° oder der (112)-

Reflex bei  $72,57^\circ$  sind im dünneren Film praktisch nicht detektierbar. Das sehr gleichartige Verhalten der Oxidreflexe zeigt, dass die sich in Interfacenähe bildende Oxidzone in beiden Filmen gleich dick ist und durch die schnelle Diffusion des Stickstoffs in den Film hinein bestimmt wird. Die Sauerstoffdiffusion muss bei dieser Temperatur viel langsamer verlaufen, so dass es bei beiden Schichtdicken zu der beobachteten gleichartigen Ausbildung der Oxidzone kommt.

#### II.4.5. 500 nm Niob auf $\text{SiO}_2$ , gesputtert, 1 min Stickstoff bei $900^\circ\text{C}$

Der Anteil des  $\text{Nb}_2\text{N}$  nimmt gegenüber der Temperatur bei  $800^\circ\text{C}$  deutlich zu, während sich die Menge des  $\text{NbO}$  praktisch nicht ändert.

Der dünnere gesputterte Film zeigt deutlich geringere Intensitäten der  $\text{Nb}_2\text{N}$ - und  $\text{NbO}$ -Reflexe. Der Anteil des Oxids nimmt im Vergleich zur vorherigen Temperatur ab, da die Reaktivität des Stickstoffs durch die erhöhte Temperatur zugenommen hat, wodurch der Sauerstoff quasi im Substrat gehalten wird.

Der aufgedampfte 500-nm-Film zeigt bei  $900^\circ\text{C}$  bereits erste Reflexe des  $\text{NbO}_2$ .

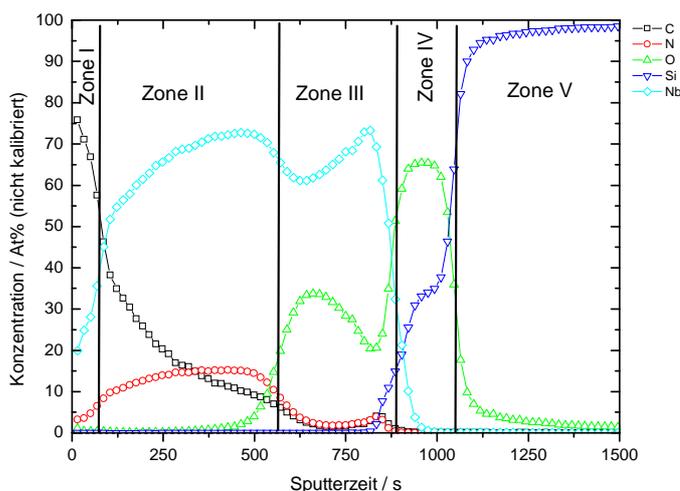
#### II.4.6. 500 nm Niob auf $\text{SiO}_2$ , gesputtert, 1 min Stickstoff bei $1000^\circ\text{C}$

Hauptprodukte der Nitridierungsreaktion bleiben  $\text{Nb}_2\text{N}$  und  $\text{NbO}$ .

Zusätzlich zu den bisher gefundenen Phasen tritt nach dieser Reaktion der schwache und

breite (220)-Reflex des  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  bei  $59,47^\circ 2\Theta$  auf. Weitere Reflexe dieser Phase wurden jedoch nicht beobachtet, was den Nachweis des Produkts erschwert; allerdings treten bei höheren Reaktionstemperaturen weitere Reflexe des  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  auf.

Von diesem Film wurde ein Elementares Tiefenprofil erstellt, das in Abb. 36 dargestellt ist. Vergleichbar mit dem aufgedampften 500-nm-Film sind auch hier fünf Zonen unterscheidbar (s. Abb. 27).



**Abbildung 36: SIMS-Tiefenprofil des gesputterten 500-nm-Nb-Films nach Nitridierung in Stickstoff bei  $1000^\circ\text{C}$**

*Zone I (0 – 100 s):* Wie im aufgedampften Film ist im gesputterten Film in diesem Bereich ist eine große Menge an Kohlenstoff eingelagert, dessen Gehalt mit zunehmender Sputterdauer von 75 auf etwa 50 At% sinkt. Der Niobgehalt liegt an der Oberfläche bei 20 At%, der Gehalt des Stickstoffs bei 3 At%. Nach 100 s, beim Übergang in die Zone II, sind ihre Gehalte auf 40 At% (Nb) bzw. 9 At% (N) angestiegen. Im Gegensatz zum aufgedampften Film ist das Verhältnis von Stickstoff zu Niob relativ weit entfernt von der 1 : 2-Stöchiometrie, so dass man aus dem Tiefenprofil kaum auf die Phase Nb<sub>2</sub>N schließen kann. Jedoch zeigt der parallele Verlauf von Niob- und Stickstoffkonzentration die Bildung eines Nitrids an. Es ist denkbar, dass es analog zum substöchiometrischen Nioboxid eine unterstöchiometrische stickstoffhaltige Niobverbindungen gibt, die zur Identifizierung des Nb<sub>2</sub>N im XRD führt, deren tatsächliche Zusammensetzung jedoch von der 1 : 2-Stöchiometrie abweicht. So ist vom chemisch eng verwandten Vanadium bekannt, dass die V<sub>2</sub>N-Struktur zwischen 23 und 33 At% Stickstoff enthalten kann, also trotz ähnlicher Gitterparameter deutlich unterstöchiometrisch vorliegen kann [106]. Insbesondere im kohlenstoff-korrigierten Tiefenprofil in Abb. 37 zeigt sich, dass der Stickstoffanteil in diesem Filmbereich erhöht ist und bei etwa 25 At% liegt.

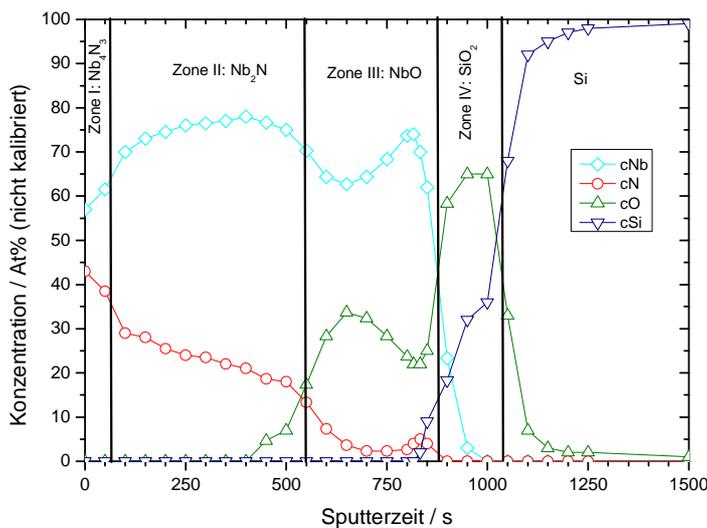
Eine andere Möglichkeit zur Erklärung dieser Abweichung könnte sein, dass die einzelnen Nb-Kristallite des Films nicht vollständig nitridiert werden, sondern dass auf Grund der gehemmten Diffusion im Bulkmaterial im Vergleich zur schnelleren Korngrenzendiffusion ein Metallkern im Kristallit übrig bleibt. Auf Grund der geringen Auflösung des SIMS kommt es dann zu einer scheinbar unterstöchiometrischen Zusammensetzung der Phase. Auf Grund der Ergebnisse aus Kapitel II.11.1. (Kurztemperungen mit molekularem Stickstoff) ist dieser Ansatz jedoch als unzutreffend auszuschließen, da bereits kurze Temperungen von 10 s Dauer zur Bildung von Nb<sub>2</sub>N führen.

*Zone II (100 – 560 s):* In dieser Zone steigt der Niobgehalt kontinuierlich von 50 auf 70 At%, bei paralleler Erhöhung der Stickstoffkonzentration von 10 auf etwa 20 At%. Gleichzeitig sinkt der Kohlenstoffgehalt von etwa 50 bis auf 10 At%. Auch hier liegt ein unterstöchiometrisches, mit Kohlenstoff verunreinigtes Nb<sub>2</sub>N vor. Zone I und Zone II sind sich ähnlich, die Trends aus Zone I, wie die Zunahme der Nb- und der N-Konzentrationen und die Abnahme des C-Gehalts werden fortgesetzt; allerdings gehen diese Änderungen in Zone II langsamer vonstatten. Die Zonen sind nicht besonders scharf voneinander getrennt, was aber für alle Zonen des gesputterten Filmes gilt. Die unscharfen Diffusionsprofile ergeben sich aus den im Vergleich zum aufgedampften Film größeren Kristalliten des gesputterten Materials, die die Diffusion des Stickstoffs in den Film entlang der Korngrenzen erleichtern. Da der gesputterte Film weniger Sauerstoffverunreinigungen enthält, ist die Diffusion

des Stickstoffs weniger gehindert, so dass es zur Bildung wellenförmiger Diffusionsfronten kommt.

*Zone III (560 – 875 s):* In diesem Bereich steigt der Niobgehalt leicht von 60 auf 75 At% an. Im Übergangsbereich von Zone II zu Zone III steigt der Sauerstoffgehalt auf etwa 30 At% an; innerhalb der Zone III sinkt er wiederum leicht bis auf 20 At% ab. Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt nehmen langsam bis auf etwa 2 At% ab. Zone III besteht also aus einer oxidischen Phase, die im XRD als NbO identifiziert wird, deren Zusammensetzung jedoch deutlich von dieser Stöchiometrie abweicht. Kurz vor dem scharfen Übergang zur Zone IV, dem SiO<sub>2</sub>, wird die bereits im aufgedampften Film beobachtete Abweichung der atomaren Konzentrationen registriert: Stickstoff- und Kohlenstoffgehalt steigen leicht an, der Sauerstoffanteil hingegen sinkt. Auch hier führt die Ausbildung plättchenförmiger, reiner Nb-Kristallite in direkter Nähe zum Substrat zu einer Hinderung der Diffusion und einer Aufstauung der eindringenden Gase.

*Zone IV und V (875 – 1500 s):* Hier beginnt das thermisch oxidierte Siliciumsubstrat. Das thermisch erzeugte SiO<sub>2</sub> auf den Si-Wafern war bei den gesputterten Filmen nur 100 nm dick, im Gegensatz zu den aufgedampften Metallfilmen, die auf 300 nm dickem SiO<sub>2</sub> abgeschieden wurden. In der Folge ist die Sputterzeit bis zum Erreichen des reinen Siliciums hier geringer als im aufgedampften Film. Eine geringe Ausdiffusion des Siliciums aus dem Oxid in den Nb-Film ist erkennbar, eine Folge der kürzeren Oxidationszeit und –temperatur des Si-Wafers, so dass hier ein weniger dichtes Oxid entsteht.



**Abbildung 37: Modifiziertes SIMS-Tiefenprofil des gesputterten 500-nm-Films nach der Reaktion in N<sub>2</sub> bei 1000°C. Der C-Anteil wurde aus dem Profil herausgerechnet**

Auch aus diesem Profil wurde der Kohlenstoffanteil herausgerechnet (Abb. 37). Die Folge ist eine deutlich veränderte Zusammensetzung der Deckschicht, die nun recht gut dem Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> entspricht. Die tiefer gelegenen Zonen des Films zeigen auf Grund der nur geringen C-Einlagerung kaum Veränderungen in der oben diskutierten Phasenabfolge.

Der gesputterte 200-nm-Film zeigt dagegen bei 1000 °C noch keine Tendenz zur Bildung N-reicherer Phasen. Statt-

dessen wird hier die beginnende Bildung der O-reichen Phase  $\text{NbO}_2$  beobachtet, deren Reflexe dort deutlich sichtbar sind. Dies widerspricht der Erwartung, dass sich höher nitridierte bzw. oxidierte Produkte im dünneren Film eher (also bei tieferer Temperatur) als im dickeren Film bilden sollten. Eine befriedigende Erklärung für die Beobachtung der Phase im dickeren Film (die ja auch nur anhand eines einzelnen Reflexes erfolgte), könnte in einer etwas größeren Dicke der  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ -Zone im dickeren Film liegen, so dass die Reflexe hier schon detektierbar sind, im dünneren Film jedoch noch nicht.

Der aufgedampfte Film zeigt ab 1000 °C Reaktionstemperatur ein komplexes Phasengemisch mit deutlich sichtbaren Reflexen des  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{N}$ ,  $\text{NbO}$  und  $\text{NbO}_2$ .

#### **II.4.7. 500 nm Niob auf $\text{SiO}_2$ , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1100 °C**

Nach diesem Prozess haben die Intensitäten des  $\text{Nb}_2\text{N}$  deutlich zugenommen. Eine Berechnung der Kristallitgröße in (101)-Richtung ergibt etwa 42 nm. Die Intensitäten der Phase  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  nehmen zu, es sind jetzt diverse Reflexe eindeutig zuzuordnen. Die Reflexe des  $\text{NbO}$  bleiben schwach. Es gibt in diesem Film noch kein Anzeichen für die Bildung des  $\text{NbO}_2$ .

Der 200-nm-Film zeigt erst jetzt die beginnende Bildung des  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ . Wie bereits erwähnt, dürfte dieser scheinbare Reaktivitätsunterschied auf variierende Dicken der  $\text{Nb}_4\text{N}_3$ -Zonen zurückzuführen sein, welches sich wohl auf beiden Filmen gebildet hat, aber nur im dickeren Film detektierbar ist.

#### **II.4.8. 500 nm Niob auf $\text{SiO}_2$ , gesputtert, 1 min Stickstoff bei 1200 °C**

Bei 1200 °C zeigt sich erstmals die beginnende Bildung der sauerstoffreichen Phase  $\text{NbO}_2$  in diesem Film. Die Nitridphasen  $\text{Nb}_2\text{N}$  und  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  liegen in deutlich größeren Mengen vor,  $\text{Nb}_2\text{N}$  ist das Hauptprodukt des Films. Reflexe des  $\text{NbO}$  sind kaum noch wahrnehmbar, es scheint so zu sein, dass es sich durch verstärkte Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem  $\text{SiO}_2$ -Interface zu  $\text{NbO}_2$  umwandelt. Die oxidische Zone des Films befindet sich in direkter Nähe des Interfaces, was TEM-Aufnahmen anderer Filme (s.o.) belegen. Die Diffusion des Sauerstoffs in die Bulkregion des Films hinein wird durch den entgegengesetzt strömenden Stickstoff unterbunden. Die Phasen des Films entsprechen erst bei dieser hohen Temperatur jener Zusammensetzung, die sich im aufgedampften Film bereits bei 1000 °C Nitridierungstemperatur gebildet hat.

Der Vergleich mit dem dünneren gesputterten Film zeigt, dass die Intensitäten der  $\text{NbO}_2$ -Reflexe vergleichbar ausfallen, was dafür spricht, dass der Sauerstoff in beiden Filmen mit vergleichbarer Geschwindigkeit aus dem Substrat diffundiert. Die Diffusion des Sauerstoffs

muss langsamer erfolgen als die des Stickstoffs, da ansonsten die Reflexe der oxidischen Phasen im dickeren Film intensiver ausfallen würden.

Der aufgedampfte 500-nm-Film zeigt weiterhin sein kompliziertes Phasengemisch. Die Intensität des Nb<sub>2</sub>N scheint abzunehmen, stattdessen ist bei 1200 °C das NbO<sub>2</sub> das Hauptprodukt des Films.

Die Phasenbildung des gesputterten 500-nm-Films wird in der Tabelle 4 dargestellt.

**Tabelle 4: Phasenbildung im gesputterten 500-nm-Film nach der einminütigen Nitridierung in N<sub>2</sub>**

as deposited	Nb
600 °C	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N (?)
700 °C	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N
800 °C	Nb <sub>2</sub> N, NbO
900 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> (?), Nb <sub>2</sub> N, NbO
1000 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO
1100 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO
1200 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>

#### **II.4.9. Zusammenfassung der Nitridierungsergebnisse mit molekularem Stickstoff**

Die RTP-Umsetzung der Niobfilme in molekularem Stickstoff führt zur Bildung von Produkten, deren Stickstoff- und Sauerstoffgehalt mit zunehmender Reaktionstemperatur ansteigt. So bildet sich bei tiefen Reaktionstemperaturen zunächst die feste Lösung  $\alpha$ -Nb(N). Bei mittlerer Temperatur entsteht das kristalline Nb<sub>2</sub>N (N-Gehalt = 33 At%), nach der Umsetzung bei höheren Temperaturen wird dann Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> gebildet (N-Gehalt = 42,9 At%).

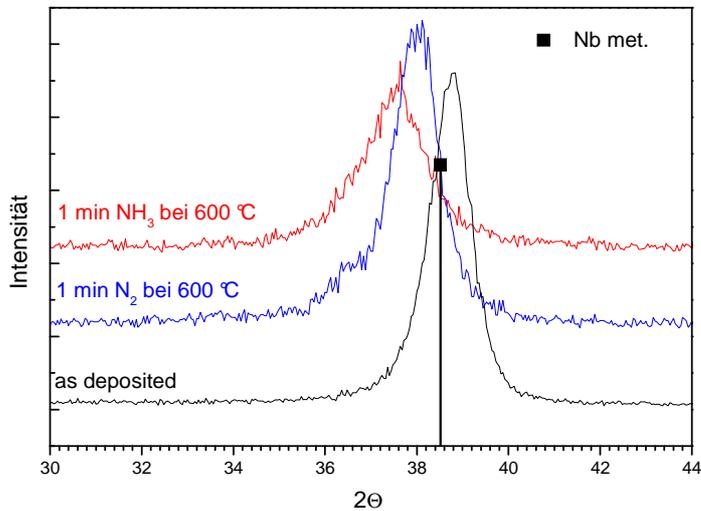
Ähnlich verhält es sich mit den gebildeten Oxiden: Zunächst wird stöchiometrisches NbO gebildet, das bei höheren Temperaturen zu NbO<sub>2</sub> weiterreagiert.

Die gebildeten Produkte hängen von der Schichtdicke ab; so bilden sich die Produkte mit höherem N-Gehalt in den dünnen Filmen bei niedrigeren Temperaturen als in den dicken Filmen. Zusätzlich hängt die Reaktivität der Filme von ihrem Reinheitsgrad ab. Der dicke gesputterte Film zeigt eine überraschend schnelle Bildung höher nitridierter und oxidierter Phasen, die auf eine gehemmte Diffusion des Stickstoffs auf Grund einer erhöhten Sauerstoffkonzentration im Film zurückführbar ist. In diesem Film ist die Konzentration der

Oxidphasen ebenfalls wesentlich höher als in den gesputterten Filmen, in denen die Oxidbildung allein durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Si-Substrat zustande kommt. Die EELS-Untersuchung des Films deutet auf die Bildung von geringen Mengen eines Nioboxynitrids im mittleren Bereich des dünnen aufgedampften Films hin.

## II.5. RTP mit Ammoniak

### II.5.1. 1 min NH<sub>3</sub> bei 600 °C



**Abbildung 38: Vergleich der Verschiebung des Nb-(110)-Reflexes im aufgedampfte 200-nm-Film nach der Nitridierung in N<sub>2</sub> und NH<sub>3</sub> bei 600 °C**

XRD-Untersuchungen ergaben, dass die Filme bei 600 °C im Wesentlichen die Einlagerung von Stickstoff ins Metallgitter unter Ausbildung der festen Lösung  $\alpha$ -Nb(N) zeigen, was bereits bei den Reaktionen im Stickstoffstrom beobachtet wurde. So erfährt der (110)-Reflex des Niobs im aufgedampften 200-nm-Film eine Verschiebung um 0,91° in der 2 $\Theta$ -Skala zu kleineren Winkeln bei deutlicher Intensitätsabnahme. Die Reaktion in molekularem Stickstoff führte dagegen nur zu einer Verschiebung von etwa 0,5°, wie Abb. 38 zeigt.

Dieser Trend zeigt sich auch bei den anderen Filmen: Die Verschiebung des Nb-(110)-Reflexes und damit die Menge des eingelagerten Stickstoffs im Metallfilm fällt nach der Reaktion mit Ammoniak größer aus als mit Stickstoff (Ausnahme: 200 nm gesputtert). Die gesputterten Filme sind in der Lage, mehr Stickstoff einzulagern; außerdem fällt die Verschiebung des Reflexes in den dünnen Filmen größer aus als in den dicken Filmen, wie Tabelle 5 zeigt:

**Tabelle 5: Vergleich der Verschiebung des Nb-(110)-Reflexes nach der einminütigen Reaktion in Ammoniak und Stickstoff**

Film	Verschiebung nach Rkt. in NH <sub>3</sub>	Verschiebung nach Rkt. in N <sub>2</sub>
200 nm gesputtert	-1,11°	-1,22°
200 nm aufgedampft	-0,91°	-0,50°
500 nm gesputtert	-0,88°	-0,39°
500 nm aufgedampft	-0,30°	-0,28°

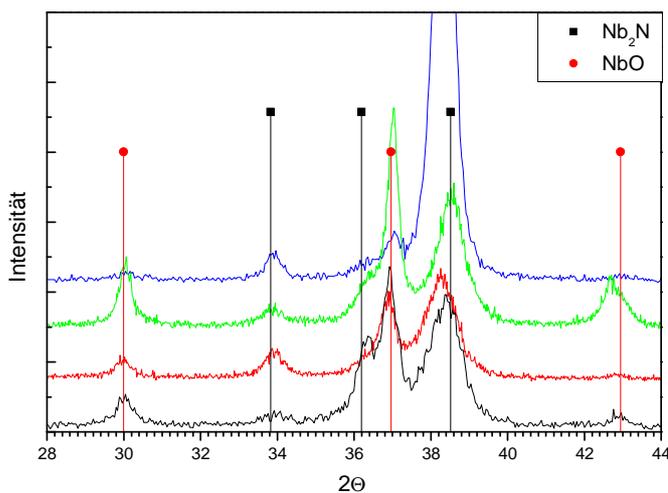
Die Unterschiede haben ihren Ursprung in der Reinheit der Filme. Während die aufgedampften Filme mit einer geringen Konzentration inkorporiertem Sauerstoff verunreinigt waren (s. Kap II.2.1.), waren die gesputterten Filme sehr rein. Sie können deshalb mehr

Stickstoff unter Bildung der  $\alpha$ -Phase aufnehmen, während die Diffusion in den aufgedampften Film hinein durch den eingelagerten Sauerstoff gehemmt ist. Dies zeigt sich insbesondere am aufgedampften 500-nm-Film, wo die Menge des eingelagerten Sauerstoffs am größten war. Dieser Film zeigt bereits bei 600 °C Nitridierungstemperatur mehrere schwache Reflexe des kristallinen  $\text{Nb}_2\text{N}$ , so dass hier der Unterschied der Reflexverschiebung gering ausfällt. Außerdem wird die beginnende Bildung des  $\text{NbO}$  beobachtet, die auf Rekristallisationseffekte zurückzuführen ist.

Bei allen Filmen weist der untersuchte Reflex die Bildung einer Schulter bei etwa 36,4 bis 36,8° in der  $2\Theta$ -Skala auf, die die beginnende Bildung der Phase  $\text{Nb}_2\text{N}$  anzeigt.

### II.5.2. 1 min $\text{NH}_3$ bei 700 °C

Die Diffraktogramme der Filme weisen die Bildung des  $\text{Nb}_2\text{N}$  und des  $\text{NbO}$  nach, unabhängig von der Präparationsmethode des Films. Der gesputterte 500-nm-Film hat eine besonders geringe Tendenz zur  $\text{NbO}$ -Bildung,



**Abbildung 39: Vergleich der Röntgendiagramme der unterschiedlichen Filme nach der Nitridierung in Ammoniak bei 700°C (schwarz: 200 nm, aufgedampft; rot: 200 nm, gesputtert; grün: 500 nm, aufgedampft; blau: 500 nm, gesputtert)**

während in den anderen Filmen dieses Produkt eine ähnlich dicke Zone in Substratnähe bildet, wie die ähnlichen Reflexintensitäten nahe legen (Abb. 39).

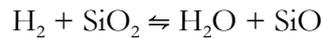
Die detektierten Nitridreflexe sind breit, die gebildeten Kristallite sind nicht besonders groß. Es liegt wahrscheinlich ein Gemisch aus kristallinem  $\text{Nb}_2\text{N}$  und der festen Lösung  $\alpha\text{-Nb(N)}$  vor. Eine Ausnahme bildet wiederum der gesputterte 500-nm-

Film, in dessen Diagramm einen sehr intensiven  $\text{Nb}_2\text{N}$ -Reflex detektiert wird, was auf die hohe Kristallinität des Ausgangsmaterials zurückzuführen ist.

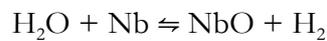
Die NbO-Bildung steht zunächst im Widerspruch mit der reduzierenden Wirkung des Ammoniaks, der durch thermische Dissoziation zur Bildung des Wasserstoffs führt:



Der Wasserstoff kann jedoch auf Grund seiner geringen molekularen Größe sehr leicht durch den Niobfilm diffundieren und mit dem thermisch erzeugten  $\text{SiO}_2$  des Substrats unter Wasserbildung reagieren:



Das gasförmige Wasser wiederum diffundiert in Richtung Filmoberfläche, wobei es sich unter Bildung von NbO wieder zersetzt:



Auf Grund dieser Reaktionsfolge wird die Oxidbildung in der Nähe des Interfaces insbesondere in den gesputterten Filmen bereits bei tieferen Temperaturen, also eher beobachtet als bei der Reaktion im Stickstoffstrom.

### II.5.3. 1 min $\text{NH}_3$ bei 800 °C

Der bei 700 °C erkennbare Trend setzt sich bei 800 °C weiter fort. Die Filme bestehen weiter aus  $\text{Nb}_2\text{N}$  und NbO, durch die erhöhte Temperatur spielen Rekristallisationsvorgänge aber eine wichtigere Rolle und führen zur Detektion schärferer Reflexe. Die Reflexe des NbO sind bei allen Filmen sehr ähnlich, was auf eine ähnliche Struktur des Interfacebereiches deutet. Die Kristallitgrößen des NbO nach Scherrer sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

**Tabelle 6: Scherrergröße der NbO-Kristallite nach der Nitridierung in  $\text{NH}_3$  bei 800 °C**

Film	Kristallitgröße / nm
200 nm aufgedampft	27,5
500 nm aufgedampft	25,7
200 nm gesputtert	24,4
500 nm gesputtert	40,7

Hierbei fällt der dicke gesputterte Film mit einer etwa 50 % größeren Kristallitgröße etwas heraus. Allerdings zeigt dieser Film auch besonders intensive Reflexe des  $\text{Nb}_2\text{N}$ , die auf eine

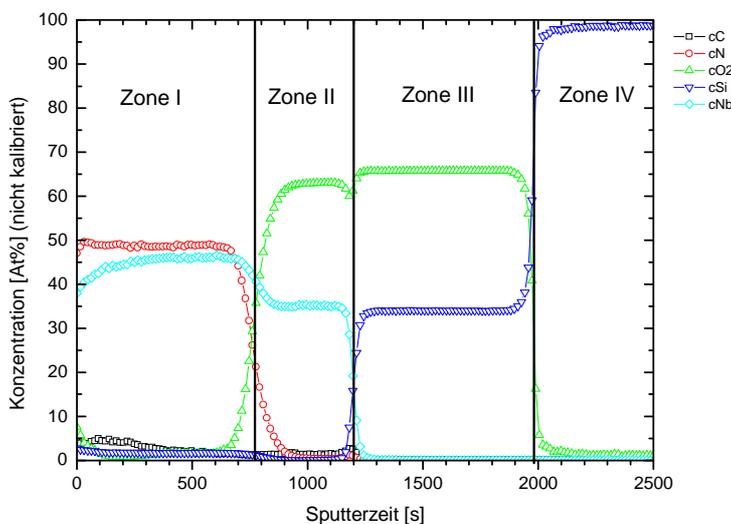
durchschnittliche Kristallitgröße in Richtung (101) von beinahe 20 nm schließen lassen, während die Ausdehnung der Kristallite im dünnen gesputterten Film nur etwa 18 nm beträgt. Möglicherweise verfügte der dicke Film lokal von vornherein über eine etwas kristallinere Struktur.

### II.5.3. 1 min NH<sub>3</sub> bei 900 °C

Bei dieser Reaktionstemperatur treten deutliche Abweichungen in den Filmzusammensetzungen verglichen mit der Nitridierungsreaktion im passiveren Stickstoff auf. So ist bereits jetzt bei allen Filmen die höher nitridierte Phase NbN detektierbar, die aufgedampften Filme zeigen außerdem die Bildung des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, wohingegen dieses Produkt in den gesputterten Filmen nicht detektiert wurde. Die Bildung des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> wird durch geringe Mengen Sauerstoff stabilisiert, was den Unterschied zwischen aufgedampften und gesputterten Filmen verdeutlicht. Das Nb<sub>2</sub>N wird ebenfalls noch in allen Filmen gefunden, wobei es sich gerade in den dünnen Filmen nur noch um eine geringe Menge des Produkts handelt. Außerdem wurde in den dünnen Filmen NbO<sub>2</sub> entdeckt, das während der Reaktion in Stickstoff im aufgedampften Film erst ab 1000 °C identifiziert und in den gesputterten Filmen gar nicht gebildet wurde.

Während das höhere Oxid NbO<sub>2</sub> nur in den dünnen Filmen auftritt, wird das höhere Nitrid NbN auch bei den dicken Filmen detektiert. Diese Phase bildet sich durch Aufstauung von Stickstoff an der Oberfläche des Films.

Ein durch SIMS erhaltenes Elementares Tiefenprofil des aufgedampften 200-nm-Films



**Abbildung 40: SIMS-Tiefenprofil des aufgedampften 200-nm-Films nach 1 min NH<sub>3</sub> bei 900 °C**

(Abb. 40) zeigt nach der Nitridierung die Bildung von zwei Zonen im Metallfilm, die sich definierten Phasen zuordnen lassen.

*Zone I (0 – 750 s):* Im Bereich der Deckschicht liegt Niob zu 40 – 45 At% und Stickstoff zu 50 At% vor. Der Sauerstoffanteil beträgt direkt an der Oberfläche etwa 8 At%, sinkt aber stark ab und liegt nach 200 s Sputter-

zeit unter 1 At%. Mit einer Konzentration von 5 At% an der Oberfläche, die bis zum Übergang in die Zone II kontinuierlich auf 1 At% absinkt, fällt die Kohlenstoffeinlagerung bei der Nitridierung in Ammoniak wesentlich geringer aus als bei der Nitridierung in molekularem Stickstoff, wo bis zu 70 At% C im Oberflächenbereich gefunden wurden. Der Grund für die geringere C-Menge im Film liegt in der höheren Reinheit des Ammoniakgases, das sauerstofffrei ist, während kommerziell erhältlicher Stickstoff häufig Restsauerstoff enthält.

Die Zusammensetzung der Deckschicht korrespondiert gut mit der Zusammensetzung der Phase NbN, die im XRD identifiziert wurde. Die Herkunft des Sauerstoffs und des Kohlenstoffs resultiert vermutlich aus der Abkühlung der Filme in N<sub>2</sub>, dessen geringer O-Gehalt zur oberflächlichen Oxidation und C-Einlagerung führt. Da der Stickstoff bei diesen Prozessen erst bei relativ niedriger Temperatur zugeschaltet wurde, bleiben die eingelagerten Mengen gering.

*Zone II (750 – 1200 s):* Ein starkes Absinken des Stickstoffgehaltes von 50 At% auf 0,5 At% bei simultanem Anstieg des Sauerstoffgehaltes von 2 auf 65 At% zeigt den Übergang zur Zone II an. Der Gehalt des Niobs sinkt von 45 auf etwa 35 At%, so dass hier das NbO<sub>2</sub> liegt. Der C-Gehalt bleibt konstant bei etwa 2 At%. Direkt vor dem Übergang zum SiO<sub>2</sub>-Substrat, der Zone III, steigt der Anteil des Kohlenstoffs auf 4 At%, da auch hier die veränderte kristalline Struktur der ersten Atomlagen vorliegt. Eine EFTEM-Aufnahme des Films bestätigt die Lokalisierung der Oxidzone vor dem Siliciumsubstrat (Abb. 42).

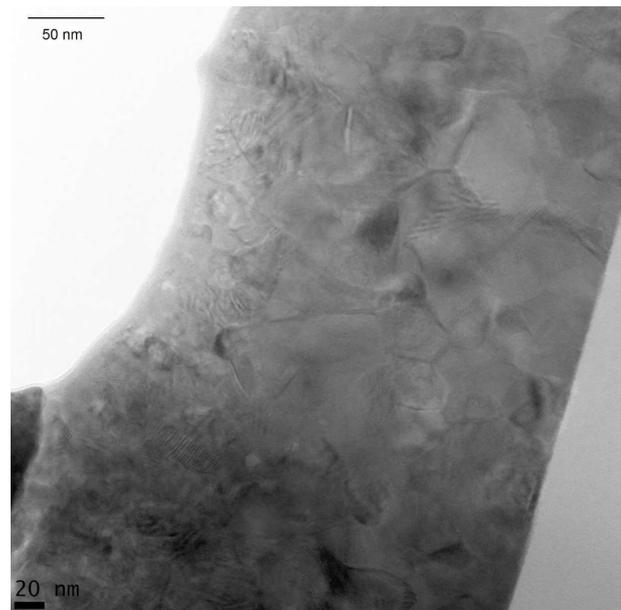
*Zone III und Zone IV (1200 – 2500 s):* Thermisch oxidiertes Silicium. In der logarithmischen Darstellung des Tiefenprofils wird deutlich, dass die Ausdiffusion geringer Siliciummengen aus dem Substrat zu einer Si-Konzentration von ca. 1 At% in Zone I des Films führt, während es direkt vor dem Interface unter 0,1 At% fällt. Die Diffusion des Siliciums hat ihre Ursache im extrem niedrigen Sauerstoffpartialdruck, der in der Reaktionskammer auf Grund der Dissoziation von Ammoniak herrscht. Der entstehende Wasserstoff reduziert SiO<sub>2</sub> zu flüchtigem SiO, welches mit dem Gasstrom mitgeführt wird und so direkt an die Oberfläche des Metallfilms gelangt. Hier dringt es in den Film ein und führt zu einem Diffusionsprofil, das an der Oberfläche eine höhere Si-Konzentration aufweist als im Bulk des Films.

