

Darstellung von Niobboriden und -nitriden
mittels *Rapid Thermal Processing*.
Präparation und Charakterisierung.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe - Universität
in Frankfurt am Main

von Regina Mertens
aus Frankfurt am Main

Frankfurt 2010
(D30)

Darstellung von Niobboriden und -nitriden
mittels *Rapid Thermal Processing*.
Präparation und Charakterisierung.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Johann Wolfgang Goethe - Universität
in Frankfurt am Main

von Regina Mertens
aus Frankfurt am Main

Frankfurt 2010
(D30)

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

Dekan: Prof. Dr. Dieter Steinhilber

1. Gutachter: Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen

2. Gutachter: Prof. Dr. Martin U. Schmidt

Datum der Disputation: 21. Januar 2011

Meiner Familie

Danksagung

Mein Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. Bernd O. Kolbesen, für die Bereitstellung des interessanten Arbeitsthemas und der Geräte, die für die Fertigstellung dieser Arbeit benötigt wurden. Des Weiteren für die ausgezeichnete Betreuung, Unterstützung und Förderung während meiner Doktorarbeit, sowie für die lustigen Stunden auch außerhalb des eigentlichen Universitätslebens.

Außerdem möchte ich mich bedanken bei Prof. Martin U. Schmidt für die Bereitstellung des Röntgendiffraktometers sowie Edith Alig und Dr. Lothar Fink für die Hilfe und die guten Ratschläge im Umgang mit jenem Gerät. Dr. Fink zusätzlich für einige technische Bastelstunden, wenn z. B. mal wieder der Shutter klemmte. Gerne habe ich in diesen Momenten den Werkzeuganreicher gespielt.

Dr. Bettina Lommel und Willy Hartmann von der Gesellschaft für Schwerionenforschung in Darmstadt danke ich für die Zusammenarbeit bei der Herstellung der Ausgangsschichten.

Dr. Wolfgang Bock (IFOS Kaiserslautern) danke ich für die Aufnahme der SIMS-Tiefenprofile.

Dr. Heidi Höfer sei gedankt für die Zusammenarbeit an der Mikrosonde.

Henning Bettermann war derjenige der unsere defekte RTP wieder zum Leben erweckte.

Aus meinem Arbeitskreis danke ich Doris Ceglarek für die Zusammenarbeit bei den REM- bzw. AFM-Aufnahmen sowie Maren Pellowka für die vorgenommenen Ätzungen. Dr. Olga Matylitskaya und Dr. Oliver Brunkahl waren meine Mitstreiter an der RTP. Beide waren immer bereit für fachliche Diskussionen und zusammen haben wir einige Probleme an der RTP lösen können. Dr. Martin „Lieblingsadmin“ Lommel sei gedankt für die große Hilfe beim Layouten und Formatieren dieser Doktorarbeit. Ohne ihn wäre ich bei der Erstellung der Verzeichnisse wahrscheinlich verzweifelt. Dem Italoheßen Tito „AEM“ Sanetti sei gedankt für das immer offene Ohr und den herrlichen „Guten-Morgen-Kaffee“. Claudia Rittmeyer für viele gemütliche Stunden und dem Spaß beim Betreuen des Labortechnikpraktikums. Claudia, Doris und Martin sei zusätzlich gedankt für diverse Organisationen rund um Geburtstage, die Alm, das Segeln usw.. Dr. Steffen Metz, dem Fels in der Praktikumsbrandung. Yvonne Filbrandt-Rozario für das sprachliche Verfeinern diverser englischer Texte. Meinen Mit-Girlscampers Dr. Daniel Possner, Dr. Mathias Guder, Hanan Idrisi und Dr. Jochen Mähliß sowie allen Ehemaligen.

Meinen Freunden und Kommilitonen danke ich dafür, dass sie immer da sind wenn man sie braucht. Ganz besonders danke ich Sonja Hammer für das Korrekturlesen dieser Arbeit und dem Streichen der vielen unnötigen Füllwörtern.

Meiner Familie danke ich herzlich für die liebevolle und vielfältige Unterstützung während meines Studiums und der Promotion. Besonderen Dank gilt meiner Schwester Martina, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite steht, sich nur selten aus der Ruhe bringen lässt und immer ein offenes Ohr hat.

Publikationen:

A. Berendes, I. Galesic, R. Mertens, W. Bock, H. Oechsner, P. Warbichler, F. Hofer, E. Theodossiu, H. Baumann und B. O. Kolbesen
"Vanadium Nitride Films Formed by Rapid Thermal Processing (RTP): Depth Profiles and Interface Reactions Studied by Complementary Analytical Techniques"
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, **2003**, 629, 1769-1777.

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, **2007**, 156, 39-51.

R. Mertens, W. Bock, B. Lommel, B. O. Kolbesen
"Thin niobium/boron, bilayers and multilayers annealed via Rapid Thermal Processing (RTP)"
Phys. Stat. Sol. (c), **2007**, 4 No. 6, 1852 -1858.

R. Mertens, W. Bock, B. Lommel, B. O. Kolbesen
"Annealing of thin B/Nb₂N bilayers, B/Nb bilayers and Nb/B/Nb trilayers via Rapid Thermal Processing (RTP)"
Anal. Bioanal. Chem., **2008**, 390, 1517-1525.

Meine Akademische Lehrer waren

Prof. Dr. N. Auner, Prof. Dr. B. Brutschy, Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. J. Engels, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. C. Griesinger, Prof. Dr. S. Hashmi, Prof. Dr. K. Hensen, Prof. Dr. C. Jochum, Prof. Dr. G. Kauert, Prof. Dr. G. Kohlmaier, Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. T. F. Prisner, Prof. Dr. D. Rehm, Prof. Dr. H. Roskos, Prof. Dr. G. Schmalzing, Prof. Dr. M. U. Schmidt, Prof. Dr. H. Schmidt-Böcking, Prof. Dr. F. Schüth, Prof. Dr. M. Wagner

Besuchte Tagungen, Konferenzen und Sommerschulen:

12. Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA) in Dresden (2004)
13. Festkörperanalytik (FKA) in Chemnitz (2005)
- Workshop für Oberflächentechnik in Theorie und Praxis - RWTH Aachen (2005)
14. Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA) in Kaiserslautern, (2006)
7. Dresdner Sommerschule Mikroelektronik in Dresden (2006)
14. Festkörperanalytik (FKA) in Wien, (2007)
15. Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA) in Soest, (2008)

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	6
Abbildungsverzeichnis	11
Tabellenverzeichnis	16
Abkürzungsverzeichnis	18
1. Einleitung	21
2. Theorie	24
2.1. Die Niobboride	24
2.1.1. Die tetragonale Nb ₃ B ₂ -Phase	26
2.1.2. Die orthorhombische NbB-Phase	27
2.1.3. Die orthorhombische Nb ₃ B ₄ -Phase	28
2.1.4. Die hexagonale NbB ₂ -Phase	29
2.2. Die Niobnitride	30
2.2.1. Die feste Lösung von Stickstoff in Niob (Nb(N), α-Phase)	31
2.2.2. Die hexagonale Nb ₂ N-Phase (β-Phase)	31
2.2.3. Die tetragonale Nb ₄ N ₃ -Phase (γ-Phase)	32
2.2.4. Die kubische NbN-Phase (δ-Phase)	33
2.2.5. Die hexagonalen NbN-Phasen (δ'-Phase und ε-Phase)	34
2.2.6. Höher nitridische Phasen (Nb ₄ N ₅ und Nb ₅ N ₆)	35
2.2.6.1. Die tetragonale Nb ₄ N ₅ -Phase	35
2.2.6.2. Die hexagonale Nb ₅ N ₆ -Phase	36
2.3. Diffusion	36
2.4. Herstellung dünner Schichten	38
2.4.1. Das Magnetronspütern	39
2.4.2. Die Elektronenstrahlverdampfung	40
2.5. Rapid Thermal Processing (RTP)	41
2.6. Röntgenbeugung (XRD)	44
2.7. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)	45
2.8. Rasterelektronenmikroskopie (REM)	46
2.9. Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA)	47
2.10. Rasterkraftmikroskopie (AFM) ^[90]	48
3. Allgemeiner Experimentalteil	49
4. Experimente und Diskussion	54
4.1. Charakterisierung der Ausgangsschichten	54
4.1.1. B/Nb-Bilayer (Bilayer A, B und C)	54
4.1.1.1. Neupräparation: Bilayer B-1 und C-1	59
4.1.2. Multilayer	62
4.1.3. Trilayer	64
4.1.3.1. Neupräparation: Trilayer-1	65
4.1.4. Niobfilme	67
4.1.5. B/Nb ₂ N-Bilayer (Bilayer D und E)	68
4.2. Temperungen in Argon	71
4.2.1. Temperung des Bilayers A in Argon (B : Nb 1 : 1)	71
4.2.2. Temperung des Multilayers in Argon (B : Nb 1 : 1)	80
4.2.3. Temperung des Bilayers B in Argon (B : Nb 1 : 4)	88

4.2.3.1. Temperung des neu präparierten Bilayers B-1 (B : Nb 1 : 4)	94
4.2.4. Temperung des Bilayers C in Argon (B : Nb 1 : 10)	99
4.2.4.1. Temperung des neu präparierten Bilayers C-1 (B : Nb 1 : 10)	107
4.2.5. Temperung des Trilayers in Argon (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5)	111
4.2.5.1. Temperung des neu präparierten Trilayer-1 (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5)	117
4.2.6. Temperung des Niobfilms 1 in Argon (200 nm Niob)	122
4.2.7. Temperung des Niobfilms 2 in Argon (500 nm Niob)	126
4.2.8. Temperung des Bilayers D in Argon (B : Nb ₂ N 1 : 4)	130
4.2.9. Temperung des Bilayers E in Argon (B : Nb ₂ N 1 : 10)	135
4.2.10. Zusammenfassung der Temperungen in Argon	143
4.3. Temperungen in Ammoniak	146
4.3.1. Temperung des Bilayers A in Ammoniak (B : Nb 1 : 1)	146
4.3.2. Temperung des Multilayers in Ammoniak (B : Nb 1 : 1)	149
4.3.3. Temperung des Bilayers B in Ammoniak (B : Nb 1 : 4)	152
4.3.4. Temperung des Bilayers C in Ammoniak (B : Nb 1 : 10)	156
4.3.5. Temperung des Trilayers in Ammoniak (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5)	162
4.3.6. Temperung des Bilayers D in Ammoniak (B : Nb ₂ N 1 : 4)	167
4.3.7. Temperung des Bilayers E in Ammoniak (B : Nb ₂ N 1 : 10)	169
4.3.8. Zusammenfassung der Temperungen in Ammoniak	176
5. Überblick über die Bildung der Niobboride und -nitride mittels der RTP	178
5.1. Bildung der Niobboride	178
5.1.1. Die hexagonale NbB ₂ -Phase	178
5.1.2. Die tetragonale Nb ₃ B ₂ -Phase und die orthorhombische NbB-Phase	178
5.2. Bildung der Niobnitride	179
5.2.1. Die NbN-Phasen	179
5.2.2. Die hexagonale Nb ₂ N und die tetragonale Nb ₄ N ₃ -Phase	180
5.2.3. Die tetragonale Nb ₄ N ₅ -Phase	181
5.3. Auswirkungen der Verunreinigungen	181
5.4. Fazit	185
6. Ausblick	187
7. Zusammenfassung	189
8. Anhang	191
8.1. Kristalldefekt-Ätzungen	191
8.2. Metallarme Boride	191
8.3. XRD-Basisdaten der gefundenen Phasen	192
8.3.1. Niob	192
8.3.2. Niobboride	193
8.3.3. Niobnitride	195
8.3.4. Nioboxide	198
8.3.5. Niobcarbide	200
8.4. Dampfdrücke verschiedener Boroxide	202
8.5. Geräte und Chemikalien	202
Literaturverzeichnis	206
Lebenslauf	210
Eidesstattliche Erklärung	211

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1-1: Zustandsdiagramm des Nb-B-Systems	24
Abb. 2.1-2: Elementarzelle des tetragonalen Nb ₃ B ₂	26
Abb. 2.1-3: Elementarzelle des orthorhombischen NbB	27
Abb. 2.1-4: Elementarzelle des orthorhombischen Nb ₃ B ₄	28
Abb. 2.1-5: Elementarzelle des hexagonalen NbB ₂	29
Abb. 2.2-1: Zustandsdiagramm des Systems Nb-N	30
Abb. 2.2-2: Elementarzelle des hexagonalen Nb ₂ N	31
Abb. 2.2-3: Elementarzelle des tetragonalen Nb ₄ N ₃	32
Abb. 2.2-4: Achsenverhältnis c/a des tetragonalen Nb ₄ N ₃	33
Abb. 2.2-5: Elementarzelle des kubischen NbN	33
Abb. 2.2-6: Elementarzelle des hexagonalen δ'-NbN	34
Abb. 2.2-7: Elementarzelle des hexagonalen ε-NbN	35
Abb. 2.2-8: Elementarzelle des tetragonalen Nb ₄ N ₅	35
Abb. 2.2-9: Elementarzelle des hexagonalen Nb ₅ N ₆	36
Abb. 2.3-1: Fehlstellendiffusion (schematische Darstellung)	37
Abb. 2.3-2: Zwischengitterdiffusion (schematische Darstellung)	37
Abb. 2.4-1: Sputterprozess (schematische Darstellung)	40
Abb. 2.4-2: Elektronenstrahlverdampfer (schematische Darstellung)	41
Abb. 2.5-1: Temperaturverteilungen der beschriebenen RTP-Modi	42
Abb. 2.5-2: Aufbau des verwendeten RTP-Systems	43
Abb. 2.6-1: Bragg-Brentano-Diffraktometer (schematische Darstellung)	45
Abb. 3-1: Schematischer Ablauf eines Temperprozesses in der RTP	52
Abb. 3-2: Schematische Übersicht des experimentellen Ablaufes	53
Abb. 4.1-1: Schematischer Aufbau der Bilayer A, B und C	54
Abb. 4.1-2: XRD der Ausgangsschichten der Bilayer A, B und C	55
Abb. 4.1-3: XRD-Ausschnitt der Ausgangsschicht des Bilayers A	55
Abb. 4.1-4: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayers A	56
Abb. 4.1-5: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayers B	57
Abb. 4.1-6: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayers C	57
Abb. 4.1-7: AFM-Aufnahmen der Ausgangsschichten: a.) Bilayer A; b.) Bilayer C	58
Abb. 4.1-8: Röntgendiffraktogramme der Ausgangsschichten der Bilayer B-1 und C-1	59
Abb. 4.1-9: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayers B-1	60
Abb. 4.1-10: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayers C-1	60
Abb. 4.1-11: AFM-Aufnahmen der Ausgangsschichten: a.) Bilayer B-1; b.) Bilayer C-1	61
Abb. 4.1-12: Schematischer Aufbau des Multilayers	62
Abb. 4.1-13: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Multilayers	63
Abb. 4.1-14: AFM-Aufnahme der Ausgangsschicht des Multilayers	63
Abb. 4.1-15: Schematischer Aufbau des Trilayers	64

Abb. 4.1-16: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Trilayers.....	64
Abb. 4.1-17: AFM-Aufnahme der Ausgangsschicht des Trilayers.	65
Abb. 4.1-18: Lorentz-Fit der Ausgangsschicht des Trilayers-1.....	66
Abb. 4.1-19: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Trilayers-1.....	66
Abb. 4.1-20: AFM-Aufnahme der Ausgangsschicht des Trilayers-1.....	67
Abb. 4.1-21: Schematischer Aufbau der Niobfilme (blau: Niob).....	67
Abb. 4.1-22: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Niobfilms 2.....	68
Abb. 4.1-23: Schematischer Aufbau der Bilayer D und E.....	68
Abb. 4.1-24: Röntgendiffraktogramme der Ausgangsschichten der Bilayer D und E.....	69
Abb. 4.1-25: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayer E.....	70
Abb. 4.1-26: AFM-Aufnahmen der Ausgangsschichten: a.) Bilayer D; b.) Bilayer E.....	71
Abb. 4.2-1: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A.....	72
Abb. 4.2-2: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A.....	72
Abb. 4.2-3: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A (Ausschnitt).....	73
Abb. 4.2-4: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A.....	74
Abb. 4.2-5: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers A.....	75
Abb. 4.2-6: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers A.....	77
Abb. 4.2-7: LM-Aufnahmen des getemperten Bilayers A.....	77
Abb. 4.2-8: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers A.....	78
Abb. 4.2-9: Röntgendiffraktogramm des getemperten Bilayers A.....	79
Abb. 4.2-10: Lichtmikroskopaufnahmen Secco-geätzter Proben:.....	80
Abb. 4.2-11: Röntgendiffraktogramme des getemperten Multilayers.....	80
Abb. 4.2-12: Röntgendiffraktogramme des getemperten Multilayers und Bilayers A.....	81
Abb. 4.2-13: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Multilayers.....	82
Abb. 4.2-14: REM-Aufnahmen des getemperten Multilayers.....	83
Abb. 4.2-15: REM-Aufnahmen des getemperten Multilayers.....	84
Abb. 4.2-16: Elementverteilung des getemperten Multilayers (Bereich der Hillocks).....	85
Abb. 4.2-17: Elementverteilung des aufgerauten Multilayers.....	86
Abb. 4.2-18: Sekundärelektronenbild des aufgerauten Multilayers.....	87
Abb. 4.2-19: Kohlenstoffverteilung des aufgerauten Multilayers.....	88
Abb. 4.2-20: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers B.....	88
Abb. 4.2-21: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers B.....	89
Abb. 4.2-22: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers B.....	90
Abb. 4.2-23: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B.....	92
Abb. 4.2-24: Sekundärelektronenbild des getemperten Bilayers B.....	92
Abb. 4.2-25: Elementverteilung des getemperten Bilayers B.....	93
Abb. 4.2-26: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers B-1.....	94
Abb. 4.2-27: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der getemperten Bilayer B und B-1.....	95
Abb. 4.2-28: Röntgendiffraktogramm des getemperten Bilayers B-1.....	96
Abb. 4.2-29: Lorentz-Fit des getemperten Bilayers B-1.....	96