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

Anhand des eingeblendeten Maßstabs ergibt sich die wahre Filmdicke zu etwa 215 nm. Die in Abb. 41 dargestellte Hellfeldaufnahme zeigt etwa 50 – 100 nm große Kristallite, die auf dem glatten SiO<sub>2</sub>-Substrat aufgewachsen sind. Der Film ist kompakt ohne erkennbare Kavitäten. Elementverteilungsaufnahmen des Sauerstoffs (Abb. 41) bestätigen die Ergebnisse der SIMS-Tiefenprofilanalyse, die die Bildung der Oxidphasen im Bereich des Interface lokalisiert. Die TEM-Elementverteilungsaufnahme zeigt die Bildung einer wellenförmigen Diffusionsfront, die durch Korngrenzendiffusion entsteht und in Einklang mit dem SIMS-Tiefenprofil steht. Die Form der Oxidkristalle lässt darauf schließen, dass die Diffusion des Sauerstoffs synchron mit der Oxidbildung einhergeht, d.h. der Sauerstoff diffundiert



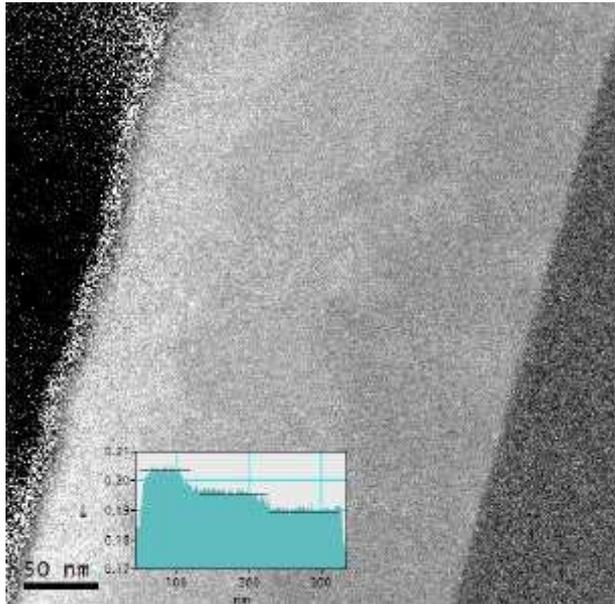
**Abbildung 42: Elementverteilungskarte des Sauerstoff in 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub> nach Reaktion in NH<sub>3</sub> bei 900°C. Vergrößerung: 350 000fach**



**Abbildung 41: TEM-Hellfeldaufnahme des aufgedampften 200-nm-Films auf SiO<sub>2</sub> nach 1 min RTP in NH<sub>3</sub>. Vergrößerung 350 000fach**

erst weiter, nachdem ein Kristallit vollständig mit Sauerstoff gesättigt ist. Da nur die ersten ein oder zwei Kristallschichten des Niobs oxidiert wurden, bestätigt dies die Hinderung der Sauerstoffdiffusion durch den sich in entgegengesetzter Richtung bewegendem Stickstoff. So fungieren die durch den eindringenden Ammoniak gebildeten Nitride als Diffusionsbarriere für den Sauerstoff und führen zu seiner Aufstauung im Interfacebereich, so dass hier NbO<sub>2</sub> gebildet wird. Der Vergleich des in NH<sub>3</sub> nitridierten Films mit dem in N<sub>2</sub> nitridierten Film zeigt, dass die Oxidzone, die bei 900 °C in Ammoniak gebildet wird, mit gut 100 nm trotz der wesentlich niedrigeren Reaktionstemperatur etwa doppelt so dick ist wie die

Oxidzone, die in molekularem Stickstoff bei 1100 °C entsteht. Dies ist neben der Bildung

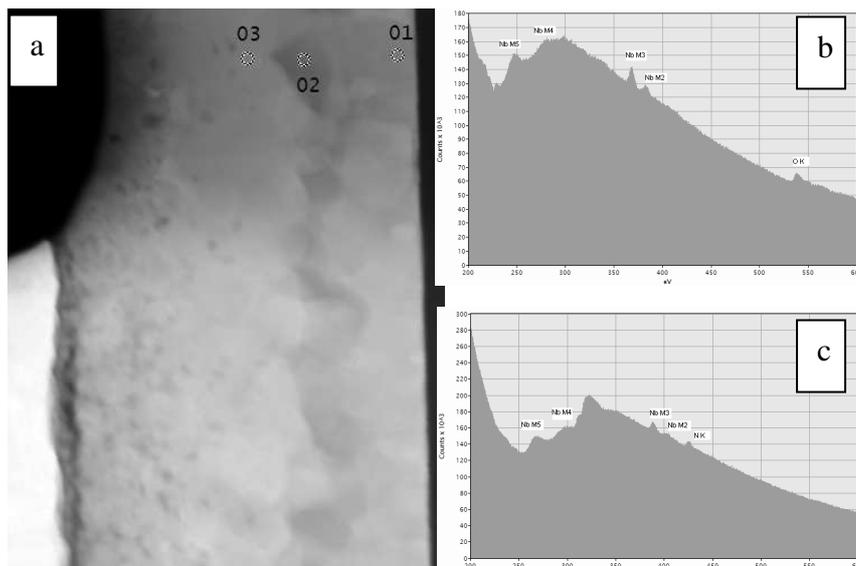


**Abbildung 43: Jump ratio image des in NH<sub>3</sub> nitrierten Films. Die Extinktion des Stickstoffs (türkisches Diagramm) zeigt die Bildung dreier Filmzonen an. (Vergrößerung 350 000fach)**

von Oxiden ein weiterer Beleg für den oben beschriebenen Diffusionsmechanismus des Sauerstoffs über intermediär gebildetes Wasser.

Durch die Bestimmung der Extinktion des Films an der N K-Kante im jump ratio image (Abb. 43) wurde die Bildung von drei Zonen unterschiedlichen Stickstoffgehalts entdeckt. Zwischen Oberfläche und einer Tiefe von ca. 100 nm liegt die Extinktion bei etwa 0,204, während sie in der Filmmitte bis zu einer Tiefe von ca. 230 nm etwa 0,195 beträgt. Im Interfacebereich beträgt die Extinktion 0,190. Leichte Veränderungen des Stickstoffgehaltes wurden auch

im SIMS-Tiefenprofil gefunden, bei dem ein sinkendes Verhältnis von N : Nb von der Oberfläche zur Filmmitte hin detektiert wurde, was einen fallenden Stickstoffgehalt in tieferen Filmregionen anzeigt.



**Abbildung 44a: Die Markierungen zeigen die Punkte an, wo im aufgedampften 200-nm-Film EEL-Spektren aufgenommen wurden. Abbildung 44b: Spektrum an Punkt 1 (Interface). Abbildung 44c: Spektrum in Punkt 3 (Oberfläche)**

Die Extinktion von 0,190 wurde im stickstofffreien Interfacebereich gemessen, wie das EEL-Punktspektrum dieser Zone belegt, das an Punkt 01 in Abb. 44a aufgenommen wurde und in Abb. 44b vergrößert dargestellt wird. Die gefundene Extinktion resultiert aus der Hintergrundstrahlung, die von den

dicht bei der N K-Linie liegende Nb M2- und M3-Linien herrührt, während im Oberflächenspektrum die N K-Linie die Bildung des NbN anzeigt (Abb. 44c).

Im Gegensatz zur Nitridierung in molekularem Stickstoff bei 1100 °C (s. Kap. II.1.7.), deutet die Untersuchung nicht auf die Bildung von Oxynitriden hin.

#### II.5.4. 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C

Nach der Reaktion bei 1000 °C zeigen die Filme eine breite Phasenvariation; darüber hinaus wird die Reaktivität der Filme durch die Schichtdicke beeinflusst, denn während in beiden dicken Filmen noch Nb<sub>2</sub>N nachweisbar ist, wurde es in den dünnen Filmen bereits unter Bildung der höheren Nitride NbN und Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> weiter umgesetzt. Die gleichartige Phasenbildung in den dünnen Filmen unabhängig von ihrer Herstellung ist auf die erhöhte Reaktivität des Ammoniaks zurückzuführen, während die Reaktion im Stickstoffstrom selektiver verläuft.

In den dicken Filmen bietet sich ein abweichendes Bild. Während der aufgedampfte Film (von der Oberfläche zum Substrat) NbN, Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>N, NbO und NbO<sub>2</sub> bildet, ist der gesputterte Film deutlich reaktionsträger. Der Film besteht praktisch nur aus NbN und Nb<sub>2</sub>N, während sich die Oxide NbO und NbO<sub>2</sub> nur in kaum nachweisbaren Mengen bilden. Die weiteren gebildeten Nitridphasen sind unabhängig von der Schichtdicke oder der Präparationsmethode des Films. NbN und Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> bilden sich in der Oberflächenzone und NbO sowie NbO<sub>2</sub> in tieferen Filmbereichen. Auch hier ist die erhöhte Reaktivität des aufgedampften Films erkennbar, die sich aus der geringeren Reinheit des Materials und der dadurch verminderten Fähigkeit zur Einlagerung von Stickstoff ergibt.

SIMS-Tiefenprofile des gesputterten 500-nm-Films zeigen im nitridierten Metallfilm die Entstehung von drei Zonen (s. Abb. 45).

*Zone I* (0 – 500 s): Diese Zone des Films enthält 50 At% N neben 50 At% Nb. Nur direkt an der

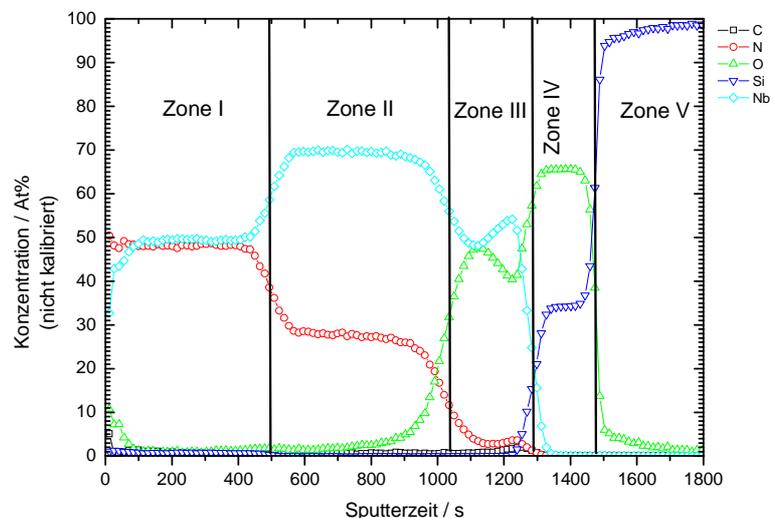


Abbildung 45: SIMS-Tiefenprofil des gesputterten 500-nm-Films nach 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000°C

Oberfläche ist der Film leicht oxidiert, was zu einem Sauerstoffanteil von etwa 10 At% führt. Außerdem liegt mit 8 At% eine geringe Kohlenstoffkonzentration vor. Es werden 0,5 – 1 At% Si detektiert. Die Oberflächenregion des Films besteht also aus NbN, in welches der Sauerstoff und der Kohlenstoff während der Kühlphase des Prozesses eindiffundiert sind, da in dieser Präparationsphase der Ammoniak durch Stickstoff ersetzt wurde. In den tieferen Bereichen des Films, die nicht mehr mit Kühlstickstoff in Berührung kamen sind, ist dagegen kein Kohlenstoff detektierbar. Möglicherweise befindet sich direkt an der Oberfläche eine sehr dünne Schicht aus Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub>, die jedoch wegen ihrer geringen Ausdehnung nicht durch XRD nachgewiesen werden konnte. Der Übergang von der Zone I zu

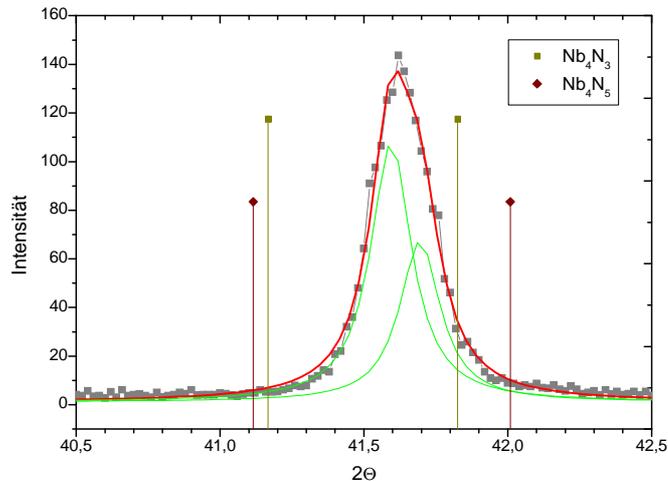
*Zone II (500 – 1030 s)* verläuft relativ unscharf. Die Nb-Konzentration steigt in dieser Zone von 50 auf 70 At%, während in gleichem Maße die Konzentration des Stickstoffs auf 30 At% sinkt. Der Sauerstoffanteil liegt am Anfang dieser Region bei etwa 2 At%. Bis zum Übergang zur nächsten Zone steigt sein Anteil stetig auf etwa 5 bis 6 At% an.

Auf Grund des stöchiometrischen Verhältnisse von Nb : N liegt die durch Röntgendiffraktometrie identifizierte Phase Nb<sub>2</sub>N in dieser Zone. Es liegt ein leichter Unterschuss an Stickstoff vor (30 statt 33 At%), allerdings ist während der Reaktion Sauerstoff aus dem Substrat bis in diese Region unter Bildung eines Nioboxids diffundiert, was Differenzen in den Zusammensetzungen stöchiometrischer Phasen erklärt. Der starke Anstieg des Sauerstoffgehalts von 5 auf 50 At% markiert den Übergang zur

*Zone III (1030 – 1300 s)*: Gleichzeitig sinkt die Stickstoffkonzentration schnell auf etwa 5 At% und die Niobkonzentration auf 50 At% ab. Nach dem Durchlaufen eines Maximums sinkt der Sauerstoffanteil leicht ab, simultan steigen die Anteile des Niobs und des Stickstoffs leicht an, was bereits früher beobachtet und durch eine veränderte Kristallitstruktur erklärt wurde. Verglichen mit anderen Tiefenprofilen ist die Zone relativ dünn. In diesem Bereich befindet sich das im XRD identifizierte NbO, das dort nur in geringen Mengen detektiert wurde.

Die *Zonen IV und V (1300 – 1800 s)* werden durch das thermisch oxidierte Silicium gebildet. Auch der Übergang in das SiO<sub>2</sub> verläuft unscharf und in der Deckschicht wurden geringe Mengen Silicium gefunden, so dass von einem starken Angriff auf das Substrat ausgegangen werden muss. Bereits am Anfang dieses Kapitels wurde die Bildung von Wasser durch Reduktion des thermisch erzeugten SiO<sub>2</sub> diskutiert. Hierbei entsteht gasförmiges SiO, welches durch das Reaktionsgas mitgerissen wird und sich in der Oberflächenregion des Films einlagert. Folgerichtig zeigt bereits die TEM-Aufnahme bei 900 °C in Ammoniak (Abb. 41 und 44a) die Bildung von Mikroporen im Interfacebereich.

### II.5.5. 1 min NH<sub>3</sub> bei 1100 °C



**Abbildung 46: Lorentz-Fit eines detektierten Reflexes, der nicht eindeutig zugeordnet werden kann.**

sowohl dem Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> als auch dem Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> entsprechen kann. Das Produkt ist nur anhand eines einzigen Reflexes bei 41,6° in 2 $\Theta$  identifizierbar, während alle anderen Reflexlagen sowohl des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> als auch des Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> mit Reflexen der anderen detektierten Produkte zusammenfallen. Laut Datenblatt befinden sich an der Position sowohl bei Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> als auch beim Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> zwei dicht beieinander liegende Reflexe. Ein Fit des detektierten Reflexes (Abb. 46) zeigt, dass es sich hier durchaus um die Überlagerung zweier Reflexe handeln kann. Die Literaturlagen der beiden infrage kommenden Reflexe ((310) und (002) des Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> oder (200) und (004) des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>) stimmen darüber hinaus nicht besonders gut mit den simulierten Reflexlagen überein, so dass das Resultat unbefriedigend bleibt. Sicher scheint nur, dass es sich hier um den Reflex eines Nitrids handelt, da seine Intensität mit steigender Reaktions-temperatur wächst. In Angelkorts Dissertationsschrift finden sich Hinweise auf die Bildung von Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> bei Temperaturen in NH<sub>3</sub> ab 800 °C.

Die 500-nm-Filme zeigen die Bildung des NbN und des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, dessen Entstehung hier eindeutig ist. Reste des Nb<sub>2</sub>N bleiben erhalten. Die thermische Dissoziation des Ammoniaks führt auch bei den dicken Filmen zur Bildung des NbO<sub>2</sub>, das auch im gesputterten Film beobachtet wird. NbO wird nicht mehr gefunden.

Nach der Umsetzung der Filme bei 1100 °C ist wiederum der bekannte Schichtdickeneffekt beobachtbar, der zur Bildung höherer Nitride in den dünnen Filmen führt, während in den dicken Filmen auch niedrigere Stöchiometrien erhalten bleiben. Also wird in den dünnen Filmen NbN gefunden, das neben NbO<sub>2</sub> vorliegt. Zusätzlich tritt eine nicht eindeutig identifizierbare Phase auf, die

### II.5.6. 1 min NH<sub>3</sub> bei 1200 °C

Bei dieser Temperatur führt die dünnere Schichtdicke bei den 200-nm-Filmen zum Abbau der Oxidzone am Interface, so dass der Film nur noch aus NbN und Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> besteht, wobei für die Phase Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> oben genannte Unsicherheit weiter besteht. Bei den 500-nm-Filmen bleibt zunächst die NbO<sub>2</sub>-Zone erhalten, hier wird stattdessen das Nb<sub>2</sub>N auf Kosten der höheren Nitride abgebaut. Im aufgedampften Film wird mehr NbO<sub>2</sub> gefunden als im gesputterten Film.

Die Untersuchung der mit Ammoniak gebildeten Phasen wird in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 7: Übersicht über die in NH<sub>3</sub> gebildeten Phasen**

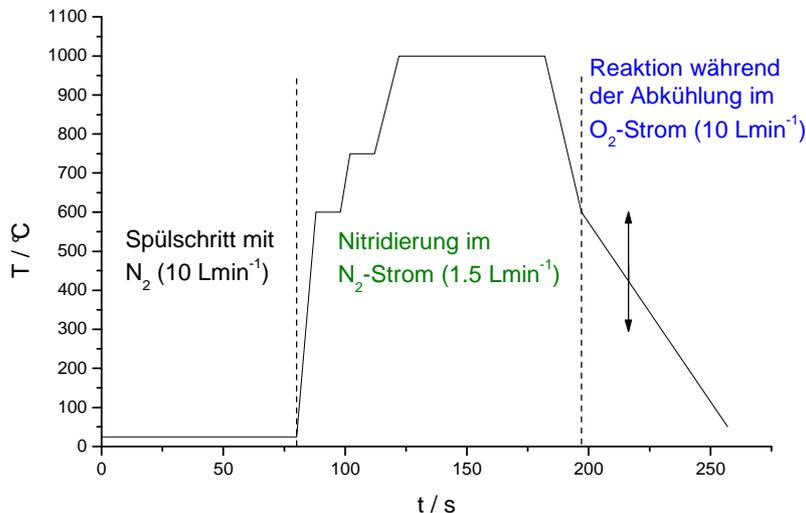
$d / \text{°C}$	200 nm, aufgedampft	200 nm, gesputtert	500 nm, aufgedampft	500 nm, gesputtert
600	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N (?)	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N (?)	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N, NbO	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N (?)
700	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N, NbO (?)	$\alpha$ -Nb(N), Nb <sub>2</sub> N, NbO (?)	Nb <sub>2</sub> N, NbO	Nb <sub>2</sub> N, NbO (?)
800	Nb <sub>2</sub> N, NbO	Nb <sub>2</sub> N, NbO	Nb <sub>2</sub> N, NbO	Nb <sub>2</sub> N, NbO
900	NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub>	NbN, Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub>	NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO	NbN, Nb <sub>2</sub> N, NbO
1000	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>2</sub> N, NbO (?), NbO <sub>2</sub> (?)
1100	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub>
1200	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> (?), NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , NbO <sub>2</sub>

Analog zu der Reaktion in molekularem Stickstoff zeigt der Ammoniak eine ähnliche Reaktivität, die sich mit steigender Reaktionstemperatur in der Bildung von Produkten mit immer höheren Stickstoffgehalten äußert. Der erreichte Nitridierungsgrad ist bei der Verwendung von Ammoniak erwartungsgemäß höher, so dass hier das stöchiometrische NbN gefunden wurde, während die Nitridierung in Stickstoff im untersuchten Temperaturbereich bereits beim Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> endet.

In der Nähe des Interface kommt es zur Bildung von NbO<sub>2</sub>. Diese Phase bildet sich auch in den gesputterten Filmen, wo sie bei der Nitridierung in Stickstoff nicht gefunden wurde. Dies spricht für die thermische Dissoziation des Ammoniaks im untersuchten Temperaturbereich, die zur Bildung von sehr mobilem Wasserstoff führt. Er durchdringt den Film sehr schnell und reduziert das SiO<sub>2</sub> des Interface unter Bildung von Wasser. Auf Grund der erhöhten Sauerstoffmenge im Film muss diese Reaktion schneller ablaufen als die thermische Dissoziation des SiO<sub>2</sub> unter Bildung von SiO und O.

## II.6. Reaktion in Stickstoff und Sauerstoff: 1 min N<sub>2</sub> bei 1000 °C, Kühlung im Sauerstoffstrom

Zur direkten Herstellung von Oxynitridphasen wurde ein veränderter Reaktionsansatz gewählt.



**Abbildung 47: Temperatur-Zeit-Diagramm für die Reaktionen bei Abkühlung im Sauerstoffstrom**

zunächst wurde eine einminütige Nitridierung im Stickstoffstrom durchgeführt. Die Abkühlung der Filme erfolgte in einem Sauerstoffstrom, dessen Zugabe bei verschiedenen Temperaturen untersucht wurde. Das Temperaturschema ist in Abb. 47 dargestellt. Es wurde eine Nitridierungstemperatur von 1000 °C gewählt, da die Filme nach dieser Reaktionstemperatur hauptsächlich aus Nb<sub>2</sub>N bestanden. Zusätzlich waren im XRD noch schwache Reflexe des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> detektierbar, das in einer sehr dünnen Oberflächenregion vorlag.

In tieferen Zonen der Filme, also im Bereich des Interfaces Metall / Substrat kam es durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem SiO<sub>2</sub> zur Bildung der Oxidphase NbO. Bei dem aufgedampften 500-nm-Film wurde zusätzlich noch die Phase NbO<sub>2</sub> identifiziert, aber diese Abweichung ist auf das Einlagern von Sauerstoffverunreinigungen während der Filmpräparation zurückzuführen.



**Abbildung 48: Aufbau des Films nach der Nitridierung in Stickstoff**

Nach dem Nitridierungsschritt bei 1000 °C lag der Film vor, wie es die Skizze in Abb. 48 darstellt.

Nach der Nitridierung wurde der Film in einer Variation des ursprünglichen Reaktionsansatzes in einem Sauerstoffstrom gekühlt. Seine Zugabe erfolgte, sobald das Substrat auf eine bestimmte Temperatur (600 – 900 °C) im Stickstoffstrom abgekühlt war. Auf diese Weise sollte erreicht werden, dass Sauerstoffatome in die Gitterleerstellen der erhitzten und stark reaktiven Nitridphase Nb<sub>2</sub>N eingebaut werden, um auf diese Weise Oxynitride der

Zusammensetzung  $\text{Nb}_2\text{N}_{1-x}\text{O}_x$  zu erhalten.

### **II.6.1. 1 min $\text{N}_2$ bei 1000 °C, Abkühlen in Sauerstoff ab 600 °C bzw. 700 °C**

Nach dieser Reaktion liegt der *aufgedampften 200-nm-Film* praktisch unverändert gegenüber der reinen Nitridierung ohne Sauerstoffabkühlung vor. Er setzt sich aus  $\text{Nb}_2\text{N}$  und  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  zusammen.

Im Vergleich mit dem nicht oxidierten Film kommt es zu kleinen Abweichungen bei der Analyse der Oxidphasen. So zeigen die Reflexe des NbO nach der Oxidation bei 600 °C leicht erhöhte Intensitäten, während Reflexe höherer Oxide bei dieser Reaktion nicht gefunden wurden, da die Nitridzone an der Filmoberfläche zu einer Passivierung des Films führt, die ihn vor einem weiteren Angriff durch den Sauerstoff schützt.

Die detektierten Nitridreflexe sind ziemlich scharf und besitzen eine geringe Halbwertsbreite. Dies lässt den Schluss zu, dass die gebildeten Phasen gut kristallisiert vorliegen und kaum Gitterfehlstellen aufweisen.

Der *aufgedampfte 500-nm-Film* zeigt ebenfalls scharfe Reflexe, also gut ausgebildete und reine Phasen. Die Zusammensetzung weicht vom dünnen aufgedampften Film ab, da während der Präparation die Einlagerung von Sauerstoff zu einer verstärkten Bildung oxidischer Produkte in diesem Film führt.

Der Film scheint etwas mehr Stickstoff eingelagert zu haben als der 200-nm-Film, was sich in deutlicheren Reflexen des  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  zeigt. Die Reflexe des stickstoffärmeren  $\text{Nb}_2\text{N}$  sind jedoch im dünneren Film intensiver. Auch dies ist eine Folge der Sauerstoffkontamination im Film, wodurch es zur verstärkten Aufstauung des eindiffundierenden Stickstoffs an der Oberflächenregion unter Bildung höher nitridierter Phasen kommt, während die  $\text{Nb}_2\text{N}$ -Zone im Bulk wegen der erhöhten Sauerstoffkonzentration im Metallgitter insgesamt dünn bleibt. Aus der Literatur ist darüber hinaus bekannt, dass  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  durch die Anwesenheit von Sauerstoff stabilisiert wird.

Im direkten Vergleich mit dem Film, der ausschließlich mit  $\text{N}_2$  umgesetzt wurde, gibt es keinen Unterschied. Die nitridierten Filme sind so weit passiviert, dass Reaktivität und Diffusionsvermögen des in der Abkühlphase zugegebenen Sauerstoffs nicht ausreichen, um die Filme anzugreifen.

Der *gesputterte 200-nm-Film* zeigt bei dieser Reaktion hauptsächlich die Bildung von  $\text{Nb}_2\text{N}$  neben geringen Mengen NbO. Die detektierten Reflexe der Phasen sind scharf, was auf eine räumliche Trennung der Phasen hindeutet.

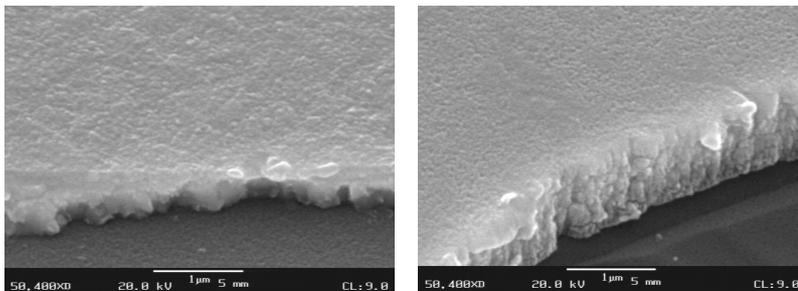
Der *gesputterte 500-nm-Film* enthält neben geringen Mengen des Oxids NbO vor allem die nitridischen Phase Nb<sub>2</sub>N. Schwache Reflexe bei 41,3°, 59,5° und 70,1° in 2 $\Theta$  zeigen die beginnende Bildung des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> an.

Die Zugabe des Sauerstoffs in der Abkühlphase unterhalb 700 °C im Anschluss an die Reaktion in molekularem Stickstoff bei 1000 °C führt bei keinem Film zu einer nennenswerten Reaktion, und es wurde in allen untersuchten Filmen die gleiche Zusammensetzung gefunden, die bereits nach der reinen Nitridierung ohne Sauerstoffeinfluss vorlag.

### II.6.2. 1 min Stickstoff bei 1000 °C, Abkühlen in Sauerstoff ab 730 °C

Ab dieser Oxidationstemperatur kommt es in allen Filmen zu starken Veränderungen der Phasenzusammensetzungen, da der Sauerstoff durch die ausreichend hohe Temperatur mit den Filmen reagiert. So nehmen die Mengen der gebildeten nitridischen Phasen im *aufgedampften 200-nm-Film* deutlich ab. Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> wurde nicht mehr detektiert, und die Reflexe des Nb<sub>2</sub>N verbreitern sich unter gleichzeitiger Intensitätsabnahme, was auf eine Verringerung der Kristallitgröße der Phase deutet, die wahrscheinlich durch an der Oberfläche gebildetes Oxid umschlossen wird.

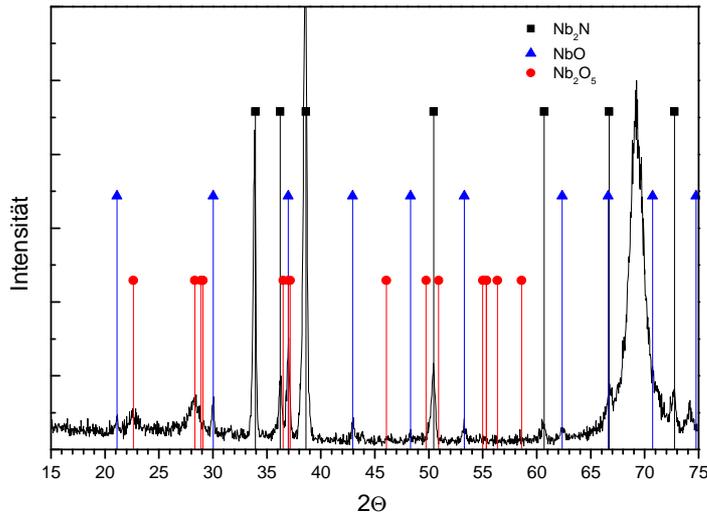
Das Anwachsen breiter Reflexe zeigt die beginnende Bildung der Phase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an. Gleichzeitig nehmen die Intensitäten der NbO-Reflexe etwas zu.



**Abbildung 49: REM-Aufnahme des 200- (links) und des 500-nm-Films (aufgedampft) nach 1 min N<sub>2</sub> bei 1000°C und Abkühlung in O<sub>2</sub> ab 730°C. Der dünne Film ist rauer als der dicke Film, was auf eine beginnende oberflächliche Zerstörung des Films deutet. Vergrößerung etwa 50 000fach**

Der *aufgedampfte 500-nm-Film* zeigt ein vergleichbares Verhalten. So nehmen die Reflexintensitäten der oxidischen Phase NbO zu, während die Reflexe des NbO<sub>2</sub> verschwinden. Unterdessen nimmt die Nb<sub>2</sub>N-Menge zwar ab, ist aber noch klar vorhanden

und zeigt starke Reflexe. Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> ist dagegen nicht mehr detektierbar. Die Intensitätsabnahme der Nb<sub>2</sub>N-Reflexe fällt auf Grund des größeren Volumens im dicken Film nicht so deutlich aus wie im aufgedampften 200-nm-Film. Die Oberfläche wird nicht so stark angegriffen wie im dünneren Film (Abb. 49), wo bereits die Zerstörung der Deckschicht begonnen hat. Stattdessen wird die Nitridzone praktisch unverändert in tiefere Filmregionen geschoben und befindet sich nach dem Prozess im Bulk des Films.



**Abbildung 50:** Das Röntgendiagramm des dicken gesputterten Films nach der Nitridierung bei 1000°C und Kühlung in O<sub>2</sub> ab 730°C zeigt exemplarisch die beginnende Bildung des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das sich an der Filmoberfläche bildet.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> wird auch in den gesputterten Filmen detektiert, wie Abb. 50 exemplarisch darstellt. Analog zum aufgedampften Film wird im 200-nm-Film die aus Nb<sub>2</sub>N bestehende Deckschicht des Films zerstört, was zur Verbreiterung ihrer Reflexe führt. Das am Interface lokalisierte NbO hingegen ist von der Oxidation nicht betroffen, seine Reflexe bleiben gegenüber der Reaktion bei 700 °C unverändert.

Im *dickeren gesputterten Film* verringert sich die Menge des NbO, das von vornherein nur in kleiner Menge gebildet wurde, im Gegensatz zum Nb<sub>2</sub>N. Das Nitrid stellt wohl noch das Hauptprodukt dar, allerdings nimmt die Intensität seiner Reflexe im Vergleich zur 700 °C-Probe deutlich ab.

Die Ergebnisse des XRD lassen sich so deuten, dass es an der Oberfläche zur Reaktion mit Sauerstoff aus der Gasphase kommt, wodurch die Deckschicht des Films aus Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> und Nb<sub>2</sub>N insbesondere in den dünnen Filmen angegriffen und teilweise zerstört wird, während sie in den 500-nm-Filmen eher in die Bulkregion des Films verschoben wird. Dort kommt es zu einer Kompression des NbO, dessen kristalline Qualität zunimmt, so dass sich die Intensität seiner Reflexe erhöhen kann.