Abb. 4.2-30: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers B-1.	98
Abb. 4.2-31: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B-1.	98
Abb. 4.2-33: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C.	99
Abb. 4.2-34: Vergrößerung des in Abb. 4.2-33 gezeigten XRD.	100
Abb. 4.2-35: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C.	101
Abb. 4.2-36: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C.	101
Abb. 4.2-37: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers C.	103
Abb. 4.2-38: REM-Aufnahmen des in Argon getemperten Bilayers C.	104
Abb. 4.2-39: REM-Aufnahmen des in Argon getemperten Bilayers C bei 1200 °C:	105
Abb. 4.2-40: Sekundärelektronenbild des getemperten Bilayers C.	105
Abb. 4.2-41: Elementverteilung des getemperten Bilayers C.	106
Abb. 4.2-42: Erneut gemessene Kohlenstoffverteilung des Bilayers C.	107
Abb. 4.2-43: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C-1.	107
Abb. 4.2-44: Detail des Röntgendiffraktogrammes des getemperten Bilayers C-1. E.	108
Abb. 4.2-45: Lorentz-Fit des getemperten Bilayers C-1.	109
Abb. 4.2-46: REM-Aufnahmen des eine Minute in Argon getemperten Bilayers C-1:	110
Abb. 4.2-47: Röntgendiffraktogramme des getemperten Trilayers.	111
Abb. 4.2-48: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Trilayers.	113
Abb. 4.2-49: REM-Aufnahmen des getemperten Trilayers.	114
Abb. 4.2-50: Elementverteilung des getemperten Trilayers.	115
Abb. 4.2-51: Sekundärelektronenbild des getemperten Trilayers.	116
Abb. 4.2-52: Elementverteilung des getemperten Trilayers.	117
Abb. 4.2-53: Röntgendiffraktogramme des getemperten Trilayers-1.	118
Abb. 4.2-54: Röntgendiffraktogramm des getemperten Trilayers-1 (Ausschnitt).	118
Abb. 4.2-55: Vergleich des getemperten Trilayers und Trilayers-1.	119
Abb. 4.2-56: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Trilayers-1.	121
Abb. 4.2-57: REM-Aufnahmen des getemperten Trilayers-1.	122
Abb. 4.2-58: Röntgendiffraktogramme des getemperten Niobfilms 1.	123
Abb. 4.2-59: Vergrößerung des in Abb. 4.2-58 gezeigten XRD.	123
Abb. 4.2-60: Röntgendiffraktogramme des getemperten Niobfilms 1.	124
Abb. 4.2-61: Vergrößerung des in Abb. 3.2-60 gezeigten XRD.	124
Abb. 4.2-62: REM-Aufnahme des getemperten Niobfilms 1.	125
Abb. 4.2-63: Röntgendiffraktogramme des getemperten Niobfilms 2.	126
Abb. 4.2-64: Röntgendiffraktogramme des getemperten Niobfilms 2.	127
Abb. 4.2-65: Vergrößerung des in Abb. 4.2-64 gezeigten XRD.	128
Abb. 4.2-66: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Niobfilms 2.	129
Abb. 4.2-67: REM-Aufnahme des getemperten Niobfilms 2.	130
Abb. 3.2-68: REM-Aufnahmen des getemperten Niobfilms 2.	130
Abb. 4.2-69: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers D.	131
Abb. 4.2-70: REM-Aufnahme des getemperten Bilayers D.	132

Abb. 4.2-71: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers D.....	133
Abb. 4.2-72: Sekundärelektronenbild des getemperten Bilayers D.	133
Abb. 4.2-73: Elementverteilung des getemperten Bilayers D.....	134
Abb. 4.2-74: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E.....	135
Abb. 4.2-75: Lorentz-Fit des getemperten Bilayers E (Ausschnitt).	136
Abb. 4.2-76: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E.....	137
Abb. 4.2-77: Detail der Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E.	138
Abb. 4.2-78: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers E.....	139
Abb. 4.2-79: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers E.....	140
Abb. 4.2-80: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers E.....	140
Abb. 4.2-81: Sekundärelektronenbild des getemperten Bilayers E.....	141
Abb. 4.2-82: Elementverteilung des getemperten Bilayers E.....	142
Abb. 4.2-83: Erneute Aufnahme der Kohlenstoffverteilung des getemperten Bilayers E.	143
Abb. 4.3-1: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A.....	146
Abb. 4.3-2: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A.....	147
Abb. 4.3-3: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers A.....	148
Abb. 4.3-4: REM-Aufnahme des getemperten Bilayers A.....	149
Abb. 4.3-5: Röntgendiffraktogramme des getemperten Multilayers.....	150
Abb. 4.3-6: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Multilayers.....	151
Abb. 4.3-7: REM-Aufnahme des getemperten Multilayers.....	152
Abb. 4.3-8: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers B.....	153
Abb. 4.3-9: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B.....	154
Abb. 4.3-10: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B.....	155
Abb. 4.3-11: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B.....	155
Abb. 4.3-12: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B.....	156
Abb. 4.3-13: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C.....	157
Abb. 4.3-14: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C.....	158
Abb. 4.3-15: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers C.....	160
Abb. 4.3-16: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers C.....	160
Abb. 4.3-17: REM-Aufnahme des getemperten Bilayers C.....	161
Abb. 4.3-18: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers C.....	162
Abb. 4.3-19: Röntgendiffraktogramme des getemperten Trilayers.	162
Abb. 4.3-20: Ausschnitt der in Abb. 4.3-19 gezeigten Röntgendiffraktogramme.....	163
Abb. 4.3-21: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Trilayers.	165
Abb. 4.3-22: REM-Aufnahmen des getemperten Trilayers.	166
Abb. 4.3-23: REM-Aufnahme des getemperten Trilayers.	166
Abb. 4.3-24: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers D.....	167
Abb. 4.3-25: REM-Aufnahme des getemperten Bilayers D.....	168
Abb. 4.3-26: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers D.....	169
Abb. 4.3-27: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E.....	169

Abb. 4.3-28: Ausschnitt der in Abb. 4.3-27 gezeigten Röntgendiffraktogramme.....	170
Abb. 4.3-29: Lorentz-Fit des getemperten Bilayers E (Ausschnitt).....	171
Abb. 4.3-30: Lorentz-Fit des getemperten Bilayers E (Ausschnitt).....	172
Abb. 4.3-31: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E.....	173
Abb. 4.3-32: Vergleich der Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E.	173
Abb. 4.3-33: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers E.	175
Abb. 4.3-34: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers E.....	176
Abb. 5.2-1: Übersicht der Bildung der NbN-Phasen.	180
Abb. 5.3-1: Oberfläche des für eine Minute in Argon getemperten Trilayers:.....	182
Abb. 5.3-2: REM-Aufnahmen des bei 1200 °C getemperten Bilayers E:.....	183
Abb. 5.3-3: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers C.	183
Abb. 5.3-4: Röntgendiffraktogramme des bei 1000 °C getemperten Trilayers.	184
Abb. 5.3-5: REM-Aufnahme des bei 1000 °C getemperten Multilayers:.....	185
Abb. 8.2-1: Struktur eines Borides des Typs MeB_6	192
Abb. 8.5-1: XRD-Messung im 1 : 1-Scan (schematische Darstellung);	203

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1-1: Übersicht über verschiedene Eigenschaften einiger Niobboride ^[25, 27]	25
Tab. 2.1-2: Übersicht über die Strukturen metallreicher Boride.....	25
Tab. 3-1: Übersicht über die verwendeten Ausgangsschichten	50
Tab. 4.1-1: Rauigkeiten der Ausgangsschichten der Bilayer A, B und C.	58
Tab. 4.1-2: Rauigkeiten der Ausgangsschichten der Bilayer B-1 und C-1.	61
Tab. 4.1-3: Übersicht über die detektierten Reflexe und deren hkl-Werte.....	69
Tab. 4.1-4: R_{rms} -Werte der Ausgangsschichten der Bilayer D und E.....	71
Tab. 4.2-1: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers A.....	75
Tab. 4.2-2: Vergleich des getemperten Bilayers A und des Multilayers.	82
Tab. 4.2-3: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers B.....	90
Tab. 4.2-4: Vergleich der im XRD detektierten Phasen der Bilayer B und B-1.....	97
Tab. 4.2-5: Variation der Temperzeit des Bilayers C.	102
Tab. 4.2-6: Vergleich der im XRD detektierten Phasen der getemperten Bilayer C und C-1.....	110
Tab. 4.2-7: Vergleich des Bilayers C und des Trilayers.....	112
Tab. 4.2-8: Vergleich im XRD detektierten Phasen des getemperten Trilayers und Trilayers-1.	120
Tab. 4.2-9: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Niobfilms 1.....	125
Tab. 4.2-10: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Niobfilms 2.....	128
Tab. 4.2-11: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers D.	132
Tab. 4.2-12: Variation der Temperzeit des Bilayers E.	138
Tab. 4.3-1: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers A in Ammoniak.....	147
Tab. 4.3-2: Vergleich des Bilayers A und des Multilayers.....	150
Tab. 4.3-3: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers B in Ammoniak.....	154
Tab. 4.3-4: Variation der Temperzeit des Bilayers C.	159
Tab. 4.3-5: Vergleich des Bilayers C und des Trilayers.....	164
Tab. 4.3-6: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers D in Ammoniak.	168
Tab. 4.3-7: Variation der Temperzeit des Bilayers E.	174
Tab. 5.3-1: Vergleich der Temperungen des Trilayers in Argon bzw. Ammoniak.	182
Tab. 8.3-1: XRD-Basisdaten des Niobs.	192
Tab. 8.3-2: XRD-Basisdaten des Nb_3B_2	193
Tab. 8.3-3: XRD-Basisdaten des NbB_2	193
Tab. 8.3-4: XRD-Basisdaten des NbB.	194
Tab. 8.3-5: XRD-Basisdaten des Nb_2N	195
Tab. 8.3-6: XRD-Basisdaten des Nb_4N_3	195
Tab. 8.3-7: XRD-Basisdaten des hexagonalen NbN.	196
Tab. 8.3-8: XRD-Basisdaten des kubischen NbN.....	196
Tab. 8.3-9: XRD-Basisdaten des Nb_4N_5	197
Tab. 8.3-10: XRD-Basisdaten des Nb_5N_6	198
Tab. 8.3-11: XRD-Basisdaten des NbO.	198

Tab. 8.3-12: XRD-Basisdaten des NbO ₂	200
Tab. 8.3-13: XRD-Basisdaten des Nb ₂ C.....	200
Tab. 8.3-14: XRD-Basisdaten des Nb ₆ C ₅	202
Tab. 8.4-1: Dampfdrücke verschiedener Boroxide.	202

Abkürzungsverzeichnis

α_a, α_c	Thermische Ausdehnungskoeffizienten	K	Konstante
a, b, c	Gitterparameter	λ	Wellenlänge
AFM	Atomic Force Microscopy; Rasterkraftmikroskopie	L_{hkl}	Ausdehnung eines Kristalls
ALD	Atomic Layer Deposition; Atomlagenabscheidung	LDE	Layer Dispersion Element (Analysatorkristall)
Ar	Argon	M	Herausgeschlagene Atome bei SIMS-Tiefenprofilierung
B	Bor	MBE	Molecular Beam Epitaxy; thermisches Aufdampfen im Hochvakuum
bzw.	beziehungsweise	Me	Metall
C	Kohlenstoff	N	Ganze Zahl
Cs	Cäsium	N	Stickstoff
Cu- K_α	Röntgenstrahlung des Kupfers	Nb	Niob
CVD	Chemical Vapour Deposition; Chemische Gasphasenabscheidung	NH_3	Ammoniak
d	Netzebenenabstand	IFOS	Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik; Kaiserslautern
D	Diffusionskoeffizient	PECVD	Plasma Enhanced CVD; plasmaunterstützte CVD
DC	Direct current; Gleichstrom	PETH	Pentaerythritol High; Pentaerythrid (Analysatorkristall)
dc/dx	Konzentrationsgradient	PVD	Physical Vapour Deposition; Physikalische Gasphasenabscheidung
d. h.	das heißt	REM	Rasterelektronenmikroskopie
EDX	Energiedispersiver Detektor	R_{rms}	Quadratisch gemittelte Rauigkeit
EPMA	Electron Probe Micro Analysis; Elektronenstrahlmikroanalyse oder kurz Mikrosonde	RSF	Relative Sensitivitätsfaktoren
Ga	Gallium	RTP	Rapid Thermal Processing
Gew-%	Gewichtsprozent	Si	Silicium
GSI	Gesellschaft für Schwerionenforschung, Darmstadt	SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
H	Wasserstoff	T	Temperatur
HB	Halbwertsbreite	TAP	Thallium acid phthalate; Thalliumhydrogenphthalat (Analysatorkristall)
HF	Hochfrequenz	UV-VIS	Ultraviolettes – sichtbares Licht
hkl	Millersche Indizes	XRD	X-Ray Diffraction; Röntgenbeugung
ICDD	International Centre for Diffraction Data	WDX	Wellenlängendispersiver Detektor
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database	z. B.	zum Beispiel
$J(x)$	Diffusionsgeschwindigkeit (oder Materialfluss)		

Einheiten

°	Grad	kN	Kilonewton
Å	Angström	mm	Millimeter
At%	Atomprozent	µm	Mikrometer
cm	Zentimeter	mol	mol
°C	Grad Celcius	nm	Nanometer
(k)eV	(Kilo)Elektronenvolt	(µ)Ω	(Mirko)Ohm
g	Gramm	pm	Picometer
h	Stunde	s	Sekunde
H _µ	Mikrohärte	Θ	Theta (Winkel)
K	Kelvin	(k)V	(Kilo)Volt
kg	Kilogramm	(k)W	(Kilo)Watt
kJ	Kilojoule		

1. Einleitung

Übergangsmetallboride und -nitride weisen besondere physikalische und mechanische Eigenschaften auf; sie vereinen dabei sowohl die Merkmale von Metallen als auch von Keramiken.^[1-4] So besitzen sie Eigenschaften von Keramiken wie z. B. große Härten, hohe Schmelzpunkte und hohe Abriebfestigkeiten. Des Weiteren sind sie sehr beständig gegenüber Hitze und Korrosion. Damit weisen sie sehr gute Eigenschaften in Bezug auf Reibung und Verschleiß auf (sogenannte tribologische Eigenschaften). Verbindungen wie Titanitrid, Tantaltriborid und Zirconiumtriborid werden dementsprechend auch als Überzüge für Verschleißteile wie Schneid- und Schleifwerkzeuge verwendet.^[5-6]

Aufgrund ihrer Farbigkeit sind die Übergangsmetallboride und -nitride auch als dekorative Überzüge, wie z. B. für Beschichtungen von Uhregehäusen, Brillengestellen, Armaturen und diversen Einrichtungsgegenständen, einsetzbar.

Zu den metallischen Eigenschaften von Übergangsmetallboriden und -nitriden zählen ihre hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit. Außerdem sind sie thermisch sowie chemisch relativ stabil. Sie neigen nicht zur Elektromigration, d. h. es findet kein, durch elektrischen Strom verursachter, Materialtransport in einem festen Leiter statt. Dies sind wichtige Eigenschaften für die Halbleiterindustrie. So finden dort unter anderem Nitride des Tantals und des Titans Einsatz als Diffusionsbarrieren.^[7-8] Auch als Interconnect (Verbindungsstellen) in integrierten Schaltkreisen werden Boride und Nitride der Übergangsmetalle genutzt.^[5]

Vergleicht man die industrielle Anwendung der Übergangsmetallboride und -nitride, so kommen speziell die der 4. und 5. Gruppe (früher 4. und 5. Nebengruppe) zum Einsatz. Allgemein sind die Nitride stärker verbreitet. Die Boride und Nitride des Niobs sind potentielle Kandidaten für Baumaterialien, welche hohen Temperaturen standhalten sollen.^[9-10] Niobnitride werden als Beschichtungen von Turbinenmotoren und in der Raumfahrt eingesetzt.^[11]

Durch die Entdeckung der supraleitenden Eigenschaften einiger Niobboride und -nitride wuchs das Interesse an diesen Verbindungen weiter.^[12-14] Niobnitrid wird bei Temperaturen unterhalb von 17,3 K supraleitfähig. Bei den Niobboriden stellte sich heraus, dass dort vor allem die metastabilen Phasen wie z. B. Nb_xB_2 ($x = 0,61-1,11$) supraleitende Eigenschaften besitzen.

Durch Heißpressen von Pulvern oder durch Schmelzen im Lichtbogen sowie durch Sintern werden Boride präpariert. Beim letztgenannten Verfahren werden Pulver verdichtet und verfestigt, wobei gleichzeitig eine Wärmebehandlung stattfindet, die unterhalb des Schmelzpunktes des Pulvers liegt. Borierungen von Metalloberflächen sind mittels, auf aktivierten Borcarbiden basierenden, Pulvern möglich.^[15]

Nitride werden durch Glühen von Metallpulvern oder -bändern in Stickstoff oder Ammoniak hergestellt, sowie durch Umsetzung von Übergangsmetalloxiden, -halogeniden oder -sulfiden mit Ammoniak.^[16-18] Allerdings besitzen die Präparationsmethoden Reaktionszeiten die meist im Bereich von einigen Stunden liegen.