Die gesputterten Filme bilden bei diesem Reaktionsansatz in Gegensatz zu den aufgedampften Filmen kein NbO<sub>2</sub>, das auf Grund der höheren Reinheit der gesputterten Filme nur in tieferen Filmregionen durch Aufstauung des aus dem Interface ausdiffundierenden Sauerstoffs entstehen kann. In den aufgedampften Filmen befinden sich nach der Abkühlung in Sauerstoff noch Reste des NbO<sub>2</sub>, welches durch die durch Sauerstoff stabilisierte Nitridschicht an der Oberfläche vor einer Zerstörung durch Sauerstoff geschützt ist.

### II.6.3. 1 min Stickstoff bei 1000 °C, Abkühlen in Sauerstoff ab 760 °C

Der *aufgedampfte 200-nm-Film* zeigt noch schwache Reflexe der Phase Nb<sub>2</sub>N, während die Intensitäten der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Reflexe von 730 zu 760 °C deutlich zunehmen. Der Gehalt an NbO ist konstant geblieben, da das Produkt in tiefen Filmregionen lokalisiert ist und so durch den Sauerstoffangriff nicht betroffen ist.

Im Vergleich hierzu weist der *aufgedampfte 500-nm-Film* eine stärkere Variation in der Zusammensetzung der Phasen auf. Es liegen sowohl die Nitridphasen Nb<sub>2</sub>N und Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> als auch die Oxide in ihrer gesamten Bandbreite (NbO, NbO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) vor. Die Reflexe des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> sind nur schwach ausgeprägt, aber ihre Intensitäten haben sich gegenüber der 730-°C-Oxidation nicht verändert; das Nb<sub>2</sub>N zeigt scharfe und intensive Reflexe, so dass es den Hauptbestandteil des Films darstellen dürfte. Die wichtigste Oxidphase stellt das NbO dar, die Verbindung zeigt scharfe und gut ausgeprägte Reflexe. Der Anteil des NbO dürfte vergleichbar sein mit der Menge des Nb<sub>2</sub>N im Film. Die Reflexintensitäten des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind im 500-nm-Film vergleichbar mit den Reflexen des 200-nm-Films. Die Reflexe sind etwas intensiver als im bei 730 °C getemperten Film, da der Sauerstoff bei der erhöhten Reaktionstemperatur ein höheres chemisches Potential besitzt. Erstaunlich ist, dass das Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> an der Filmoberfläche nicht zerstört wird, wie es beim 200-nm-Film beobachtet wurde. Wahrscheinlich liegt dieser Unterschied in der Schichtdicke des Films begründet: So führt der Kühlsauerstoff an der Filmoberfläche zur Bildung des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Der eindringende Sauerstoff schiebt an der Diffusionsfront die während der Nitridierung gebildeten Phasen unter Erhalt der Zonenfolge tiefer in den Film hinein. Im dünnen Film ist dies nicht in vergleichbarem Ausmaß möglich, so dass die im Nitridierungsschritt gebildeten Phasen hier schneller zerstört werden.

Der *200-nm-Film (gesputtert)* ähnelt nach der Oxidation bei 760 °C dem aufgedampften dünnen Film. So ist bei dieser Temperatur das Nb<sub>2</sub>N bereits stark abgebaut und zeigt nur noch schwache, unscharfe Reflexe, wohingegen das Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gut ausgebildet vorliegt. In geringen Mengen ist das NbO vorhanden, dessen Reflexe in Vergleich zur vorherigen Temperatur unverändert bleiben, da sich die Phase am Interface befindet und vor einem chemischen Angriff des Sauerstoffs geschützt ist. Verglichen mit dem dünnen, aufgedampften Film ist das NbO im gesputterten Film in geringeren Mengen vorhanden, während das Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hier in größerem Anteil vorliegt.

Im *gesputterten 500-nm-Film* bleibt das Nb<sub>2</sub>N dagegen das Hauptprodukt. Im Bereich des Interfaces zwischen Nb und SiO<sub>2</sub> ist das scharfe Reflexe zeigende NbO lokalisiert. Im 500-nm-Film liegen die Reflexe der Phase deutlich intensiver vor als im dünnen Film, woraus sich schließen lässt, dass die NbO-Zone hier eine größere Ausdehnung besitzt. Die Reflexe

des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zeigen Intensitäten, die vergleichbar sind mit den Intensitäten im gesputterten 200-nm-Film. Die Bildung des  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  zeigt also einen deutlichen Zusammenhang zur Filmpräparation. Die Menge des gebildeten  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in der Oberflächenregion hängt von der Kristallitgröße des Films ab, die ja bei den gesputterten Filmen unabhängig von der Schichtdicke ca. 13 nm betrug, während sie bei den aufgedampften Filmen mit etwa 7 nm gut halb so groß waren. Die Schichtdicke übt einen Einfluss auf die Zusammensetzung der Phasen aus. In den dicken Filmen sind die in der Nitridierung gebildeten Phasen stabiler, d.h. die während der Umsetzung mit Stickstoff entstandenen Produkte können durch den nachfolgenden Sauerstoff in tiefere Filmregionen gezwungen werden. Dieser Prozess ist in den dünnen Filmen – wenn überhaupt – nur in viel geringerem Ausmaß möglich. So lassen sich die gebildeten Phasen nicht weiter komprimieren und der Sauerstoff wird unter Zerstörung der vorhandenen Zonen in den Metallfilm eingelagert.

#### II.6.4. 1 min Stickstoff bei 1000 °C, Abkühlen in Sauerstoff ab 800 °C

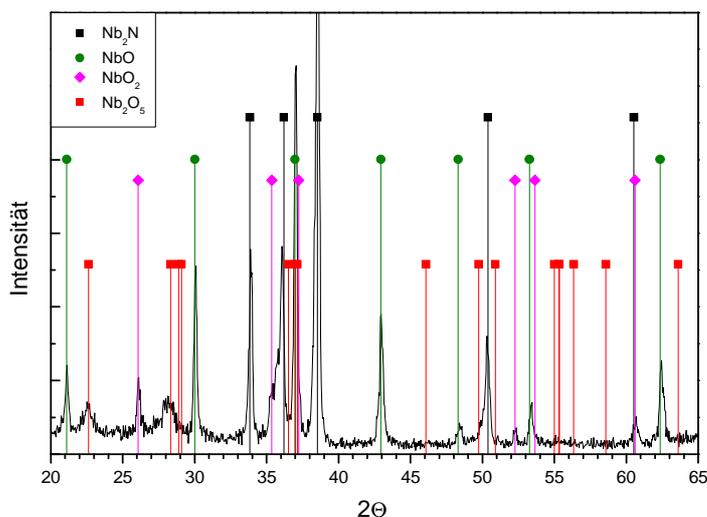


Abbildung 51: XRD des aufgedampften 500-nm Niobfilms nach 1 min  $\text{N}_2$  bei  $1000^\circ\text{C}$  und Abkühlung in  $\text{O}_2$  ab  $800^\circ\text{C}$ .

Der *dünne aufgedampfte Film* wird durch Zugabe des Sauerstoffs bei dieser Temperatur so stark angegriffen, dass nur noch schwache Reflexe der während der Nitridierung gebildeten Produkten detektierbar bleiben; die einzelnen Phasen sind nur wenig kristallin. Reste des  $\text{Nb}_2\text{N}$  sind zwar noch vorhanden, allerdings sind nur noch wenige Reflexe der Phase eindeutig detektierbar.

Das wichtigste Produkt im Film ist das Oxid  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , das allerdings nur breite Reflexe zeigt und in einem mikrokristallinen Zustand vorliegt. Die Reflexe des  $\text{NbO}$  verlieren gegenüber der vorherigen Reaktionstemperatur an Intensität, da nun auch tiefer gelegene Zonen des Films bei der hohen Zugabetemperatur des Sauerstoffs angegriffen und zerstört werden.

Der *aufgedampfte 500-nm-Film* zeigt nach der Oxidation eine große Variation gebildeter Phasen, die durch XRD nachgewiesen wurden (Abb. 51). Die im Nitridierungsschritt gebildeten Verbindungen  $\text{Nb}_2\text{N}$ ,  $\text{NbO}_2$  und  $\text{NbO}$  bleiben erhalten und zeigen ausgeprägte und scharfe

Reflexe. Sie werden selbst bei 800 °C nicht durch den Sauerstoff angegriffen, da sie im Falle des Nb<sub>2</sub>N entweder in tiefere Filmregionen geschoben werden bzw. wie im Falle der tiefer gelegenen Oxidphasen so tief im Film liegen, dass sie durch die Nitriddeckschicht geschützt sind.

Die Reflexe des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sind gegenüber der Zugabe bei 760 °C nicht verändert. Die Berechnung der Kristallitgröße für diese Phase gibt für den Reflex bei 22,58° einen Wert von ca. 12,5 nm, entspricht also der Größe, die sich auch im 200-nm-Film bildet. Die Reflexe der Phase sind unscharf und breit. Dies mag ein Hinweis auf die Existenz vieler Fehlstellen im Oxidgitter sein, die durch Substitution eines Teils des Sauerstoffs durch Stickstoff im Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gitter entstehen.

Zusätzlich zu den Röntgendiffraktogrammen wurde ein SIMS-Tiefenprofil des Films erstellt (Abb. 52).

Dort sind nach der Reaktion fünf scharf voneinander getrennte Zonen erkennbar.

*Zone I (0 – 400 s):* An der Oberfläche des Films liegt der Nb-Gehalt zwischen 6 - 20 At%.

Der Hauptbestandteil des Films ist in diesem Bereich Sauerstoff, dessen Konzentration zwischen 60 – 65 At% schwankt.

Ein kleinerer Anteil von ca.

2 At% Stickstoff bleibt nach

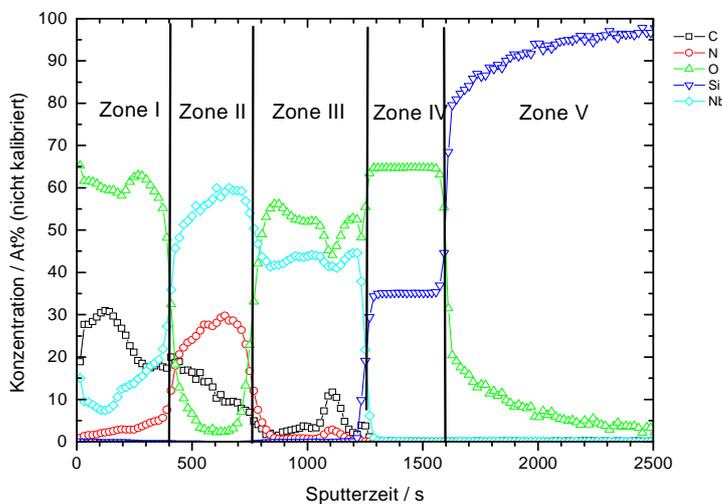
der Oxidation erhalten. Er

steigt langsam bis auf 7 At%

am Übergang zur nächsten Zo-

ne an.

Vergleichbar mit dem aufgedampften Film, der ohne Sauerstoff gekühlt wurde, befindet sich ein relativ großer Anteil an Kohlenstoff in der Deckschicht. Seine Konzentration beträgt direkt an der Oberfläche 20 At% und steigt dann nach etwa 200 s auf 33 At% an. Dies ist seine maximale Konzentration im Film, ab jetzt sinkt der Anteil kontinuierlich. Am Übergang zu Zone II beträgt sie 20 At%.



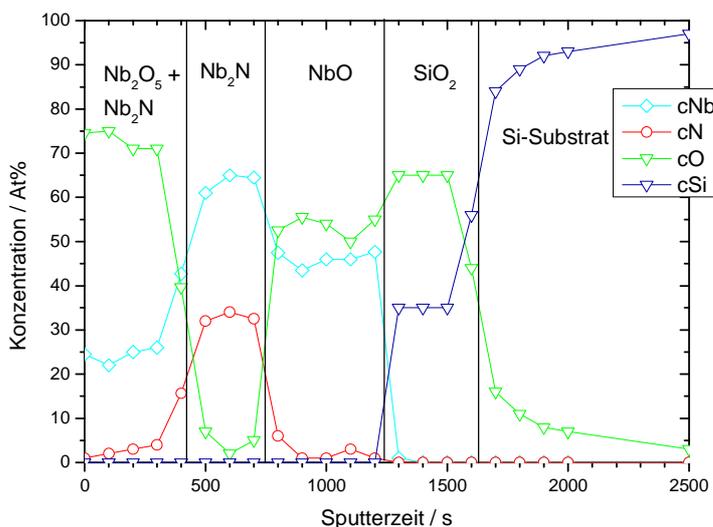
**Abbildung 52: SIMS-Tiefenprofil des aufgedampften 500-nm-Films nach 1 min N<sub>2</sub> bei 1000°C und Abkühlung in O<sub>2</sub> ab 800°C**

fläche 20 At% und steigt dann nach etwa 200 s auf 33 At% an. Dies ist seine maximale Konzentration im Film, ab jetzt sinkt der Anteil kontinuierlich. Am Übergang zu Zone II beträgt sie 20 At%.

*Zone II (400 – 750 s):* Die Nb-Konzentration steigt hier von 50 auf 60 At% an. Im gleichen Maße steigt der Gehalt des Stickstoffs von 22 auf 30 At%. Gleichzeitig wird in diesem Bereich ein geringer Sauerstoffanteil registriert, der von etwa 30 At% direkt am Übergang von Zone I zu Zone II schnell auf 3 At% nach 500 s abfällt und bei dieser Konzentration bleibt. Der C-Anteil dieser Zone fällt stetig von 20 auf 8 At%.

Erkennbar am parallelen Anstieg des Stickstoffs und des Niobs liegt in diesem Bereich die Phase Nb<sub>2</sub>N vor. Der Sauerstoff im Übergangsbereich von Zone I zu Zone II stammt aus der Sauerstoffzugabe während des Abkühltrittes und ist durch Korngrenzendiffusion in den Film gelangt. Dies führt zur Bildung eines relativ langsam abfallenden Konzentrationsgradienten im Übergangsbereich von Zone II zu Zone III. Der geringe O-Anteil in der Mitte der Zone ist dagegen auf den während der Schichtpräparation eingebrachten Sauerstoff zurückzuführen. Da dieser Sauerstoff oxidisch vorliegt, diffundiert er langsamer und zeigt deshalb am Übergang in die Zone III eine steiler ansteigende Konzentration.

*Zone III (750 – 1250 s):* Hier steigt Sauerstoffgehalt stark auf 58 At% an. Bis etwa 1050 s sinkt der Anteil leicht bis auf 50 At% ab. Der Nb-Gehalt in dieser Zone schwankt über die gesamte Zone zwischen 40 und 44 At%, die Konzentrationen des Sauerstoff und des Niobs verlaufen parallel. Der Stickstoff- und der Kohlenstoffanteil liegen in dieser Zone bei etwa 1 At% (N) bzw. 2 bis 4 At% (C). Alle Elemente zeigen eine Unstetigkeit im Verlauf bei 1100 s, die auch in anderen Filmen beobachtet und in Kap. II.2.6. diskutiert wurde.



**Abbildung 53:** SIMS-Tiefenprofil des 500 nm dicken Nb-Films nach Nitridierung in N<sub>2</sub> bei 1000°C und Abkühlung in O<sub>2</sub> ab 800°C. Der Anteil des Kohlenstoffs an den elementaren Konzentrationen wurde abgezogen.

*Zone IV und Zone V (1250 – 2500 s):* Thermisch oxidiertes Silicium. Es ist keine Ausdiffusion von Si aus dem SiO<sub>2</sub> zu erkennen.

Auch dieses Tiefenprofil wurde unter Subtraktion des als elementar vorliegend angenommenen Kohlenstoffs neu berechnet (Abb. 53). Sehr deutlich geht hieraus hervor, dass die Zusammensetzung der Phasen nun wesentlich besser den Anforderungen der Stöchiometrie entspricht.

Die einzelnen Zonen des Tiefenprofils sind deutlich von einander getrennt. Eine Phasendurchmischung wird genauso wenig

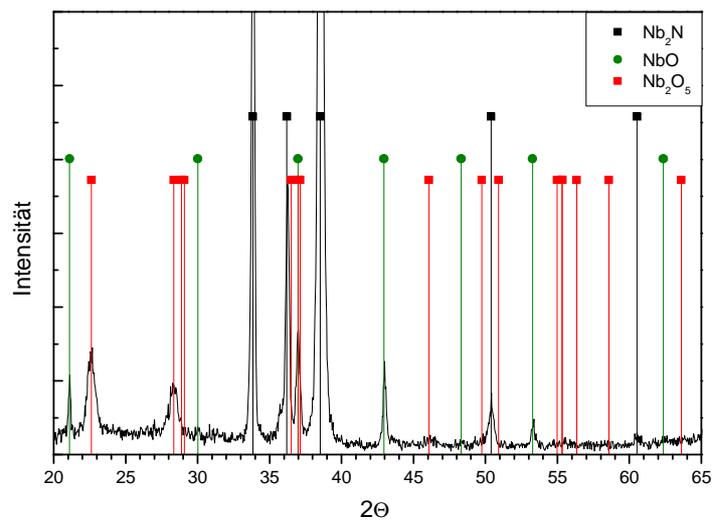
beobachtet wie die Einlagerung von z.B. Sauerstoff in das Nitrid oder umgekehrt. Bereiche, in denen Sauerstoff neben Stickstoff detektiert wurde, zeigen Konzentrationsverläufe, die mit einer Verschiebung des Stickstoffs in tiefere Bereiche übereinstimmen (bspw. in Zone I), oder die gemeinsame Präsenz ist auf eine lang gezogene Zonengrenze zurückzuführen (Zone II). Die Ursache hierfür liegt in der Korngrenzendiffusion, die ein unterschiedlich tiefes Eindringen in den Film durch Poren ermöglicht. Durch TEM-Untersuchungen an anderen Filmen wurden bereits in Kap. II.2.6. wellenförmige Diffusionsfronten nachgewiesen.

Die im Nitridierungsschritt entstandene Zonenfolge bleibt erhalten, durch den nachgeschalteten Sauerstoff wird die Nb<sub>2</sub>N-Deckschicht lediglich in den mittleren Bereich des Films, die Bulkzone, gedrückt, ohne jedoch abgebaut zu werden.

Die Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Reflexe des *gesputterten 200-nm-Films* sind gegenüber der Reaktion bei 760 °C etwas intensiver, gleichzeitig

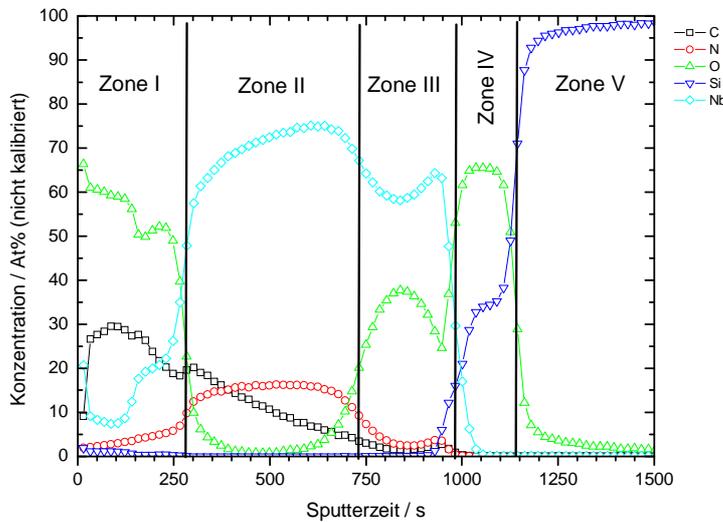
nehmen die Intensitäten der Nb<sub>2</sub>N-Reflexe weiter ab. Für die Kristallitgröße ergeben sich ca. 13 nm. Die NbO-Reflexe sind noch vorhanden, allerdings wird auch diese Phase durch den eindringenden Sauerstoff attackiert. Allgemein sind die Reflexe des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in den dünnen Filmen deutlich intensiver als in den dicken Filmen.

Der *dickere gesputterte Film* zeigt gegenüber der O-Abkühlung bei 760 °C unverändert starke Reflexe des Nb<sub>2</sub>N (Abb. 54). Die Phase bleibt das Hauptprodukt des Films. Als Oxidphasen liegen weiter NbO neben Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vor. Während die NbO-Reflexe unverändert scharf sind und die gleichen Intensitäten wie bei den tieferen Oxidationstemperaturen besitzen, steigen die Reflexintensitäten der Phase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> leicht an. Die durchschnittliche Kristallitgröße nach Scherrer ergibt sich auch in diesem Film zu etwa 13 nm.



**Abbildung 54: XRD des gesputterten 500-nm Niobfilms nach 1 min N<sub>2</sub> bei 1000°C und Abkühlung in O<sub>2</sub> ab 800°C.**

Ein SIMS-Tiefenprofil des prozessierten Films (Abb. 55) zeigt die Ausbildung von fünf Zonen, vergleichbar mit der aufgedampften Schicht.



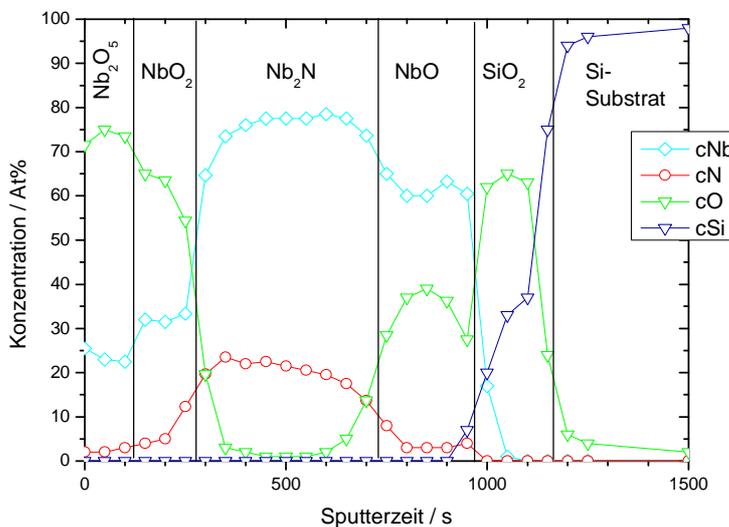
**Abbildung 55: SIMS-Tiefenprofil des gesputterten 500-nm-Films nach 1 min  $N_2$  bei  $1000^\circ C$  und Abkühlung in  $O_2$  ab  $800^\circ C$**

Zone I ( $0 - 300$  s): Die Deckzone des Film besteht aus mit Kohlenstoff aus dem Graphit-suszeptor verunreinigtem  $Nb_2O_5$ . So liegt die Konzentration des Niobs während der ersten 100 s konstant bei 10 At%; danach steigt seine Konzentration schnell an und erreicht bis zum Übergang zu Zone II zwischen 20 – 22 At%. Umgekehrtes Verhalten zeigt der Sauerstoffgehalt, der zunächst bei 60 At% liegt und dann auf 50 At% absinkt, wo sich der Wert bis zum Übergang in Zone II einpendelt. Der Kohlenstoffanteil durchläuft nach 100 s ein Maximum, das bei einem Gehalt von 30 At% liegt. Hiervon ausgehend sinkt der Anteil kontinuierlich und annähernd linear, bis nach etwa 850 s (Zone III) die minimale Konzentration von 1 – 2 At% erreicht wird. Am Übergang zu Zone II beträgt die Menge des Kohlenstoffs 20 At%. Der Stickstoffgehalt in dieser Zone steigt genau wie im aufgedampften Film linear an, hier von 2 At% auf 9 At% an der Grenze zu Zone II.

Zone II ( $300 - 750$  s): Der Übergang von Zone I zu Zone II erfolgt ziemlich abrupt und ist an einer starken Änderung des Niob- und des Sauerstoffgehalts gut zu erkennen. So steigt die Konzentration des Niobs innerhalb weniger Sekunden auf 60 At%, während der O-Anteil simultan auf unter 10 At% fällt. Der Anteil des Stickstoffs steigt geringfügig auf ca. 13 At% an. Nach der Übergangszone steigen Nb- und N-Anteil bis etwa 600 s parallel an, Nb auf ca. 75 At% und N auf ca. 18 At%. Ähnliche Verhältnisse wurden bereits im Tiefenprofil nach der Nitridierung bei  $1000^\circ C$  beobachtet, wo die Zusammensetzung des Films deutlich von der Stöchiometrie des im XRD identifizierten  $Nb_2N$  abwich. Am Ende der Zone bildet sich eine unscharfe Diffusionsfront mit einem langsamen „Auslaufen“ von Stickstoff und Niob bei gleichzeitigem langsamem Anstieg des Sauerstoffgehaltes aus, so dass sowohl  $Nb_2N$  als auch  $NbO$  im gleichen Bereich vorliegen. Ähnliche Diffusionsfronten wurden bereits in den anderen gesputterten Filmen beobachtet.

*Zone III (750 – 1000 s):* In dieser Zone steigt der Anteil des Sauerstoffs langsam von ca. 20 auf etwa 40 At%. Gleichzeitig sinken der Nb-Gehalt von etwa 65 auf 58 und der N-Gehalt von 10 auf etwa 3 At%. In diesem Filmbereich befindet sich das durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem SiO<sub>2</sub> gebildete NbO mit einer hohen Konzentration an Sauerstoffleerstellen. Kurz vor dem Übergang ins SiO<sub>2</sub> wird erneut der leichte Anstieg des N- und des C-Gehaltes detektiert, der hier allerdings nicht so gut erkennbar ist wie in den anderen Filmen.

*Zone IV und Zone V (1000 – 1525 s):* Thermisch oxidiertes Silicium. Die Oxidschicht des SiO<sub>2</sub> ist deutlich dünner als im Substrat, welches für die Abscheidung der aufgedampften Filme verwendet wurde. Die dünneren Oxidschichten werden bei tieferen Oxidationstemperaturen



**Abbildung 56: SIMS-Tiefenprofil des 500 nm dicken Nb-Films (gesputtert) nach Nitridierung in N<sub>2</sub> bei 1000°C und Abkühlung in O<sub>2</sub> ab 800°C. Der Anteil des Kohlenstoffs an den elementaren Konzentrationen wurde abgezogen.**

erzeugt als die dickeren Schichten, so dass die erhaltene Schicht weniger dicht ist. Aus diesem Grunde kommt es hier zu einer leichteren Ausdiffusion von Si aus dem Oxid. Wird der Kohlenstoffanteil des Tiefenprofils aus dem Film subtrahiert (Abb. 56), bleibt die zunächst gefundene Filmstruktur im Wesentlichen erhalten. Zone I lässt sich jedoch in zwei Bereiche unterteilen. An der Oberfläche befindet sich das Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, aber nach ca. 120 s Sputterzeit ist eine Stufe erkennbar. Hier ändert sich die Zusammensetzung der stark oxidierten Oberfläche und entspricht mit etwa 33 At% Nb und 65 At% O (neben kleinen N-Mengen) gut der Zusammensetzung NbO<sub>2</sub>. Da sich diese Phase im Übergangsbereich zur Nb<sub>2</sub>N-Zone befindet, dürfte seine Ausdehnung nur dünn sein, weshalb sie im XRD nicht gefunden wurde.

erzeugt als die dickeren Schichten, so dass die erhaltene Schicht weniger dicht ist. Aus diesem Grunde kommt es hier zu einer leichteren Ausdiffusion von Si aus dem Oxid.

Wird der Kohlenstoffanteil des Tiefenprofils aus dem Film subtrahiert (Abb. 56), bleibt die zunächst gefundene Filmstruktur im Wesentlichen erhalten. Zone I lässt sich jedoch in zwei Bereiche unterteilen. An der Oberfläche

### II.6.5. 1 min Stickstoff bei 1000 °C, Abkühlen in Sauerstoff ab 900 °C

Der *aufgedampfte 200-nm-Film* zeigt nur noch breite Reflexe des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, das offensichtlich eine große Anzahl an Fehlstellen aufweist. Die anderen Phasen wurden abgebaut.

Neben dem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zeigt der *aufgedampfte 500-nm-Film* Reflexe der anderen oxidischen Phasen. Schwache Reflexe weisen auf letzte Reste des Nb<sub>2</sub>N hin, das zum einen auf Grund der größeren Schichtdicke, zum anderen aber auch durch die erhöhte Sauerstoffkonzentration im Film erhalten bleibt.

Auch der *gesputterte 200-nm-Film* zeigt nur noch Reflexe des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die detektierten Reflexe sind intensiver als im aufgedampften Film, was auf eine geringere Anzahl von Fehlstellen hindeutet.

Das Hauptprodukt des *gesputterten 500-nm-Films* ist ebenfalls das Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Zusätzlich treten Reflexe des NbO auf. Darüber hinaus gibt es Reflexe des Nb<sub>2</sub>N, das bereits stark abgebaut wurde, da es auf Grund der höheren Filmreinheit zu einer leichteren Diffusion der Reaktionsgase durch den Film kam.

Im Folgenden wird die Phasenbildung der Filme tabellarisch zusammengefasst.

**Tabelle 8a: Übersicht über die in den aufgedampften Filmen nach der Nitridierung in N<sub>2</sub> bei 1000 °C und Abkühlung in O<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen erhaltenen Phasen**

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	200 nm aufgedampft	500 nm aufgedampft
600	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
700	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
730	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
760	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N (?), NbO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
800	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N (?), NbO (?)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
900	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbO, NbO <sub>2</sub>

**Tabelle 8b: Übersicht über die in den gesputterten Filmen nach der Nitridierung in N<sub>2</sub> bei 1000 °C und Abkühlung in O<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen erhaltenen Phasen**

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	200 nm gesputtert	500 nm gesputtert
600	Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
700	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
730	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N (?), NbO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO
760	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N (?), NbO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO
800	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N (?), NbO (?)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO
900	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N (?), NbO (?)

Bis zu einer Oxidierungstemperatur von 700 bis 730 °C sind die mit Stickstoff nitridierten Filme resistent gegenüber dem Angriff durch Sauerstoff. Dies zeigt sich dadurch, dass sich die Zusammensetzung der Filme bis dahin nicht ändert. Oberhalb von 730 °C kommt es zur Bildung des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an der Oberfläche des Films. Das Oxid verschiebt dabei einerseits die vorher gebildeten Phasen in tiefere Filmregionen, wobei es auch zur Kompression der Produkte kommt, aber zusätzlich kommt es auch zum Abbau der Oberflächenprodukte.

Erfolgt die Sauerstoffzugabe bei sehr hohen Temperaturen, ist seine Reaktivität so hoch, dass der gesamte Film zerstört wird und letztendlich nur noch Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gefunden. Lediglich in den dicken Filmen sind noch andere Phasen in Spuren detektierbar, in den dünnen Filmen erfolgt die Destruktion der vorher gebildeten Phasen bereits jetzt. Oberhalb von 900 °C werden die Filme zerstört.

Die gebildeten Phasen sind röntgenographisch deutlich unterscheidbar, so dass die Phasen getrennt voneinander vorliegen, auch wenn die SIMS-Tiefenprofile den Anschein erwecken, es läge an der Oberfläche Nioboxynitrid vor (Abb. 52 und 55). Eher werden an der Oberfläche verbleibende Nb<sub>2</sub>N-Reste von neu gebildetem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> umschlossen.

## II.7. Reaktion in Ammoniak und Sauerstoff: 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, Kühlung im Sauerstoffstrom

Analog zu den Versuchen, im Stickstoffstrom getemperte Filme im Sauerstoffstrom abzukühlen, um durch die Einlagerung von Sauerstoff in das frisch gebildete Nitridgitter Oxy-nitride darzustellen, wurde auch für die Nitridierung in Ammoniak dieser Ansatz gewählt.

Die Kombination der Reaktionsgase Ammoniak und Sauerstoff beinhaltet ein gewisses Gefahrenpotential, da das Ammoniak bei der Reaktionstemperatur von 1000 °C in Umkehrung seiner Bildungsreaktion nach  $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$  vollständig dissoziiert vorliegt, und so in der Quarzkammer der RTP bei Zugabe des Kühlsauerstoffs explosives Knallgas entsteht. Um eine Beschädigung des Systems auszuschließen, wurden die Reaktionen nacheinander durchgeführt. Zunächst wurde ein Vorrat von Niobfilmen bei 1000 °C im NH<sub>3</sub>-Strom nitriert. Diese Filme wurden dann dem zweiten Prozess unterzogen, der die Abkühlung in Sauerstoff beinhaltet. Hier wurden sie im ungefährlichen Stickstoffstrom für einige Sekunden auf 900 °C erhitzt, worauf die Abkühlung der Filme dann im Sauerstoffstrom erfolgte, wobei das Gas zwischen 700 und 900 °C in der Abkühlphase des Prozesses in die Reaktionskammer eingeleitet wurde.

### II.7.1. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 700 °C

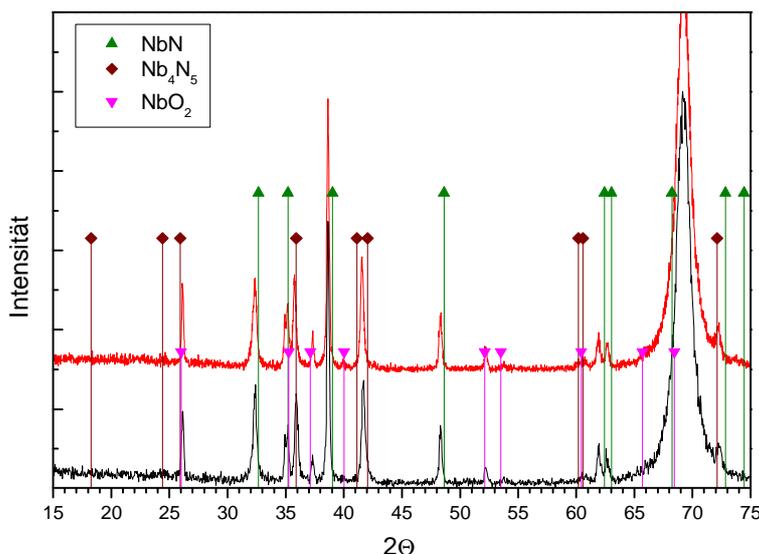


Abbildung 57: Vergleich der Diffraktogramme des 200-nm-Films nach der alleinigen Nitridierung in Ammoniak (schwarz) und der anschließenden Abkühlung in O<sub>2</sub> ab 700 °C (rot)

Das zusätzliche Erhitzen des Nitridfilms in Stickstoff hatte keinen Einfluss auf Zusammensetzung oder Kristallinität des Films, wie sich exemplarisch anhand des aufgedampften 200-nm-Films belegen lässt. Die schwarze Kurve in Abb. 57 zeigt die Diffraktogramme des in NH<sub>3</sub> nitrierten Films. Rot ist der gleiche Film nach Nitridierung in NH<sub>3</sub> bei 1000 °C mit anschließender Prozessierung

in N<sub>2</sub> bei 900 °C und Abkühlphase in O<sub>2</sub> ab 700 °C dargestellt.

Die Diffraktogramme belegen, dass das zweite Erhitzen des Films keine Auswirkungen auf das Material hatte: Sowohl die gebildeten Phasen als auch die Reflexintensitäten entsprechen einander, es fanden demnach keine Rekristallisationsvorgänge im Film während des zweiten Prozesses statt.

Der Film setzt sich nach der Reaktion aus den nitridischen Phasen NbN und Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> im Oberflächenbereich des Films sowie NbO und NbO<sub>2</sub> in Interfacenähe zusammen. Der *aufgedampfte 500-nm-Film* enthält zusätzlich noch die Phase Nb<sub>2</sub>N, die auf Grund des hohen Sauerstoffgehaltes im Film stabilisiert wurde.

Die nitridierte Deckschicht aller Filme ist bei dieser Temperatur beständig gegenüber dem Angriff des Sauerstoffs: Weder sind Reflexe des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> detektierbar, die bei hohen Temperaturen nach der Nitridierung im Stickstoffstrom beobachtet wurden, noch haben sich die Reflexe der Oxidphasen verstärkt, so dass davon auszugehen ist, dass die Diffusion des Sauerstoffs in den Film hinein vollständig unterdrückt wurde.

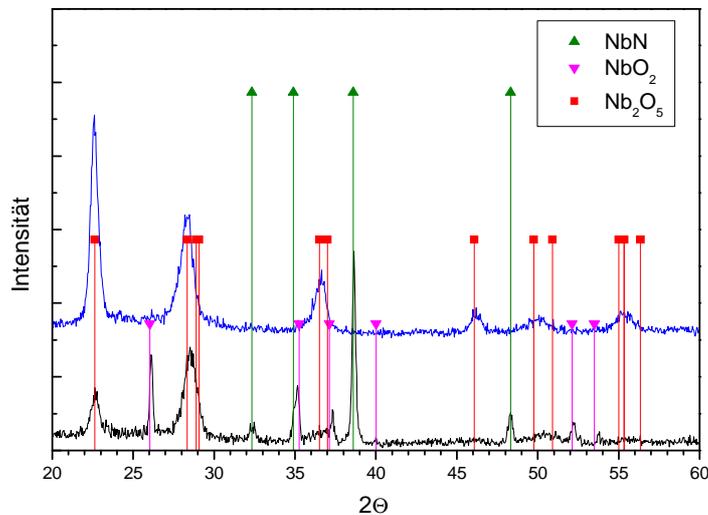
Wie bei den in molekularem Stickstoff nitridierten Filmen zeigt die Abkühlung in Sauerstoff erst bei Temperaturen oberhalb 700 °C eine deutliche Veränderung in der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte im Film. Dies wird in den folgenden Abschnitten gezeigt.

Da die erneute Erhitzung des Films in N<sub>2</sub> auf 900 °C keinen Einfluss auf den Film hat, wird in den Überschriften auf die komplizierte Beschreibung der Reaktions- und Temperaturabfolge verzichtet. Die Überschrift „... 1 min NH<sub>3</sub>, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab x °C“ beinhaltet immer das beschriebene Prozedere der Nitridierung in NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, spätere Prozessierung des Films in N<sub>2</sub> bei 900 °C und Abkühlung im Sauerstoffstrom auf Zimmertemperatur.

### **II.7.2. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 800 °C**

Nach der Zugabe von Sauerstoff ab 800 °C zeigt der dünne aufgedampfte Film Reflexe des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, die bei etwa 22,6 und 28,5° in 2Θ auftreten. Diese Reflexe sind sehr schwach und breit, so dass die Phase in einem sehr ungeordneten Zustand vorliegen dürfte und möglicherweise auch mit anderen Phasen verunreinigt ist, die einen regelmäßigen kristallinen Aufbau der Phase verhindern. Die übrigen Reflexe des Diffraktogramms bleiben praktisch unverändert.

**II.7.3. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 900 °C**



**Abbildung 58: Vergleich der gebildeten Phasen nach der Nitridierung bei 1000° in N<sub>2</sub> (blau) bzw. NH<sub>3</sub> (schwarz) mit folgender Abkühlung in O<sub>2</sub> ab 900°C**

Die Oxidation bei 900 °C führt zu einer deutlichen Veränderung der Filmzusammensetzung. Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> wird nicht mehr beobachtet, und die Reflexe des NbN verlieren an Intensität. Die direkt an der Oberfläche befindlichen Nitride werden also durch den Sauerstoff unter Bildung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> abgebaut. Das am Interface lokalisierte NbO<sub>2</sub> ist durch den gasförmigen Sauerstoff nicht be-

troffen.

Betrachtet man die Diffraktogramme der in N<sub>2</sub> oder NH<sub>3</sub> nitridierten und bei 900 °C oxidierten Filme (Abb. 58), so wird deutlich, dass das in NH<sub>3</sub> an der Filmoberfläche gebildete NbN gegenüber dem Angriff durch Sauerstoff wesentlich widerstandsfähiger ist als das in N<sub>2</sub> gebildete Nb<sub>2</sub>N. So zeigt der in NH<sub>3</sub> nitridierte Film trotz hoher Oxidationstemperatur die Erhaltung mehrerer definierter Phasen (NbN, NbO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), während der nach der Umsetzung in N<sub>2</sub> an der Oberfläche Nb<sub>2</sub>N enthaltende Film durch die Reaktion mit Sauerstoff vollständig zu Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> umgesetzt wird.

#### II.7.4. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 700 °C

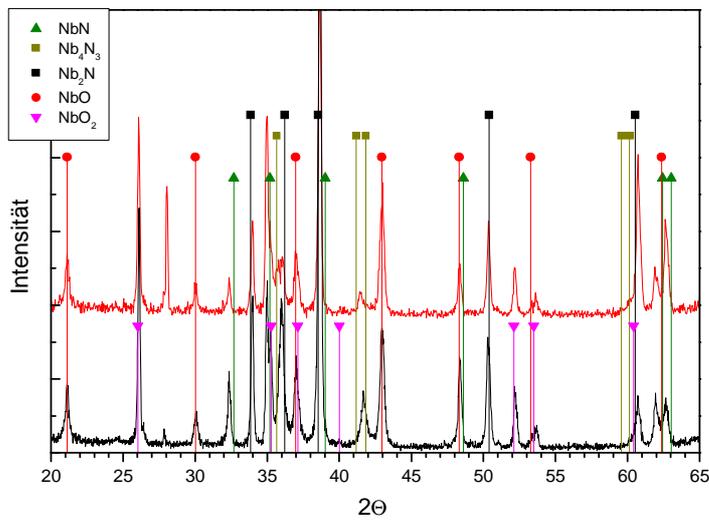


Abbildung 59: XRD des aufgedampften 500-nm-Films. Vergleich der gebildeten Phasen nach der Nitridierung in NH<sub>3</sub> (schwarz) und nach Nitridierung in NH<sub>3</sub> mit anschließender Abkühlung in O<sub>2</sub> ab 700 °C (rot)

Verglichen mit der NH<sub>3</sub>-Nitridierung ohne Sauerstoffkühlung ändert sich die Filmzusammensetzung nach der Reaktion in Sauerstoff zunächst nicht, wie Abb. 59 belegt. An der Filmoberfläche befinden sich Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> und NbN, gefolgt von einer Nb<sub>2</sub>N-Region in der Mitte des Films. An diesen Bereich schließt sich die Oxidzone an, die sich aus NbO und NbO<sub>2</sub> direkt am Interface zusammensetzt. Die Produkte dieses Films

weichen vom dünnen aufgedampften Film ab, wo weder Nb<sub>2</sub>N noch NbO detektiert wurden; auf Grund seiner größeren Ausdehnung ermöglicht der dicke Film eine differenziertere Betrachtung der Phasenbildung bei der untersuchten Reaktion.

Im Gegensatz zum dünnen aufgedampften Film tritt ein schwacher, aber scharfer Reflex bei 27,83° in 2 $\theta$  auf, dessen Intensität nach Kühlung in Sauerstoff stark zunimmt. Dieser Reflex wird nur in diesem Film detektiert und lässt sich keiner Phase zuordnen, obwohl er vermutlich zu einem Oxid gehört, wie sich aus der Zunahme seiner Intensität nach der Oxidation schließen lässt.

#### II.7.5. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, aufgedampft, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 800 °C

Nach der Sauerstoffkühlung bei 800 °C verändert sich die Filmzusammensetzung. Das zunächst gebildete Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> ist nicht mehr nachweisbar. Stattdessen ist die beginnende Bildung des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erkennbar, die auch bei der Reaktion im Stickstoffstrom bereits ab 800 °C beobachtet wurde. Die übrigen Phasen sind durch die Reaktion in Sauerstoff praktisch nicht betroffen.

Das XRD lässt sich also so interpretieren, dass die Filmoberfläche durch den Sauerstoff angegriffen wird, wodurch es zu einer Zerstörung der äußersten Schichten kommt. Tiefere Filmregionen bleiben jedoch unberührt, sie werden durch die an der Oberfläche verbleiben-

den hohen Nitride vor dem Sauerstoffangriff geschützt. Durch die  $O_2$ -Zugabe bildet sich hier das  $Nb_2O_5$ , und die während der vorhergehenden Nitridierung gebildeten Phasen werden im Film auf Grund des Schneeflugeffektes durch den eindringenden Sauerstoff zusammengeschoben. Im Falle des  $Nb_4N_3$  führt dieser Prozess zur Aufkonzentrierung des Stickstoffs unter Bildung weiterer NbN-Mengen.

### II.7.6. 500 nm Nb auf $SiO_2$ , aufgedampft, 1 min $NH_3$ bei 1000 °C, abgekühlt im $O_2$ -Strom ab 900 °C

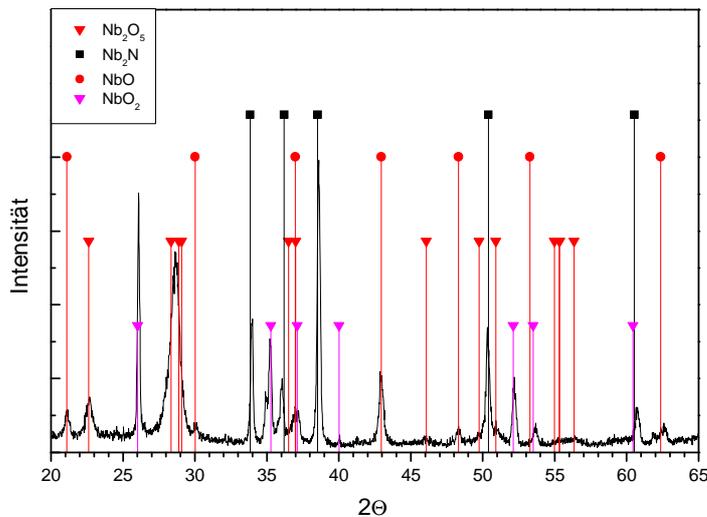
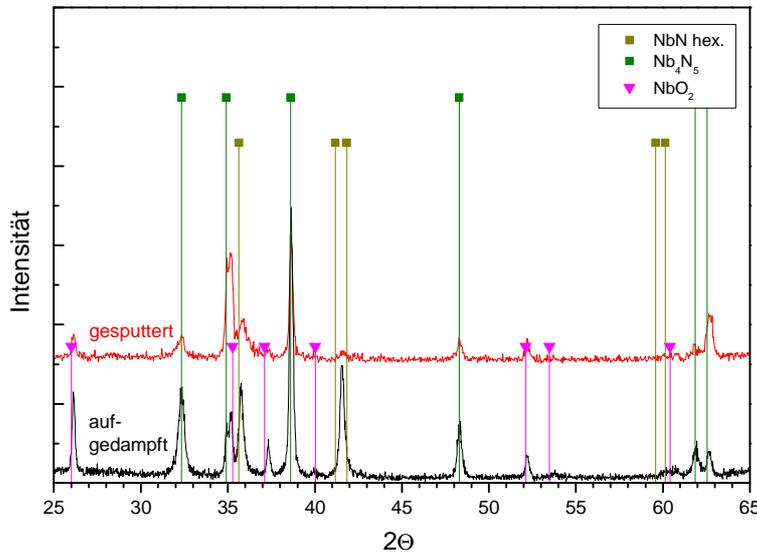


Abbildung 60: 500 nm Nb auf  $SiO_2$ , aufgedampft, nach 1 min  $NH_3$  bei 1000°C und Abkühlung in  $O_2$  ab 900°C

Wie Röntgendiagramm in Abb. 60 zeigt, werden die Oberflächennitride bei einer Oxidationstemperatur von 900 °C vollständig unter  $Nb_2O_5$ -Bildung zerstört. Einige Reflexe lassen sich zwar dem NbN zuordnen, aber da sie mit Reflexen des NbO und  $NbO_2$  zusammenfallen, ist der Erhalt der Phase unwahrscheinlich. Im Film verbleibend ist  $Nb_2N$ , dessen Reflexe jedoch gegenüber der 800-°C-

Reaktion abgeschwächt werden. Dies wird auch für die NbO-Reflexe beobachtet, während das direkt am Interface lokalisierte  $NbO_2$  nicht betroffen ist. Der Kühlsauerstoff dringt also tief in den Film ein und greift die an der Oberfläche und in der Filmmitte gebildeten Produkte an.

### II.7.7 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 700 °C



**Abbildung 61: Vergleich der Röntgendiffraktogramme des aufgedampften (schwarz) und des gesputterten (rot) 200-nm-Films nach der Reaktion in Ammoniak und Sauerstoffkühlung ab 700 °C**

Wie im aufgedampften Film wird auch im gesputterten 200-nm-Film sofort die Bildung der höheren Nitride Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> und NbN beobachtet. Zusätzlich wird NbO<sub>2</sub> detektiert. Die Intensitäten der Nitridreflexe sind deutlich schwächer als im aufgedampften Film, während die Intensitäten der NbO<sub>2</sub>-Reflexe in beiden Filmen vergleichbar sind (Abb. 61).

Die durchschnittlichen Kristallgrößen des NbN nach Scherrer in (002)-Richtung liegen für beide Filme nah beieinander und betragen für den gesputterten Film etwa 19 nm bzw. 21 nm für den aufgedampften Film.

### II.7.8. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 800 °C

Sobald die Filme in der Abkühlphase über 700 °C mit Sauerstoff in Berührung kommen, bildet sich an der Oberfläche Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Dies wird sowohl bei der Nitridierung in Stickstoff als auch in Ammoniak gefunden und ist unabhängig von der Präparationsmethode des Films. Demzufolge wird auch in diesem Film die beginnende Bildung dieses Oxids festgestellt. Das in Oberflächennähe befindliche Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> wird durch die Oxidation zerstört, aber die anderen Phasen des Films (NbN und NbO<sub>2</sub>) bleiben noch erhalten. Die Intensitäten ihrer Reflexe verändern sich kaum; wahrscheinlich werden sie vom eindringenden Sauerstoff unzerstört in tiefere Filmregionen gedrückt, wobei es zur Aufkonzentrierung des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> unter NbN-Bildung kommt.

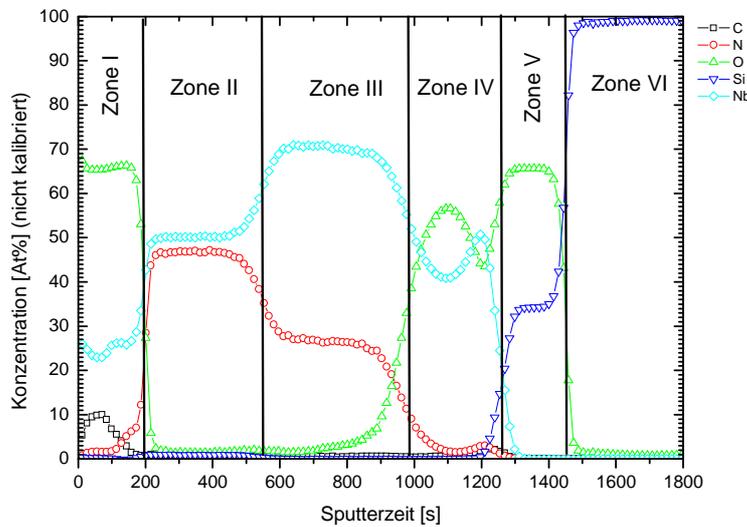
#### **II.7.9. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 900 °C**

Wie zu erwarten war, ist die Bildung des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei dieser Temperatur sehr ausgeprägt. Die Phase zeigt mehrere breite Reflexe. Auch das NbO<sub>2</sub> wird noch detektiert, jedoch dringt der Sauerstoff bei dieser hohen Zugabetemperatur auch in tiefe Filmregionen ein und zerstört Teile dieses Produkts. Schwache und breite Reflexe zeigen im Film verbliebenes NbN an, das nicht vom Sauerstoff zerstört wurde. Die durchschnittliche Kristallitgröße des Nitrids in Richtung (002) ergibt sich zu etwa 8,5 nm, nimmt also im Vergleich zum 700 °C-Film um etwa 60 % ab. Vermutlich werden verbleibende NbN-Kristallite von einer Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Matrix umschlossen, die entsteht, wenn sich der Sauerstoff in das Innere eines Kristallits vorarbeitet.

#### **II.7.10. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 700 °C**

Im XRD lassen sich nach dieser Reaktion NbN und Nb<sub>2</sub>N neben NbO<sub>2</sub> und NbO identifizieren. Wie bereits bei den anderen Filmen ist davon auszugehen, dass sich das NbN direkt an der Oberfläche befindet, während sich Nb<sub>2</sub>N in der Mitte des Films befindet. Hierauf folgt das NbO und dann, direkt vor dem SiO<sub>2</sub>-Interface, das NbO<sub>2</sub>, da dort die Sauerstoffkonzentration am größten ist. Die Phasenzusammensetzung des Films entspricht der des Films nach Nitridierung in Ammoniak ohne Sauerstoffkühlung; kleine Unterschiede der Reflexintensitäten zeigen an, dass es zu einem schwachen Angriff durch den Kühleisauerstoff an der Filmoberfläche kommt.

### II.7.11. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 800 °C



**Abbildung 62: SIMS-Tiefenprofil des gesputterten 500-nm-Films nach der Nitridierung in NH<sub>3</sub> bei 1000°C und Abkühlung in O<sub>2</sub> ab 800°C**

Die bereits im vorigen Film gefundenen Phasen werden auch in diesem Film detektiert. Zusätzlich tritt das bereits aus anderen Reaktionsansätzen bekannte Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf. Die Reflexe der anderen Phasen verlieren an Intensität, da es durch die Oxidation der Filmoberfläche zur Kompression der vorher gebildeten Phasen kommt.

In Abb. 62 ist das Tiefenprofil des Films dargestellt. Es

zeigt die Ausbildung von vier deutlich voneinander getrennten Zonen im Metallfilm.

*Zone I (0 – 200 s):* Der Gehalt des Sauerstoffs liegt hier bei konstant 65 At%, der des Niobs bei etwa 25 bis 30 At%. Direkt an der Oberfläche wurden darüber hinaus 10 At% Kohlenstoff detektiert, dessen Konzentration jedoch nach 100 s bis zum Übergang in die nächste Zone auf 0 – 1 At% absinkt und auch in tieferen Bereichen des Films so niedrig bleibt. Direkt an der Oberfläche werden nur etwa 2 At% Stickstoff gefunden. Nach etwa 100 s steigt sein Anteil allerdings leicht an und erreicht am Übergang zur Zone II etwa 8 At%.

Für Zone I lässt sich sagen, dass die Oberfläche des Films durch den heißen Sauerstoff unter Bildung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> oxidiert wurde. Das vorher gebildete NbN wurde entweder in tiefere Bereiche des Films gedrückt oder unter Oxidbildung zerstört.

*Zone II (200 – 550 s):* Scharf abgegrenzt von der ersten Zone steigen Niob- und Stickstoffkonzentration schnell auf 50 bzw. 47 At%, während der Sauerstoffanteil auf etwa 2 At% abfällt. Diese Konzentrationen bleiben in der gesamten Zone konstant, so dass diese Zone dem im XRD identifizierten NbN entspricht. Der geringe Sauerstoffanteil in dieser Region lässt den Schluss zu, dass die Diffusion des Sauerstoffs durch das an der Oberfläche gebildete NbN praktisch vollständig unterdrückt wird.

*Zone III (550 – 1000 s):* Auf Grund der Korngrenzendiffusion erfolgt der Übergang in diese Zone etwas weniger abrupt als der Übergang von Zone I zu Zone II. Er beginnt nach etwa 500 s und endet nach 600 s. In der Übergangszone steigt der Nb-Gehalt auf 70 At%,

während der N-Gehalt auf 27 At% abfällt. Dieses Verhältnis spricht für die Lokalisierung des Nb<sub>2</sub>N in diesem Bereich.

*Zone IV (1000 – 1250 s):* Auch diese Zone ist deutlich von der Vorhergehenden getrennt. Der Gehalt des Niobs sinkt auf 41 At% ab, während gleichzeitig der Sauerstoffgehalt auf knapp 57 At% ansteigt. Der Stickstoffgehalt fällt auf etwa 3 At%. Dieser Bereich befindet sich am Interface zwischen Metallfilm und Substrat. Die Zusammensetzung dieser Zone lässt sich nicht einer eindeutig definierten Oxidphase zuordnen. Einerseits ist bekannt, dass das NbO durchaus mit einem gewissen Sauerstoffunter-, aber auch –überschuss vorkommen kann, aber dieser hohe O-Anteil lässt eher auf ein Gemisch aus NbO und NbO<sub>2</sub> schließen. Auf Grund der geringen lokalen Auflösung der SIMS lassen sich die Phasen hier nicht trennen, die in gleicher Filmtiefe nebeneinander vorliegen. Eine Ausdiffusion des Siliciums aus dem Substrat ist nicht zu beobachten, jedoch ist die in anderen Filmen detektierte Aufstauung des Stickstoffs und des Kohlenstoffs in Substratnähe sichtbar.

*Zone V und VI (1250 – 1450, 1450 – 1800 s):* Thermisch oxidiertes Silicium.

#### **II.7.12. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min NH<sub>3</sub> bei 1000 °C, abgekühlt im O<sub>2</sub>-Strom ab 900 °C**

Die Oxidation ab 900 °C führt zur Zerstörung der NbN-Schicht an der Oberfläche des Films. Stattdessen treten starke Reflexe des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf. Ebenfalls nachweisen lassen sich Nb<sub>2</sub>N und NbO<sub>2</sub>. Während die Intensitäten des Nb<sub>2</sub>N jedoch im Vergleich zur Sauerstoffkühlung ab 800 °C leicht sinken, diese Phase also durch den Sauerstoff angegriffen wird, ist das NbO<sub>2</sub> hier nicht betroffen. Dafür ist das NbO in dem Film jedoch gar nicht mehr zu identifizieren. Sein Verschwinden ist auf den Schneepflug-Effekt des Kühleisens zurückzuführen, der durch Verschiebung des Nb<sub>2</sub>N in tiefe Filmregionen zu einer Aufstauung und Aufkonzentration des aus dem Substrat ausdiffundierenden Sauerstoffs unter Bildung von NbO<sub>2</sub> an Stelle des NbO führt.

Die Ergebnisse dieses Reaktionsansatzes werden hier tabellarisch zusammengestellt.

**Tabelle 9a: Übersicht über die nach Nitridierung in NH<sub>3</sub> und Kühlung in O<sub>2</sub> erhaltenen Phasen in den aufgedampften Filmen**

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	200 nm aufgedampft	500 nm aufgedampft
700	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> , NbN, NbO <sub>2</sub>	NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
800	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> , NbN, NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbN, Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
900	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbN, NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>

**Tabelle 9b: Übersicht über die nach Nitridierung in NH<sub>3</sub> und Kühlung in O<sub>2</sub> erhaltenen Phasen in den gesputterten Filmen**

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	200 nm gesputtert	500 nm gesputtert
700	Nb <sub>4</sub> N <sub>5</sub> , NbN, NbO <sub>2</sub>	NbN, Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
800	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbN, NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbN, Nb <sub>2</sub> N, NbO, NbO <sub>2</sub>
900	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbN (?), NbO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub>

Ähnlich wie die Reaktion in Stickstoff und Sauerstoff führt auch dieser Ansatz zur Bildung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> an der Filmoberfläche, sobald die Reaktionstemperatur ausreichend hoch ist. Die Beständigkeit des Films gegenüber chemischen Angriffen nimmt mit steigendem Stickstoffgehalt zu: So wird das während der NH<sub>3</sub>-Nitridierung gebildete Produkt NbN in der Sauerstoffabkühlphase zwar abgebaut, jedoch bleibt selbst in den dünnen Filmen nitridischer Stickstoff nach der Oxidation ab 900 °C zurück, was bei der Abkühlung in Stickstoff nicht beobachtet wurde.

## II.8. Reaktion mit Lachgas

### II.8.1. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min N<sub>2</sub>O bei 350 °C bis 500 °C

Bei der Verwendung von Lachgas wurde ein Reaktionspartner gewählt, der beide Bestandteile der Oxynitride, Stickstoff und Sauerstoff, enthält. Durch die Reaktion der

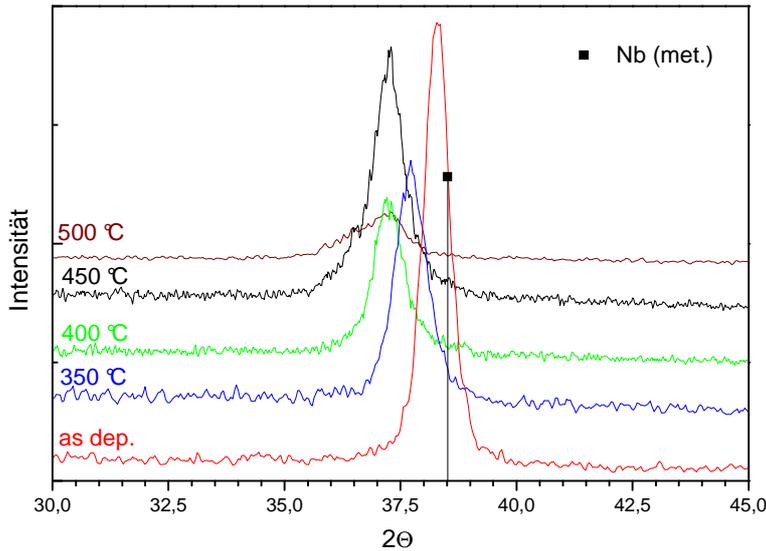


Abbildung 63: XRD des Nb-(110)-Reflexes nach der Umsetzung mit N<sub>2</sub>O bei verschiedenen Temperaturen

Metallfilme unter Einlagerung möglichst einer ganzen N<sub>2</sub>O-Einheit sollte es möglich sein, Nioboxynitride direkt zu präparieren. Da sich das Lachgas oberhalb 600 °C gemäß



zersetzt, wurden die hier dargestellten Experimente bei Temperaturen durch-

geführt, die deutlich unter denen der Reaktionen in

Stickstoff oder Ammoniak lagen, einerseits um eine bevorzugt verlaufende Oxidation der Filme zu unterbinden, andererseits Schädigungen des RTP-Systems durch aggressiven atomaren Sauerstoff zu vermeiden. Im Röntgendiffraktogramm ist mit steigender Reaktionstemperatur eine zunehmende Verschiebung des Nb-(110)-Reflexes zu kleineren Winkeln zu erkennen (Abb. 63), die auf die Einlagerung von Fremdatomen in das Metallgitter unter Bildung einer festen Lösung zurückzuführen ist.

Der detektierte Reflex lässt sich bis zu einer Reaktionstemperatur von 450 °C unter der An-

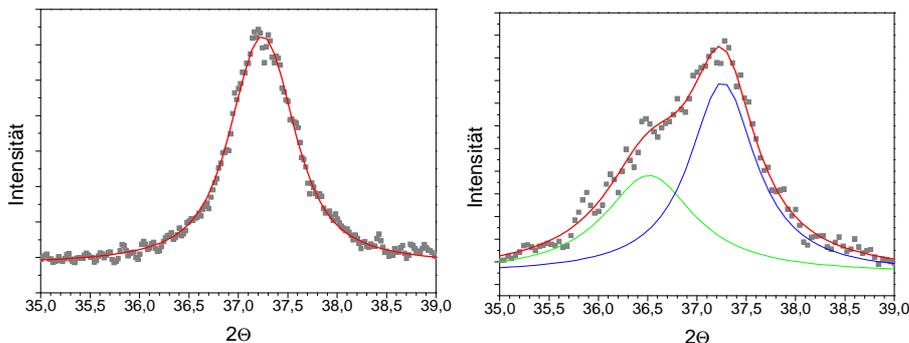


Abbildung 64: Veränderung des Nb-(110)-Reflexes nach der Umsetzung in N<sub>2</sub>O bei 500 °C (rechts) gegenüber der Umsetzung bei 400 °C (links).

nahme, dass der Reflex einem Kurvenprofil nach Voigt folgt, durch einen einzigen Reflex anfitzen. Es findet also bis hierhin keine Reaktion statt.

Ab 450 °C verändert sich die Struktur des Reflexes, der sich verbreitert und Intensität verliert. In der Folge ist der R<sup>2</sup>-Wert, der durch die Simulation des Reflexverlaufs unter Annahme der Überlagerung zweier Reflexe zustande kommt, etwas näher an 1 als der R<sup>2</sup>-Wert für einen einzelnen Reflex. Ab dieser Temperatur kommt es bei der Umsetzung mit N<sub>2</sub>O zum Übergang der festen  $\alpha$ -Phase in die definierte Oxidphase NbO.

Der R<sup>2</sup>-Wert ist in der Statistik ein Wert, der eine Aussage darüber macht, in wie weit eine Ausgleichfunktion mit experimentell gewonnenen Daten korreliert. Der Wert liegt zwischen 0 und 1, wobei 1 bedeutet, dass die gefundene Funktion perfekt mit den gefundenen Daten übereinstimmt, während ein R<sup>2</sup>-Wert = 0 besagt, dass keine statistische Übereinstimmung vorliegt. Die Berechnung des Wertes erfolgt nach

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - y'_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \text{ mit}$$

$y_i$  : Messwert

$y'_i$  : dem Messwert  $y_i$  entsprechender berechneter Wert

$\bar{y}$  : Mittelwert der  $y_i$

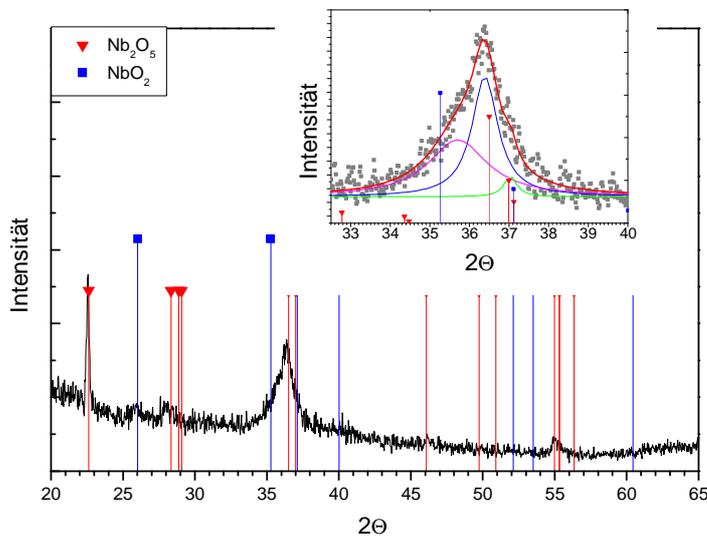
Der Reflex, der ab 500 °C detektiert wird (Abb. 64, rechts), erscheint konsequenterweise dann auch stark verzerrt und kommt durch die Überlagerung von mindestens zwei Reflexen zustande. Die Verschiebung der Reflexe bestätigt die beginnende Bildung einer definierten Phase oberhalb 400 °C, da sie bei dieser Temperatur maximal ist. Bei höheren Reaktionstemperaturen bleibt sie konstant. In Tabelle 10 sind die durch Simulation erhaltenen R<sup>2</sup>-Werte zusammengefasst.