Benötigt man Beschichtungen, so kann mittels Gasphasenabscheidung ein dünner Film von Übergangsmetallboriden und -nitriden auf Trägermaterialien aufgebracht werden. Zum einen gibt es dabei die Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD). Dort werden vor allem die plasmaunterstützte CVD (Plasma Enhanced CVD, PECVD) oder auch die Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition, ALD) eingesetzt.^[19] Zum anderen gibt es physikalische Varianten der Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition, PVD). Dazu zählen einerseits Sputtertechniken wie das Magnetronsputtern oder reaktives Sputtern. Weiterhin gibt es Aufdampftechniken wie das Elektronenstrahlverdampfen oder das thermische Aufdampfen im Hochvakuum (Molecular Beam Epitaxy, MBE) sowie das Laserstrahlverdampfen (Pulsed Laser Deposition, PLD). Schichtdicken dünner Filme liegen im Bereich von einigen Nanometern bis einigen Mikrometern.

Für die Industrie und die Festkörperchemie sind dünne Filme aus einem weiteren Grund interessant: Sie bieten einen alternativen Weg für die Untersuchung von Festkörperreaktionen. In dünnen Filmen können Stoffe in verschiedenen Schichten aufgebracht und die ablaufenden Reaktionen in Bezug auf Reaktivitäten und Interdiffusion sowie Grenzflächen- und Transportphänomenen mittels diverser oberflächen- und grenzflächensensiblen Methoden analysiert werden.^[20]

Eine alternative Methode zur Präparation dünner Filme bietet das Rapid Thermal Processing (RTP). Das RTP-System besteht aus einem optischen Schnellheizofen, mit dem Aufheiz- und Abkühlraten bis zu 300 K s^{-1} erreicht werden können. Dadurch können Reaktionszeiten deutlich verkürzt werden, und es besteht die Möglichkeit, auch metastabile Phasen und Zwischenstufen abzufangen. Bei den gängigen Ofenprozessen, wie z. B. den Widerstandsöfen, werden meist nur thermodynamisch stabile Phasen erzeugt. Des Weiteren kommen in solchen Ofenprozessen hauptsächlich Bulk-Materialien zum Einsatz und es können keine so hohen Aufheiz- und Abkühlraten erreicht werden wie im RTP-System. Im Gegensatz zum reaktiven Sputtern, bei dem sich nur eine Phase präparieren lässt, ist es durch die Präparation in der RTP möglich, verschiedene Phasen zu erzeugen und deren Abfolge durch eine Variation der Reaktionsbedingungen zu beeinflussen.

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde daher die Möglichkeit der Verwendung des RTP-Systems zur schnellen Präparation von Übergangsmetallboriden und -nitriden untersucht. Als Übergangsmetall wurde Niob ausgewählt, dessen verschiedene Borid- und Nitridphasen

aufgrund der weiter oben beschriebenen Eigenschaften umfassend untersucht wurden. Daher sind viele, darunter auch nicht-stöchiometrische Verbindungen des Niobs in Datenbanken für qualitative und quantitative Phasenanalyse zu finden. Diese Daten werden benötigt, um die während dieser Doktorarbeit gefundenen Phasen zu bestimmen. Des Weiteren beschäftigen sich andere Arbeiten der Arbeitsgruppe mit den Untersuchungen dünner Niobfilme.^[21-22] Bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit konnten Erfahrungen bei der Nitridierung dünner Niobfilme gesammelt werden.^[23]

Verschiedene Schichtsysteme aus Niob und Bor bzw. Nb_2N und Bor wurden auf thermisch oxidierte Siliciumwafer (Si/SiO₂-Substrate) als dünne Filme aufgebracht. Diese Filme wurden dann mittels RTP innerhalb weniger Minuten aufgeheizt (getempert), um so die Boride auszubilden. Sowohl die Reaktionsbedingungen als auch die Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien wurden variiert. Der Einsatz von Ammoniak als reaktives Gas während des Temperns diente der Bildung von Nitriden.

Die durch das Tempern gebildeten Phasen wurden mittels Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert. Zur Analyse der Oberflächenbeschaffenheit und Rauigkeit der getemperten Proben sowie der Ausgangsschichten diente die Rasterelektronenmikroskopie (REM) und die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Mit Hilfe einer Mikrosonde mit wellenlängendispersivem Detektor (WDX) wurden Strukturphänomene an der Oberfläche untersucht. Einen Überblick über die Schichtabfolge in den Systemen lieferten mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) aufgenommene Elementtiefenprofile.

Es soll untersucht werden, ob sich die Vorteile der RTP zur schnellen Präparation von Niobboriden und -nitriden nutzen lassen. Anhand der durchgeführten Versuche sollen Einflüsse bestimmt werden, die Auswirkungen auf die Interdiffusion der Bestandteile der Schichtsysteme haben. Die Temperungen in einer Atmosphäre aus Inertgas (Argon) dienen zur Bildung von Boriden. Der Einfluss eines während des Temperns eindringenden reaktiven Gases (Ammoniak) auf die Interdiffusion in den Schichtsystemen soll untersucht werden. Weiterhin sollte es möglich sein, Rückschlüsse auf relative Stabilitäten der erzeugten Phasen zu ziehen.

2. Theorie

2.1. Die Niobboride

Das System Niob-Bor wurde speziell in den 50er und 60er Jahren in vielen Arbeiten untersucht. Nowotny, Benesovsky und Kiefer erstellten, anhand von Schmelzpunktbestimmungen sowie mikroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen das in Abb. 2.1-1 gezeigte Zustandsdiagramm.^[27] Als Untersuchungsmaterial verwendeten sie heißgepresste, gesinterte oder im Lichtbogen geschmolzene Verbindungen. Das System weist dabei die kongruent schmelzenden Phasen NbB_2 und NbB sowie die inkongruent schmelzenden Phasen Nb_3B_4 und Nb_3B_2 auf. Inkongruentes Schmelzen bedeutet, dass die beiden Phasen Nb_3B_4 und Nb_3B_2 im flüssigen Zustand nicht stabil sind und daher nur im festen Zustand existieren. Des Weiteren existieren zwei Eutektika. Schmelzen die der eutektischen Zusammensetzung entsprechen, erstarren ohne dass sich dabei ihre Zusammensetzung verändert.

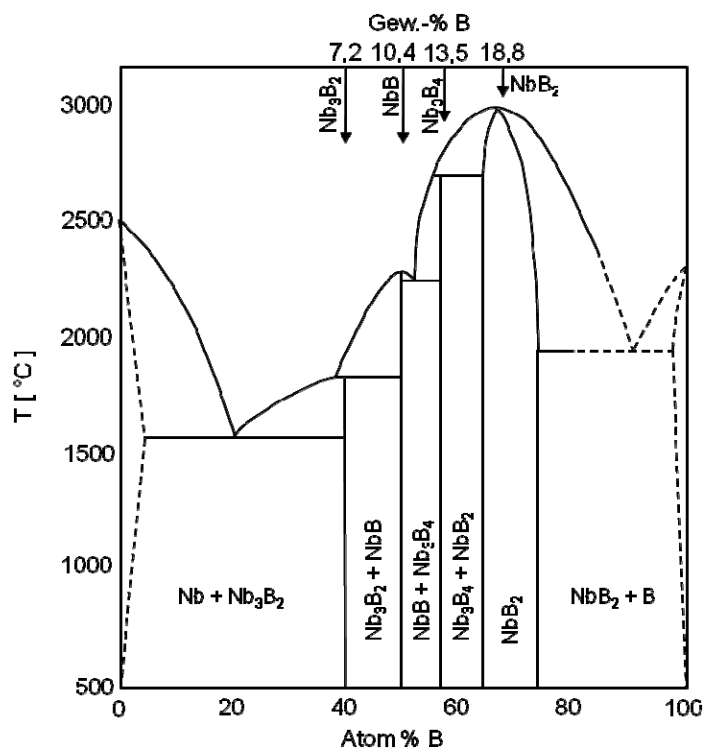


Abb. 2.1-1: Zustandsdiagramm des Nb-B-Systems von Nowotny, Benesovsky und Kiefer^[27].

Betrachtet man die Schmelztemperatur in Abhängigkeit vom Borgehalt des Nb-B-Systems, so zeigt sich ein Anstieg der Schmelztemperatur von etwa 1680 °C auf 3000 °C bei einer Erhöhung des Borgehaltes von 10 auf 66,6 Atomprozent (At%). Danach kommt es, bei weiterer Erhöhung des Borgehaltes, zu einer Erniedrigung der Schmelztemperatur. So liegt bei einem Borgehalt von 90 At% die Schmelztemperatur bei etwa 1850 °C. Allerdings weisen die

untersuchten Proben relativ große Schmelzintervalle auf, je mehr das Nb-B-System auf der Bor-Seite liegt. Daher finden sich in der Literatur auch unterschiedliche Temperaturen.^[28-29] Tabelle 2.1-1 gibt eine Übersicht über Eigenschaften einiger Niobboride. Vergleicht man die Schmelztemperatur der Niobboride mit denen anderer Übergangsmetalle, so liegen sie in ähnlichen Bereichen (Smp.: LaB₆ 2530 °C; TiB₂ 2920 °C; TaB₂ 3200 °C).

Verbindung	Schmelzpunkt [°C]	Röntgendichte [g/cm ³]	Mikrohärte H _v [kg/mm ²]
NbB	2280	7,6	2195 – 2200 (bei 50g Belastung)
Nb₃B₄	2700	7,33	2290 (bei 50g Belastung)
NbB₂	2800	6,95 – 7,2	2600 (bei 30g Belastung)

Tab. 2.1-1: Übersicht über verschiedene Eigenschaften einiger Niobboride^[25, 27]

Bor-Teilstruktur	B–B-Abstand	Summenformel	Beispiele für Metalle (Me)
Isolierte Bor-Atome	210 – 330 pm	Me ₃ B	Tc, Re, Co, Ni, Pd
		Me ₇ B ₃	Tc, Re, Ru, Rh
		Me ₂ B	Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni
		Mn ₄ B	-
		Pd ₅ B ₂	-
Isolierte Bor-Paare	179 – 180 pm	Me ₃ B ₂	V, Nb, Ta
		Cr ₅ B ₃	-
Bor-Zick-Zackketten	175 – 185 pm	Me ₃ B ₄	Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Ni
		MeB	Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni
Bor-Doppelketten	175 pm	Me ₃ B ₄	V, Nb, Ta, Cr, Mn
Bor-Schichten	170 – 186 pm	MeB ₂	Mg, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, U, Pu
		Me ₂ B ₅	Ti, W, Mo

Tab. 2.1-2: Übersicht über die Strukturen metallreicher Boride.^[30] Rot markiert: Phasen in denen Niobboride vorkommen.

Die Niobboride zählen zu den metallreichen Boriden. In diesen Verbindungen liegen isolierte B₂-Paare, Bor-Ketten oder Bor-Schichten vor. Der B–B-Abstand liegt dabei in einem Bereich von 170 bis 185 pm. Tabelle 2.1-2 zeigt rot markiert die Phasen in denen die Niobboride vorkommen. Zusätzlich sind dort auch die weiteren metallreichen Boride aufgeführt sowie Bei-

spiele für Metalle, die diese Verbindungstypen eingehen. Es existiert keine Niobboridphase die zu den metallarmen Boriden zählt. Zu den metallarmen Boriden gehören Verbindungen der Summenformel MeB_4 , MeB_6 , MeB_{12} und MeB_{66} . Im Anhang (Kap. 8.2) befindet sich eine Beschreibung dieser dreidimensionalen Bor-Netzwerke sowie Beispiele für Metalle die diese Verbindungen ausbilden.

2.1.1. Die tetragonale Nb_3B_2 -Phase

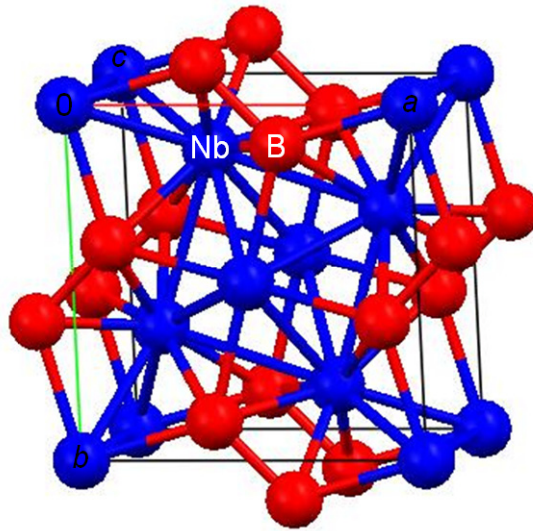


Abb. 2.1-2: Elementarzelle des tetragonalen Nb_3B_2 . Ebenfalls gezeigt: außerhalb der Elementarzelle liegenden Bor-Atome der Bor-Paare (blau: Niob; rot: Bor).

Nb_3B_2 besitzt eine tetragonale Kristallstruktur des U_3Si_2 -Typs mit der Raumgruppe $P4/mbm$.^[31] Die Gitterparameter betragen für a 6,178 Å und für c 3,280 Å. Die Atomabstände liegen für Nb–Nb bei 2,86 Å und für Nb–B bei 2,43 Å. Bei dieser Phase liegen die Bor-Atome als isolierte Bor-Paare vor (Abb. 2.1-2), deren Abstand 1,8 Å beträgt.^[30]

Die Nb_3B_2 -Phase wird in Legierungen gefunden die 30 At% Bor enthalten. Dies liegt an den oft vorhandenen Verunreinigungen. Es kommt dort, durch die Aufnahme von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, zu einer Konzentrationsverschiebung. Gesinterte Legierungen ohne Verunreinigungen enthalten bei Borgehalten zwischen 15 At% und 45 At% stets Niob und NbB. In Legierungen, die im Lichtbogen geschmolzen wurden, liegt, neben geringen Mengen an NbB, Nb_3B_2 fast rein ab 40 At% Bor vor. Dabei wird das Nb_3B_2 vermutlich peritektisch aus der Schmelze und der NbB-Phase gebildet. Eine peritektische Zersetzung der Phase wird ab 1860 °C beobachtet.^[25] Die Röntgendichte beträgt je nach Literatur zwischen 7,71 g/cm^3 und 8,0 g/cm^3 .

2.1.2. Die orthorhombische NbB-Phase

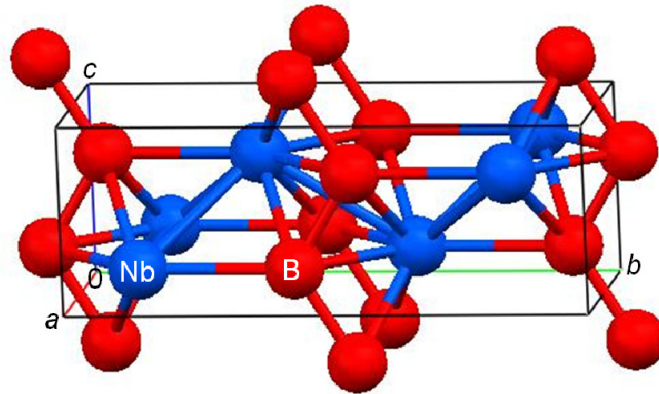


Abb. 2.1-3: Elementarzelle des orthorhombischen NbB. Ebenfalls gezeigt: einige außerhalb der Elementarzelle liegende Bor-Atome der Bor-Zickzackketten (blau: Niob; rot: Bor).

NbB bildet in der Regel eine orthorhombische Kristallstruktur des CrB-Typs mit der Raumgruppe: $Cmcm$. Der Gitterparameter a beträgt 3,298 Å, b liegt bei 8,724 Å und c bei 3,166 Å. Die Atomabstände betragen für Nb–Nb 2,92 Å, Nb–B 2,42 Å und B–B 1,86 Å. Das Metallgitter besteht aus trigonalen Prismen in dessen Zwischenräumen B-Ketten eingelagert sind. Abb. 2.1-3 zeigt die Elementarzelle des NbB sowie einige außerhalb der Zelle liegenden Bor-Atome der Bor-Ketten. Der Winkel zwischen den B–B-Bindungen beträgt 117°. Jedes B-Atom, welches in der Mitte eines Prismas liegt, wird von sechs Nb- und zwei B-Atomen umgeben. Insgesamt kann das Kristallgitter als ein deformiertes, dichtgepacktes hexagonales Gitter angesehen werden.