**Tabelle 10: R<sup>2</sup>-Werte der Reflexe im 200-nm-Film nach Umsetzung mit N<sub>2</sub>O bei verschiedenen Temperaturen**

$\vartheta$ / °C	R <sup>2</sup> (ein Reflex)	R <sup>2</sup> (zwei Reflexe)
350	0,9948	0,9931
400	0,9923	0,9932
450	0,9907	0,9944
500	0,955	0,9856

### II.8.2. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min N<sub>2</sub>O bei 550 und 600 °C

Ab 550 °C Reaktionstemperatur kommt es zur Ausbildung der definierten Oxidphasen NbO<sub>2</sub> und Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ihre Reflexe sind zunächst nur schwach und relativ unscharf, was darauf



**Abbildung 65:** 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, nach 1 min N<sub>2</sub>O bei 550 °C. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt einen Fit des Reflexes als Überlagerung mehrerer verschiedener Oxidreflexe.

hindeutet, dass sich diese Phasen entweder in einem Übergangszustand zwischen fester Lösung und kristalliner Phase befinden oder in mikrokristallinem Zustand nebeneinander vorliegen. Dies zeigt insbesondere der breite Reflex zwischen 35 und 38° 2θ, der sowohl noch ein stark verschobener Nb-(110)-Reflex sein kann oder die Überlagerung mehrerer Reflexe des NbO<sub>2</sub> und des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, was sich recht gut simulieren lässt (Abb. 65).

Bei 600 °C ist die Phasenbildung ausgeprägter. Das Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> liegt besser kristallin vor als nach der Reaktion bei 550 °C und zeigt intensive und scharfe Reflexe. Die Reflexe des NbO<sub>2</sub> hingegen bleiben schwach und weisen etwa die gleiche Intensität wie bei der 550-°C-Reaktion auf. Die verbesserte Kristallinität des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit steigender Reaktionstemperatur ohne gleichzeitige Veränderung des Zustandes des NbO<sub>2</sub> deutet darauf hin, dass die Phase thermodynamisch stabiler ist und sich bevorzugt bildet, während das NbO<sub>2</sub> nur als Nebenprodukt entsteht oder möglicherweise eine Zwischenstufe darstellt, die auf Grund der großen Abkühlrate der RTP abgefangen wurde. Unwahrscheinlich ist die Bildung des NbO<sub>2</sub> durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat, da dieser Prozess bisher nur bei höheren Reaktionstemperaturen beobachtet wurde.

### II.8.3. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min N<sub>2</sub>O bei 350 bis 500 °C

Wie im 200-nm-Film wird hier Verschiebung des Nb-(110)-Reflexes zu kleineren Winkeln entsprechend der Einlagerung von Fremdatomen in das Metallgitter beobachtet. Die Reflexverschiebung fällt allerdings im dicken Film geringer aus als im dünnen Film (s. Tab. 11). Dies ist auf Konzentrationsunterschiede der eingelagerten Atome im Film zurückzuführen; so ist davon auszugehen, dass die Anzahl der eingelagerten Fremdatome bei gegebener Tem-

peratur etwa gleich ist, so dass es auf Grund der Schichtdickenunterschiede zu unterschiedlichen Konzentrationen der Fremdatome kommt.

**Tabelle 11: Abweichung der Reflexlage des Nb-(110)-Reflexes von der Literaturlage in Abhängigkeit von der Reaktions temperatur und der Schichtdicke**

Reflexlage	200 nm	$\Delta 2\Theta_{200}$	500nm	$\Delta 2\Theta_{500}$
as deposited	38,246	0,228	38,441	0,033
350 °C	37,722	0,785	38,303	0,204
400 °C	37,243	1,264	37,794	0,713
450 °C	37,233	1,274	37,484	1,023

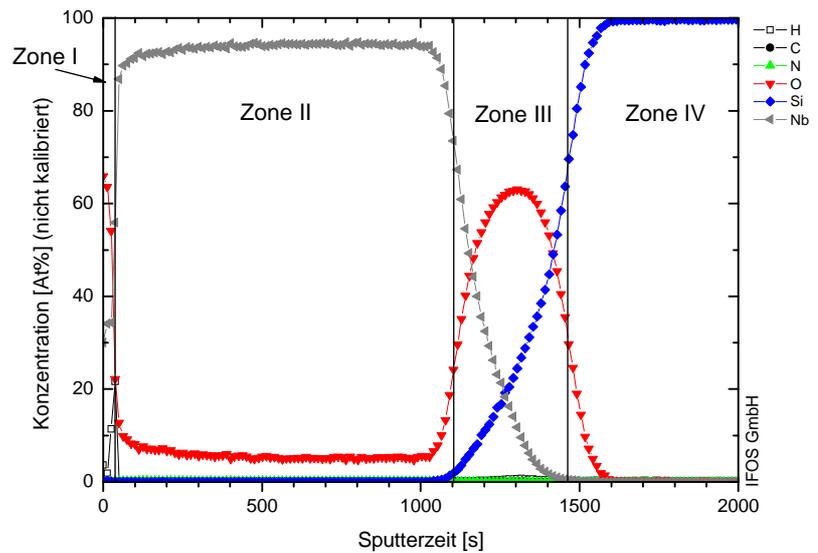
Der Vergleich der  $R^2$ -Werte des (110)-Reflexes belegt den Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Reaktivität (s. Tab. 10 und Tab. 12). Vergleicht man die Werte der für die Beschreibung der Reflexe erhaltenen Kurven, so wird deutlich, dass es im dünnen Film ab einer Temperatur von 400 – 450 °C zur Ausbildung einer neuen kristallinen Phase kommt. Dies wird im 500-nm-Film erst ab 500 °C beobachtet und die Abweichung zwischen der Simulation durch einen oder zwei Reflexe ist kleiner als im 200-nm-Film, wie die  $R^2$ -Werte bei 500 °C zeigen.

**Tabelle 12:  $R^2$ -Werte der Reflexe im 500-nm-Film in Abhängigkeit von der Berechnungsart**

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$R^2$ (Zwei Refl., L*)	$R^2$ (Ein Refl., V*)
as dep	0,9985	0,9988
350	0,9964	0,9966
400	0,9956	0,9969
450	0,9960	0,9936
500	0,9909	0,9855

L\*, V\*: Lorentz- bzw. Voigt-Profil

Ein elementares Tiefenprofil des 500-nm-Films nach der Reaktion in  $N_2O$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (s. Abb. 66) zeigt die Bildung einer homogenen, festen Lösung  $\alpha\text{-Nb(O)}$ , die sich unter einer dünnen Oberflächenschicht befindet, deren Zusammensetzung der Stöchiometrie  $NbO_2$  entspricht.



**Abbildung 66: SIMS-Tiefenprofil des 500-nm-Films nach 1 min  $N_2O$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$**

Da in der Deckschicht zusätzlich eine deutlich nachweisbare Menge Wasserstoff beobachtet wurde, ist ihre tatsächliche Zusammensetzung mit einem gewissen Fehler behaftet. Sehr gut möglich ist auch die Bildung einer sehr schmalen Oberflächenschicht aus  $Nb_2O_5$ . Auf Grund ihrer geringen Ausdehnung ist das an der Oberfläche gebildete Oxid im Röntgendiffraktogramm nicht detektierbar.

Der O-Gehalt ist über die gesamte Dicke des Metallfilms annähernd konstant und liegt zwischen 6 und 7 At%. Die Einlagerung von Stickstoff wird nicht beobachtet, so dass tatsächlich von einem Zerfall des  $N_2O$  zu Stickstoff und Sauerstoff ausgegangen werden kann. Der entstehende Sauerstoff diffundiert entlang der Korngrenzen in den Film und lagert sich an Zwischengitterplätzen im Metall ein, während die Eindiffusion des weniger reaktiven Stickstoffs verhindert wird.

#### **II.8.4. 500 nm Nb auf $SiO_2$ , gesputtert, 1 min $N_2O$ bei 550 bis $600\text{ }^\circ\text{C}$**

Bei Reaktionstemperaturen oberhalb  $500\text{ }^\circ\text{C}$  bilden sich aus dem Metall Oxidphasen mit variierendem Sauerstoffgehalt,  $Nb_2O_5$ ,  $NbO_2$  und  $NbO$ , wobei der Sauerstoffgehalt des gebildeten Oxids mit zunehmender Entfernung von der Filmoberfläche abnehmen dürfte. Die Intensität der Reflexe nimmt nach der Reaktion bei  $600\text{ }^\circ\text{C}$  gegenüber der Reaktion bei  $550\text{ }^\circ\text{C}$  deutlich zu, dies ist insbesondere beim  $Nb_2O_5$  zu beobachten.

Der Vergleich mit den 200-nm-Filmen bestätigt den bereits gefundenen Schichtdickeneffekt, denn die Phase  $NbO$  kommt im dünnen Film nicht mehr vor, sondern bildet durch weitere Sauerstoffeinlagerung die höheren Oxidphasen  $NbO_2$  und  $Nb_2O_5$ . Darüber hinaus sind die

Reflexe des NbO<sub>2</sub> im dicken Film deutlicher zu erkennen als im dünnen Film, was anzeigt, dass der Sauerstoff zwar in den gesamten Film eindringt, es aber mit zunehmender Tiefe zu einem Konzentrationsgradienten kommt, der in Substratnähe zur Bildung der weniger Sauerstoff enthaltenden Oxide führt.

## II.9. Temperung in Stickstoff und Lachgas

### II.9.1. 200 nm nitriertes Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min N<sub>2</sub>O bei verschiedenen Temperaturen

In dieser Versuchsreihe wurde eine Anzahl gesputterter Metallschichten zunächst bei 1000 °C im Stickstoffstrom nitriert. Um die Reaktivität des Lachgases gegenüber den nitrierten Filmen zu untersuchen, wurden die umgesetzten Filme in einem zweiten thermischen Kurzzeitprozess 1 min zwischen 350 und 550 °C im N<sub>2</sub>O-Strom umgesetzt. Die gebildeten Produkte wurden im XRD untersucht und nach Temperatur und Filmdicke verglichen.

Nach Umsetzung des Films mit molekularem Stickstoff besteht der Film zunächst aus zwei Phasen, Nb<sub>2</sub>N und NbO<sub>2</sub>, wobei sich das Nitrid an der Filmoberfläche befindet, während das Oxid am Interface zum SiO<sub>2</sub> lokalisiert ist. Das Nb<sub>2</sub>N ist das Hauptprodukt der Nitridierung und zeigt intensive Reflexe, während das NbO<sub>2</sub> das Nebenprodukt der Reaktion darstellt. Ein schwacher Reflex bei 35,2° in 2 $\Theta$ , der dem NbO<sub>2</sub> zugeschrieben wurde, ließe sich auch dem höheren Nitrid Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> zuordnen; es wurde jedoch kein weiterer Reflex dieser Phase beobachtet, so dass sich dieses Produkt wahrscheinlich nicht oder nur in sehr geringen Mengen in Inseln direkt auf der Filmoberfläche gebildet hat.

### II.9.2. 200 nm nitriertes Nb auf SiO<sub>2</sub>, 1 min N<sub>2</sub>O bei 350 bis 550 °C

Da bei der Erhitzung des Lachgases mit seiner thermischen Zersetzung zu reaktiven Spezies

wie atomarem Sauerstoff zu rechnen war, wurde auch dieser Reaktionsansatz zunächst bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um Beschädigungen des RTP-Systems oder des Graphitsuszeptor zu vermeiden.

Eine Übersicht der Röntgendiagramme ist in Abb. 67 dargestellt. Daraus geht hervor, dass

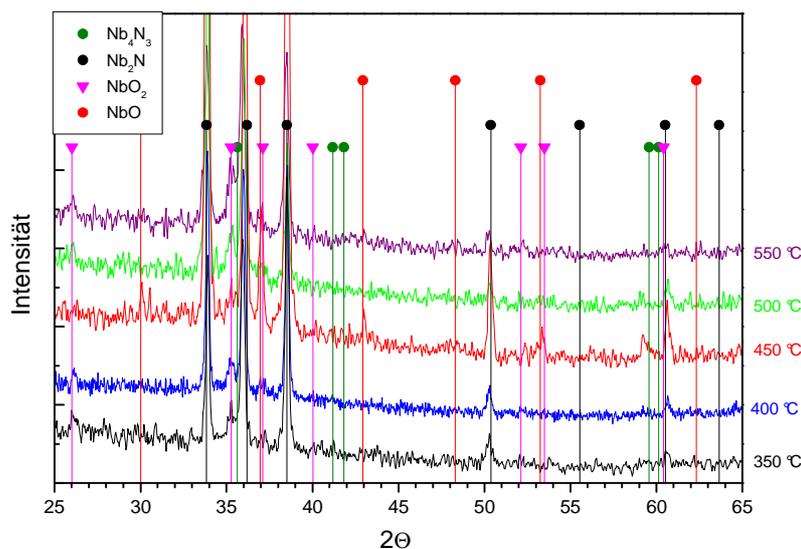


Abbildung 67: 200 nm Nb nach 1 min N<sub>2</sub> bei 1000°C und 1 min N<sub>2</sub>O zwischen 350 und 550°C

bis 450 °C keine Reaktion des Films mit N<sub>2</sub>O stattfindet. Erst ab 450 °C treten zusätzlich zu den Phasen Nb<sub>2</sub>N und NbO<sub>2</sub> geringe Mengen des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> und des NbO auf.

Ab 500 °C wird die Thermolyse des N<sub>2</sub>O beobachtet. Durch die Einlagerung des entstehenden Sauerstoffs kommt es zur Stabilisierung des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>, welches zusätzlich durch Rekristallisation und Gitterausheilung im XRD besser detektierbar ist. Die Rekristallisation führt zu einer Passivierung der Oberfläche, so dass die erwartete Oxidation des Films ausbleibt. Hierfür gibt es noch weitere Gründe. So besitzt das Nb<sub>2</sub>N des Bulks auf Grund des kleinen Filmvolumens nur eine geringe Konzentration an kristallinen Fehlstellen und stellt so eine effektive Diffusionsbarriere für den entstehenden Sauerstoff dar. Zu guter Letzt ist der Partialdruck des Sauerstoffs während des Prozesses niedrig, da das Lachgas bei dieser Temperatur nur zu einem sehr geringen Teil dissoziiert. Untersuchungen von Matylitskaya *et al* [107] haben ergeben, dass selbst in reinem Sauerstoff eine Reaktionstemperatur von 500 °C nicht ausreicht, um über die Bildung der festen Lösung  $\alpha$ -Nb(O) hinauszukommen, so dass der durch die Nitridierung chemisch passivere Film erst recht keine Oxidationsprodukte zeigen sollte.

Oberhalb 450 °C bildet sich weniger Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Möglicherweise ist die Konzentration des gebildeten Sauerstoffs so groß, dass es nicht nur zur Kompression des Nb<sub>2</sub>N kommt, sondern auch zur unregelmäßigen Einlagerung von Sauerstoff, was zur Bildung einer röntgenamorphen Phase führt.

Die gebildeten Phasen werden in Tabelle 13 zusammengefasst.

**Tabelle 13: Die im gesputterten 200-nm-Film gebildeten Phasen nach 1 min N<sub>2</sub> bei 1000 °C, gefolgt von 1 min N<sub>2</sub>O bei unterschiedlichen Temperaturen**

350 °C	Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub>
400 °C	Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub>
450 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub> , NbO
500 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub> , NbO
550 °C	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbO <sub>2</sub> , NbO

### II.9.3. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, 1 min N<sub>2</sub> bei 1000 °C

Nach der Nitridierung besteht der 500-nm-Film aus Nb<sub>2</sub>N und NbO. Ein schwacher, breiter Reflex bei 60° in 2Θ könnte auf die beginnende Bildung des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> hindeuten (Abb. 68). Im

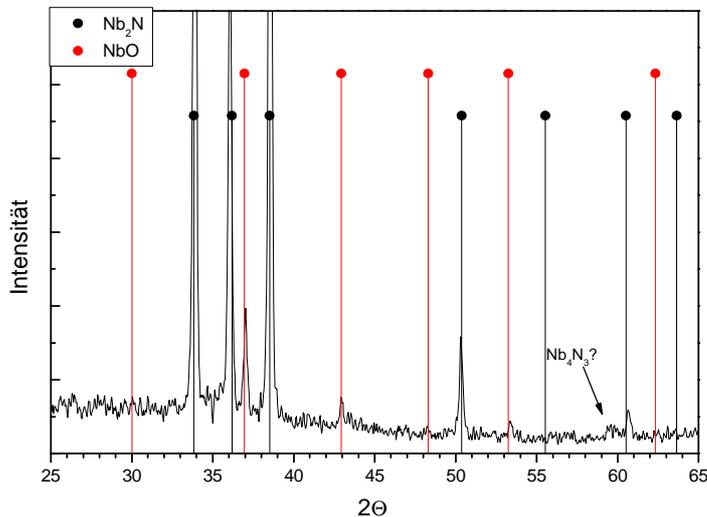


Abbildung 68: XRD des gesputterten 500-nm-Films nach der Nitridierung in N<sub>2</sub> bei 1000 °C

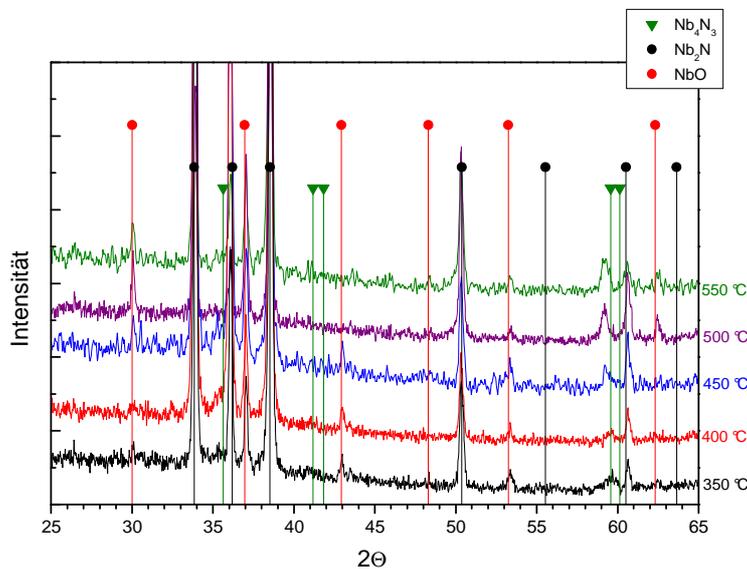
Unterschied zum dünnen Film wird kein NbO<sub>2</sub> detektiert, was auf die unterschiedliche Dicke der Filme zurückzuführen ist. Während es im dünnen Film schnell zum Aufeinandertreffen des ausdiffundierenden Sauerstoffs mit dem eindiffundierenden Stickstoff kommt, steht in diesem Film mehr Platz zur Verfügung. Die im dünnen Film zunächst gebildete Oxidphase NbO wird durch den eindrin-

genden Stickstoff komprimiert, so dass es lokal zu einer erhöhten Sauerstoffkonzentration und damit zur Bildung des NbO<sub>2</sub> kommt. Im 500-nm-Film steht den primär gebildeten Phasen mehr Volumen zur Verfügung, so dass sich zunächst die Fehlstellenkonzentration verringert, bevor die entstandenen Zonen komprimiert werden. Die Intensitäten der gefundenen Nitridreflexe sind deutlich stärker als in den 200-nm-Filmen, was in der größeren Dicke der gebildeten Nitridzone begründet liegt. Die Intensitäten der NbO-Reflexe sind sehr viel geringer als die Reflexe des Nitrids, welches das Hauptprodukt im Film darstellt.

### II.9.4. 500 nm nitridiertes Nb auf SiO<sub>2</sub>, 1 min N<sub>2</sub>O bei 350 bis 550 °C

Der 500-nm-Film besitzt gegenüber dem 200-nm-Film eine leicht erhöhte Reaktivität, die bereits während der Umsetzung mit N<sub>2</sub> in der beginnenden Bildung des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> resultiert. Das Produkt bleibt auch nach der Reaktion erhalten, zwischen 350 und 400 °C ist es nur durch einen schwachen Reflex nachweisbar, dessen Intensität jedoch nach der Umsetzung in N<sub>2</sub>O deutlich ansteigt. Hier kommt es durch die thermische Dissoziation des N<sub>2</sub>O zu dem gleichen Kompressionseffekt wie im dünnen Film. Im Unterschied zu diesem wird das Produkt aber nicht durch die vermehrte O-Bildung zwischen 500 und 550 °C wieder

abgebaut, sondern bleibt erhalten und wird sogar in etwas größerer Konzentration gebildet. Abb. 69 gibt einen Überblick über die im XRD detektierten Produkte.



**Abbildung 69: Übersicht der XRDs der 500-nm-Filme nach 1 min  $N_2$  bei  $1000^\circ C$  und 1 min  $N_2O$  bei unterschiedlichen Temperaturen**

Während im dünnen Film die thermische Zersetzung des  $N_2O$  ab  $450^\circ C$  zur Bildung des  $Nb_4N_3$  nötig ist, reicht im 500-nm-Film bereits die Reaktionstemperatur von  $350^\circ C$  aus, um diese Phase zu bilden. Zwar ist das an der Oberfläche entstandene  $Nb_2N$  im dünnen wie dicken Film gleich, aber das Nitrid liegt im dicken Film auf Grund der größeren Schichtdicke des Films

mit einer höhere Konzentration an kristallinen Fehlstellen als im dünnen Film vor. Dies führt zu einer verminderten Reaktivität bei niedrigeren Temperaturen, da die gebildeten Produkte in gewissem Ausmaß unter Phasenerhalt komprimierbar sind, während die Kompression im dünnen Film sehr schnell zur Bildung von Phasen höherer Stöchiometrie führt.

Die Reaktivität der nitridierten 500-nm-Filme weicht von der Reaktivität der nitridierten 200-nm-Filme ab. Dies wird nach der Umsetzung mit  $N_2O$  deutlich, die zur Bildung von  $Nb_4N_3$  führt.

Ab  $500^\circ C$  sinkt die Intensität des  $Nb_2N$ -Hauptreflexes um etwa 70% ab (Tab. 14), was auf den thermischen Zerfall des  $N_2O$  zurückzuführen ist, welcher eine erhöhte Reaktivität des Reaktionsgases zur Folge hat. Dies wiederum bewirkt die Aufnahme von Sauerstoff unter Zerstörung des Nitridgitters. Gleichzeitig steigt die Intensität der  $NbO$ -Reflexe deutlich an, das sich an der Filmoberfläche bildet. Die Bildung des  $Nb_2O_5$ , die sonst bei der Reaktion der Oberfläche mit Sauerstoff beobachtet wurde, unterbleibt auf Grund der geringen Sauerstoffkonzentration im Reaktionsgas.

Diese Intensitätsänderung wird im dünnen Film nicht beobachtet, obwohl sich dasselbe Produkt gebildet hat. Allerdings ist die Fehlstellenkonzentration des Nitrids im dünnen Film geringer, wodurch es dem Angriff des Sauerstoffs widerstehen konnte.

**Tabelle 14: Intensität des Nb<sub>2</sub>N-(110)-Reflexes nach 1 min N<sub>2</sub> bei 1000 °C und 1 min N<sub>2</sub>O bei unterschiedlichen Temperaturen**

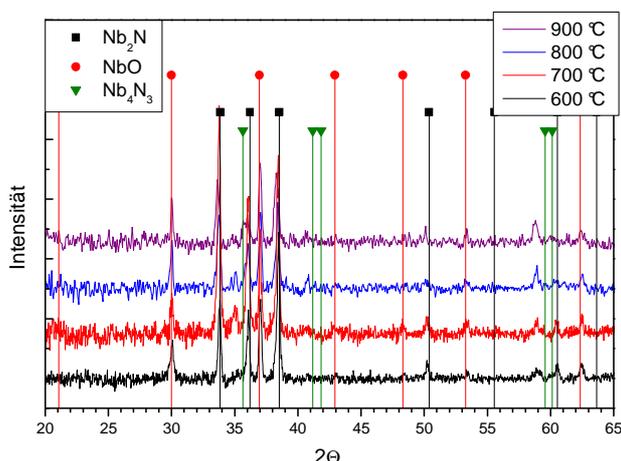
Reaktionstemperatur N <sub>2</sub> O / °C	Intensität
Kein N <sub>2</sub> O	100%
350	70%
400	100%
450	10%
500	20%
550	30%

## II.10. Nitridierung in Stickstoff bei 1000 °C, Abkühlung in N<sub>2</sub>O zwischen 600 und 900 °C

Dieser Ansatz wurde analog zu den Nitridierungsversuchen der Filme mit Abkühlung im Sauerstoffstrom untersucht, um während der Abkühlphase des Prozesses in die an der Oberfläche gebildete Nitridschicht Sauerstoff unter Oxynitridbildung einzulagern.

### II.10.1. 200 und 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, gesputtert, 1 min N<sub>2</sub> bei 1000 °C, Abkühlung in N<sub>2</sub>O ab 600 bis 900 °C

Alle Filme dieser Reaktionsserie zeigen nach der Reaktion die gleiche Zusammensetzung (Abb. 70): Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> an der Oberfläche, gefolgt von Nb<sub>2</sub>N in der Filmmitte und NbO, das sich

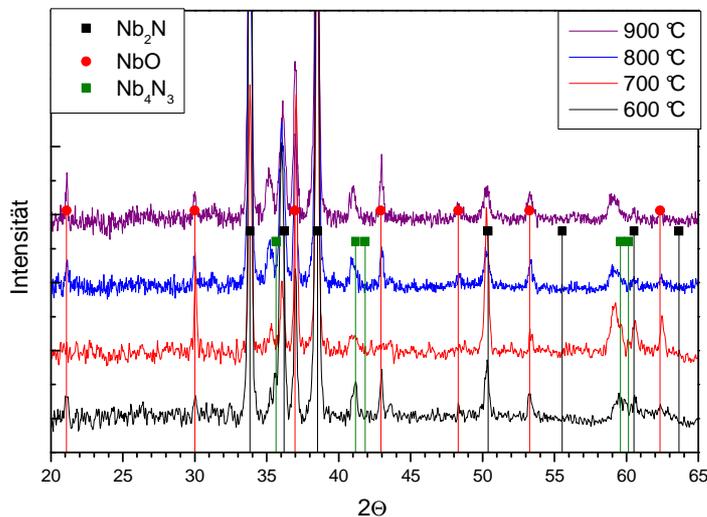


**Abbildung 70: Röntgendiagramme der 200-nm-Filme nach Nitridierung in molekularem Stickstoff und anschließender Kühlung in N<sub>2</sub>O bei verschiedenen Temperaturen.**

in tiefen Regionen befindet. Die Existenz des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> ist nicht gesichert, da die detektierten Reflexe der Phase eine deutliche Verschiebung zu kleineren Winkeln zeigen. Allerdings wurde das Produkt bereits bei der nachträglichen Umsetzung mit N<sub>2</sub>O beobachtet, so dass hier die Zuordnung der infrage kommenden Reflexe zu der Phase erfolgte.

Das Ergebnis der Reaktion wich deutlich von der Erwartung ab, da es zu keiner Reaktion zwischen dem nitridierten Film und dem Kühlgas N<sub>2</sub>O kam, obwohl das Lachgas bei diesen Temperaturen deutlich dissoziiert vorliegen sollte, so dass zumindest oberhalb 800 °C oxidische Reaktionsprodukte erwartet wurden. Auch kam es bei den vorher beschriebenen Reaktionen zur Zerstörung der

Filme durch schlecht haftendes Nioboxid, was wiederum trotz wesentlich höherer Reaktionstemperaturen nicht beobachtet wurde. Die 500-nm-Filme zeigen im Wesentlichen das gleiche Bild (Abb. 71): Nach der Nitridierung in molekularem Stickstoff, während derer die



**Abbildung 71: Röntgendiagramme der 500-nm-Filme nach Nitridierung in molekularem Stickstoff und anschließender Kühlung in  $N_2O$  bei verschiedenen Temperaturen.**

Phasen  $Nb_4N_3$ ,  $Nb_2N$  und  $NbO$  gebildet wurden, kam es zu keiner erkennbaren Reaktion. Ein kleiner Unterschied besteht in der Lage der  $Nb_4N_3$ -Reflexe, die im Gegensatz zum 200-nm-Film eine geringere Verschiebung zeigen.

Die verminderte Reaktivität des Lachgases ist auf eine unvermeidbare Totzeit des RTP-Systems bei einem Wechsel des Gases zurückzuführen. So erfordert es eine gewisse Zeit, bis ein

Gas die Reaktionskammer der RTP-Systems erreicht. Innerhalb dieser kurzen Zeitspanne von etwa 10 bis 12 s kommt es bereits zu einer deutlichen Abkühlung der Probe, so dass die tatsächliche Zugabe des Kühlgases unterhalb der programmierten Zugabetemperatur liegt. Zusätzlich ist zu bedenken, dass der Kontakt mit dem  $N_2O$  selbst bei einer Zugabe ab 900 °C wesentlich kürzer dauert als bei dem vorher beschriebenen zweistufigen Prozess, der die einminütige Nitridierung und anschließende einminütige Umsetzung mit Lachgas umfasste, die ab 600 °C zur Oxidation des Films führte. Das Problem der Totzeit besteht auch bei anderen Gasen und ist ein nicht vermeidbarer Fehler im RTP-System. Bei der Verwendung des Sauerstoffs als Kühlgas führte die wesentlich höhere Sauerstoffkonzentration jedoch zu einer deutlichen Reaktion.

## II.11. Nitridierung in molekularem Stickstoff bei 1000 °C mit 10-sek. Sauerstoff- oder Lachgas-Stoß nach definierten Zeiten

Ein neuer Reaktionsansatz erfolgte über eine Reaktion in Stickstoffatmosphäre, in der nach kurzer Zeit ein 10-sek. Oxidationsstoß mit O<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>O erfolgte.

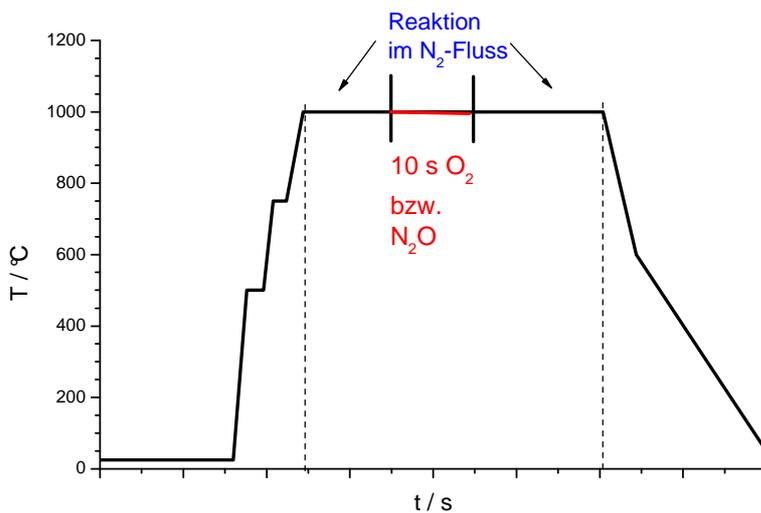


Abbildung 72: Temperatur-Zeit-Diagramm für die Nitridierung mit Sauerstoff- oder Lachgas-Stoß.

des O<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>O beendet und wieder reiner Stickstoff zugegeben, bis eine Gesamtreaktionsdauer von 60 s erreicht wurde.

Ein Temperatur-Zeit-Diagramm ist in Abb. 72 dargestellt. Die gebildeten Phasen wurden im XRD untersucht, von ausgewählten Filmen wurden SIMS-Tiefenprofile erstellt.

### II.11.1 Umsetzung der Filme in N<sub>2</sub> bei 1000 °C für 10 s, 20 s, ... s

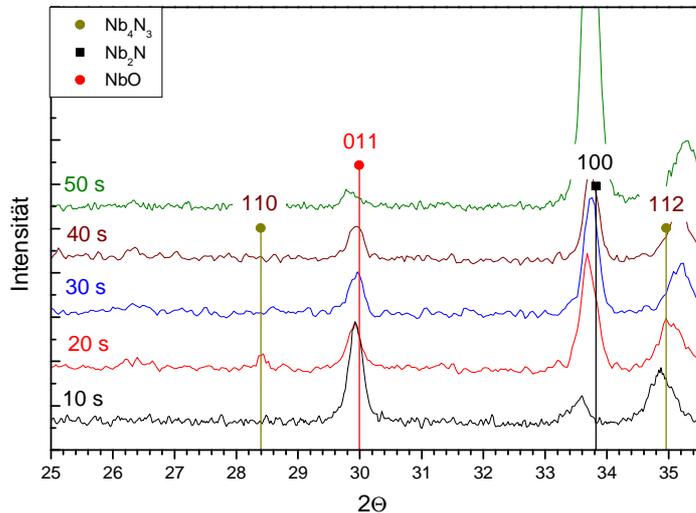
Aus Vergleichsgründen wurden Kurzzeittemperungen in molekularem Stickstoff bei 1000 °C durchgeführt, um einen Überblick über die Filmzusammensetzung zu erhalten, wenn der Sauerstoff oder das Lachgas nach kürzerer Reaktionszeit als 1 min auf den Film einwirkt. So wurden die Filme unter den gleichen Aufheizraten wie oben beschrieben bei 1000 °C zwischen 10 und 60 s nitridiert, wobei die Reaktionsdauer um je 10 s erhöht wurde. Die Phasenbildung der Filme wurde im XRD untersucht.