NbB kann unter anderem durch Heißpressen von NbH₂ und Bor bei Temperaturen oberhalb von 2900 °C hergestellt werden. Hierbei ist allerdings die Abwesenheit von Kohlenstoff nötig.^[32] NbB, welches durch Schmelzen im Elektronenstrahl hergestellt wurde, bildet eine Modifikation mit β -MoB-Struktur.^[33-34]

Im Gegensatz zu anderen Literaturquellen vermutet Nowotny bei hohen Temperaturen einen kleinen Homogenitätsbereich für die NbB-Phase des CrB-Typs.^[27] Aus der Bindungsenergie der Elemente schtzte Krikorian eine Bildungsenthalpie von -167 kJ/mol für das NbB.^[35] Die Röntgendichte beträgt 7,6 g/cm³ und die Mikrohärte 2200 kg/mm², bei einer Belastung von 50 g.^[25]

2.1.3. Die orthorhombische Nb₃B₄-Phase

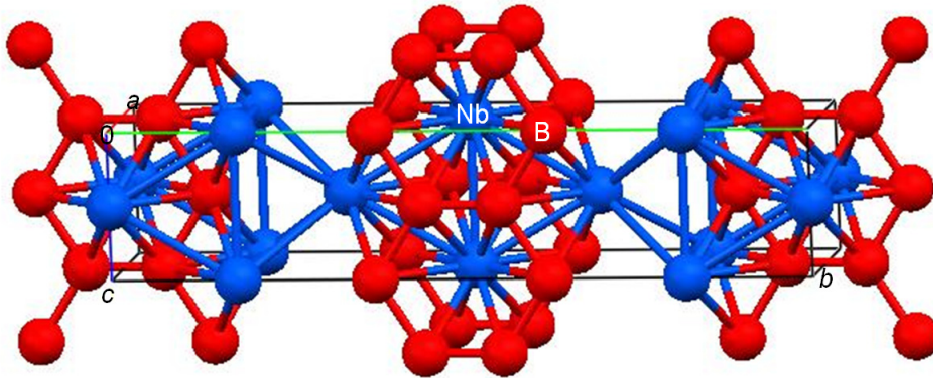


Abb. 2.1-4: Elementarzelle des orthorhombischen Nb₃B₄. Ebenfalls gezeigt: einige außerhalb der Elementarzelle liegende Bor-Atome der Bor-Doppelketten (blau: Niob; rot: Bor).

Die Nb₃B₄-Phase hat eine orthorhombische Kristallstruktur des Ta₃B₄-Typs (Raumgruppe: *Immm*).^[33] Die Gitterkonstanten in Å sind für $a = 3,305$, $b = 14,08$ und $c = 3,137$. Die Atomabstände betragen für Nb–Nb 2,98 Å und Nb–B 2,40 Å. Die Boratome bilden Doppelketten in c-Richtung aus. Diese ähneln dabei Fragmenten hexagonaler Bornetze (Abb. 2.1-4). Die Atomabstände zwischen den Boratomen variieren, je nachdem ob es sich um Atome innerhalb einer Einzelketten handelt (1,84 Å) oder um Paare der Doppelkette (1,58 Å). Wie die verkürzte B–B-Bindung zwischen den einzelnen Ketten der Doppelstruktur andeutet, bilden die Boratome dort B–B-Paare aus, die über Doppelbindungen verknüpft sind.

Die Phase besitzt keinen Homogenitätbereich. Eine peritektische Zersetzung wurde, unter Verwendung einer Legierung mit 57 At% Bor, bei einer Temperatur von 2700 °C beobachtet. Die Darstellung der Verbindung gelang durch Heißpressen von Gemischen aus NbH₂ und Bor nur unter Abwesenheit von Kohlenstoff.^[36] Ansonsten wird Nb₃B₄ meist im Beisein weiterer Niobboridphasen beobachtet. So führt z. B. das Glühen von Niob in Pulvern aus B₄C, Na₂B₄O₇ oder Bor zur Ausbildung harter Oberflächenschichten die neben Nb₃B₄ auch aus NbB₂ bestehen.^[37] Nb₃B₄ ist gegenüber reduzierenden Gasen relativ beständig. Jedoch zeigt sich eine Zersetzung der Phase bei Temperungen in Gegenwart von Graphit. Die Rntgengichte beträgt 7,33 g/cm³ und die Mikrohärte 2290 kg/mm², bei einer Belastung von 50 g.^[25] Die Mikrohärte wurde an einer Legierung mit 57,2 At% Bor bestimmt.

2.1.4. Die hexagonale NbB₂-Phase

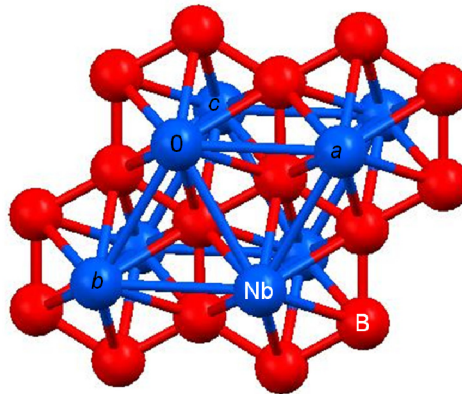


Abb. 2.1-5: Elementarzelle des hexagonalen NbB₂. Ebenfalls gezeigt: einige außerhalb der Elementarzelle liegende Bor-Atome des hexagonalen Bornetzes (blau: Niob; rot: Bor).

Die NbB₂-Phase weist eine hexagonale Kristallstruktur des AlB₂-Typs auf (Raumgruppe: *P6/mmm*)^[33] und besitzt einen relativ breiten Homogenitätsbereich. Die Phasengrenze bei 1600 °C reicht von 65 At% bis 70 At%, d. h. es entspricht einer Zusammensetzung von NbB_x, bei der x zwischen 1,9 und 2,36 liegt.^[38] Die Gitterparameter innerhalb dieses Homogenitätsbereiches liegen für a zwischen 3,112 Å und 3,093 Å sowie für c zwischen 3,264 Å und 3,306 Å.^[39] Das Niobgitter ist bei dieser Phase hexagonal dichtgepackt. Die Boratome bilden ein zweidimensionales, hexagonales Netz und liegen auf den Zwischengitterplätzen des Niob (Abb. 2.1-5). Der B–B-Abstand beträgt 1,78 Å. Die Abstände für Nb–B liegen bei 2,43 Å und für Nb–Nb bei 3,09 Å.

Die Darstellung der NbB₂-Phase erfolgt in der Regel durch Sintern oder Heißpressen von Niob- und Borpulvern. So wird die Phase z. B. gebildet, wenn man die Pulver mit einem Druck von 10-20 kN/cm² presst und anschließend für 5 Stunden bei 1400-1700 °C im Vakuum sintert.^[40] Aber auch Reduktionen von Niob- und Boroxidgemischen mit Kohlenstoff oder Carbiden sind möglich sowie die Darstellung mittels Schmelzflusselektrolyse (Badzusammensetzung: Nioboxide, B₂O₃, CaO, CaF₂).^[36,41-42]

NbB₂ ist im Vergleich zu TaB₂ widerstandsfähiger gegen Luftsauerstoff, jedoch unbeständiger als TiB₂ und ZrB₂. Bei Temperungen mit Sauerstoffdrücken ab 19,9 Torr kommt es schon nach kurzem Einwirken zur Bildung von NbO₂ und bei längerem Tempern zur weiteren Umwandlung in Nb₂O₅. Hier zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei reinem Niob. Gegenüber Kohlenstoff zeigte die Phase auch bei Temperungen für bis zu 5 Stunden, bei Temperaturen um die 2000 °C, keine Reaktion.^[43]

Der thermische Ausdehnungskoeffizient ermittelt an gesinterten Presskörpern, welche röntgenographisch bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1500 °C untersucht wurden, beträgt für $\alpha_a = (8,69 \pm 0,07) \times 10^{-6}$ und für $\alpha_c = (9,42 \pm 0,07) \times 10^{-6}$.^[44] Die elektrische Leitfähigkeit

des NbB_2 bei Raumtemperatur liegt bei $20900 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.^[45] Der spezifische Widerstand beträgt $65,5 \mu\Omega \text{ cm}$ bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ und $58,3 \mu\Omega \text{ cm}$ bei $-80 \text{ }^\circ\text{C}$.^[46] Bestimmungen des spezifischen Widerstandes können bei dieser Verbindung allerdings stark durch Poren oder Kohlenstoffverunreinigungen in den Proben verfälscht werden. Die Röntgengichte liegt zwischen $6,95$ und $7,2 \text{ g/cm}^3$ ^[47-48] und die Mikrohärtigkeit beträgt 2600 kg/mm^2 , bei einer Belastung von 30 g ^[27].

Eine borreichere Phase als NbB_2 wurde für die Niobboride nicht gefunden.

2.2. Die Niobnitride

Niobnitride mit jeder Zusammensetzung, bis hin zu Verbindungen mit einem Stickstoffgehalt von nahezu $50 \text{ At}\%$, sind durch Glühen von Niobpulvern oder -Bändern in molekularem Stickstoff, je nach Glühdauer und Stickstoffdruck, bei Temperaturen zwischen $850 \text{ }^\circ\text{C}$ und $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ möglich. In der Regel liegen die Reaktionszeiten dabei im Bereich von einigen Stunden.

Verbindungen, deren Zusammensetzung exakt NbN entspricht, werden nur selten erhalten, meist liegt sie aufgrund von Verunreinigungen wie Sauerstoff bei $\text{NbN}_{0,90}$ bis $\text{NbN}_{0,98}$. Diese Verunreinigungen führen auch dazu, dass, obwohl das System Niob-Stickstoff durch viele Gruppen untersucht wurde, die Existenz einiger Nitridphasen nicht gesichert ist.^[49-60] So findet man je nach Literatur abweichende Angaben über die Anzahl der bestehenden Phasen sowie deren Zusammensetzung und Kristallstruktur.

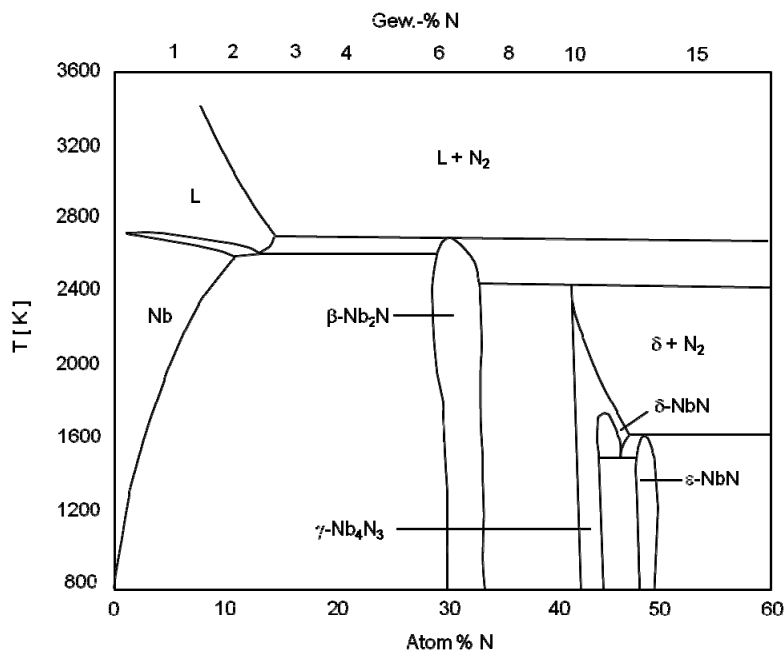


Abb. 2.2-1: Zustandsdiagramm des Systems Nb-N nach Präparationen mit molekularem Stickstoff.^[61]

Nitride mit einem höheren Stickstoff- als Niobgehalt werden nur gefunden, wenn Ammoniak anstatt molekularem Stickstoff bei der Nitridierung verwendet wird.

Die nachfolgend vorgestellten binären Niobnitridphasen werden hauptsächlich durch die Literatur beschrieben.

2.2.1. Die feste Lösung von Stickstoff in Niob (Nb(N), α -Phase)

Die niobreichste Phase des Systems Niob-Stickstoff stellt die feste Lösung des Stickstoffes im Niob dar, welche auch als Nb(N) oder α -Phase bezeichnet wird. Atomarer Stickstoff setzt sich dabei in die Oktaederlücken des kubisch-innenzentrierten Niob-Gitters.^[55] Sie existiert im Temperaturbereich von 150 °C bis 1600 °C. Allerdings besitzt sie bei Temperaturen unterhalb von 1500 °C, aufgrund der geringen Löslichkeit des Stickstoffes, nur einen sehr schmalen Homogenitätsbereich, dessen Phasengrenze bei etwa 2 At% an Stickstoff liegt. Nahe dieser Phasengrenze führt die Eindiffusion des Stickstoffes zu einer leichten Ausdehnung des Niob-Gitters und entsprechender Zunahme der Gitterkonstante von 3,301 Å auf 3,303 Å.^[62] Bei Temperaturen um die 2400 °C vergrößert sich der Existenzbereich auf etwa 14 At% an Stickstoff. In der Regel koexistiert Nb(N) mit dem hexagonalen Nb₂N, der sogenannten β -Phase.^[49]

2.2.2. Die hexagonale Nb₂N-Phase (β -Phase)

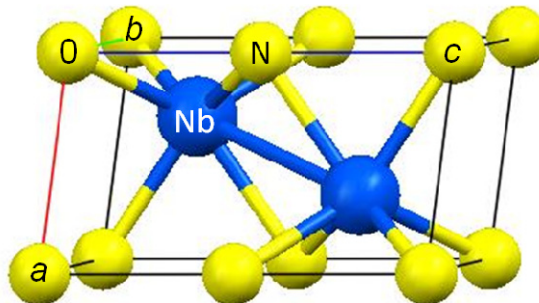


Abb. 2.2-2: Elementarzelle des hexagonalen Nb₂N (blau: Niob; gelb: Stickstoff). Der Stickstoff hat eine Population von ½.

Das hexagonale Nb₂N besitzt eine α -W₂C-Kristallstruktur (Raumgruppe: $P6_3/mmc$) mit einem Homogenitätsbereich von NbN_{0,4} bis NbN_{0,5}.^[49-50] Die aus pulverförmigen Niobnitriden röntgenografisch ermittelten Gitterparameter liegen für a zwischen 3,052 Å und 3,058 Å und für c zwischen 4,961 Å und 4,964 Å. Die Atomabstände im vollständig besetzten Gitter betragen für Nb–Nb 3,05 Å und für Nb–N 2,16 Å. Der Stickstoff ist im Kristallgitter statistisch verteilt und besitzt in der Elementarzelle eine Population von ½ (Abb. 2.2-2).

Die Phase lässt sich unter anderem aus Niob oder Niobhydriden durch Umströmen mit Stickstoff bei 1100 °C bis 1450 °C herstellen.^[63] Unter Verwendung von Ammoniak reichen Temperaturen von 700 °C bis 900°C aus.^[64]

Das hexagonale Nb₂N koexistiert mit dem Nb(N) sowie dem tetragonalen Nb₄N₃, der sogenannten γ -Phase. Untersuchungen zur Umwandlung dieser drei Phasen zeigen, dass die Umwandlung von Nb(N) in Nb₂N eine erhebliche Umordnung der Niobatome erfordert, um vom kubisch-innenzentrierten Gitter in das hexagonal dicht gepackte überzugehen.^[50, 53] Solche allotropen Umwandlungen sind auch bekannt von anderen Metallen, wie z. B. Titan, Zirkonium und Chrom. Die Phasenumwandlung von Nb₂N in Nb₄N₃ erfolgt, bei Verwendung von Stickstoff sowie entsprechender Einstellung von Druck und Temperaturzeit, bei Temperaturen zwischen 1400 °C und 1600 °C.

2.2.3. Die tetragonale Nb₄N₃-Phase (γ -Phase)

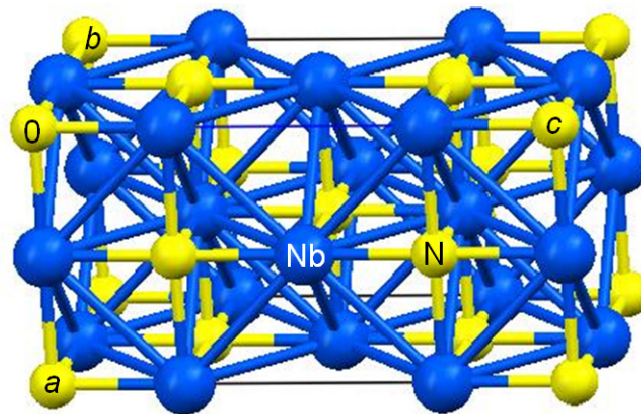


Abb. 2.2-3: Elementarzelle des tetragonalen Nb₄N₃ (blau: Niob; gelb: Stickstoff).

Die tetragonale Nb₄N₃-Phase (Raumgruppe: I4/mmm) besitzt bei Temperaturen von 1300 °C bis 1450 °C einen schmalen Homogenitätsbereich von NbN_{0,75} bis NbN_{0,79}.^[49] Die Gitterparameter betragen für *a* 4,382 Å und für *c* 8,632 Å. Die Atomabstände liegen für Nb–Nb bei 3,10 Å und für Nb–N bei 2,19 Å. Abb. 2.2-3 zeigt die Elementarzelle des Nb₄N₃. Die Niob-Teilstruktur besitzt dabei eine kubisch dichteste Kugelpackung in der die Oktaederlücken systematisch zu ¾ mit Stickstoff besetzt sind.

Es zeigt sich, mit steigender Stickstoffkonzentration, ein Anstieg im Achsenverhältnis *c/a*, was für einen kontinuierlichen Übergang des Nb₄N₃ in das kubische NbN, der sogenannten δ -Phase spricht (Abb. 2.2-4).^[50, 59] In der Elementarzelle des tetragonalen Nb₄N₃'s ist die *c*-Achse doppelt so lang wie die des kubischen NbN.^[65] Nach Berger und Lengauer findet der Phasenübergang schon im Temperaturbereich von 1070 °C bis 1300 °C statt.^[58, 60] Des Weiteren verläuft er ab etwa 1100 °C und höher reversibel, d. h. durch Erhitzen der Probe findet

die Umwandlung von Nb_4N_3 in NbN statt; eine Abkühlung führt zur Rückumwandlung. Diese Vorgänge unterliegen allerdings einer starken Temperaturhysterese, d. h. der Ablauf der Umwandlung ist abhängig davon ob abgekühlt oder aufgeheizt wird. Das System reagiert dabei unterschiedlich bei Änderungen in der Abkühlrate im Vergleich zu Änderungen in der Aufheizrate. Erzeugt wird dies durch Verzerrungen im Kristallgitter, wodurch bei der Rückumwandlung ins Nb_4N_3 Spannungen aufgebaut werden. Die Umwandlung ins NbN verläuft stattdessen ohne Gitterverzerrungen.

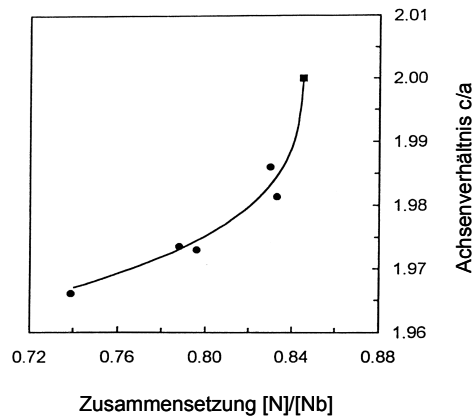


Abb. 2.2-4: Achsenverhältnis c/a des tetragonalen Nb_4N_3 als Funktion des molaren Verhältnisses zwischen Stickstoff und Niob.^[59]

2.2.4. Die kubische NbN-Phase (δ -Phase)

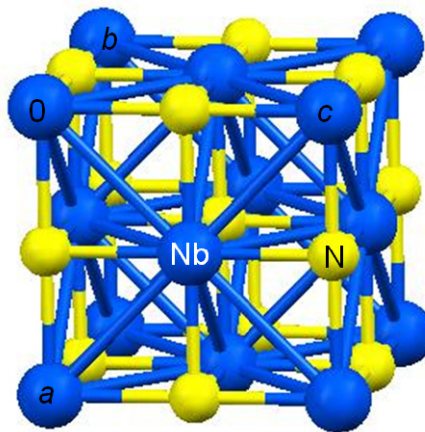


Abb. 2.2-5: Elementarzelle des kubischen NbN (blau: Niob; gelb: Stickstoff).

Das kubische NbN besitzt eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur des NaCl-Typs (Raumgruppe: $Fm-3m$) und ist eine Hochtemperaturmodifikation der Niobnitride (Abb. 2.2-5). Der Homogenitätsbereich liegt bei Temperaturen von etwa 1400 °C bei $\text{NbN}_{0,88}$ bis $\text{NbN}_{0,98}$. Mit Erhöhung des Stickstoffgehaltes steigt der Gitterparameter a von 4,384 Å auf 4,392 Å. Der Nb–N-Abstand beträgt 2,19 Å. Die Untersuchungen von Bilz lassen vermuten, dass sich kovalente und metallische Bindungscharakteristiken überlagern.^[66] Untersuchungen von

Samsonov sprechen eher für das gleichzeitige Vorliegen von metallischen und Ionenbindungen.^[67-68]

Kubisches NbN koexistiert oberhalb von 1100 °C mit dem Nb₄N₃ sowie dem im folgendem beschriebenen hexagonalen NbN, der sogenannten δ'-Phase. Aus Reaktionen mit molekularem Stickstoff unter Normaldruck stellen das kubische und das hexagonale NbN die stickstoffreichsten Nitridverbindungen des Niobs dar.

2.2.5. Die hexagonalen NbN-Phasen (δ'-Phase und ε-Phase)

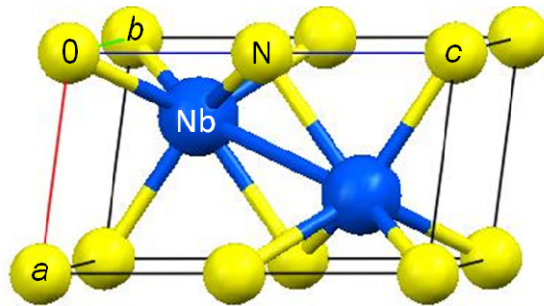


Abb. 2.2-6: Elementarzelle des hexagonalen δ'-NbN (blau: Niob; gelb: Stickstoff).

Das hexagonale δ'-NbN (Abb. 2.2-6) ist gelegentlich in Nitriden zu finden deren Zusammensetzung annähernd NbN entspricht.^[49, 69] Die Phase besitzt dabei eine Kristallstruktur des anti-NiAs-Typs mit der Raumgruppe $P6_3/mmc$. Die aus NbN-Mehrphasenpräparaten röntgenografisch bestimmten Gitterparameter liegen für a zwischen 2,94 Å und 2,968 Å sowie für c zwischen 5,535 Å und 5,549 Å. Die Atomabstände liegen je nach Literatur für Nb–Nb zwischen 2,94 Å und 3,21 Å, für N–N zwischen 2,77 Å und 2,97 Å, der Abstand zwischen Nb–N beträgt 2,2 Å. Der 2,6 Å überschreitende N–N Abstand spricht für teilweise heteroplanare Bindungen im Kristallgitter, was ebenfalls bei anderen metallischen Nitriden beobachtet wurde.^[62]

Brauer und Esselborn stellten 1961 fest, dass es sich beim hexagonalen δ'-NbN um eine metastabile Phase handelt, welche bei Temperaturen zwischen 1000 °C und 1230 °C aus dem kubischen NbN entsteht.^[50] Die δ'-NbN-Phase disproportioniert im Vakuum ins tetragonale Nb₄N₃ sowie einer weiteren hexagonalen NbN-Phase, dem ε-NbN. Unter molekularem Stickstoff bei 760 Torr geht das δ'-NbN ebenfalls in das ε-NbN über.^[50] Etwa 20 Jahre später beobachteten Brauer und Kern eine rasche Phasenumwandlung vom hexagonalen ε-NbN ins kubische NbN bei 95 Torr 1350 °C und 51 Torr 1300 °C. Die Rückumwandlung ins hexagonale ε-NbN war dabei stark gehemmt.^[53]

ϵ -NbN besitzt die Raumgruppe $P6_3/mmc$ (Abb. 2.2-7). Die Gitterparameter liegen je nach Literatur für a zwischen 2,951 Å und 2,960 Å sowie für c zwischen 11,234 Å und 11,275 Å. Die Gitterparameter wurden röntgenographisch an Pulvern bzw. durch Elektronenbeugung an Dünnschichtpräparaten bestimmt.^[62, 64] Die Atomabstände liegen je nach Literatur für Nb–Nb zwischen 2,95 Å und 3,28 Å, der Abstand zwischen Nb–N beträgt 2,21 Å.

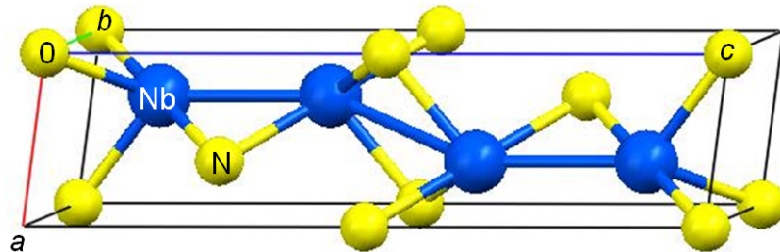


Abb. 2.2-7: Elementarzelle des hexagonalen ϵ -NbN (blau: Niob; gelb: Stickstoff).

2.2.6. Höher nitridische Phasen (Nb_4N_5 und Nb_5N_6)

Durch Nitridierungen von dünnen Niobfilmen mittels Ammoniak können höher nitridische Phasen als NbN hergestellt werden. Dabei handelt es sich um das tetragonale Nb_4N_5 und das hexagonale Nb_5N_6 .^[54, 64]

2.2.6.1. Die tetragonale Nb_4N_5 -Phase

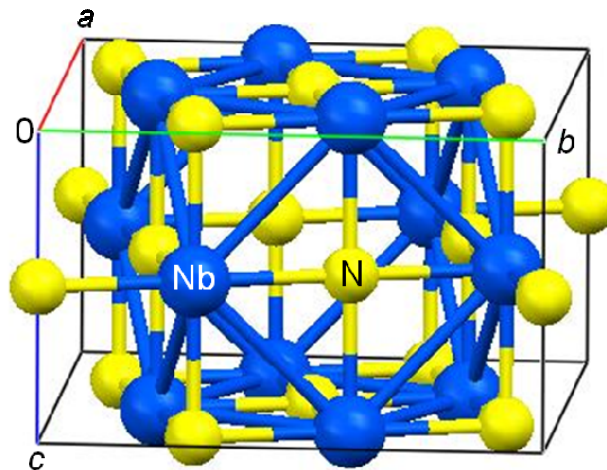


Abb. 2.2-8: Elementarzelle des tetragonalen Nb_4N_5 (blau: Niob; gelb: Stickstoff).

Bei dem, nach Ammoniaktemperungen gefundenen, tetragonalen Nb_4N_5 (Raumgruppe: $I4/m$) wird vermutet, dass es sich um eine Phase handelt, die mit geringen Mengen an Sauerstoff verunreinigt ist (Abb. 2.2-8).^[54, 64] Die Gitterparameter sind für $a = 6,873$ Å und für $c = 4,298$ Å. Die Atomabstände betragen für Nb–Nb 3,06 Å und für Nb–N 2,17 Å.

Bei Temperungen von NbSe₃-Nanodrähten in Ammoniak wurden sowohl die Nb₄N₅- als auch die nachfolgend vorgestellte Nb₅N₆-Phase gefunden.^[70] Dort traten nach zweistündigen Temperungen im Ammoniakgasstrom ab 765 °C die beiden Phasen auf. Die Versuche wurden bis zu einer Temperatur von 1000 °C durchgeführt.

2.2.6.2. Die hexagonale Nb₅N₆-Phase

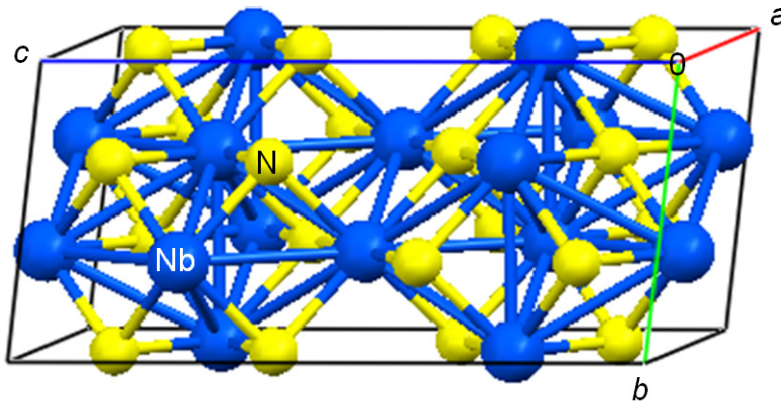


Abb. 2.2-9: Elementarzelle des hexagonalen Nb₅N₆ (blau: Niob; gelb: Stickstoff).

Hexagonales Nb₅N₆ (Raumgruppe: P6₃/mcm) wurde bei Temperungen in Ammoniak bei 800 °C mittels Elektronenbeugung nachgewiesen (Abb. 2.2-9).^[54, 64] Die Gitterparameter sind für $a = 5,193 \text{ \AA}$ und für $c = 10,38 \text{ \AA}$. Die Atomabstände betragen für Nb–Nb 3,00 Å und für Nb–N 2,16 Å. Weiteres Erhitzen dieser Phase führt im Vakuum bei Temperaturen zwischen 1100 °C und 1200 °C zur Umwandlung in hexagonales δ'-NbN.

2.3. Diffusion

Die Diffusion ist ein Ausgleichsprozess, bei dem durch thermische Anregung Platzwechsel von Atomen, Ionen oder Molekülen hervorgerufen werden können. Liegen neben der thermischen Anregung weitere treibende Kräfte vor so spricht man von Transport oder chemischer Diffusion. Zu diesen Triebkräften zählen unter anderem Konzentrations- oder Aktivitätsgradienten, sowie elektrische Felder.

Eine mathematische Beschreibung der Diffusion gibt das Fick'sche Gesetz wieder.

$$J(x) = -D \frac{dc}{dx}$$

Gl. 2.3-1: Fick'sches Gesetz:

- $J(x)$ = Diffusionsgeschwindigkeit (oder Materialfluss)
- D = Diffusionskoeffizient
- dc/dx = Konzentrationsgradient

Die Diffusionsgeschwindigkeit eines Stoffes ist also abhängig vom Konzentrationsgradienten dc/dx und dem Diffusionskoeffizienten D des betrachteten Systems.

Von Gasen über Flüssigkeiten zu Festkörpern nimmt die Geschwindigkeit der Diffusion stark ab, da die Bewegungsfreiheit der Teilchen immer weiter eingeschränkt wird. In einem perfekten Kristall wäre eine Diffusion nicht möglich, da sich die Atome trotz geringer thermischer Bewegung nicht von ihren Gitterpositionen wegbewegen können und von den Nachbaratomen eingeschlossen sind.

Im realen Kristall sind jedoch verschiedene Arten der Diffusion möglich. Die sogenannte Fehlstellendiffusion findet über Fehl- bzw. Leerstellen, d. h. unbesetzte Gitterplätze, statt (Abb. 2.3-1). Je größer die Störung (Anzahl an Fehlstellen) eines Kristallgitters dabei ist, desto geringer ist die Packungsdichte der Atome und desto schneller erfolgt die Diffusion. Da die Fehlstellen in einem Kristallgitter energetisch gesehen nicht alle gleich sind, kann es zu einer bevorzugten Einlagerung an bestimmten Fehlstellen kommen. Auch die Art des wandernden Atoms hat einen Einfluss auf die Wechselwirkungen. Die Bewegung der Atome läuft in solchen Kristallgittern also nicht mehr zufällig ab, sondern wird von der Umgebung beeinflusst.

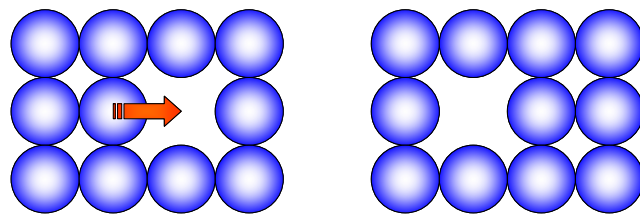


Abb. 2.3-1: Fehlstellendiffusion (schematische Darstellung).

Die Zwischengitterdiffusion, also die Diffusion über Zwischengitterplätze (z. B. Tetraeder-, Oktaederlücken), verläuft aufgrund der großen Anzahl an Zwischengitterplätzen relativ schnell (Abb. 2.3-2).^[71] Die Anzahl der zur Verfügung stehenden Zwischengitterplätze ist abhängig von der Kristallstruktur und der Art der Zwischengitterplätze. So erfolgt z. B. in kubisch-innenzentrierten Kristallgittern diese Diffusion ausschließlich über die Oktaederlücken. Die Aktivierungsenergie, die dabei aufgebracht werden muss, ist abhängig von der Größe des diffundierenden Teilchens.^[72]

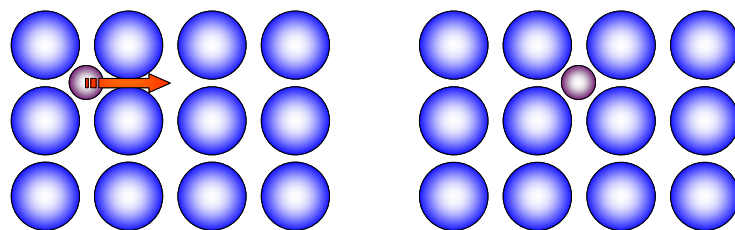


Abb. 2.3-2: Zwischengitterdiffusion (schematische Darstellung).

Polykristalline Festkörper weisen eine große Anzahl an Störungen auf, wie z. B. die Korngrenzen zwischen den einzelnen Kristalliten. Über diese Korngrenzen findet eine sehr schnelle Diffusion innerhalb von Festkörpern statt.

Die Diffusion in dünnen Filmen unterscheidet sich von der im Bulk-Material.^[73] Eine große Rolle spielen dabei die hohen Spannungen und Spannungsgradienten, die beim Aufwachsen dünner Schichten auf einem Substrat entstehen. Ein Abbau dieser Spannungen kann als Triebkraft für Diffusionsprozesse dienen.^[74]

Für die Halbleiterindustrie und die Metallurgie stellt die Diffusion innerhalb von Festkörpern und dünnen Filmen einen sehr wichtigen physikalischen Prozess dar.^[75] So werden z. B. zur Dotierung von Halbleitersubstraten Diffusionsprozesse genutzt. Um Stähle zu härten werden diese nitridiert, wobei Stickstoff eindiffundiert.

2.4. Herstellung dünner Schichten

Allgemein werden dünne Filme in Schichtdicken von wenigen Nanometern bis einigen Mikrometern auf Trägermaterialien (sogenannte Substrate) aufgebracht. Es gibt amorphe sowie kristalline Filme. Kommt es beim kristallinen Aufwachsen auf die Substrate zur Ausbildung einer Vorzugsorientierung der Kristallite, so bezeichnet man dies als Textur. Bei sogenannten epitaktischen Filmen besteht die aufgebrachte, dünne Schicht aus einem einzigen Kristall. In welcher Form dünne Schichten aufwachsen, wird beeinflusst durch die Eigenschaften der aufzubringenden Substanzen sowie der Aufbringungsmethode. Auch die Kristallinität der Substrate spielt eine Rolle, da sich die aufwachsende Schicht an der vorhandenen Kristallstruktur, wie an einer Vorlage, orientiert. Je ähnlicher sich dabei die Kristallgitter von Substrat und Film sind, desto spannungsfreier wächst der Film auf. Je weiter sich die Gitterparameter voneinander unterscheiden, desto mehr kommt es zu Verspannungen, in Form von Stauchungen oder Dehnungen, im Kristallgitter. Solche Fehlanpassungen können zu Änderungen der physikalischen Eigenschaften führen. Dies muss nicht immer ein unerwünschter Effekt sein, bietet sich doch so eine Möglichkeit zweckgebundene Materialeigenschaften herzustellen. Je dicker der aufgebrachte Film ist, desto mehr passt sich dieser der eigenen Kristallorientierung wieder an und desto geringer wird der Substrateinfluss auf dessen Eigenschaften.