Entgegen der Annahme, dass sich bei den sehr kurzen Reaktionen von 10 oder 20 s lediglich eine feste Lösung  $\alpha$ -Nb(N) bilden würde, in die auf Grund ihrer naturgemäß großen Anzahl von Kristalldefekten nachfolgend Sauerstoff eindiffundieren könnte, war bereits nach 10 s

Zunächst wurde die Reaktionskammer mit Stickstoff gespült, um Luftreste aus Leitungen und Reaktionskammer zu entfernen. Nach dem Spülen erfolgte ein Erhitzen der Proben im Stickstoffstrom auf 1000 °C. Nach definierten Zeiten (10 s, 20 s, ...) wurde der N<sub>2</sub>-Strom unterbrochen und es erfolgte die Zugabe des Sauerstoffs oder des Lachgases. Der Stoß dauerte jeweils 10 s, danach wurde die Zugabe

Reaktionsdauer die Ausbildung kristalliner Phasen bei der Reaktion in molekularem Stickstoff erfolgt.

Die Zusammensetzung war sowohl bei 200- als auch bei 500-nm-Filmen gleich: Sehr wenige und schwache Reflexe deuteten auf die Bildung von  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  an der Filmoberfläche hin, daran



**Abbildung 73: Röntgendiffraktogramme des 500-nm-Nb-Films nach der Nitridierung in molekularem Stickstoff für variierende Reaktionszeiten**

(011)-Reflexes mit zunehmender Reaktionsdauer immer weiter abnimmt, steigt die Intensität des  $\text{Nb}_2\text{N}$ -(100)-Reflexes immer weiter an (Abb. 73).

Die Bildung des  $\text{NbO}$  durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat ist zunächst begünstigt und erfolgt vergleichbar schnell wie die Korngrenzendiffusion des Stickstoffs. Bei den längeren Reaktionszeiten wird der Sauerstoff durch das sich bildende  $\text{Nb}_2\text{N}$  jedoch an seiner Diffusion in Richtung Oberfläche gehindert. Die Intensität seiner Reflexe nimmt ab, die Kristallitgröße bleibt jedoch im Wesentlichen konstant (s. Tab. 15). Dies spricht dafür, dass sich das  $\text{NbO}$ -Gitter schnell ausbildet, aber zunächst eine relativ große Fehlstellenkonzentration im Gitter vorliegt. Sobald der eindringende Stickstoff durch Bildung von  $\text{Nb}_2\text{N}$  zur Ausbildung einer Diffusionsbarriere führt, staut sich der Sauerstoff auf und besetzt die Gitterfehlplätze. Die Abnahme der Intensität des  $\text{NbO}$ -(011)-Reflexes ist auf die Kompression der  $\text{NbO}$ -Zone durch den „schiebenden“ Stickstoff zurückzuführen.

anschließend befand sich  $\text{Nb}_2\text{N}$  und am Übergang zum  $\text{SiO}_2$ -Substrat bildete sich  $\text{NbO}$ . Bereits die Ausdiffusion des Sauerstoffs aus dem Substrat erfolgte so schnell, dass sich eine erhebliche Menge  $\text{NbO}$  bilden konnte.

Bei der Betrachtung der Reflexintensitäten des  $\text{Nb}_2\text{N}$  und des  $\text{NbO}$  zeigte sich, dass sich diese Verbindungen in ihrer Bildung gegenseitig beeinflussen: Während die Intensität des  $\text{NbO}$ -

**Tabelle 15: Reflexintensitäten und errechnete Kristallitgrößen ausgewählter Reflexe nach Kurzzeitnitridierungen von 500-nm-Filmen**

Rkt.-Dauer / s	NbO (011)		Nb <sub>2</sub> N (100)		Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> (112)	
	I / (%)*	Größe/nm	I / (%)*	Größe / nm	I / (%)*	Größe / nm
10	30	25	6	17,5	14	13,5
20	12	24,5	26	24	17	17,5
30	12	24,5	35	27	16	19
40	9	27	30	27	20	22
50	4	26	100	27	23	15

)\* Intensitäten bezogen auf Nb<sub>2</sub>N-(100) nach 50 s Nitridierungsdauer

Die Entwicklung des Nb<sub>2</sub>N folgt im Wesentlichen einem umgekehrten Trend: Nach 10 s Nitridierungszeit besitzen die Kristallite der Phase eine Scherrergröße von etwa 17,5 nm, die anwächst, bis sie nach 30 s ihre endgültige Größe von etwa 27 nm erreichen. Die Intensität des Nb<sub>2</sub>N-(100)-Reflexes steigt dagegen stark an, was sowohl mit zunächst wachsender Ausdehnung der Zone als auch verbesserter Kristallinität der Phase bei verlängerter Reaktionszeit im Zusammenhang steht.

Die Kristallite des an der Oberfläche des Films lokalisierten Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> verändern sich kontinuierlich mit zunehmender Reaktionsdauer. Die Intensität des Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>-(112)-Reflexes steigt zwischen 10 und 50 s Reaktionsdauer leicht an (von 14 % auf 23 %), und die Größe der Kristallite wächst von 14 auf etwa 22 nm nach 40 s. Nach 50 s Nitridierungszeit fällt die Größe auf etwa 15 nm ab, diese Abweichung ist jedoch auf eine Überlagerung des Reflexes mit dem sehr intensiven (002)-Reflex des Nb<sub>2</sub>N bei 36,2° in 2 $\Theta$  zurückzuführen, der Ungenauigkeiten beim Fit zur Folge hat. In Wahrheit dürfte die Kristallitgröße mit zunehmender Reaktionsdauer weiter ansteigen oder ein Maximum bilden.

Beim Vergleich der Reflexlagen mit den in der Literatur angegebenen Reflexlagen fällt auf, dass es hier zu uneinheitlichen Abweichungen kommt, wie folgende Tabelle zeigt:

**Tabelle 16: Abweichungen ausgewählter Reflexe von den Literaturlagen in Abhängigkeit von der Nitridierungsdauer**

Nitridierungsdauer / s	NbO (011)	Nb <sub>2</sub> N (100)	Nb <sub>4</sub> N <sub>3</sub> (112)
10	-0,054	-0,281	-0,077
20	-0,078	-0,120	+0,059
30	-0,059	-0,076	+0,203
40	-0,055	-0,080	+0,200
50	-0,130	-0,085	+0,260
60	+0,058	+0,017	+0,238

Während der betrachtete NbO und der Nb<sub>2</sub>N-Reflex praktisch durchgängig zu kleineren Winkeln verschobene Werte aufweist, liegen die Reflexe des NbN relativ deutlich bei größeren  $2\Theta$ . Die Abweichung von den Literaturlagen zeigt keinen Trend, wie z.B. einer kontinuierlichen Zunahme der Verschiebung, die sich mit einer Veränderung der Fremdatomkonzentration mit längerer Reaktionsdauer in Korrelation bringen ließe. Auch sind keine gemeinsamen Abweichungsmuster bei unterschiedlichen Phasen erkennbar, die auf evtl. systematische Fehler deuten würden; so ändert sich die Verschiebung des NbO-(011)-Reflexes beim Übergang von 10 auf 20 s Nitridierungsdauer um  $-0,024^\circ$ , während sie sich gleichzeitig bei Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>-(112) um  $+0,136^\circ$  ändert.

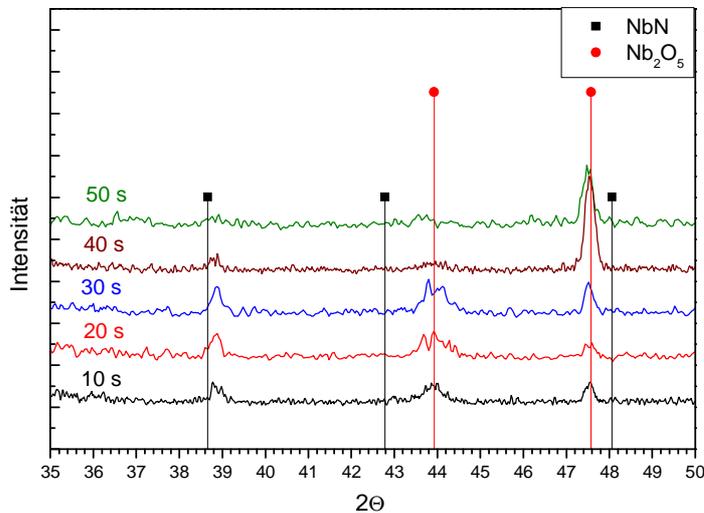
Beim NbO kommt es i.A. zu einer geringeren Abweichung der Reflexlage als beim Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> ( $\Delta_{\text{NbO}} \approx 0,05$ ,  $\Delta_{\text{NbN}} \approx 0,2$ ), was auf die unterschiedliche Bildung der Produkte zurückzuführen ist, da das Oxid in einer reinen Festkörperreaktion am Interface entsteht, während sich das Nitrid durch die Reaktion aus Festkörper und Gas bildet.

Die Kristallitgrößen der entstandenen Phasen im 200-nm-Film sind vergleichbar mit den Größen im 500-nm-Film. Die deutlich geringere Schichtdicke führt jedoch dazu, dass die NbO-Kristallite mit zunehmender Nitridierungsdauer immer kleiner werden, während die Kristallite des Nb<sub>2</sub>N wachsen, was bei Reaktionszeiten über 20 s zur Zerstörung des NbO durch den eindringenden Stickstoff führt.

Leider ist die Intensität des im 500-nm-Film deutlich sichtbaren Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub>-(111)-Reflexes in den dünnen Filmen deutlich schwächer, so dass man zwar erkennt, dass der Reflex vorhanden ist, das S/N-Verhältnis ist jedoch so schlecht, dass man ihn nicht anfitten kann. Verglichen mit dem 500-nm-Film ist die NbN-Menge im dünnen Film deutlich geringer, entweder liegt nur eine dünne Deckschicht vor oder es bilden sich lediglich Inseln des Produktes.

### II.11.2. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, 10 s N<sub>2</sub>O-Stoß nach x s

Nachdem die dünnen Filme den Lachgas-Stoß unterzogen wurden, war die Filmzusammen-



**Abbildung 74: Röntgendiagramme der 200-nm-Nb-Filme nach Nitridierung in Stickstoff unter stoßartiger N<sub>2</sub>O-Zugabe nach definierten Zeiten**

setzung bei allen Filmen gleich:

Die detektierten Phasen waren Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und NbN.

Die Intensitäten der Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und der NbN-Reflexe blieben für die ersten Versuche konstant. Ab 30 s Nitridierungsdauer stieg die Menge des detektierten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> deutlich an, während das NbN kontinuierlich abnahm und beinahe verschwand.

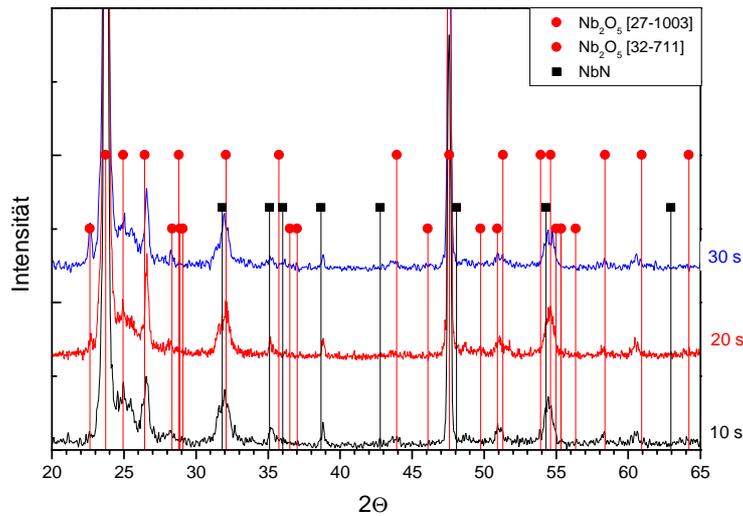
Eine Übersicht über das Verhalten der Phasen wird in Abb. 74 gegeben.

Erklären lässt sich dieses Verhalten durch die Annahme von Gitterfehlern im NbN, die bei kurzen Nitridierungsschritten (bis 20 oder 30 s) noch in relativ hoher Konzentration vorliegen. Während des Stoßes bildet der aus dem N<sub>2</sub>O entstehende Sauerstoff an der Oberfläche Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, kann aber gleichzeitig über die Fehlstellen zusätzlich in die Nitridphase eindringen. So bleibt die Menge des gebildeten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zunächst gering und in etwa konstant.

Bei Reaktionszeiten ab 40 s hingegen ist die Fehlstellenkonzentration im NbN so gering, dass der Sauerstoff nicht mehr leicht in den Film eindringen kann. Er wird an der Oberfläche unter Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bildung gebunden, wobei das NbN zerstört wird.

Auffällig ist der dem Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zugeordnete breite Reflex bei 43,9°, dessen Intensität mit zunehmender Reaktionsdauer abnimmt. Auf Grund dieses Verhaltens sollte er besser dem NbN-(103)-Reflex zugeordnet werden, der lt. Literatur jedoch bei 42,8° liegen sollte. Aber auch der (102)-Reflex der Phase zeigt eine Verschiebung zu größeren Winkeln um etwa 0,2°, was auf verzerktes Kristallwachstum deutet. Dieses verzerzte Kristallwachstum des NbN ist auf die aufgeteilten Reaktionszeiten vor dem N<sub>2</sub>O-Stoß und nach dem N<sub>2</sub>O-Stoß zurückzuführen, was zu einer verkürzten Nitridierungszeit führt, da der molekulare Stickstoff den Film nach dem N<sub>2</sub>O-Stoß und der damit verbundenen Oxidbildung an der Oberfläche nicht mehr angreifen kann.

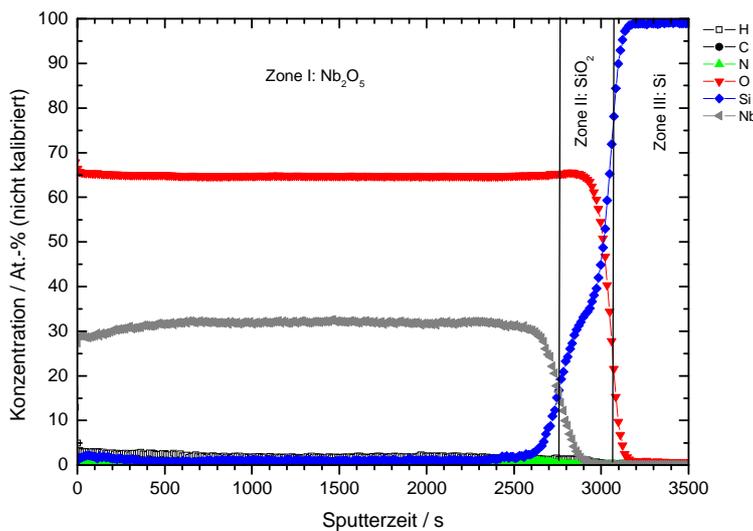
### II.11.3. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, 10 s N<sub>2</sub>O-Stoß nach x s



**Abbildung 75: Röntgendiagramme von gesputterten 500-nm-Filmen nach 10- bis 30-sek. Nitridierung gefolgt von einem 10-sek. N<sub>2</sub>O-Stoß**

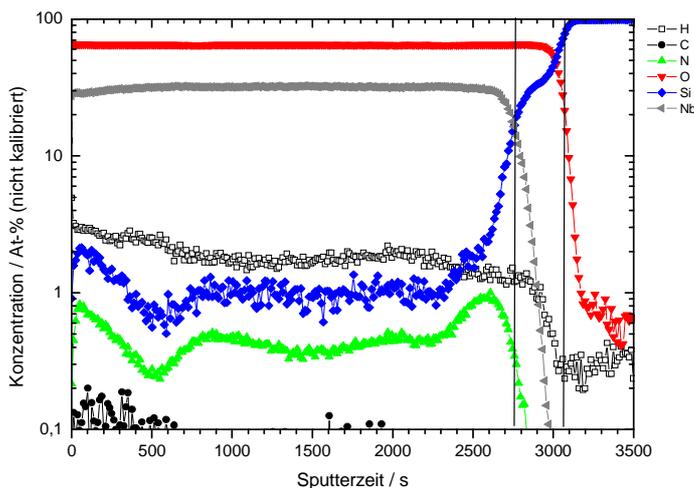
teilweise um etwa 2 Größenordnungen intensiver (Abb. 73). Es ist also, ähnlich wie im dünnen Film, davon auszugehen, dass das während der kurzen Nitridierungszeiten gebildete Nb<sub>2</sub>N auf Grund einer hohen Fehlstellenkonzentration leicht von aus dem N<sub>2</sub>O gebildetem Sauerstoff angegriffen wird. Auf Grund der größeren Schichtdicke des Films erhöht sich die Defektkonzentration im Nb<sub>2</sub>N sogar, so dass das Nitrid weniger Widerstand gegenüber dem Sauerstoffangriff bietet und deshalb wesentlich mehr Oxid gebildet wird. Der Stickstoff im verbleibenden Nb<sub>2</sub>N wird durch die verstärkte Eindiffusion des Sauerstoffs komprimiert und aufkonzentriert und bildet so das im XRD detektierte NbN. Die Menge des gebildeten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> steigt mit zunehmender Nitridierungsdauer, da die Fehlstellenkonzentration sinkt, so dass es während des folgenden N<sub>2</sub>O-Stoßes viel schneller zur Sättigung des Oberflächenbereichs mit Sauerstoff unter Oxidbildung kommt.

Die Nitridierung mit N<sub>2</sub>O-Oxidationsstoß gibt für die 500-nm-Filme ein ähnliches Bild wie für die 200-nm-Filme. Statt der ursprünglichen Produkte Nb<sub>2</sub>N und NbO kommt es zur Bildung einer geringen Menge NbN, die neben viel Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> vorliegt. Für die kurzen Nitridierungszeiten (10 bis 30 s) sind die Reflexe der Oxidphase im Vergleich zur Nitridphase



**Abbildung 76: Element-Tiefenprofil von 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub> nach Nitridierung in N<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O-Stoß nach 30 s**

*Zone I (0 bis 2750 s):* Die Deckschicht des Films besteht nach der Reaktion aus 28 bis 32 At% Niob und 65 At% Sauerstoff. Diese Zusammensetzung korrespondiert recht gut mit der Zusammensetzung des im XRD identifizierten Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Zusätzlich werden etwa 0,9 At% Stickstoff und etwa 2 At% Silicium detektiert, das während der Reaktion aus dem Substrat ausdiffundiert ist. Im ganzen Film wird Wasserstoff detektiert, der in der Deckschicht eine Konzentration von 3 At% besitzt und mit zunehmender Tiefe exponentiell abnimmt, bis



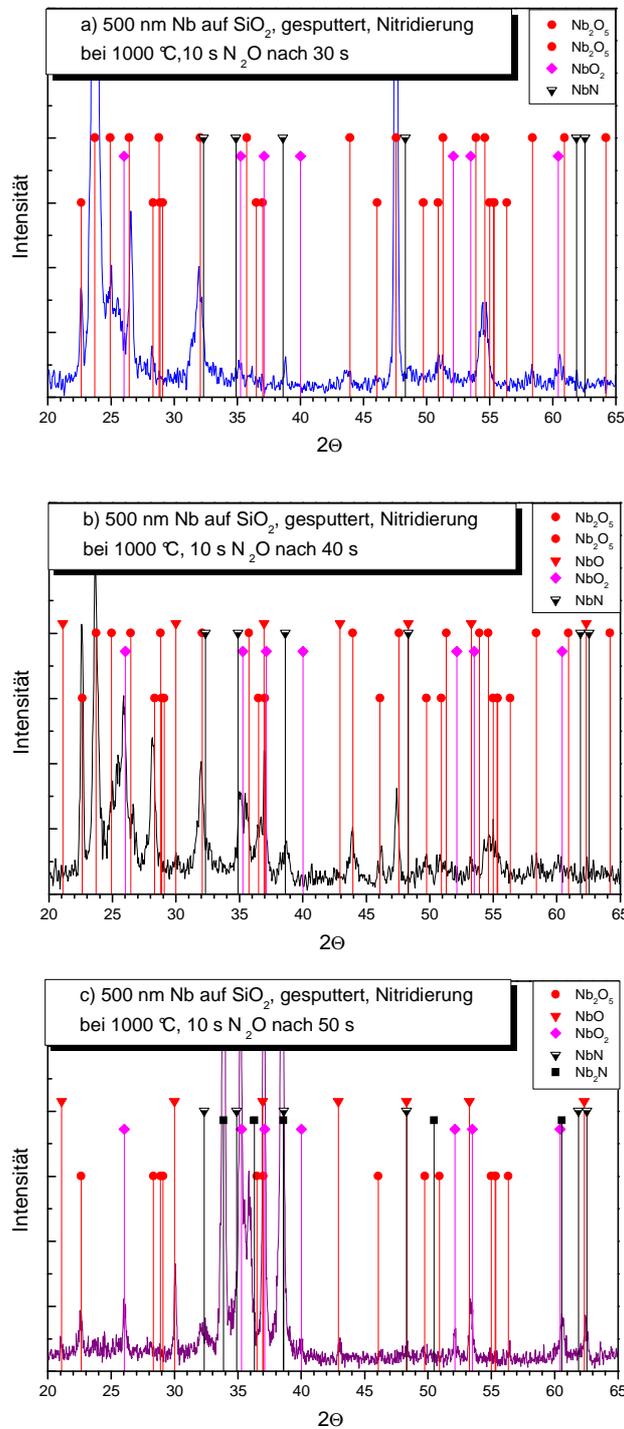
**Abbildung 77: SIMS-Tiefenprofil des Films in der logarithmischen Darstellung**

sein Gehalt am Interface zum SiO<sub>2</sub> auf 1,5 bis 2 At% gefallen ist. Das Vorkommen des Wasserstoffs ist auf die Adsorption von Wasser im Film zurückzuführen. Außerdem ist eine geringe Kohlenstoffkonzentration im Film vorhanden. Sie liegt in der Deckschicht um 0,1 bis 0,2 At% und sinkt in tieferen Filmregionen unter 0,1 At%.

Von dem nach 30 s Nitridierungszeit mit N<sub>2</sub>O versetzten Film wurde ein Element-Tiefenprofil erstellt (Abb. 76). Es zeigt die Bildung zweier oxidhaltiger Zonen, während andere Elemente kaum detektiert werden. Einen Einblick in kleinere Konzentrationsbereiche erlaubt die logarithmische Darstellung des Profils in Abb. 77.

Die Betrachtung des logarithmisch skalierten Tiefenprofils verdeutlicht Schwankungen des Stickstoff- und des Siliciumgehaltes. So sinkt die Konzentration des Stickstoffs zunächst auf ein Minimum nach 550 s mit einer Konzentration von

0,2 At% ab. Bis zu einer Sputterzeit von knapp 900 s steigt der N-Gehalt wieder auf 0,5 At% und bleibt bis kurz vor dem Übergang ins SiO<sub>2</sub> näherungsweise konstant. Nach 1900 s steigt die N-Konzentration an, bis nach 2600 s 1 At% erreicht wird. Danach fällt der Gehalt stark ab und liegt im Substrat unter 0,1 At%. Der Gehalt des Siliciums verläuft parallel zu dem Stickstoff, allerdings ist die Si-Konzentration im Film durchweg höher und liegt im Minimum nach 550 s bei 0,7 At% und im Bulk um 1 At%. Seine Einlagerung hat ihren Ursprung in der intermediären Bildung von flüchtigem SiO, das entlang der Korngrenzen neben Stickstoff eingelagert wird.



**Abbildung 78 a, b und c: XRD des gesputterten 500-nm-Films nach x = 30, 40, 50 s N<sub>2</sub>, 10 s N<sub>2</sub>O und (50-x) s N<sub>2</sub> bei 1000°C. Das starke Rauschen zeigt eine starke Vermischung der gebildeten Phasen.**

Stickstoff, allerdings ist die Si-Konzentration im Film durchweg höher und liegt im Minimum nach 550 s bei 0,7 At% und im Bulk um 1 At%. Seine Einlagerung hat ihren Ursprung in der intermediären Bildung von flüchtigem SiO, das entlang der Korngrenzen neben Stickstoff eingelagert wird.

*Zone II und III (2750 bis 3500 s):* Thermisch oxidiertes Silicium mit scharfem Übergang in das Si-Substrat.

Abweichend von den XRD-Ergebnissen zeigt das SIMS-Tiefenprofil keine Zone, die sich dem NbN zuordnen ließe. Stattdessen ist Stickstoff mit einer Konzentration zwischen 0,2 und 1 At% im gesamten Film verteilt, so dass wahrscheinlich ein Gemisch aus NbN-Resten in einer Nioboxidmatrix vorliegt.

Erfolgt der N<sub>2</sub>O-Stoß nach 30 und 40 s, liegen lt. XRD zwei unterschiedliche Modifikationen des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in ähnlichen Mengen im Film vor (Abb. 78 a und b). Das Diagramm selbst ist stark veräusert, was möglicherweise daran liegt, dass die Produkte miteinander vermischt sind.

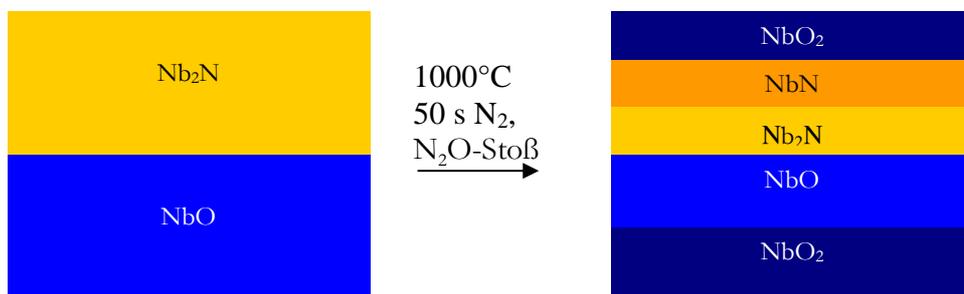
Wenn der N<sub>2</sub>O-Stoß nach 50 s erfolgt, bildet der Film NbN, Nb<sub>2</sub>N, NbO und NbO<sub>2</sub>. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entsteht nur in sehr geringen Mengen und zeigt deshalb nur wenig

ge und schwache Reflexe (Abb. 78 c). Das Diagramm ist deutlich weniger verrauscht, so dass sich auf Grund des besseren S / N-Verhältnisses folgern lässt, dass eine deutlich bessere Kristallinität vorliegt, was durch die Auswertung der Halbwertsbreiten nach Scherrer bestätigt wird. Während die Phasen nach dem Stoß nach 40 s eine Kristallitgröße von etwa 12 bis 24 nm aufweisen (NbN bzw. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), so beträgt sie nach dem N<sub>2</sub>O-Stoß nach 50 s zwischen 28 und 46 nm.

Die Untersuchung der Röntgendiagramme erlaubt den Schluss, dass die Eindiffusion des Sauerstoffs in den Film umso schwieriger erfolgt, desto länger die vorherige Nitridierung war. Die gebildeten Phasen sind zwar bis zu einer Nitridierungsdauer von 40 s immer gleich, jedoch erreicht das Rauschen nach einer Nitridierungsdauer von 40 s und anschließendem N<sub>2</sub>O-Stoß ein Maximum. Die Bildung der Nitridphasen führt hier einerseits zu einer relativ hohen Fehlstellenkonzentration, allerdings ist die Diffusion des Sauerstoffs bereits so sehr erschwert, dass sich auch keine großen Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- und NbO<sub>2</sub>-Kristallite ausbilden können. Bei kürzeren Nitridierungszeiten war das anders, deshalb hatten die NbO<sub>2</sub>-Reflexe dort sehr hohe Intensitäten, so dass zwischen den Intensitäten des NbN und des NbO<sub>2</sub> etwa 2 Größenordnungen lagen.

Nach 50 s Nitridierungszeit war das erzeugte Nitrid so widerstandsfähig, dass es durch den angreifenden Sauerstoff nicht zerstört wurde. Stattdessen blieben die während der Nitridierung erzeugten Zonen erhalten und wurden lediglich durch den eindringenden Sauerstoff komprimiert und aufkonzentriert. So wurde ein Teil des Nb<sub>2</sub>N zu NbN aufgestaut und ein Teil des am Substrat entstehenden NbO zu NbO<sub>2</sub>. Zusätzlich sollte aber auch an der Oberfläche analog zu den Abkühlungsversuchen Oxid entstanden sein.

Der Filmaufbau nach 50 s ist in der folgenden Darstellung skizziert:



Die Umsetzung der Filme mit N<sub>2</sub> und zusätzlichem N<sub>2</sub>O-Stoß ist in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

**Tabelle 17: Detektierte Phasen im 500-nm-Film nach der Nitridierung in N<sub>2</sub> mit N<sub>2</sub>O-Stoß**

N <sub>2</sub> O-Stoß nach ...s	detektierte Phasen
10	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbN (?)
20	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbN (?)
30	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbN (?)
40	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , NbN (?)
50	NbO, NbO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> N, NbN (?)

Hieraus geht hervor, dass nach dem N<sub>2</sub>O-Stoß der gesamte Film oxidiert wurde. Das Hauptprodukt bei der Reaktion stellt hier das NbO<sub>2</sub> dar, welches bis zu einer Nitridierungsdauer von 30 s Reflexintensitäten in der Größenordnung von etwa 1000 bis 2000 cps erzielt, um dann rapide abzunehmen, während die Intensitäten des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> schwach sind, jedoch mit der Dauer der Nitridierung vor dem N<sub>2</sub>O-Stoß zunehmen (Reflex bei 22,7° Nitridierungsdauer von 10 s: I = 10, 20 s: I = 20, 30 s: I = 25, 40 s: I = 85). Nach 40 s Nitridierungsdauer vor dem Stoß sind die Intensitäten für beide Phasen etwa gleich groß. Aus den Röntgendiagrammen geht nicht mit Sicherheit hervor, ob nach der Reaktion noch NbN im Film vorhanden ist, da seine Reflexe mit den Reflexlagen des NbO<sub>2</sub> oder des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> zusammenfallen.

#### II.11.4. 200 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, 10 s O<sub>2</sub>-Stoß nach x s

Parallel zu den Versuchen mit N<sub>2</sub>O wurde die Reaktivität der Filme mit Oxidationsstößen durch Sauerstoff untersucht. Der Ablauf der Reaktionen erfolgte wie in den vorangegangenen Versuchen, allerdings unter Verwendung von molekularem O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel an Stelle des N<sub>2</sub>O. Die gebildeten Phasen sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

**Tabelle 18: Im gesputterten 200-nm-Film gebildete Phasen nach der Nitridierung in N<sub>2</sub> mit O<sub>2</sub>-Stoß**

O <sub>2</sub> -Stoß nach ...s	detektierte Phasen
10	NbN, NbO <sub>2</sub>
20	NbN, (Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
30	NbN, NbO <sub>2</sub>
40	NbN, Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
50	NbO <sub>2</sub> , Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

Die Produkte des obersten Films der Tabelle liegen etwa in der gleichen Menge nebeneinander vor, ihre Reflexe besitzen ähnliche Intensitäten. Die mittleren Filme hingegen zeigen

Oxidreflexe, deren Intensitäten um Größenordnungen über den Intensitäten des Nitrides liegen. Im letzten Film besitzen die Oxidreflexe der Produkte wiederum ähnliche Stärken.

Die Zusammensetzung der Filme ist am besten erklärbar durch die Annahme, dass hier die in den ersten 10 bis 40 s gebildeten Nitride durch den O<sub>2</sub>-Stoß vollständig zerstört werden.

Der Film wird oxidiert, es bilden sich verschiedene Oxidphasen.

Nach der Oxidation erfolgt ein weiterer Nitridierungsschritt. Diese Stickstoffzugabe führt zur Bildung einer Nitridschicht an der Oberfläche des Films (s. SIMS-Profile der Abb. 79 und 81, die an 500-nm-Filmen erstellt wurden). Die Nitridschicht im ersten Film ist hierbei wesentlich ausgeprägter als die Schichten in den anderen Filmen, da der Stickstoff in der zweiten Zugabephase relativ lange, nämlich etwa 40 s, auf den oxidierten Film einwirken konnte. Die anderen Filme sind dagegen nur noch in sehr geringem Maße renitridiert worden, da ihnen z.T. deutlich weniger Reaktionszeit zur Verfügung stand.

Im letzten Film wurde kein Nitrid mehr detektiert. Hier spielt die Totzeit bei der Gaseinleitung eine entscheidende Rolle, die bereits bei der Abkühlung in Sauerstoff zum Tragen kam.

In diesem Film kommt der auf den Sauerstoff folgende Stickstoff erst in der Abkühlphase des Prozesses in die RTP-Kammer, wenn die Temperatur bereits unter 1000 °C gefallen ist. Seine Reaktivität reicht nicht mehr aus, um den oxidierten Film noch zu nitridieren, so dass in diesem Film nur noch Oxid gefunden wird.

## II.11.5. 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub>, 10 s O<sub>2</sub>-Stoß nach x s

### II.11.5.1. O<sub>2</sub>-Stoß nach 10 s

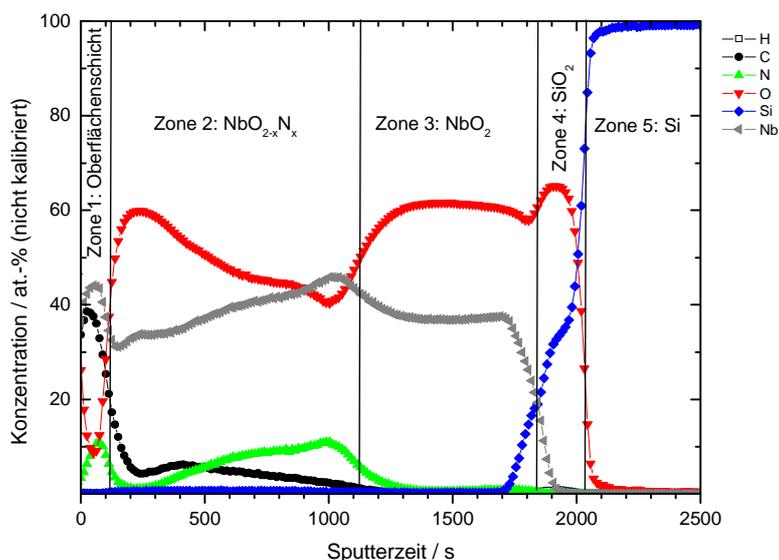


Abbildung 79: SIMS-Tiefenprofil von 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub> nach 10 s N<sub>2</sub>, 10 s O<sub>2</sub> und 40 s N<sub>2</sub> bei 1000°C

Der 500-nm-Film, der den O<sub>2</sub>-Stoß nach 10-sek. Nitridierung erleidet, besteht nach der Reaktion laut XRD nur noch aus NbO<sub>2</sub>. Es ist keine Nitridphase mehr nachweisbar. Interessanterweise zeigt das dazugehörige Element-Tiefenprofil eine komplexe Phasenverteilung (Abb. 79), mit der Bildung von drei Zonen im Film.