Die Aufbringung von dünnen Schichten erfolgt meist durch Gasphasenabscheidung. Im Zusammenhang mit Bor und Niob kommt hauptsächlich die physikalische Gasphasenabscheidung zum Einsatz. Dünne Boridschichten werden dabei meist direkt aus sogenannten Boridtargets erzeugt. Diese Targets müssen allerdings zuvor durch Sintern, Heißpressen oder ähnliche Prozesse hergestellt werden (Dauer der Herstellungsprozesse: einige Stunden). Aufgrund der hohen Affinität des Bors zu Sauerstoff sowie der geringen elektrischen und

thermischen Leitfähigkeit des Bors kann es zu Problemen bei der Aufbringung von reinen Bor-Schichten kommen.^[76-77]

Die Aufbringung von Boriden mittels chemischer Gasphasenabscheidung ist technisch schwierig. Dies liegt vor allem an der meist hohen Reaktivität bzw. Aggressivität borhaltiger Gase gegenüber den Bauteilen der Geräte.

Die in dieser Doktorarbeit verwendeten Schichtsysteme wurden mittels zweier Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung aufgebracht, dem Magnetronspütern sowie der Elektronenstrahlverdampfung. Beide Geräte stammen von der Firma BOC Edwards. Die Schichten wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Bettina Lommel und Willy Hartmann in der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt hergestellt.

2.4.1. Das Magnetronspütern

Bei diesem Verfahren wird zuerst ein unter Druck stehendes Inertgas (meist Argon) durch eine Gasentladung gezündet. Das so erzeugte Plasma besteht aus positiven Ionen, freien Elektronen und neutralen Atomen. In der Reaktionskammer befindet sich des Weiteren ein sogenanntes Target (Abb. 2.4-1). Das Target besteht aus dem aufzubringenden Material und wird als Kathode geschaltet. Das Substrat, auf dem die Schicht aufwachsen soll, dient als Anode. Durch Anlegen eines elektrischen Feldes, werden die positiven Ionen des Plasmas in Richtung der Kathode beschleunigt. Durch Impulsübertragungen wird die Oberfläche des Targets zerstäubt (gesputtert).

Damit es zur Zerstäubung der Targetoberfläche kommt, werden für die auftreffenden Ionen, abhängig von der Sublimationsenergie des verwendeten Materials, kinetische Energien zwischen 10 eV und 40 eV benötigt. Höhere Energien führen zu einem zu tiefen Eindringen der Ionen in das Target, wodurch weniger Energie an die Oberflächenatome abgegeben wird und somit weniger Teilchen herausgelöst werden. Die erreichte Sputterausbeute (Anzahl der herausgelösten Festkörperatome pro einfallendes Primärion) ist abhängig vom Massenverhältnis Ion zu Target, der Kristallinität und Kristallorientierung des Targetmaterials sowie der Energie und dem Einfallswinkel der Primärionen.

Bei der Targetzerstäubung werden hauptsächlich neutrale Teilchen (Atome und kleinere Molekülfragmente) frei, welche sich am Randbereich der Gasentladung abscheiden. Dort sind die als Anode geschalteten Substrate abgelegt.

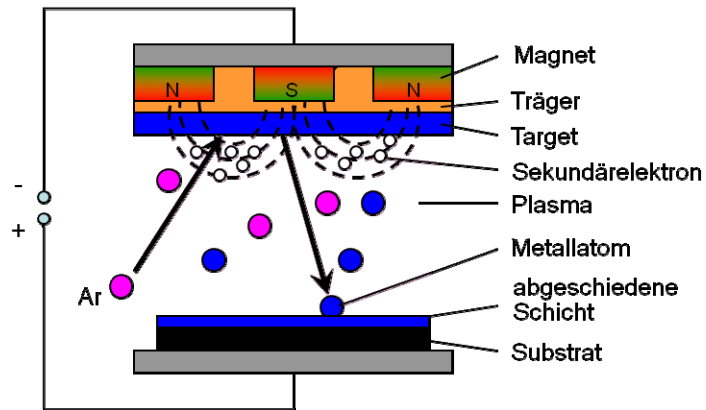


Abb. 2.4-1: Sputterprozess (schematische Darstellung).

Je nachdem ob man leitende oder nichtleitende Materialien bearbeiten will, wird das Magnetronputtern in zwei Varianten durchgeführt, die sich darin unterscheiden, ob man eine Gleich- oder Wechselspannung benutzt.

Für leitende Materialien wird Gleichspannung verwendet, die sogenannte DC-Methode (direct current). Dabei wird eine negative Gleichspannung von wenigen kV an das Target angelegt. Wird die Gasentladung gezündet, so bildet sich durch die Potentialdifferenz zwischen der negativen Elektrode und dem Plasma eine nur wenige Millimeter große, dunkle Zone aus, die sogenannte Crookes'sche Zone. In dieser Zone werden die Ionen am stärksten beschleunigt, da dort der größte Teil des Potentialgefälles liegt. Beim Auftreffen der Plasmaionen (Ar^+) kommt es auch zur Entstehung von Sekundärelektronen. Diese müssen durch Anlegen eines Magnetfeldes in der Umgebung des Targets festgehalten werden. Sie würden sonst zum Substrat gelangen und dort das Schichtwachstum stören.

Für nicht leitende Materialien wird die Hochfrequenz (HF)-Methode verwendet, welche mit Wechselstrom arbeitet. Die positiven Ladungen der Argon-Sputterionen sind somit abführbar. Es käme sonst zur positiven Aufladung des Targets und dadurch zum Abbau des Beschleunigungspotentials. Der Sputterprozess käme zum Erliegen.

Allgemeine Vorteile des Magnetronputterns sind die Einsetzbarkeit für leitende und nichtleitende Materialien und die große Vielfalt an herstellbaren Schichten. Auch ist es möglich über die Einstellungen der Prozessparameter, Einfluss auf Schichteigenschaften (z. B. die Haftung) zu nehmen.

2.4.2. Die Elektronenstrahlverdampfung

Bei dieser Methode wird das Target im Hochvakuum durch Beschuss mit einem Elektronenstrahl verdampft. Dazu wird der Elektronenstrahl mittels Magnetspulen in einen Tiegel umgelenkt, in dem sich das Target befindet. Diese Umlenkung schützt die aufwachsende Schicht vor Verunreinigungen aus dem Filament der Elektronenkanone (Abb. 2.4-2). In der Regel

werden Beschleunigungsspannungen von etwa 10 kV verwendet. Das Substrat, auf dem die Schicht aufwachsen soll, befindet sich auf einer Halterung gegenüber dem Target. Aufgrund des vorhandenen Konzentrationsgefälles bewegen sich die herausgelösten Metallatome in Richtung des Substrats.

Mit der Elektronenstrahlverdampfung kann man ebenfalls leitende und nichtleitende Materialien aufbringen. Es lassen sich relativ hohe Schichtraten von bis zu einigen 100 $\mu\text{m}/\text{h}$ verwirklichen. Allerdings besitzen die aufgebrachtten Schichten, im Vergleich zu gesputterten, oftmals eine geringere Haftung. Auch die Wärmeentwicklung während des Prozesses ist höher, dies kann je nach Material zu unerwünschten Reaktionen während des Aufdampfens führen.

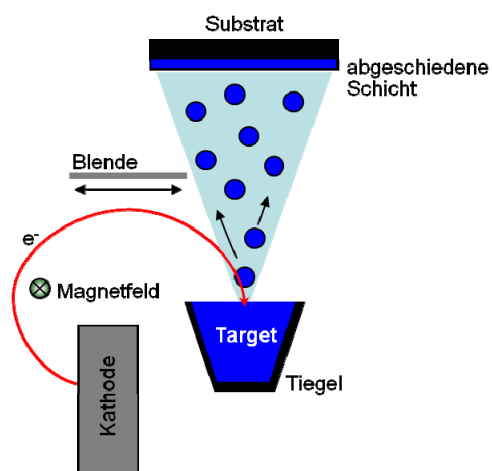


Abb. 2.4-2: Elektronenstrahlverdampfer (schematische Darstellung).

2.5. Rapid Thermal Processing (RTP)

Das Rapid Thermal Processing (RTP) ist eine optische Schnellheizmethode, bei der das Aufheizen der Probe mittels UV-VIS-Strahlungsquellen, gepulsten Lasern oder einem Elektronenstrahl erfolgt.^[78] Die Prozessdauern liegen zwischen einigen Nanosekunden (bei Verwendung von Lasern oder Elektronenstrahlen) und einigen Minuten (bei Verwendung von Lampensystemen). Je nach Auswahl der Heizquelle lassen sich drei verschiedene Aufheizmodi realisieren: der adiabatische Modus, der thermische Fluss und der isotherme Modus.^[79] Abb. 2.5-1 zeigt eine schematische Darstellung der Temperaturverteilungen, die bei der Verwendung der drei Modi erzeugt werden.

Für den adiabatischen Modus werden entweder gepulste Laser oder ein Elektronenstrahl eingesetzt. Durch die Zuführung einer sehr großen Energiemenge innerhalb sehr kurzer Zeit (Nanosekunden) führt dies zu einem großen Temperaturgradienten innerhalb des Proben-

materials. Der Temperatenausgleich erfolgt dann über Wärmeleitung von der Oberfläche ins Innere der Probe.

Beim thermischen Fluss wird ein Laser- bzw. ein Elektronenstrahl schnell über die gewünschten Bereiche der Probe gerastert. Dadurch kann eine hochlokalisierte Energiemenge in Form eines Punktes oder Linien zugeführt werden. Auch hier wird innerhalb von wenigen Nanosekunden ein sehr großer Temperaturgradient erzeugt, der sich sowohl vertikal als auch lateral erstreckt. Der thermische Fluss sowie der adiabatische Modus benötigen allerdings komplizierte Bauteile und Steuerungen.

Beim isothermen Modus werden Wolfram-Halogenlampen oder Graphit-Widerstandsstreifen eingesetzt. Die Temperzeiten liegen hierbei in Bereichen von Sekunden bis Minuten. Die so erzeugten Aufheizraten liegen bei 300 K s^{-1} und sind im Vergleich zu den Raten der anderen RTP-Modi deutlich langsamer. Im Vergleich zu den sonst üblichen Aufheizraten konventioneller Widerstandsöfen (wenige K s^{-1}) sind sie jedoch immer noch sehr schnell. Ein großer Vorteil dieses Modus ist die wesentlich homogenere Temperaturverteilung in der Probe und die einfache Steuerung solcher Systeme, so dass sie eine relativ weite Verbreitung erlangt haben.

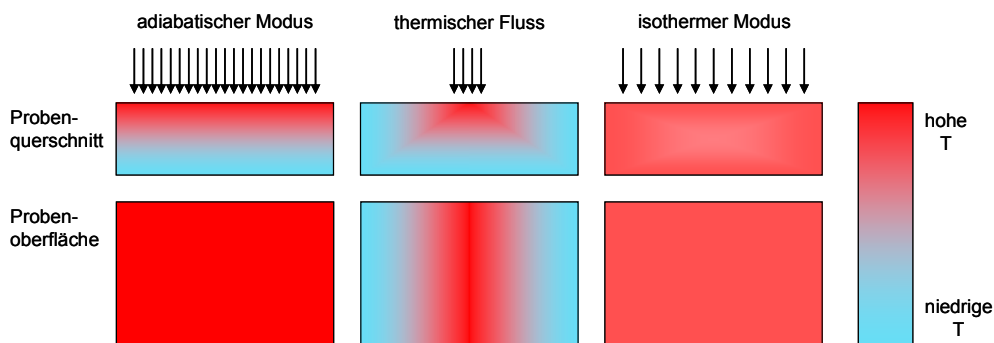


Abb. 2.5-1: Temperaturverteilungen der beschriebenen RTP-Modi (schematische Darstellung).

Neben hohen Heizraten ermöglicht die RTP durch verschiedene Kühlungen auch hohe Abkühlraten (siehe unten). Durch die hohen Heiz- und Abkühlraten bietet die RTP die Möglichkeit zum Abfangen kinetisch kontrollierter Produkte und metastabiler Zwischenstufen, wodurch die Aufklärung von Reaktionskinetiken und -mechanismen unterstützt werden kann. Trotz dieser Vorteile wird die RTP für die anorganische Synthese jedoch nur selten eingesetzt. Als etablierte Methode kommt sie in verschiedenen Abschnitten bei der Prozessierung von Halbleitern zum Einsatz. Dort wird sie unter anderem zur Diffusion von Dotieratomen wie Bor, Phosphor oder Arsen im Silicium, zur Rekristallisation nach der Ionenimplantation sowie zur Präparation und Temperung dünner Oxidschichten eingesetzt.^[80]

In dieser Doktorarbeit wurde ein RTP-System mit isothermen Modus eingesetzt. Die Wolfram-Halogenlampen der Heizquelle befinden sich oberhalb und unterhalb einer Quarzkammer (Abb. 2.5-2). Innerhalb dieser Kammer werden die Proben in einem Gasstrom kontaktlos aufgeheizt. Die Proben befanden sich während der Reaktion auf einem Graphitsuszeptor, der nur über drei Quarzstäbchen mit der Quarzkammer in Kontakt steht. Die thermisch belastete Masse besteht daher nur aus dem Suszeptor und der Probe, wodurch eine hohe Aufheizrate erreicht werden kann. Beide stehen während des Aufheizvorgangs nicht im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung. Durch den Aufbau der RTP-Kammer wird eine schnelle Abkühlung gewährleistet, da die Wärme durch durchströmendes Gas rasch abgeleitet wird. Das durch die Reaktionskammer geleitete Gas ist in der Regel ein Inertgas (z. B. Argon), allerdings können auch Gase verwendet werden, die während der Temperung mit der Probe reagieren (z. B. Ammoniak für Nitridierungen). Zusätzlich wird die Quarzkammer von außen mit Stickstoff als Kühlgas umströmt. Der Metallblock, in dem die Quarzkammer eingespannt ist, wird mit Wasser umspült.

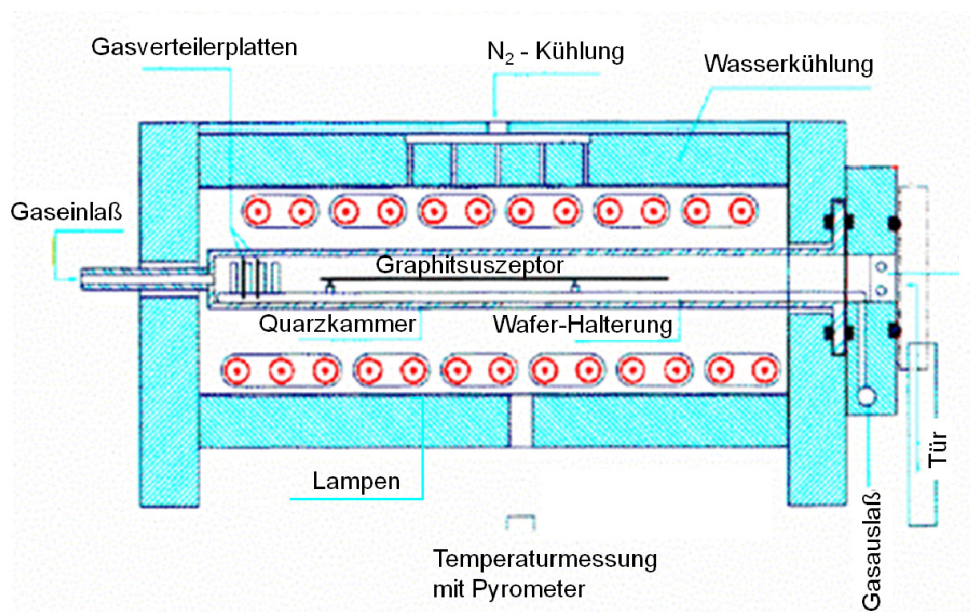


Abb. 2.5-2: Aufbau des verwendeten RTP-Systems (schematische Darstellung).

Die Steuerung des Prozesses erfolgt über computergesteuerte Temperrezepte, wodurch eine hohe Reproduzierbarkeit erreicht wird. Die Temperatur wird über die Messung der Wärmestrahlung des Graphitsuszeptors mit einem Pyrometer kontrolliert.

Die in dieser Doktorarbeit verwendete Apparatur stammt von der Firma Mattson (früher: Steag-a.s.t.), Modell SHS 100 MA.

2.6. Röntgenbeugung (XRD)

Eine etablierte Methode zur Untersuchung und Identifizierung kristalliner Stoffe ist die Röntgenbeugung, auch X-Ray Diffraction (XRD) genannt. Das Messprinzip nutzt aus, dass jedes Kristallgitter, genauer gesagt die Netzebenen eines Kristalles, einfallende Röntgenstrahlung beugt. Die gebeugten Röntgenstrahlen interferieren dabei meist destruktiv. In den Fällen, in denen der Gangunterschied der Röntgenstrahlen, die an benachbarten Netzebenen reflektiert werden, gleich der Wellenlänge λ der verwendeten Strahlung ist, kommt es zu einer konstruktiven Interferenz. Dies ist ebenfalls der Fall bei ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge ($n\lambda$). Die Bragg'sche Gleichung (Gl 2.6-1) beschreibt die Bedingungen unter denen es zu einer konstruktiven Interferenz der gebeugten Röntgenstrahlen kommt.

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \Theta$$

Gl. 2.6-1: Die Bragg'sche Gleichung:

- n = ganze Zahl (ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge)
- λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung
- d = Netzebenenabstand
- Θ = Einfallswinkel des Primärstrahls

Die Materialien können an Hand der charakteristischen Reflexlagen identifiziert werden. Der Winkel zwischen einfallendem und ausfallendem Strahl beträgt 2Θ und wird als Beugungswinkel bezeichnet. Aus den Experimenten erhält man die Beugungswinkel, bei denen es zu konstruktiver Interferenz kommt, und zusammen mit der bekannten Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung (meist Cu- K_{α}) sind somit die Netzebenenabstände berechenbar. Zusätzlich erhält man Informationen über die Intensität der gebeugten Strahlung. Die Intensität des gebeugten Strahles ist abhängig von der Art der Atome im Kristall und ihrer Position in der Elementarzelle.

Mittels Indizierungsverfahren können aus den auftretenden Reflexen die Elementarzellen unbekannter Substanzen bestimmt werden.^[81-82] Von polykristallinen Stoffen werden Pulvermessungen aufgenommen. Bei polykristallinen Proben in Schichtform kommt es jedoch verstärkt zu Textureffekten. Die Lage der einzelnen Körner in der Schicht ist dabei nicht statistisch verteilt, sondern es kommt zu Vorzugslagen. Einfluss auf die Texturierung solcher Proben kann einerseits die Form der Körner, andererseits aber auch die Präparationstechnik haben. Durch Textureffekte kommt es zu Abweichungen in den Reflexintensitäten und es kann auch zur Auslöschung von Reflexen kommen.^[83]

Aus den Breiten gefundener Reflexe lassen sich Rückschlüsse auf die Kristallitgrößen ziehen, da die Halbwertsbreite HB , also die Reflexbreite in Höhe der halben Maximalintensität proportional ist zu $1/L_{hkl}$, wobei L_{hkl} die mittlere lineare Ausdehnung des Kristalls senkrecht

zur beugenden Netzebene darstellt. Diesen Zusammenhang gibt die Scherrer Gleichung wieder (Gl 2.6-2):

$$HB = \frac{K \cdot \lambda}{L_{hkl} \cdot \cos \Theta}$$

Gl. 2.6-2: Die Scherrer Gleichung:

- HB = Halbwertsbreite
- K = Konstante
- λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung
- L_{hkl} = Ausdehnung des Kristalls in Richtung von hkl
- Θ = Einfallswinkel des Primärstrahls

Die älteste Methode zur Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen ist das Debye-Scherrer-Verfahren. Das zu untersuchende Pulver befindet sich dabei in einer Glaskapillare auf der Mittelachse eines Filmzylinders. Durch die Verwendung eines Filmzylinders konnten die verschiedenen auftretenden Beugungskegel simultan erfasst werden.

Das Bragg-Brentano-Diffraktometer gehört zu den neueren Diffraktometertypen und hat heutzutage eine sehr weite Verbreitung. Bei diesem Diffraktometer liegt die Probe eben auf einem Probenträger (Abb. 2.6-1). Ein divergent einfallender Röntgenstrahl wird an der Probe gebeugt. Die Röntgenröhre und der Detektor sind bei dieser Anordnung beweglich und liegen auf einem Messkreis der dem Fokussierungskreis des Strahles entspricht.

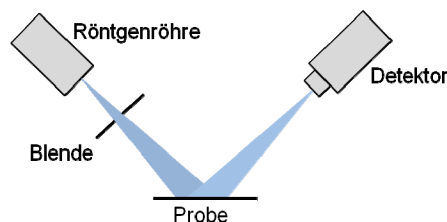


Abb. 2.6-1: Bragg-Brentano-Diffraktometer (schematische Darstellung).

Im Rahmen dieser Doktorarbeit kam ein Theta/Theta-Diffraktometer der Firma STOE zum Einsatz, welches zu den Bragg-Brentano-Diffraktometern gehört. Die horizontale Anordnung des Probenträgers bei diesem Diffraktometertyp bietet die Möglichkeit auch dünne Filme untersuchen zu können.

2.7. Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS)

Bei der Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) können Festkörper in Bezug auf ihre Zusammensetzung hin charakterisiert werden. Dazu werden energiereiche Ionen (z. B. Cs^+ , Ar^+ , O^{2+} , O^+ , Ga^+) auf bis zu 20 keV beschleunigt und als gebündelter Strahl auf die zu untersuchende Probe geschossen. Dadurch kommt es zur Zerstäubung der Probenoberfläche

und dem Freiwerden von Atomen und Molekülen, die sowohl geladen als auch ungeladen sein können. Bei der SIMS werden anschließend mittels elektrischer Felder die freigewordenen Ionen, die sogenannten Sekundärionen, beschleunigt, zu einem Strahl gebündelt und anschließend massenspektroskopisch analysiert. Die bei der Zerstäubung stattfindende Ionisation der Teilchen wird allerdings stark durch die unmittelbare Umgebung beeinflusst. Die Ausbeute an Sekundärionen kann also durch den sogenannten „Matrix-Effekt“ bei manchen Proben nur gering sein.

Eine Möglichkeit zur Reduzierung des Matrix-Effektes bietet die MCs^+ -Methode. Bei der Verwendung von Cäsiumionen als Primärionenstrahl rekombinieren die herausgeschlagenen Atome (M) mit den Cäsiumionen an der Probenoberfläche zu MCs^+ -Clustern. Die MCs^+ -Ionenausbeute hängt nur zu einem geringen Teil von der Umgebung ab, so dass der Matrix-Effekt deutlich reduziert wird.^[84-87] Die Cluster werden anschließend anhand ihres Masse/Ladungs-Verhältnisses aufgetrennt und ausgewertet.

Durch längeren Beschuss der Probe dringt der Primärionenstrahl immer weiter ein und man kann somit auch tiefere Bereiche der Probe analysieren. Die Probe wird durch diese Untersuchungsmethode zerstört.

Die in dieser Arbeit gezeigten Tiefenprofile wurden von Dr. W. Bock, im Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS) der Universität Kaiserslautern, Deutschland, aufgenommen. Verwendet wurde ein Gerät der Firma Cameca (Gennevilliers, Frankreich) – Cameca IMS 4f.

2.8. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie handelt es sich um eine Methode, welche zur topographischen Untersuchung von Probenoberflächen dient und eine große Schärfentiefe und hohe Auflösung besitzt.^[89]

Für die Messung wird die Probe mit einem Elektronenstrahl, dem sogenannten Primärstrahl, abgerastert. Trifft der Primärstrahl auf die Probe, so kommt es zu Wechselwirkungen mit den Oberflächenatomen, die Elektronen werden gestreut. Diese Streuung kann sowohl elastisch als auch inelastisch erfolgen. Bei der elastischen Streuung, wird nur die Richtung der Elektronen geändert. Bei der inelastischen Streuung kommt es zusätzlich noch zu einem Energieverlust. Die Energie wird dabei an die Probenatome, genauer deren Elektronen abgegeben. Durch diese Anregung können verschiedene Phänomene ausgelöst werden und es kommt zur Aussendung von sogenannten Rückstreuelektronen, Sekundärelektronen, Augerelektronen sowie elektromagnetischer Strahlung, wie z. B. Röntgenstrahlung.

Beim REM werden die entstehenden Sekundär- und Rückstreuelektronen detektiert. Sekundärelektronenbilder geben die Topografie der Oberfläche wieder, da sie verstärkt aus Bereichen der Probe austreten können, die zum Primärstrahl hin geneigt sind sowie aus Kanten und Lamellen. Diese Bereiche erscheinen heller als solche Bereiche, die eher senkrecht zum einfallenden Primärstrahl stehen.

Wertet man die ebenfalls austretenden Rückstreuelektronen aus, so wird der Materialkontrast sichtbar. Je schwerer dabei die Elemente sind, desto größer ist die Anzahl der rückgestreuten Elektronen und desto heller sind diese Bereiche der Probe.

Je nach Auswertung und Art der Probe können zudem Kristallorientierungen (Channelingkontrast), elektrische Potentiale (Potentialkontrast), Materialunterschiede (Materialkontrast), sowie Magnetfelder (Magnetkontrast) dargestellt werden.

Die Messung muss im Vakuum durchgeführt werden, da ansonsten der Elektronenstrahl durch Stöße mit Hintergrundgasteilchen gestört und stark abgeschwächt würde. Außerdem ist die Methode nur für elektrisch leitende Proben geeignet, da sich sonst auf der Probenoberfläche eine negative Raumladung ausbildet, die die Abbildung beeinträchtigt. Nichtleitende Proben werden daher mit einer leitenden Metall- (z. B. Gold) oder Graphit-Schicht überzogen.

Für die REM-Untersuchungen in dieser Arbeit kam ein AMRAY 1920 ECO zum Einsatz und entstanden in Zusammenarbeit mit Doris Ceglarek.

2.9. Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA)

Die Elektronenstrahlmikroanalyse (electron probe micro analysis, EPMA, oder auch kurz Mikrosonde genannt) beruht auf den gleichen Grundprinzipien wie das zuvor vorgestellte REM. Auch hier wird die zu untersuchende Probe im Vakuum mit einem Elektronenstrahl beschossen. Bei dieser Untersuchungsmethode wird allerdings die durch den Beschuss freiwerdende Röntgenstrahlung detektiert. Die Detektion kann dabei entweder wellenlängendispersiv (WDX) oder energiedispersiv (EDX) erfolgen. Die Nachweisempfindlichkeit der WDX-Systeme ist gegenüber den EDX-Systemen um eine Größenordnung besser. Der Nachteil der WDX-Systeme liegt in den deutlich längeren Messzeiten, da die verschiedenen Wellenlängen nacheinander abgefahren werden müssen. Daher wird dort zur Analyse, wenn möglich, das Spektrometer auf bestimmte Wellenlängen eingestellt.

Bei den WDX-Systemen wird die freiwerdende Röntgenstrahlung mittels verschiedener Analysatorkristalle gebeugt und anschließend wellenlängendispersiv detektiert. Die Wellenlänge der freigewordenen Röntgenstrahlung ist charakteristisch für die verschiedenen Elemente und ermöglicht somit eine qualitative Bestimmung der zu untersuchenden Probe. Durch

Auswertung der detektierten Intensitäten ist eine quantitative Bestimmung möglich, allerdings müssen dazu Standards mit eingesetzt werden. Durch Abrastern der Probe ist es ebenfalls möglich Elementverteilbilder, sogenannte Maps, zu erstellen. Dazu werden die Analysator-kristalle auf charakteristische Wellenlängen der zu bestimmenden Elemente eingestellt. Für jedes Element muss dann die Probe nacheinander abgerastert werden.

In Zusammenarbeit mit Dr. Heidi Höfer (Arbeitsgruppe Prof. Dr. Gerhard Brey, Institut für Geowissenschaften, Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt / Main) kam im Rahmen dieser Doktorarbeit die Mikrosonde Superprobe JXA-8900 der Firma Joel zum Einsatz.

2.10. Rasterkraftmikroskopie (AFM)^[90]

Bei der Rasterkraftmikroskopie (atomic force microscopy, AFM) handelt es sich um eine oberflächenabbildende Methode, welche die anziehenden und abstoßenden Kräfte nutzt, die zwischen der zu untersuchenden Probe und der an einem Cantilever aufgebrachten Spitze auftreten. Je nach Messmethode wird die Änderung der Kraft, bei konstantem Abstand (constant-height-mode), oder die Änderung des Abstandes der Spitze zur Probe, bei konstanter Kraft (constant-force-mode), gemessen. Die Spitze wird dabei über die Oberfläche der Probe gerastert. Aus den gesammelten Daten entsteht, mittels einer parallel laufenden Bildverarbeitung, ein topografisches Bild der Probenoberfläche mit molekularer Auflösung. Die Auflösung ist abhängig von der Schärfe der Spitze, sowie den Eigenschaften der Probe.

Beim sogenannten Tappingmode wird die Messspitze durch externe Anregung in Schwingung versetzt. Wechselwirkt die Spitze nun mit der Probenoberfläche so kommt es zu Änderungen in der Schwingungsamplitude und Phase. Durch Nachregelung des Abstandes der Spitze zur Probenoberfläche wird die Amplitude allerdings konstant gehalten. Aus diesen Daten wird das topographische Bild der Oberfläche erzeugt. Die Steuerung der Messspitze erfolgt mittels eines Rohrpiezoscanners.

Da beim AFM nur intermolekulare Kräfte untersucht werden, bietet sie einige Vorteile. Die Messung benötigt kein Vakuum und sie ist zerstörungsfrei. Des Weiteren müssen die Proben nicht leitfähig sein. Sie ist daher auch für Untersuchungen an biologischen und lebenden Materialien geeignet. Auch in Flüssigkeit gelagerte Proben können vermessen werden.

Die AFM-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden mit einem Rasterkraftmikroskop Dimension 3100TM der Firma Digital Instruments, Santa Barbara und einem Nanoscope IIIa Controller durchgeführt. Die Aufnahmen entstanden in Zusammenarbeit mit Doris Ceglarek.

3. Allgemeiner Experimentalteil

Ausgangsschichten von Schichtsysteme aus Niob und Bor wurden auf thermisch oxidierte Siliciumwafer aufgebracht (Bilayer, Trilayer und Multilayer). Die 100 nm dicke, amorphe SiO₂-Schicht um den Siliciumwafer soll die Interdiffusion von Silicium und dem aufgebracht Film, und somit die Bildung von Siliciden, verhindern.


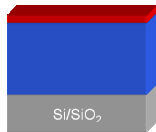

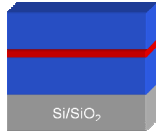

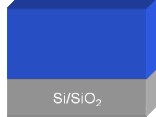

Für die Bilayer betragen die Dicken der Niob-Schichten zwischen 100 nm und 500 nm, die der Bor-Schichten zwischen 50 nm und 100 nm, mit Schichtdickenverhältnissen von B : Nb von etwa 1 : 1 bei Bilayer A, 1 : 4 bei Bilayer B und 1 : 10 bei Bilayer C (Tab. 3-1). Auch Trilayer (Nb/B/Nb-Substrat) und Multilayer (B/Nb/B/Nb/B/Nb-Substrat) wurden präpariert. Hierbei betragen die Verhältnisse der Schichtdicken im Falle der Trilayer 5 : 1 : 5 (Nb : B : Nb), in dem der Multilayer je 1 : 1 (B : Nb). Die Auswahl der hier untersuchten Schichtdicken und Schichtdickenverhältnisse beruhte auf Erfahrungen früherer Arbeiten, wie der Präparation von Oxynitriden auf Si/SiO₂-Substraten sowie von Nitriden auf Saphir-Substraten^[21-23].

Die Niob-Schichten wurden mittels einer Magnetron-Sputteranlage aufgebracht (Sputterrate 50 nm min⁻¹). Nach dem Aufputtern des Niobs für die verschiedenen Typen an Ausgangsschichten wurden die Bor-Schichten darauf abgeschieden.

Die Abscheidung der Bor-Schichten erfolgte auf verschiedenen Wegen. Die Bor-Schichten des Bilayers A und des Multilayers wurden mittels eines Elektronenstrahlverdampfers abgeschieden. Die Aufdampftrate von 27 nm min⁻¹ wurde mit einem oszillierenden Quarzkristall bestimmt.

Die Magnetron-Sputteranlage sowie der Elektronenstrahlverdampfer stammen von der Firma BOC Edwards. Eine genaue Aufstellung der verwendeten Geräte, Geräteparameter und Chemikalien befindet sich im Anhang (Kap. 8).

Erste Versuche die Bor-Schichten ebenfalls mittels Magnetronputtern zu erzeugen führten zu unregelmäßigen Bedeckungen der Proben. Diese Methode der Aufbringung von Schichten bietet allerdings allgemein den Vorteil, dass es während des Prozesses zu einer geringeren Wärmeentwicklung kommt. Des Weiteren besitzen aufgesputterte Schichten oft auch eine bessere Haftung. Nach weiteren Versuchen konnte das Bor gleichmäßig abgeschieden werden, so dass die Bor-Schichten der Bilayer B und C sowie des Trilayers aufgesputtert wurden. Bei diesen Bor-Schichten betrug die Sputterrate 20 nm min⁻¹ (Sputter-Methode 1).