*Zone I (0 bis 100 s):* Die Oberflächenschicht besteht aus etwa 45 At% Nb, 40 At% C, sowie 10 At% N und 8 At% O. Es liegt wahrscheinlich ein Gemisch aus unterschiedlichen nitridischen und oxidischen Phasen neben in den Korngrenzen aufgestautem Graphit vor. Diese Zone ist so dünn, dass sie im XRD nicht detektiert wurde. Nach der Subtraktion des Kohlenstoffs passt die Zusammensetzung dieses Filmbereichs relativ gut zu einer sehr dünnen, mit Sauerstoffresten verunreinigten Schicht aus Nb<sub>2</sub>N.

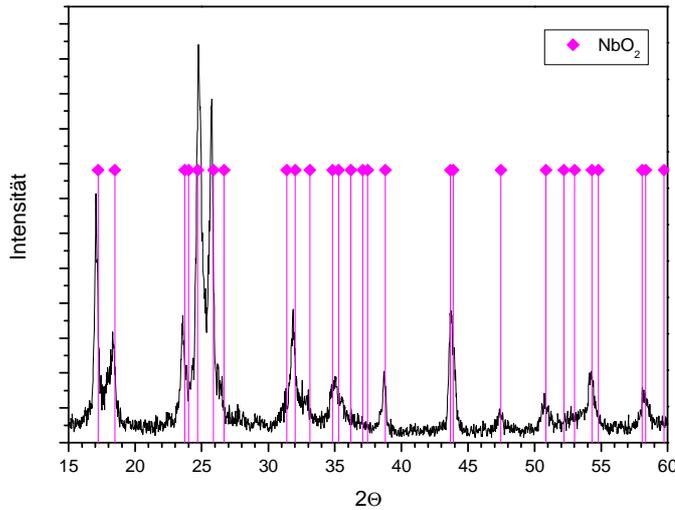
*Zone II (100 bis 1100 s):* Es erfolgt ein scharfer Übergang zu Zone II, der durch einen starken Abfall der Kohlenstoffkonzentration von 40 auf etwa 4 At% bei gleichzeitigem Anstieg der O-Konzentration auf von 8 auf 60 At% gekennzeichnet ist. Der Nb-Gehalt sinkt von 45 auf 30 At%, Stickstoff fällt praktisch auf 1 At% ab, so dass die Zusammensetzung dieser Zone der Phase NbO<sub>2</sub> entspricht. Bis zum Übergang in die Zone III steigt der Gehalt des Nb auf etwa 45 At% an. Der O-Gehalt sinkt im Verlauf der Zone II von 60 auf 40 At% ab, gleichzeitig steigt der N-Gehalt von 1 auf 10 At% an.

*Zone III (1100 bis 1750 s):* Der Übergang in diese Zone erfolgt nicht so abrupt wie der Übergang von Zone I zu Zone II, der in wenigen Sekunden vollzogen wurde. Die N-Konzentration sinkt auf deutlich unter 1 At% ab, gleichzeitig steigt die Sauerstoffkonzentration auf etwa 63 At% an. Der Nb-Gehalt sinkt leicht ab und beträgt etwa 35 At%, so dass auch diese Zone aus dem im XRD identifizierten NbO<sub>2</sub> besteht.

*Zonen IV und V (1750 bis 2500 s):* Es erfolgt wiederum ein schneller Übergang in die Zone IV, die aus dem thermisch erzeugten SiO<sub>2</sub> besteht. In der logarithmischen Darstellung des Tiefenprofils wird deutlich, dass geringe Mengen des Si in den Film diffundieren und zu einer Si-Konzentration von etwa 0,2 bis 0,7 At% führen. In dieser Darstellung ist ebenfalls eine geringe Menge Wasserstoff erkennbar (ca. 0,4 bis 0,8 At%), dessen Konzentration parallel zum Sauerstoff verläuft, so dass von einer gewissen Menge an absorbierten Wasser im Film auszugehen ist.

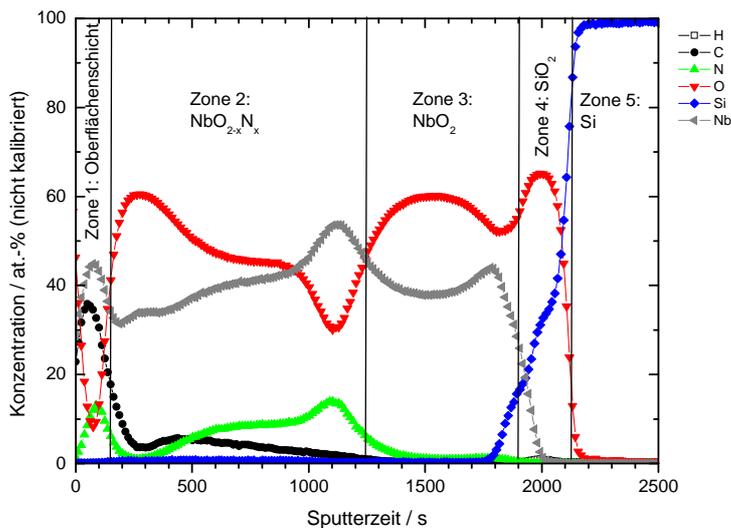
Wie auch nach dem Sauerstoffstoß nach 20 s zeigen alle im Röntgendiagramm erfassten Reflexe des NbO<sub>2</sub> eine deutliche Verschiebung zu kleineren Winkeln.

### II.11.5.2. O<sub>2</sub>-Stoß nach 20 s



**Abbildung 80:** Röntgendiffraktogramm von 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub> nach 20 s N<sub>2</sub>, 10 s O<sub>2</sub> und 40 s N<sub>2</sub> bei 1000°C

*Zone I (0 bis 150 s):* Die Deckschicht des Films besitzt eine uneinheitliche Zusammensetzung. Die Niobkonzentration beträgt im Maximum etwa 46 At%, der Kohlenstoffgehalt liegt bei 36 At% und Stickstoff bei ca. 14 At%. Diese Elemente zeigen einen parallelen Verlauf, sie steigen zur Mitte der Deckschicht hin auf die genannten Werte hin an. Sauerstoff dagegen fällt ab, er beträgt im Minimum um die 8 At%. Das Maximum (bzw. das Minimum) der Werte liegt bei allen Elementen beinahe gleich bei knapp 100 s Sputterzeit. Auch in diesem Film



**Abbildung 81:** SIMS-Tiefenprofil von 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub> nach 20 s N<sub>2</sub>, 10 s O<sub>2</sub> und 30 s N<sub>2</sub> bei 1000°C

ist die Deckschicht offenbar sehr dünn, so dass die ent-

standenen Phasen im Diffraktogramm nicht detektiert werden können.  
Die Subtraktion von Kohlenstoff aus dem Tiefenprofil führt zu einer Deckschicht, die wie im vorhergehenden Film aus Nb<sub>2</sub>N besteht.  
*Zone II (150 bis 1200 s):* Der Übergang in die zweite Zone erfolgt abrupt und ist insbesondere durch einen starken Anstieg der Sauerstoffkonzentration von 8 auf 60 At% zuzu-

ordnen. Innerhalb dieser Zone sinkt der O-Gehalt zunächst recht deutlich ab auf etwa 45 bis 50 At% nach etwa 500 s Sputterzeit. Es folgt ein Bereich, in dem der O-Gehalt nur wenig abfällt, bis etwa 42 At% nach etwa 900 s. Hierauf nimmt sein Anteil wieder stärker ab auf knapp 30 At% nach 1100 s. Die Nb-Konzentration beträgt am Anfang der Zone II etwa 32 At% und steigt annähernd linear auf 40 At% nach 900 s Sputterzeit. Danach erfolgt eine steilere Zunahme auf 52 At% nach 1100 s. Der N-Gehalt verläuft parallel zum Nb-Gehalt und steigt von ca. 1 At% am Beginn der Zone auf 10 bis 12 At% nach 1100 s. Der C-Gehalt durchläuft bei etwa 250 s ein Minimum, das bei einem Gehalt von 3 bis 4 At% liegt. Bis 400 s erhöht sich der Gehalt wieder leicht auf 7 At% an, um dann kontinuierlich auf 0,2 At% in der Mitte der Zone III abzufallen. Der Übergang zur

*Zone III (1200 – 1900 s)* erfolgt nach etwa 1100 s, wo Nb und N einen maximalen und Sauerstoff einen minimalen Gehalt aufweisen. Die Zonen II und III sind nicht so scharf voneinander abgegrenzt wie beispielsweise die Zonen I und II.

Der Gehalt des Niobs sinkt auf ca. 35 At% ab, während der O-Gehalt auf ca. 60 At% ansteigt. Die Stickstoffkonzentration fällt bis auf 1 At% nach 1500 s ab und bleibt konstant. Kurz vor dem Übergangsbereich in das Substrat nähern sich die Niobkurve und die Sauerstoffkurve an, wobei der Nb-Gehalt auf etwa 41 At% steigt, während der O-Gehalt auf 48 At% absinkt, bevor ein schneller Übergang in das Substrat erfolgt. Die Zusammensetzung des Films entspricht der Phase NbO<sub>2</sub>, die Abweichung von der Zusammensetzung im Interfacebereich deutet hier auf die Bildung eines Phasengemisches aus NbO<sub>2</sub> und NbO hin, das sich durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat gebildet hat.

*Zone IV und V (1900 bis 2500 s):* Es erfolgt ein scharfer Übergang zum Substrat. Eine geringe Ausdiffusion des Siliciums in den Metallfilm wurde detektiert; so wird in Zone III etwa 0,25 At% Si gefunden. In Zone II ist der Gehalt etwas höher und liegt zwischen 0,5 und 0,8 At%. Außerdem werden geringe Mengen Wasserstoff detektiert, dessen Kurvenverlauf wieder parallel zum O-Gehalt liegt und so auf die Einlagerung von Wasser hinweist.

Entscheidend in den Tiefenprofilen dieser Filme ist die sich an die Deckschicht anschließende Zone II. Betrachtet man die Konzentrationen von Sauerstoff und Stickstoff in diesem Bereich, so sieht man, dass die Summe der Atomsorten bei einem Nb-Gehalt von etwa 30 – 40 At% immer ungefähr 55 bis 60 At% beträgt. Es liegt eine Verbindung der Zusammensetzung Nb(O+N)<sub>2</sub> vor.

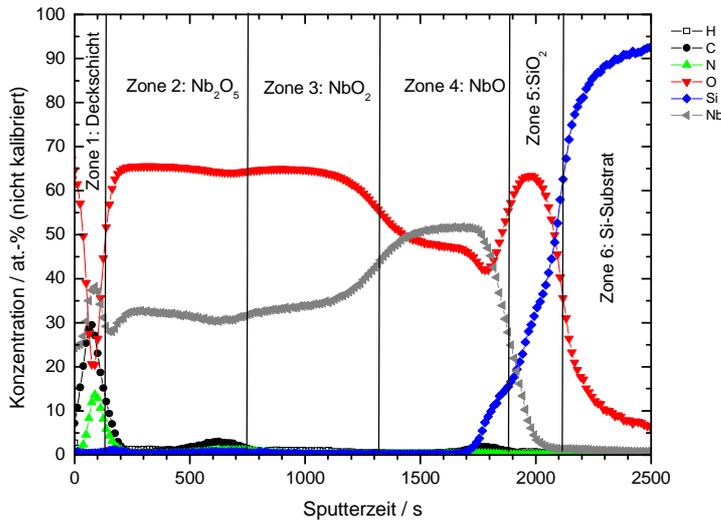
**Tabelle 19: Abweichung der detektierten Reflexlagen von der Lage im Datenblatt**

Reflex (hkl)	Detektierte Lage in $2\Theta$	Lage $2\Theta$ lt. Datenblatt	Abweichung
-102	17,066	17,203	-0,137
-202	18,248	18,469	-0,221
-231	23,556	23,704	-0,150
201	23,848	24,032	-0,184
131	24,799	24,710	+0,089
-203	25,721	25,879	-0,159
-310	26,437	26,667	-0,230
-411	31,177	31,384	-0,207
042	31,847	32,017	-0,170
311	32,720	33,115	-0,395
-161	38,694	38,801	-0,107
-305	43,707	43,671	+0,036
-531	43,973	43,894	+0,079
-354	47,404	47,463	-0,059
271	50,808	50,856	-0,048
224	54,247	54,302	-0,055

Eine genaue Untersuchung der Reflexlagen im XRD ergab, dass praktisch alle Reflexe der einzigen identifizierten Phase im Film, des NbO<sub>2</sub>, geringfügig zu kleineren Winkeln verschoben sind; die Gitterkonstante der Phase ist also etwas vergrößert (Tab. 19). Dies lässt darauf schließen, dass in Zone II kein reines NbO<sub>2</sub> vorliegt, sondern dass es zur Ausbildung eines Oxynitrids mit NbO<sub>2</sub>-Struktur gekommen ist, in dem ein gewisser Anteil der Oxidionen (Radius 140 pm) durch die größeren Nitridionen N<sup>3-</sup> (Radius 146 pm) [Programm FLF Services Periodensystem Version 1.2, 2004] ersetzt wurden. Die gefundene Phase besitzt demzufolge die Zusammensetzung NbO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>.

Da im XRD keine anderen Phasen beobachtet werden, muss die im SIMS gefundene Deckschicht sehr dünn sein. Der in Zone II nachgewiesene Stickstoff liegt ebenfalls nicht als Nb<sub>2</sub>N oder NbN vor, da kein Reflex dieser Phase identifiziert wurde, was in anderen Filmen jedoch der Fall ist, obwohl die Schichtdicke des durch Aufkonzentrierung gebildeten NbN immer vergleichbar sein sollte.

### II.11.5.3. O<sub>2</sub>-Stoß nach 30 s



**Abbildung 82: SIMS-Tiefenprofil von 500 nm Nb auf SiO<sub>2</sub> nach 30 s N<sub>2</sub>, 10 s O<sub>2</sub> und 30 s N<sub>2</sub> bei 1000°C**

Eine komplexe Filmzusammensetzung wird nach 30 s Nitridierung mit O<sub>2</sub>-Stoß gefunden, es werden NbN, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NbO<sub>2</sub> und NbO detektiert. Die Reflexe des NbN sind jedoch sehr schwach ausgeprägt, so dass diese Phase nur in geringer Menge vorkommt. Auch von diesem Film liegt ein SIMS-Tiefenprofil (Abb. 82) vor, das Aufschluss über die Elementverteilung im Film gibt.

Das Tiefenprofil zeigt die Bildung von vier Zonen im Metallfilm, insgesamt liegen inklusive Substrat sechs Zonen vor.

*Zone I (0 bis 150 s):* Auch in diesem Film gibt es, analog zu den bisher in dieser Serie untersuchten Filmen, eine Deckschicht, die Niob, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff enthält. Die Subtraktion des Kohlenstoffs zeigt die Bildung einer sehr dünnen, verunreinigten Nb<sub>2</sub>N-Schicht.

*Zone II (150 bis 650 s):* Der Übergang in diese Zone ist erkennbar durch die starke und schnelle Zunahme des O-Gehaltes, der von 20 At% auf etwa 65 At% ansteigt, während sich der Nb-Gehalt auf Werte zwischen 29 und 31 At% einpendelt. Die Konzentrationen der beiden Elemente bleiben innerhalb der Zone annähernd konstant. Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt sinken zunächst deutlich ab auf Konzentrationen um 0,1 At% (N) bzw. 0,3 At% (C). Diese Elemente sammeln sich am Übergang zur Zone III, wobei ihre Konzentrationen auf 1 At% Stickstoff und 3 At% Kohlenstoff ansteigen. Da in

*Zone III (650 bis 1300 s)* die Konzentration des Niobs leicht ansteigt (auf ca. 35 At%), während die Sauerstoffkonzentration nach einer kleinen Schwankung im Konzentrationsverlauf konstant bleibt, erfolgt die Zuordnung der Zone II zur Phase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und die Zuordnung der Zone III zur Phase NbO<sub>2</sub>, obwohl die atomaren Verhältnisse der Elemente in Zone II etwas von den idealen Verhältnissen abweichen. So liegt das gefundene elementare Verhältnis von O : Nb in Zone II bei etwa 2,2, während idealerweise im Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das Verhältnis O : Nb 2,5

betragen sollte. In Zone III wird das atomare Verhältnis des  $\text{NbO}_2$  jedoch mit einer guten Übereinstimmung wiedergefunden. Der Gehalt des Kohlenstoffs sinkt hier auf Konzentrationen um 0,2 At% ab, der N-Gehalt sinkt auf unter 0,1 At%. Die Aufstauung des Stickstoffs und des Kohlenstoffs zwischen diesen Zonen spricht dafür, dass das  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  durch Reaktion mit dem gasförmigen Sauerstoff, das  $\text{NbO}_2$  hingegen durch Ausdiffusion aus dem Substrat entstanden ist, wobei sich zunächst  $\text{NbO}$  gebildet hat. Während der Reaktion mit Sauerstoff wurde dann sowohl das in der ersten Nitridierungsphase gebildete  $\text{Nb}_2\text{N}$  als auch das  $\text{NbO}$  in Richtung des Substrats geschoben. Während des Sauerstoffstoßes erfolgte die großteilige Zerstörung der  $\text{Nb}_2\text{N}$ -Zone bei gleichzeitiger Aufkonzentrierung des verbliebenen Stickstoffs durch Kompression zu  $\text{NbN}$ . Gleiches Schicksal erlitt das  $\text{NbO}$ , das an der Grenzfläche zum Nitrid bzw.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ebenfalls komprimiert wurde, so dass hier das  $\text{NbO}_2$  gebildet wurde.

*Zone IV (1300 bis 1900 s):* Der Übergang in diese Zone erfolgt nach einem relativ breiten Übergangsbereich, der nach 1150 s beginnt und nach 1400 s Sputterzeit abgeschlossen ist. In diesem Bereich sinkt der O-Gehalt auf knapp unter 50 At%, während der Nb-Gehalt auf 50 At% ansteigt, so dass auf Grund der elementaren Zusammensetzung hier das im XRD identifizierte  $\text{NbO}$  lokalisiert ist. Der breite Übergangsbereich zwischen diesen Zonen kennzeichnet die bereits früher beobachtete Korngrenzendiffusion. Der Stickstoff- und der Kohlenstoffgehalt steigen in dieser Zone wieder leicht an, für den Kohlenstoff liegt das Niveau etwa bei 0,3 At%, für den Stickstoff bei etwas über 0,1 At%. Direkt am Übergang zum Substrat ist ein deutlicher Anstieg der Elementkonzentrationen sichtbar, der auf Aufstauung auf Grund des veränderten Kristallitwachstums der ersten aufwachsenden Atomlagen zurückzuführen ist.

*Zone V und VI (1900 bis 2500 s):* Thermisch erzeugtes  $\text{SiO}_2$  auf Si-Substrat. Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht ist kaum noch zu erkennen, da es zu einer deutlichen Ausdiffusion des Siliciums in den Film hinein gekommen ist. Dies ist insbesondere direkt vor dem Beginn des eigentlichen Substrats zu beobachten, wo sich das Si regelrecht aufgestaut hat. Darüber hinaus ist es im gesamten Film detektierbar und liegt in den Zonen IV und V in Konzentrationen um 0,2 At% vor. Im Übergangsbereich zwischen Zone III und IV erfolgt eine weitere Aufstauung des Siliciums auf etwa 0,8 At%. Sie fällt mit der bereits beschriebenen Aufstauung des Stickstoffs und des Kohlenstoffs zusammen und ist ein guter Beleg für das tatsächliche Vorhandensein zweier Zonen statt nur einer, da hier C, N und Si „eingesammelt werden“ zwischen ausdiffundierendem Sauerstoff aus dem Substrat, der in Richtung Filmoberfläche strömt und eindringendem Sauerstoff aus der Reaktionskammer der RTP, der sich in Richtung Substrat bewegt. Diese Ansammlung der Elemente ist also zu Beginn des  $\text{O}_2$ -Stoßes entstanden. Eine weitere

Aufstauung des Siliciums ist am Übergang von Zone I zu Zone II zu sehen, wo sein Gehalt auf über 1 At% ansteigt. Diese Aufstauung hat sich am Ende des Stoßes gebildet, als die Reaktionskammer mit Stickstoff gespült wurde. Zwar ist die Si-Konzentration hier etwas höher als in den tieferen Filmbereichen, jedoch ist das Maximum wesentlich schmaler, so dass es sich hier absolut um weniger Si handelt.

Auch in diesem Film wird Wasserstoff detektiert, der parallel zur O-Kurve läuft und von der Einlagerung von Wasser herrührt.

#### **II.11.5.5. O<sub>2</sub>-Stoß nach 40 s**

Die Untersuchung des Films im XRD ergab die Bildung von Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> neben sehr geringen Mengen des NbN. Es liegt kein Tiefenprofil des Films vor, so dass von einer Einbettung des NbN in einer Matrix aus Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ausgegangen werden kann. Da auf Grund der längeren Nitridierungszeit vor dem O<sub>2</sub>-Stoß die am Interface gebildete NbO-Zone etwas dünner sein dürfte als bei den vorangegangenen Experimenten, hat die Kompression der NbO-Schicht möglicherweise zwar zur Bildung von NbO<sub>2</sub> geführt, wobei aber die entstandene Schicht so dünn ist, dass sie durch das XRD nicht detektiert wurde.

#### **II.11.5.6. O<sub>2</sub>-Stoß nach 50 s**

Dieser Film besteht nach der Reaktion aus Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und NbO als oxidische Phasen und NbN als nitridische Phase. Die Reflexe des NbN sowie des NbO sind im Vergleich zu den Reflexen des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nur schwach ausgeprägt, so dass das Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das Hauptprodukt des Films ausmacht.

Auch in diesem Film liegt das NbN eingebettet zwischen den oxidischen Phasen vor. Da die Nitridierungszeit hier so lang ist, ist in diesem Film zunächst eine relativ dicke N-haltige Zone entstanden, die während des Sauerstoffstoßes die NbO-Zone in der Interfaceregion ihrerseits weitgehend vor Kompression schützt, so dass sich in diesem Film in tiefen Filmregionen kein höheres Oxid bilden konnte.

## II.12. Interpretation der Stoß-Experimente

Um zu verstehen, wie es zu der Verteilung der Elemente im Film kommt, müssen die einzelnen Phasen der Reaktion betrachtet werden. Aus den Kurzzeitanitridierungen in Stickstoff (s.o.) ist bekannt, dass es während der Zeit *vor dem N<sub>2</sub>O- oder O<sub>2</sub>-Stoß (Oxidationsstoß)* zunächst zur Bildung von Nb<sub>2</sub>N an der Oberfläche und NbO in tieferen Filmregionen kommt. *Während des Oxidationsstoßes* reagiert das gebildete Nitrid mit dem Sauerstoff, der entweder direkt eingeleitet wurde oder durch thermischen Zerfall des N<sub>2</sub>O in der Reaktionskammer entstand. Der Sauerstoff besitzt eine hohe Affinität zu Niob und reagiert mit dem Film unter Zerstörung des Nitrids.

Das hierbei gebildete Produkt hängt von der vorangegangenen Nitridierungsdauer ab. Nach einer *kurzen Nitridierungsdauer* bildet sich unabhängig vom Oxidationsmittel nur NbO<sub>2</sub>. Die SIMS-Tiefenprofile der in Sauerstoff oxidierten Filme zeigen, dass es sich bei dem NbO<sub>2</sub> um zwei getrennte Phasen handelt (Abb. 81 und 82), die im XRD nicht unterscheidbar sind. Das in tiefen Filmregionen gebildete NbO<sub>2</sub> enthält praktisch keine Fremdatome und ist durch Kompression des während der Nitridierung durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat entstandenen NbO gebildet worden, während das an der Filmoberfläche gebildete NbO<sub>2</sub> große Mengen Stickstoff (bis zu 20 At%) enthält. Hier ersetzen die N-Atome O-Atome aus dem NbO<sub>2</sub>-Gitter, so dass man hier von einem Oxynitrid sprechen kann. Diese Annahme wird unterstützt durch die im XRD gefundenen Reflexlagen, die bei sehr vielen Reflexen des NbO<sub>2</sub> eine Verschiebung zu kleineren  $2\Theta$  zeigen, was in einer Gitteraufweitung der kristallinen Phase durch Einlagerung größerer N<sup>3-</sup>-Ionen anstelle kleinerer O<sup>2-</sup>-Ionen resultiert. Zwar liegen nur Tiefenprofile der in O<sub>2</sub> oxidierten Filme vor, jedoch ist es durchaus denkbar, dass sich nach kurzen Nitridierungszeiten eine ähnliche Phase auch während des Oxidationsstoßes in N<sub>2</sub>O bildet. Sobald die Nitridierungsphase länger als 20 s andauert, werden erste Reflexe des Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> detektiert. Die Bildung dieses Oxids an der Oberfläche wurde bereits mehrfach beobachtet, wie z.B. während der Abkühlung der nitridierten Filme im Sauerstoffstrom. Sie trat immer bei längeren Nitridierungszeiten auf und ist auf eine starke Hemmung der Diffusion auf Grund einer geringeren Fehlstellenkonzentration im nitridierten Film zurückzuführen, so dass sich sofort das sauerstoffreichste Oxid bildet.

In tieferen Filmregionen führt der eindringende Sauerstoff zur Kompression der während der Nitridierung gebildeten NbO-Zone, mit dem Resultat der Bildung des NbO<sub>2</sub>. Lange Nitridierungen (50 s und länger) haben zum Resultat, dass der Film durch das Oxidationsmittel nur wenig angegriffen wird. Im Falle des N<sub>2</sub>O bleibt die ursprünglich gebildete Struktur des Films nach 50 s Nitridierungsdauer erhalten, wie sich aus den gebildeten Produkten ergibt.

Nach dem Oxidationsstoß ist die Filmoberfläche passiviert gegenüber dem weiteren Angriff durch molekularen Stickstoff.

Aus den gebildeten Produkten lässt sich auf die Reaktivität der eingesetzten oxidierenden Gase schließen. Es ergibt sich die Tendenz, dass das  $N_2O$  eine stärkere Oxidationswirkung entfaltet als der molekulare Sauerstoff; außerdem hängt die Reaktivität des Gases von der Nitridierungsdauer ab. Bei *kurzen Nitridierungszeiten* (10 s) ist die Reaktivität in etwa gleich und es kommt in beiden Fällen zur Bildung des  $NbO_2$ -Gitters. Nach *mittleren Nitridierungsdauern* (20 bis 40 s) ist die Reaktivität des  $N_2O$  stärker, da im Gegensatz zur Reaktion im  $O_2$ -Stoß hier kein Nitrid mehr gebildet wird. Das im XRD detektierte Nitrid befindet sich an der Filmoberfläche, wie das SIMS-Tiefenprofil des Films mit  $O_2$ -Stoß nach 30 s beweist. Nach dem  $N_2O$ -Stoß ist zwar insgesamt mehr Stickstoff im Film übrig, aber das gebildete  $Nb_2O_5$  ist nicht mehr reaktiv und lässt sich auch nicht mehr komprimieren wie nach dem  $O_2$ -Stoß. Der Grund für diesen Unterschied ist in der Bildung von atomarem Sauerstoff zu finden, der durch die thermische Dissoziation des  $N_2O$  entsteht. Diese Sauerstoffspezies ist reaktiver als molekularer Sauerstoff und sättigt den Nitridfilm besser ab.

Nach *langen Nitridierungszeiten* deuten die entstandenen Produkte darauf hin, dass der molekulare Sauerstoff reaktiver zu sein scheint als das Lachgas: Wenn der Oxidationsstoß nach 50 s erfolgt (oder später, zählt man die Reaktionen mit Kühlung im  $O_2$ - bzw.  $N_2O$ -Strom zu den Stoßreaktionen), bildet sich nach dem  $O_2$ -Stoß  $Nb_2O_5$ , während nach dem  $N_2O$ -Stoß nur  $NbO_2$  gefunden wird und ansonsten die Zonenstruktur des Films erhalten zu bleiben scheint. Dies scheint jedoch nur auf den ersten Blick so, denn die stärkere Veränderung der Filmstruktur durch den molekularen Sauerstoff ist kein Zeichen seiner erhöhten Reaktivität. Stattdessen führt die stärkere Reaktivität des atomaren Sauerstoffs aus dem  $N_2O$  dazu, dass die Oberfläche des nitridierten Films schnell versiegelt und gegen den weiteren Angriff des Sauerstoffs passiviert wird. Auf Grund der langen Nitridierungszeit besitzt das erzeugte  $Nb_2N$  außerdem einen hohen Grad an kristalliner Perfektion, was die Diffusion noch erschwert. Gleichwohl bleibt die Permeabilität des Films erhalten, was die Reaktion mit molekularem Sauerstoff zeigt. Das während des  $O_2$ -Stoßes an der Oberfläche gebildete  $Nb_2O_5$  ist wegen der geringeren Reaktivität des  $O_2$  nicht so stark versiegelt, sondern bleibt durchlässig für weiteren eindringenden Sauerstoff. Letztendlich resultiert also die geringere Reaktivität des molekularen Sauerstoffs in der Bildung des stärker oxidierten Produktes.

### III. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit physikalischen Verfahren hergestellte Niobfilme unterschiedlicher Dicke (200 und 500 nm) auf thermisch oxidiertem Silicium thermischen Kurzzeitprozessen (RTP) unterzogen, um Oxynitride zu synthetisieren. Die Filme wurden mit verschiedenen Verfahren untersucht (XRD, SIMS, TEM/EELS), um einen Überblick über die entstandenen Produkte und ihre Position im Film zu erlangen.

Für die Reaktionen wurden verschiedene Gase verwendet. Dies waren molekularer Stickstoff oder gasförmiger Ammoniak zur Nitridierung und Sauerstoff zur Oxidation der gebildeten Nitridfilme. Um eine mögliche direkte Einstufensynthese von Oxynitriden des Niobs zu finden, wurde Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ) eingesetzt.

Der einfachste Ansatz zur Präparation von Oxynitriden bestand in der Verwendung der einfachen Nitridierungsagenzien Stickstoff und Ammoniak, mit denen die Metallfilme zwischen 600 und 1200 °C umgesetzt wurden. Es erfolgte hierbei die Bildung von Nitriden, deren Stickstoffgehalt mit der Reaktionstemperatur anstieg. Die *Nitridierung mit Stickstoff* verlief über die Bildung einer festen Stickstofflösung in Niob  $\alpha\text{-Nb(N)}$  bei tiefen Temperaturen über  $\text{Nb}_2\text{N}$  zwischen 700 und 1000 °C und der Bildung von  $\text{Nb}_4\text{N}_3$  oberhalb 1000 °C. Aus dem Substrat diffundierte Sauerstoff aus, der am Interface Metall /  $\text{SiO}_2$  zur Bildung einer Oxidzone führte. Der Sauerstoffgehalt der Oxide stieg mit steigender Reaktionstemperatur. Unterhalb 1000 °C wurde NbO gefunden, oberhalb 1000 °C bildete sich  $\text{NbO}_2$ .

Eine transmissionselektronenmikroskopische Untersuchung gekoppelt mit EEL-Spektrometrie ergab Hinweise auf die Bildung einzelner  $\text{NbO}_x\text{N}_y$ -Kristallite im Bulk der mit Stickstoff umgesetzten Filme. Die Zusammensetzung der Kristallite lag auf der stickstoffreichen Seite, hatte also ein Nitrid als Ausgangsmaterial, in dem sich eine geringe Menge Sauerstoff befand.

Auch die *Nitridierung mit Ammoniak* ergab eine Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes der Produkte von der Reaktionstemperatur. Es erfolgte wiederum die Bildung von  $\alpha\text{-Nb(N)}$  und  $\text{Nb}_2\text{N}$  bei tiefen und mittleren Temperaturen. Ab 900 °C bildete sich NbN, oberhalb 1100 °C wurde eine weitere Phase detektiert, die nicht eindeutig identifiziert werden konnte, aber vermutlich  $\text{Nb}_4\text{N}_5$  darstellt.

Die Umsetzung mit Ammoniak führte schneller als die Nitridierung in Stickstoff zur Bildung höherer Oxide. Dies war auf die Entstehung von Wasserstoff durch thermische Dissoziation des Ammoniaks zurückzuführen, welcher das  $\text{SiO}_2$ -Substrat unter Wasserbildung reduziert und gleichzeitig den Metallfilm stärker oxidiert.

Im Gegensatz zur Umsetzung mit Stickstoff ergaben weiterführende Untersuchungen der in  $\text{NH}_3$  nitridierten Filme keine Hinweise auf die Bildung von Oxynitriden.

Die Variation der Metallfilmdicke hatte einen deutlichen Effekt auf die im Film gebildeten Phasen. Für die 500-nm-Filme wurde ein differenzierterer Einblick in die Phasenbildung ermöglicht als für die 200-nm-Filme. Die Erstellung von Tiefenprofilen zeigte, dass sich Nitridphasen mit höchstem Stickstoffgehalt an der Oberfläche befanden und der Anteil des Stickstoffs mit zunehmender Tiefe in den gebildeten Nitriden abnahm. Mit Oxiden verhielt es sich umgekehrt: Sobald höhere Oxide gebildet wurden, befanden sie sich am Interface, wo die Sauerstoffkonzentration am höchsten ist. Oxide mit niedrigerem O-Gehalt wurden in der Filmmitte gefunden, wo der Sauerstoff durch die gebildeten Nitride an der Weiterdiffusion in Richtung Filmoberfläche gehindert wurde. Die 200-nm-Filme waren formal reaktiver als die 500-nm-Filme. Sie bildeten bereits bei tieferen Temperaturen Phasen mit höherem N- oder O-Gehalt, wofür das geringere zur Verfügung stehende Volumen ursächlich ist.

Zusätzlich führte die Reinheit der Filme zu Unterschieden in der Reaktivität: So waren gesputterte Filme reiner erhältlich als aufgedampfte Filme, die auf Grund der Einlagerung einer geringen Sauerstoffmenge in den Film während der Präparation passiviert waren. Dadurch wurde das Diffusionsvermögen des Stickstoffs eingeschränkt, und es kam zu Unterschieden in der Phasenbildung der aufgedampften und gesputterten Filme, die gleichen Bedingungen ausgesetzt wurden.

Eine Variante der Nitridierung der Filme in molekularem Stickstoff bzw. Ammoniak bestand in der *Verwendung von molekularem Sauerstoff als Kühlgas*. Die Sauerstoffzugabe wurde bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Statt der erhofften Einlagerung von Sauerstoff in das Oberflächennitrid unter Oxynitridbildung kam es zur Bildung einer oxidischen Deckschicht an der Filmoberfläche. Die Bildung der Oxidschicht erforderte eine Zugabetemperatur oberhalb  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , bei tieferen Temperaturen war der Film durch das bereits gebildete Nitrid soweit passiviert, dass keine chemische Veränderung gefunden wurde. Die im Nitridierungsschritt gebildeten Produkte wurden als Auswirkung des sog. Schneepflugeffektes in tiefere Filmregionen verschoben. Ihre Kompression führte hierbei zur Bildung von Produkten höherer Stöchiometrie, so wurde ein Teil des  $\text{Nb}_2\text{N}$  zu  $\text{NbN}$  oder  $\text{NbO}$  zu  $\text{NbO}_2$  umgesetzt.

Der Einsatz von *Lachgas*, der bei tiefen Temperaturen zur Einlagerung von  $\text{N}_2\text{O}$ -Einheiten in den Metallfilm führen sollte, verlief ergebnislos. Bei sehr tiefen Prozesstemperaturen unterhalb  $450\text{ }^\circ\text{C}$  wurde lediglich die Bildung einer festen Lösung von Sauerstoff im Niob  $\alpha\text{-Nb(O)}$  nachgewiesen. Oberhalb  $450\text{ }^\circ\text{C}$  zersetzte sich das Lachgas unter Bildung von

atomarem Sauerstoff, der den Film stark oxidierte. Die Umsetzung von nitrierten Filmen mit Lachgas und auch seine Verwendung als Kühlgas brachte keine Veränderung der Filmzusammensetzung. Die Nitride an der Filmoberfläche waren gegenüber dem Angriff durch das Lachgas zu stabil. Außerdem wurde der bei den Zugabetemperaturen entstehende Sauerstoff durch gleichzeitig gebildeten Stickstoff verdünnt.

Die Nitridierung der Filme im *Stickstoffstrom* wurde durch die *kurze, stoßweise Zugabe von Sauerstoff bzw. Lachgas* nach definierten Zeiten variiert. Die Filme bilden nach kurzen Nitridierungszeiten von maximal 20 s gefolgt von einem 10-sek. Sauerstoffstoß eine komplizierte Filmstruktur aus, wie das elementare Tiefenprofil zeigt, das in denselben Filmzonen sowohl Stickstoff als auch Sauerstoff nachweist. Da die Röntgendaten lediglich die Bildung von  $\text{NbO}_2$  nachweisen, muss es sich bei dem präparierten Film um ein Oxynitrid der Form  $\text{NbO}_{2-x}\text{N}_x$  handeln, in dem das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff auf der sauerstoffreichen Seite liegt. Die Einlagerung der im Vergleich zum Oxid-Ion größeren Nitrid-Ionen in das gebildete  $\text{NbO}_2$ -Gitter resultierte in einer geringen Verschiebung der  $\text{NbO}_2$ -Reflexe zu kleineren Winkeln, die aus der Vergrößerung der Gitterkonstanten herrührt.

### **III.1. Ausblick**

Leider ist es nicht gelungen, eine gezielte Synthese zu entwickeln, mit Hilfe derer durch einen thermischen Kurzzeitprozess reproduzierbar ein Oxynitridfilm des Niobs hergestellt werden kann.

Viel versprechend ist jedoch der Ansatz, bei dem Sauerstoff stoßweise auf einen kurz nitrierten Film einwirkt. Es gibt hier Potential, bei dem es sich lohnt, die Synthese weiter zu untersuchen. So ließe sich beispielsweise der Einfluss der Temperatur des Oxidationsstoßes auf die gebildeten Produkte untersuchen, oder die Produktbildung bei mehreren aufeinander folgenden Oxidationsstößen. Auch die Dauer des Sauerstoffinjektion dürfte eine entscheidende Rolle bei der Produktbildung spielen.

Von eminenter Bedeutung ist der Einsatz von Reagenzien, die keine zu hohe Reaktivität aufweisen, da sonst stabile Produkte entstehen, die unter den zugänglichen Bedingungen nicht mehr weiter reagieren können. So ist z.B. der Einsatz von Lachgas denkbar, das als Variation zu den vorgestellten Versuchen bei tieferer Temperatur als das eigentliche Nitridierungsagens stoßweise injiziert wird.

Eine weitere nicht untersuchte Variante könnte die Verwendung von feuchtem Stickstoff oder Ammoniak sein, wodurch der Sauerstoffpartialdruck des Nitridierungsmittels verän-

dert wird. Bei tiefen Temperaturen könnte dies eine viel versprechende Strategie zur Oxynitridsynthese sein.

## IV. Literaturverzeichnis

- [1] E Günther, M Jansen, *Mat. Res. Bull.* **36** (2001), 1399 - 1405
- [2] L E Toth, *Transition Metal Nitrides and Carbides*, Vol. 7, Academic Press, London, 1971
- [3] S.T. Oyama, *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*, Blackie, London, 1996.
- [4] M Lazarov, P Raths, H Metzger, W Spirkl, *J. Appl. Phys.* **77** (1995), 2133
- [5] K J Lee, P J Kin, US Patent US2002019110 (2002)
- [6] J Probst, U Glurek, R Thull, *Surf. Coat. Technol.* **148** (2001), 226
- [7] F Richard, F Hickernell, F Cho, US Patent US4701008 (1987)
- [8] N Schönberg, *Acta Chem. Scand.* **8** (1954), 213
- [9] G Brauer, R Esselborn, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **308** (1961), 52 - 61
- [10] E Orhan, F Tessier, R Marchand, *Sol. Stat. Sci.* **4** (2002), 1071 - 1076
- [11] G Brauer, J R Weidlein, *Angew. Chem. Internat. Edit.* **4** (1965), 10
- [12] G Brauer, J R Weidlein, J Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **348** (1966), 298
- [13] D Armytage, E F Fender, *Acta Cryst.* **30** (1974), 809
- [14] Y A Buslaev, G M Safronov, V I Pakhmonov, M A Glushkova, V P Repko, M M Ershova, A N Yhukov, Y H Danova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mat.* **5** (1) (1969), 45
- [15] Y A Buslaev, M A Glushkova, M M Ershova, M M Shusterovich, *Neorg. Mat.* **2** (1966), 2120
- [16] M W Lumey, R Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003), 2173- 2179
- [17] H S Kim, C H Shin, G Bugli, M Bureau-Tardy, G Djéga-Mariadassou, *Appl. Catal. A: General* **119** (1994), 223 - 240
- [18] H S Kim, G Bugli, G Djéga-Mariadassou, *J. Sol. Stat. Chem* **142** (1999), 100 - 107
- [19] V Schwartz and S T Oyama, *Chem. Mater.* **9** (1997), 3052 - 3059
- [20] S T Oyama, *Catal. Today* **15** (1992), 179
- [21] M Jansen, H P Letschert, *Nature* **404** (2000), 980 - 982
- [22] F Cheviré, F Tessier, R Marchand, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2006), 1223 - 1230
- [23] K Yamada, H Masuda, N Sato, and T Fujimo, *J. Sol. Stat. Chem.* **150** (2000), 36 - 42
- [24] K S Havey, J S Zabinski, S D Walch, *Thin Solid Films* **303** (1997), 238 - 245
- [25] R Roy, P F Garcia, R Messier and D Rogowski, *Mater. Res. Bull.* **10** (1975), 379
- [26] M J Deen, *Thin Solid Films* **152** (1987), 535

- [27] D F Dawson-Elli, C A Fung, J E Nordman, *IEEE Trans. Magnetics* **27** (2), (1991), 1592
- [28] P Fabricatore, P Fernandes, G C Gualco, F Merlo, R Musenich, *J. Appl. Phys.* **66** (12), (1989), 5944 - 5949
- [29] W N Maung, DP Butler, and C L Huang, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (3) (1993), 615
- [30] S A Wolf, I L Singer, E J Cukauskas, T L Francaville, E F Skeltos, *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (1) (1980), 411
- [31] St Collard, H Kupfer, G Hecht, W Hoyer, H Mousaoui, *Surf. Coat. Technol.* **112** (1999), 181 - 184
- [32] N Martin, O Banakh, A M E Santo, S Springer, R Sanjinés, J Takadoum, F Lévy, *Appl. Surf. Sci.* **185** (2001), 123
- [33] N Martin, R Sanjinés, J Takadoum, F Lévy, *Surf. Coat. Technol.* **142 – 144** (2001), 615
- [34] J Baborowski, M Charbonnier, M Romand, *Surf. Coat. Technol.* **80** (1996), 190 - 194
- [35] J M Chappé, N Martin, G Terwagne, J Lintymer, J Gavaille, J Takadoum, *Thin Solid Films* **440** (2003), 66 - 73
- [36] S Venkataraj, D Severin, S H Mohamed, J Ngaiya, O Kappertz, M Wuttig, *Thin Solid Films* **502** (2006), 228 - 234
- [37] M Fenker, H Kappl, K Petrikowski, R Bretzler, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005), 1356 - 1360
- [38] I Galesic, B O Kolbesen, *Thin Solid Films* **349** (1999), 14
- [39] I Galesic, B O Kolbesen, *Fresenius J. Anal. Chem.* **365** (1999), 199
- [40] I Galesic, C Angelkort, H Lewalter, A Berendes, B O Kolbesen, *phys. stat. sol. (a)* **177** (2000), 15
- [41] F Hofer, P Warbichler, A Scott, R Brydson, I Galesic and B O Kolbesen, *J. Microscopy*, **204** (2001), 166 - 171
- [42] C Angelkort, H Lewalter, P Warbichler, F Hofer, W Bock, B O Kolbesen, *Spectrochimica Acta Part A* **57** (2001) 2077 - 2089
- [43] I Galesic, U Reusch, C Angelkort, H Lewalter, A Berendes, E Schweda, B O Kolbesen, *Vacuum* **61** (2001), 479 - 484
- [44] H Lewalter, W Bock, B O Kolbesen, *Anal. Bioanal. Chem.* **374** (2002), 724 – 731
- [45] C Angelkort, A Berendes, H Lewalter, W Bock and B O Kolbesen, *Thin Solid Films* **437** (2003), 108 - 115
- [46] H Lewalter, B O Kolbesen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003), 1760 - 1768
- [47] A Berendes, I Galesic, R Mertens, W Bock, H Oechsner, P Warbichler, F Hofer, E Theodossiu, H Baumann, B O Kolbesen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629** (2003), 1769 - 1777

- [48] A Berendes, O Brunkahl, C Angelkort, W Bock, F Hofer, P Warbichler, B O Kolbesen, *Anal. Bioanal. Chem.* **379** (2004), 554 - 567
- [49] O Brunkahl, W Bock, K Thoma, B O Kolbesen, *Appl. Surf. Science*, **252** (2005) 177 - 182
- [50] O Brunkahl, R Mertens, W Bock, K Thoma, B O Kolbesen, *Microchim. Acta*, **156** (2007), 39 - 51
- [51] V A Matylitskaya, O Brunkahl, G Kothleitner, W Bock, B O Kolbesen, *Phys Stat. Sol. C* **4(6)** (2007), 1802 - 1816
- [52] Z Q Jin and J P Liu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** (2006), R227 – R244
- [53] F Roozeboom and F W A Dirne, *J. Appl. Phys.* **77** (1995), 5293 - 5297
- [54] M Yu, Y Liu, S H Liou and D J Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **83** (1998), 6611 - 6613
- [55] P J Liu, Y Liu, R Skomski and D J Sellmyer, *IEEE Trans. Magn.* **35** (1999), 3241 - 3246
- [56] Y Q Wu, D H Ping, B S Murty, H Kanekiyo, S Hirosawa and K Hono, *Scr. Mater.* **45** (2001), 355 - 362
- [57] N Murillo, J M Gonzalez, C de Julian and F Cehollada, *J. Mater. Res.* **10** (1995), 292 - 296
- [58] J S Fang, T S Chin, and S K Chen, *IEEE Trans. Magn.* **32** (1995), 4401 - 4403
- [59] Y D Gao, S Q Zhang, and B C Liu, *J. Magn. Mater.* **208** (2000), 158 - 162
- [60] A Kojima, A Makino and A Inoue, *J. Appl. Phys.* **87** (2000), 6576 - 6578
- [61] R B Fair, *Rapid Thermal Processing Science and Technology*, Academic Press, London 1993
- [62] W K Loke, S F Yoon, S Z Wang, T K Ng and W J Fan, *J. Appl. Phys.* **91** (2002), 4900 - 4903
- [63] R Singh, K C Cherukuri, L Vedula, R Rohatgi, J Mejla and S Narayanan, *J. Elec. Mat.* **26** (1997), 1422
- [64] J M Fairfield and G H Schwuttke, *Solid State Electron.* **11** (1968), 1175 - 1176
- [65] M J Hart and A G R Evans, *Semicond. Sci. Technol.* **3** (1988), 421 - 436
- [66] T I Kamins and A C Greenwald, *Appl. Phys. Lett.* **35** (1970), 282 - 285
- [67] T J Penk, P P Provencia, S V Prasad, A S Shlapakovski, A V Petrov, K Yatshui, W H Jiang and H Suematsu, *IEEE Electr. Electron. Eng.* **92** (2004), 1057 - 1081
- [68] Z Nenyeyi, A Geschwandtner and S Marcus, *Proc. Rapid Thermal Processing '95 Conf. (Amsterdam)* (1995), 58 - 70

- [69] F Degertekin, J Pei, Y Lee, B Khurib-Yakub and K Saraswat, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **303** (1993), 133 - 140
- [70] J D Stuber, T F Edgar and T Breedijk, *Proc. Electrochem. Soc.* **4** (1995), 113 - 147
- [71] M Moslehi, R Chapman, M Wong, A Paranjpe, H Najur, J Kuehne, R Yeakley and C Davis, *IEEE Trans. Electron. Devices* **39** (1992), 4–12
- [72] T F Edgar, S W Butler, W J Campbell, C Pfeiffer, C Bode, S B Hwang and K S Balakrishnan, *Automatica* **36** (2000), 1567 - 1603
- [73] R D Ott, P Kadolkar, C A Blue, A C Cole and G B Thompson, *J. Met.* **56** (2004) 45 - 47
- [74] V V Shevchenko, *Opt. Spectrosc.* **88** (2000), 297–301
- [75] R D Ott, P Kadolkar, C A Blue, A C Cole and G B Thompson *J. Met.* **56** (2004), 45 - 47
- [76] L M Lynkov and N P Petrov, *Dokl. Akad. Nauk Belarusi* **41** (1997), 117 - 121
- [77] P Allia, M Baricco, M Knobel, P Tiberto and F Vinai, *J. Magn. Magn. Mater.* **133** (1994), 243 - 247
- [78] J Moya, V Cremaschi, F C S Silva, M Knobel and H Sirkin, *J. Magn. Magn. Mater.* **226 - 230** (2001), 1522 - 1523
- [79] N Mitrović, S Roth, J Eckert and C Mickel, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** (2002), 2247 - 2253
- [80] C Morón, F Maganto and A Garcia 2004 *J. Magn. Magn. Mater.* **272 - 276** (2004), 1417 - 1418
- [81] M Wada and F Yamashita, *IEEE Trans. Magn.* **26** (1990), 2601 - 2603
- [82] R Carey, P A Gagosandoval, D M Newman and B W I Thomas, *IEEE Trans. Magn.* **29** (1993), 3799 - 3801
- [83] M N Kamalasan, *Thin Solid Films* **288** (1996), 112 - 115
- [84] Q Chen, Y Zhang, *Thin Solid Films* **272** (1996), 1 - 3
- [85] R F Bunshah, *Deposition technologies for films and coatings*, Noyes Publications (1982), New Jersey
- [86] K K Schuegraf (Ed.), *Handbook of thin-film deposition processes and techniques*, Noyes Publications (1988), New Jersey
- [87] R Wendt, *Dissertation* (1996), Ruhr-Universität Bochum
- [88] K H Liser, *Angew. Chem.* **81** (1969), 206 - 221
- [89] J W Matthews, *Epitaxial Growth*, Academic Press (1975), New York
- [90] A Pimpinelli, J Villani, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press (1998)
- [91] F C Frank, J H van der Merwe, *Proc. Soc. London, Ser. A*, **198**, (1949), 205 - 216
- [92] M Volmer, *Z. phys. Chem.* **119** (1925), 277 - 301

- [93] I Stranskij, *Z. phys. Chem.* **136** (1928), 259 - 278
- [94] J A Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **A4 (6)** (1986), 3059 - 3065
- [95] Galesic I, *Dissertation* (1999), Universität Frankfurt am Main
- [96] W H Bragg, W L Bragg, *Proc. Roy. Soc. London A*, **88** (1913), 428 - 438
- [97] Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. **25** (1987), 67
- [98] [http://en.wikipedia.org/wiki/Voigt\\_profile](http://en.wikipedia.org/wiki/Voigt_profile), Stand 13.11.2007
- [99] P Scherrer, *Göttinger Nachrichten* (1918), auch
- [100] G Kuz'micheva, V Murashov, A Mitin, E Kulytov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **18** (1993), 149
- [101] A L Bowman, T C Wallace, J L Yarnell, R G Wenzel, *Acta Crystallogr.* **21** (1966), 843
- [102] C Angelkort, *Dissertation* (2000), Universität Frankfurt am Main
- [103] J D Houmes and H-C zur Loye, *J. Sol. Stat. Chem.* **127** (1996), 267-275
- [104] G J P Krooshof, F H P M Habracken, W F van den Weg, L van den Hove, K Maex and R F de Keersmaecker, *J. Appl. Phys.* **63** (1988), 5104 - 5109
- [105] J A Venables, G D T Spiller, M Hanbücken, *Rep. Prog. Phys.* **47** (1984), 399 - 459
- [106] H B Lewalter, *Dissertation* (2004) Universität Frankfurt am Main
- [107] V A Matylitskaya, mündliche Mitteilung, 2007

# Anhang A: Röntgendatenblätter

## Röntgendatenblätter

Nb [34-370] kubisch

2 $\theta$	Intensität	hkl
38,474	999	110
55,540	160	200
69,858	200	211
82,451	5	220
94,900	4	310
107,598	1	222
121,281	4	321
137,440	1	400

NbO [43-1290] kubisch

2 $\theta$	Intensität	hkl
21,080	18	001
29,986	471	011
36,944	20	111
42,920	999	002
48,289	10	012
53,241	344	112
62,315	996	022
66,564	12	003
70,687	192	013
74,699	22	113
78,644	441	222
86,387	320	123
94,064	255	004
101,813	189	033
109,785	913	024
118,182	104	233
127,304	822	224

NbO<sub>2</sub> [43-1043] tetragonal

2 $\theta$	Intensität	hkl
16,158	<1	101
18,308	<1	220
20,742	1	211
24,510	2	301
26,002	100	400
27,796	3	321
29,131	<1	420
30,764	<1	411
31,283	<1	112
35,251	61	222
36,041	2	341

36,481	1	312
37,105	16	440
38,439	<1	521
40,004	6	402
41,108	<1	332
41,664	1	620
42,888	<1	611
44,974	<1	541
45,347	<1	512
45,964	1	103
46,989	1	631
47,948	1	213
48,941	1	701
49,292	<1	352
49,871	<1	303
50,241	<1	602
50,838	2	721
51,743	<1	323
52,101	45	262
53,480	16	800
53,568	1	413
54,484	<1	651
56,249	1	741
56,566	<1	712
57,094	1	503
57,429	<1	642
58,806	1	253
59,671	<1	381
59,974	1	372
60,402	11	840
62,019	4	004
62,139	<1	163
62,455	<1	802
62,837	<1	114
62,974	<1	901
63,765	1	453
64,080	<1	282
64,593	1	671
65,371	<1	633
65,682	12	662
66,049	<1	134
66,186	<1	581
66,473	<1	752
68,425	6	404 M
68,425	6	860 M
68,825	1	842
69,184	<1	334
69,319	<1	941
69,999	<1	2 10 0
71,609	1	563

72,256	<1	154
72,668	<1	392
73,132	<1	813
73,903	<1	10 3 1
74,548	2	444 M
74,548	2	4 10 0 M
75,276	1	534
75,409	1	781
75,685	<1	772
76,134	<1	833
76,904	<1	961
77,519	<1	624
77,918	7	2 10 2
78,382	<1	11 0 1
79,000	3	880
79,103	<1	903
79,862	1	11 2 1
80,564	1	105 M
80,564	1	923 M
81,205	<1	554
81,994	1	10 6 0 M
81,994	1	215 M
82,045	1	583
82,335	1	10 4 2
83,474	<1	305
84,251	1	11 4 1
84,523	<1	11 1 2
84,907	4	12 0 0 M
84,907	4	325 M
84,962	1	493
86,340	5	804 M
86,340	5	12 2 0 M
86,340	5	415 M
86,416	<1	1 10 3
87,160	<1	981
87,425	<1	792
88,613	<1	10 7 1
89,298	1	345 M
89,298	1	10 3 3 M
89,609	6	10 6 2
89,944	3	574

NbO<sub>2</sub> [82-1142] tetragonal

2 $\theta$	Intensität	hkl
25,980	999	110
34,881	604	101
37,071	160	200
39,663	49	111
41,638	11	210
51,813	416	211
53,432	124	220
60,349	96	310
61,088	35	002

62,183	1	221
65,410	100	301
67,517	55	112
68,556	3	311
69,932	1	320
73,658	22	202
76,654	1	212
77,642	50	321
78,956	21	400
81,892	1	410
84,808	16	330
85,455	28	222
89,318	37	411

NbO<sub>2</sub> [19-859] monoklin

2 $\theta$	Intensität	hkl
6,133	20	010
12,318	40	020
17,204	60	-102
18,469	60	-202
23,707	100	-231
24,032	20	201
24,710	100	131
25,879	80	-203
26,668	60	-310
31,384	40	-411
32,019	80	042
33,115	60	311
34,827	60	400
35,279	60	-432
36,206	20	340
37,089	40	420
37,458	20	-502
38,801	40	-161
43,671	40	-305
43,894	60	-531
47,463	60	-354
50,856	40	271
52,197	40	-364
53,012	20	144
54,302	60	224
54,794	40	-550
58,075	60	-536
58,357	20	502
59,726	20	-573
60,415	20	551
66,602	40	-175
72,032	40	-557
73,796	20	n. ind.
82,352	40	n. ind.

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [27-1003]

2θ	Intensität	hkl
16,972	5	130
18,127	1	060
22,607	90	001
28,309	100	180
28,871	45	200
29,063	15	210
32,778	5	250
34,358	3	260
34,467	1	171
36,496	50	181
36,994	20	201
37,121	10	211
42,507	3	2 10 0
42,654	4	1 13 0
44,903	6	2 11 0
44,997	6	330
45,716	1	1 14 0
46,060	25	002
48,791	6	1 13 1
49,728	16	0 16 0
50,434	1	321
50,886	25	380
54,972	25	182
55,296	20	1 17 0
55,332	20	202
55,623	3	2 15 0
56,328	15	381
58,560	10	2 16 0
59,940	4	400
60,026	4	410
60,899	3	3 13 0
62,213	1	450
63,590	9	1 18 1
64,931	4	401
66,388	3	332
70,118	5	0 16 2
71,030	8	382

Nb<sub>2</sub>N [75-1616]

hexagonal

2θ	Intensität	hkl
17,865	1	001
33,819	184	100
36,184	232	002
38,503	999	101
50,363	167	102
55,526	1	003
60,502	150	110
63,630	1	111
66,620	140	103

71,145	15	200
72,572	121	112
74,040	94	201
76,791	20	004
82,513	25	202
86,600	15	104 M
86,600	15	113 M

Nb<sub>2</sub>N [40-1272]

hexagonal

2θ	Intensität	hkl
33,850	17	100
36,282	23	002
38,559	100	101
50,464	19	102
60,564	19	110
66,763	19	103
71,216	2	200
72,675	18	112
74,132	14	201
77,029	3	004
82,610	4	202
86,810	3	104
96,561	8	203
100,761	2	210
103,600	16	211
106,511	11	114
112,376	6	212
112,413	8	105
116,985	2	204
121,725	6	300
128,535	19	213
136,032	13	302
138,146	2	006
152,872	18	205
156,143	8	106
164,178	17	214

Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> [20-803]

tetragonal

2θ	Intensität	hkl
35,627	100	112
41,167	100	200
41,826	60	004
59,557	40	220
60,112	60	204
71,340	20	312
72,481	20	303

Nb<sub>4</sub>N<sub>3</sub> [89-5131]

tetragonal

2 $\theta$	Intensität	hkl
20,562	3	002
22,740	5	101
28,789	2	110
35,641	999	112
37,358	4	103
41,167	479	200
41,826	227	004
46,442	1	202
47,541	1	211
51,569	1	114
56,794	1	213
57,314	1	105
59,630	125	220
60,135	237	204
63,776	1	222
64,669	1	301M
64,669	1	006M
67,544	1	210
71,441	178	312
72,360	85	116
72,516	45	303
75,478	98	224
79,593	1	321M
79,593	1	206M
80,921	1	107
82,695	1	314
86,949	1	323
89,360	27	400

NbN [89-4757]

hexagonal

2 $\theta$	Intensität	hkl
15,742	1	002
31,791	583	004
35,072	385	100
35,997	999	101
38,655	29	102
42,774	834	103
48,056	352	104
54,267	354	105
61,258	4	106

62,917	284	110
65,306	1	112
66,428	76	008
68,963	104	107
72,227	218	114
74,116	28	200
74,673	78	201
76,338	1	202
77,390	48	108
79,087	84	203
82,896	45	204
83,239	24	116
86,622	46	109
87,748	58	205

Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> [51-1327]

tetragonal

2 $\theta$	Intensität	hkl
18,414	6	110
24,644	23	101
26,094	11	200
36,127	100	211
37,161	3	220
41,743	66	310
42,336	28	002
45,054	1	301
46,492	2	112
50,354	4	202
52,729	7	321
57,017	1	330
57,511	2	222
59,684	5	411
60,428	16	420
60,868	31	312
67,083	1	103
69,969	2	510
72,358	17	431
73,211	8	213
76,408	11	422
78,314	3	521
78,946	1	440
81,892	1	530
85,026	2	323
90,526	4	620

## Anhang B: Lebenslauf

### Allgemeine Angaben

Name: Oliver Brunkahl, verheiratet, 3 Kinder  
Adresse: Marktstraße 24, 53424 Remagen  
Geburtsdatum und –ort: 29. März 1970 in Ratzeburg

### Schulische Ausbildung

1976 – 1990 *Grund- und Hauptschule Sterley – Seedorf und  
Lauenburgische Gelehrtschule in 23909 Ratzeburg*  
Allgemeine Hochschulreife

### Beruflicher Werdegang

1990 – 1991 Wehrdienst, *Stabskompanie der Panzergrenadierbrigade 13 in Wentorf bei Hamburg*

1991 – 1995 *NICO Pyrotechnik in 22946 Trittau*, Ausbildung zum Chemielaboranten

1995 – 2000 Chemiestudium an der *Christian-Albrechts-Universität Kiel*, Vordiplom 1997

2000 – 2001 *Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel, Abteilung Kolloidchemie*, Diplomarbeit im AK LAGALY unter Betreuung von PD ZIMEHL in einer Forschungs Kooperation mit der DEGUSSA mit dem Titel „Herstellung und Untersuchung von konzentrierten Aluminiumoxiddispersionen“

2002 – 2007 *Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt am Main*, Anfertigung der Dissertation unter Betreuung von Prof. KOLBESEN

Seit Juni 2007 *Zenergy Power GmbH in 53359 Rheinbach*, Projektleiter für Materialforschung und –entwicklung

## **Anhang C: Akademische Lehrer**

### *Universität Kiel:*

Prof. em. Preetz , Prof. em. Müller-Buschbaum, Dr. Teske, Prof. Bensch, Prof. Tuczek, PD Näther, Prof. em. Hadenfeldt, Prof. em. Lagaly, PD Zimehl, Prof. em. Tochtermann, Prof. Herges, Prof. Lindhorst, Prof. Lüning, Prof. em. Friedrichsen, Prof. Grotemeyer, Prof. Temps, Prof. Mäder, Prof. em. Schindler, Prof. em. Sutter

### *Universität Frankfurt:*

Prof. Kolbesen, Prof. M.U. Schmidt, Prof. em. R. Schmidt, Prof. Wagner, Prof. Auner, Prof. Trömel, Prof. Wachtveitl, Prof. Stock, Prof. Schwalbe

## Anhang D: Publikationen

### *Zeitschriftenbeiträge*

Volha A. Matylitskaya, Oliver Brunkahl, Gerald Kothleitner, Wolfgang Bock, Bernd O. Kolbesen, *Annealing of evaporated and sputtered niobium films in oxygen and nitrogen rich atmospheres by Rapid Thermal Processing (RTP)*, phys stat sol (c), **4** (6), 1802 – 1816 (2007)

O. Brunkahl, R. Mertens, W. Bock, K. Thoma, B.O. Kolbesen, *Nitridation of Niobium Films by Rapid Thermal Processing: Different Behaviour of Films on Oxidized Silicon and Monocrystalline Sapphire Substrates*, Microchim. Acta **156**, 39-51 (2006)

O. Brunkahl, W. Bock, K. Thoma, B.O. Kolbesen, *Comparing the Chemical Properties of Evaporated and Sputtered Niobium Films on Oxidized Si- (100)-Wafers – Preparation of Oxynitride Films*, Appl. Surf. Science **252** (1), 177-182 (2005)

A. Berendes, O. Brunkahl, C. Angelkort, W. Bock, F. Hofer, P. Warbichler and B.O. Kolbesen, *Niobium Nitride Films Formed by Rapid Thermal Processing (RTP): A Study of Depth Profiles and Interface Reactions by Complementary Analytical Techniques*, Analytical and Bioanalytical Chemistry **379**, 554 – 567 (2004)

## *Posterbeiträge*

O. Brunkahl, W. Bock, K. Thoma, B.O. Kolbesen, *Nitridierung und Oxidierung von dünnen Niobschichten auf thermisch oxidiertem Si durch Rapid Thermal Processing (RTP)*, (2006)

H. Lewalter, O. Brunkahl, W. Bock, H. Oechsner, P. Warbichler, F. Hofer, B.O. Kolbesen, *Nitridierung von V/Al-Mehrfachschichten und intermetallischen Phasen mittels thermischer Kurzzeitprozesse (RTP)*, (2004)

O. Brunkahl und B.O. Kolbesen, DFG Schwerpunktprogramm SPP1136 „Substitutionseffekte in ionischen Festkörpern“, *Nitride und Oxidnitride von Übergangsmetallen und intermetallischen Phasen*, (2004)

O. Brunkahl, C. Angelkort, W. Bock, P. Warbichler, K. Thoma, B.O. Kolbesen, *Comparing the Chemical Properties of Evaporated and Sputtered Niobium Films on Oxidized Si-(100)-Wafers - Preparation of Oxynitride Films*, (2004)

O. Brunkahl, C. Angelkort, B. O. Kolbesen, *Comparison of the Properties and Reactivity of Sputtered and Electron-Beam-Evaporated Niobium-Films on Silicon-Wafers*, (2003)

O. Brunkahl, A. Berendes, B.O. Kolbesen, Forschergruppe FOR 412 „Spin- und Ladungskorrelation in niedrigdimensionalen metallorganischen Festkörpern“, *Analytik und Charakterisierung von metallorganischen Polymeren und Dünnschichten*, (2003)

## **Anhang E: Eidesstattliche Versicherung**

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertationsarbeit mit dem Thema „Präparation von Oxynitrid-Dünnsfilmen des Niobs durch Rapid Thermal Processing (RTP)“ selbständig angefertigt habe und mich keiner Hilfsmittel bedient habe, die nicht als solche kenntlich gemacht wurden.

Remagen, \_\_\_\_\_