Probe	Schicht	Schichtdicke	Aufbringung	Verhältnis Schichtdicke	Kapitel
Bilayer A	B	110 nm	gedampft	B : Nb ~ 1 : 1 	Ausgangs. Kap. 4.1.1 Ar-Temp. Kap. 4.2.1 NH ₃ -Temp. Kap. 4.3.1
	Nb	100 nm	gesputtert		
	Si/SiO ₂				
Bilayer B Bilayer B-1	B	50 nm	gesputtert	B : Nb ~ 1 : 4 	Ausgangs. Kap. 4.1.1 Ar-Temp. Kap. 4.2.3 NH ₃ -Temp. Kap. 4.3.3
	Nb	200 nm	gesputtert		
	Si/SiO ₂				
Bilayer C Bilayer C-1	B	50 nm	gesputtert	B : Nb ~ 1 : 10 	Ausgangs. Kap. 4.1.1 Ar-Temp. Kap. 4.2.4 NH ₃ -Temp. Kap. 4.3.4
	Nb	500 nm	gesputtert		
	Si/SiO ₂				
Multilayer	B	50 nm	gedampft	B : Nb je ~ 1 : 1 	Ausgangs. Kap. 4.1.2 Ar-Temp. Kap. 4.2.2 NH ₃ -Temp. Kap. 4.3.2
	Nb	50 nm	gesputtert		
	B	40 nm	gedampft		
	Nb	50 nm	gesputtert		
	B	60 nm	gedampft		
	Nb	55 nm	gesputtert		
	Si/SiO ₂				
Trilayer Trilayer-1	Nb	250 nm	gesputtert	Nb : B : Nb ~ 5 : 1 : 5 	Ausgangs. Kap. 4.1.3 Ar-Temp. Kap. 4.2.5 NH ₃ -Temp. Kap. 4.3.5
	B	50 nm	gesputtert		
	Nb	240 nm	gesputtert		
	Si/SiO ₂				
Niobfilm 1	Nb	200 nm	gesputtert		Ausgangs. Kap. 4.1.4 Ar-Temp. Kap. 4.2.6
	Si/SiO ₂				
Niobfilm 2	Nb	500 nm	gesputtert		Ausgangs. Kap. 4.1.4 Ar-Temp. Kap. 4.2.7
	Si/SiO ₂				
Bilayer D (B/Nb₂N)	B	50 nm	gesputtert	B : Nb ~ 1 : 4 	Ausgangs. Kap. 4.1.5 Ar-Temp. Kap. 4.2.8 NH ₃ -Temp. Kap. 4.3.6
	Nb ₂ N	~200 nm			
	Si/SiO ₂				
Bilayer E (B/Nb₂N)	B	50 nm	gesputtert	B : Nb ~ 1 : 10 	Ausgangs. Kap. 4.1.5 Ar-Temp. Kap. 4.2.9 NH ₃ -Temp. Kap. 4.3.7
	Nb ₂ N	~500 nm			
	Si/SiO ₂				

Tab. 3-1: Übersicht über die verwendeten Ausgangsschichten mit schematischer Darstellung der Schichten (grau: Substrat; blau: Niob; rot: Bor; dunkelblau: Nb₂N).

Untersuchungen dieser Schichtsysteme mit gesputtertem Bor zeigten einen relativ hohen Anteil an Verunreinigungen an der Bor/Niob-Grenzfläche. Diese Schichten wurden daher nochmals neu präpariert (Bilayer B-1, Bilayer C-1 und Trilayer-1). Bei diesen neuen Proben wurde darauf geachtet, dass nach der Niob-Schicht direkt die Bor-Schicht mit aufgesputtert wurde, ohne die Proben zwischendurch aus dem Vakuum der Sputteranlage zu nehmen. Des Weiteren wurde ein neues Bor-Target verwendet, um durch Alterung aufgenommene Verunreinigungen zu vermeiden. Bei diesen Proben betrug die Sputterrate für Bor $4,8 \text{ nm min}^{-1}$ (Sputter-Methode 2). Ausgewählte Versuchsreihen wurden dann mit den neu präparierten Proben wiederholt.

Die verwendeten Niob- und Bor-Targets stammen von der Firma MaTeck. Die Oberflächen der Targets wurden freigesputtert bzw. abgedampft bevor die eigentliche Beschichtung der Proben beginnt, um sie so von Verunreinigungen durch die Lagerung zu befreien.

Des Weiteren wurden Bilayer aus Nb_2N und Bor hergestellt, mit Schichtdickenverhältnissen von B : Nb_2N von etwa 1 : 4 bei Bilayer D und 1 : 10 bei Bilayer E. Hierzu wurden Niob-Schichten mit 200 nm bzw. 500 nm Dicke mittels Magnetronputtern aufgebracht. Anschließend wurde die Schicht für eine Minute bei 1100 °C in einem Stickstoffgasstrom in der RTP getempert. Auf die so gebildete Nb_2N -Schicht wurde anschließend eine 50 nm dicke Bor-Schicht aufgesputtert. Die Aufbringung dieser Bor-Schichten erfolgten nach der Sputter-Methode 1.

Es wurden ebenfalls Niob-Schichten mit einer Dicke von 200 nm (Niobfilm 1) bzw. 500 nm (Niobfilm 2) untersucht, auf die keine weitere Bor-Schicht aufgebracht wurde. Es handelte sich bei den Proben um Ausgangsschichten, die im Rahmen der Doktorarbeit von V. Matylitskaya^[21] auf einer Sputteranlage der Firma Leybold Heraeus präpariert wurden. Es wurde ein Niob-Sputtertarget der Firma Superconductive Components, Inc. verwendet. Die Sputterrate betrug 28 nm min^{-1} (Sputter-Methode 3).

Die Ausgangsschichten (Kap. 4.1) wurden in Argon (Kap. 4.2) bzw. Ammoniak (Kap. 4.3) in Temperaturbereichen von 600 °C bis 1200 °C in einem RTP-System der Firma Mattson getempert, wobei die verwendeten Temperaturen in 100 °C Schritten erhöht wurden. Mit den neupräparierten Bilayern B-1, C-1 und dem Trilayer-1 wurden nur die Argontemperaturen wiederholt. Der Gasdurchfluss betrug für Argon sowie für Ammoniak jeweils $1,5 \text{ L min}^{-1}$. Die Temperzeit betrug bei allen Ausgangsschichten eine Minute. Von einigen Ausgangsschichten wurden weitere Versuche mit 30 Sekunden (Bilayer A) bzw. zwei Minuten (Bilayer A, C, E, Multilayer) Temperzeit durchgeführt. Der Begriff Temperzeit bezieht sich dabei auf die Zeit, bei der die gewünschte Endtemperatur als ein Plateau gehalten wird und nicht auf die Gesamtzeit des ablaufenden RTP-Prozesses. Abb. 3-1 zeigt einen schematischen Ablauf über

den gesamten Temperprozess. Für jede Temperung wurde jeweils ein neues Bruchstück (Größe etwa $0,5 \text{ cm}^2$) des Ausgangsmaterials verwendet.

Das Inertgas Argon wurde bei den Temperungen eingesetzt, um so die Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Diffusion des Bors ins Niob beobachten zu können und um Boride zu bilden. Die Temperungen in Ammoniak wurden durchgeführt um Nitride in den B/Nb- bzw. B/Nb₂N-Schichtsystemen zu erzeugen. Des Weiteren wurde der Einfluss des Ammoniaks auf die Interdiffusion der aufgetragenen Elemente untersucht, welcher bei den unter Inertgas getemperten Proben festgestellt wurde.

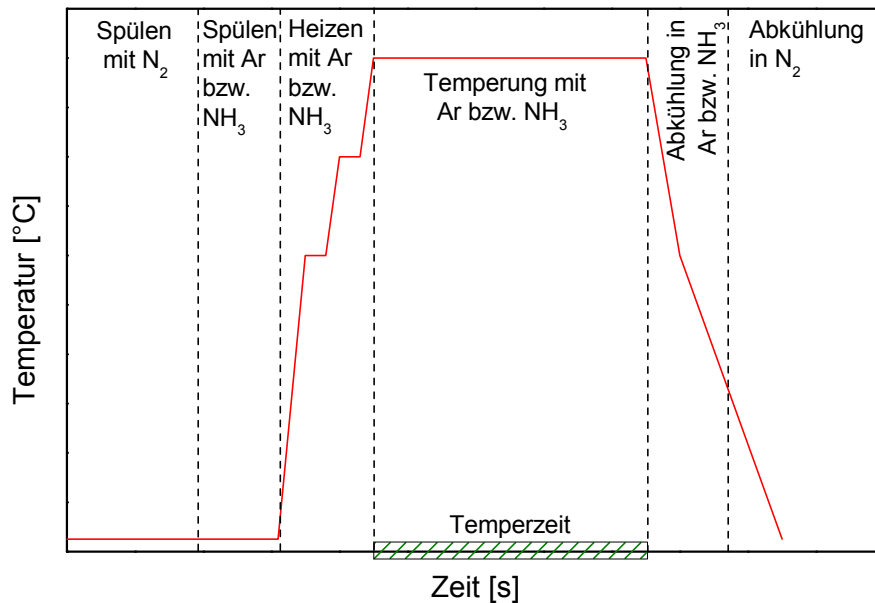


Abb. 3-1: Schematischer Ablauf eines Temperprozesses in der RTP mit Spül-, Temper- und Abkühlphase. Je nach gewünschten Reaktionsbedingungen wurde Argon (Kap. 4.2) bzw. Ammoniak (Kap. 4.3) für die eigentliche Temperung eingesetzt.

Abb. 3-2 zeigt eine schematische Übersicht des experimentellen Ablaufes. Die Ausgangsschichten sowie die nach der Temperung gebildeten Phasen wurden mittels einem Röntgendiffraktometer der Firma Stoe charakterisiert. Die Oberflächen wurden im Lichtmikroskop bzw. im REM untersucht und die Rauigkeiten einiger Oberflächen mittels AFM bestimmt (LM: Reichert Univar, REM: Atomika, AFM: Veeco) Von verschiedenen Oberflächenphänomenen wurden mit Hilfe einer Mikrosonde der Firma Joel und einem WDX-Detektor Elementverteilbilder, sogenannte Maps, aufgenommen. Um die Lage der gebildeten Phasen innerhalb der Schicht bestimmen zu können, wurden SIMS-Tiefenprofile von ausgewählten Schichten erstellt (SIMS: Cameca).

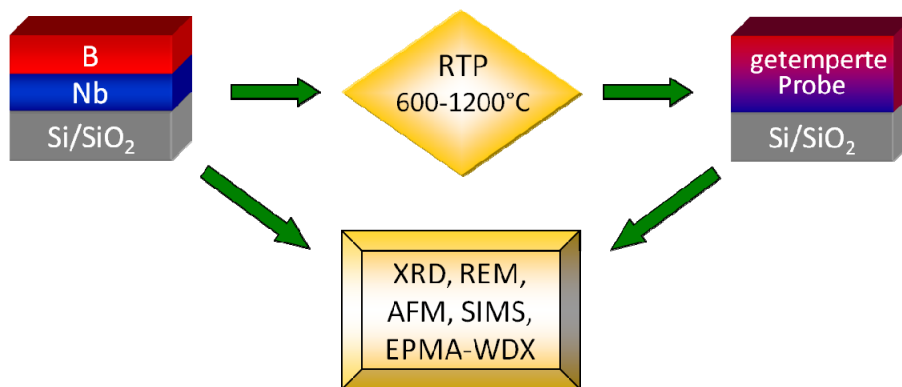


Abb. 3-2: Schematische Übersicht des experimentellen Ablaufes.

4. Experimente und Diskussion

4.1. Charakterisierung der Ausgangsschichten

4.1.1. B/Nb-Bilayer (Bilayer A, B und C)

Die Niob-Schichten der Bilayer A (B : Nb 1 : 1), B (B : Nb 1 : 4) und C (B : Nb 1 : 10) wurden aufgesputtert. Die Bor-Schicht des Bilayers A wurde aufgedampft, die Bor-Schichten der Bilayer B und C aufgesputtert (Sputter-Methode 1). Abb. 4.1-1 zeigt den schematischen Aufbau der Filme.

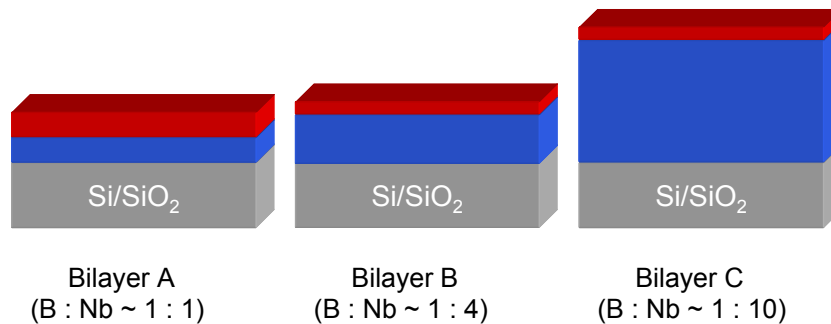


Abb. 4.1-1: Schematischer Aufbau der Bilayer A, B und C
(blau: Niob; rot: Bor).

XRD

Laut XRD-Basisdaten (Kap. 8.3) liegt bei $38,5^\circ 2\theta$ der 110 Reflex des Niobs. In den Röntgendiffraktogrammen der Bilayer A und B (Abb. 4.1-2) ist dieser Reflex zu kleineren Winkeln verschoben (Bilayer A: $38^\circ 2\theta$; Bilayer B: $38,1^\circ 2\theta$). Diese Art der Verschiebung ist auf dilatative Verspannungen zurückzuführen, welche beim Aufwachsen der Schichten auf eine, durch das Substrat, vorgegebene Kristallorientierung entstehen. Erst bei Bilayer C, welcher eine 500 nm dicke Niob-Schicht besitzt, stimmt die Lage des Reflexes mit der aus den Literaturdaten des Niobs überein. Dies ist der Fall, da mit zunehmender Schichtdicke, die durch das Substrat bedingten Verspannungen ausgeglichen werden können. Weitere Reflexe des Niobs, der 200 bzw. 211 Reflex, sind im Röntgendiffraktogramm nicht detektierbar. Dies spricht für ein texturiertes Wachstum der Niob-Schicht.

Die Kristallitgröße des Niobs liegt für die drei Bilayer mit 16 nm (Bilayer A), 14 nm (Bilayer B) und 12 nm (Bilayer C) in einem ähnlichen Bereich und wurde mittels der Scherrer-Gleichung (Kap. 2.6) aus der Halbwertsbreite des 110 Reflexes berechnet.

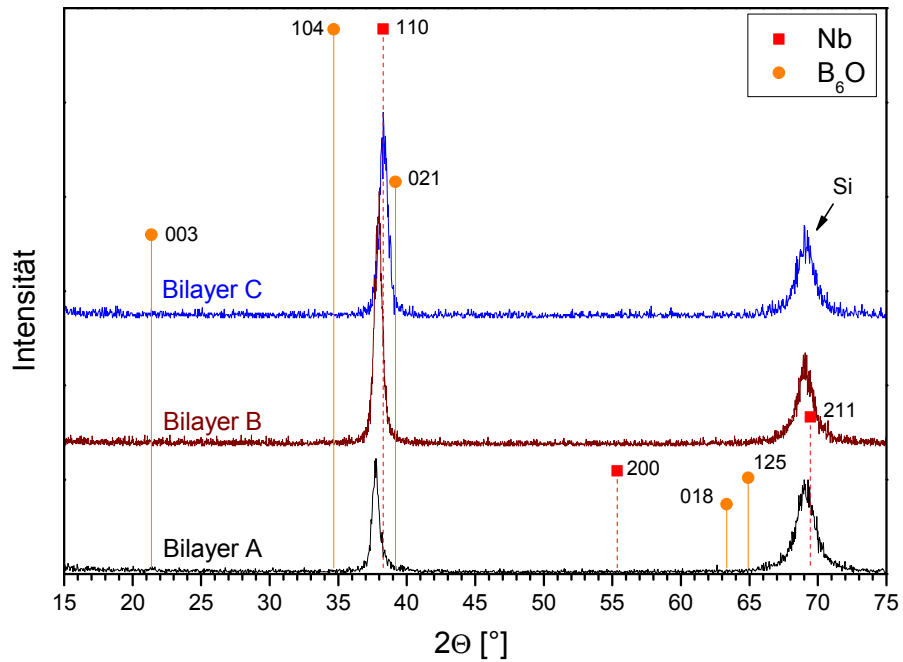


Abb. 4.1-2: XRD der Ausgangsschichten der Bilayer A, B und C.

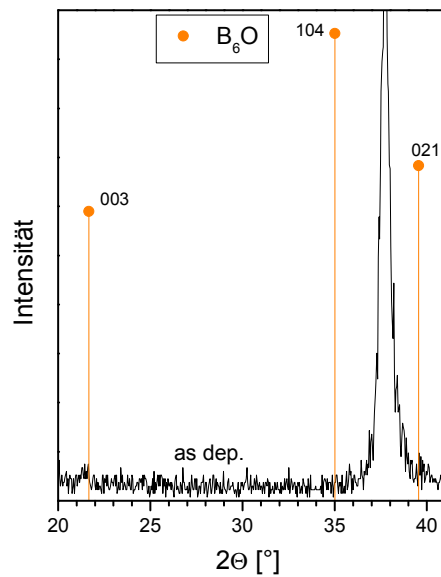


Abb. 4.1-3: XRD-Ausschnitt der Ausgangsschicht des Bilayers A. Vergrößerung der B_6O -Reflexe.

Der breite Reflex bei 69° 2θ gehört zum Silicium-Substrat. Messungen, bei denen der Einstrahlwinkel der Röntgenstrahlung so gewählt wurde, dass das Substrat nicht mehr getroffen wird, zeigten, dass sich darunter kein weiterer Reflex befindet. Im Diffraktogramm des Bilayers A sind zusätzliche, sehr schwache Reflexe erkennbar, die einer B_6O -Phase zugeordnet werden können (Abb. 4.1-3).

Reflexe des Bors wurden nicht detektiert. Dies liegt einerseits daran, dass Bor als leichtes Element nur sehr schwach Röntgenstrahlung beugt und andererseits nur eine relativ dünne Borschicht aufgetragen wurde.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil des Bilayers A zeigt eine hohe Sauerstoffkonzentration von 40 At% an der Bor/Niob-Grenzfläche (Abb. 4.1-4). Diese Verunreinigung stammt aus dem Bor-Target. Bor besitzt eine hohe Affinität zu Sauerstoff. Obwohl die Oberfläche des Bor-Targets einige Zeit abgedampft wird bevor die Beschichtung der eigentlichen Probe beginnt, scheint der verbleibende Rest-Sauerstoff sowie die beim Prozess entstehende Wärme auszureichen, um die gefundene Sauerstoffkonzentration hervorzurufen. Des Weiteren sind innerhalb der Bor-Schicht (Zone I) Verunreinigungen an Kohlenstoff (10-15 At%), Wasserstoff (7 At%) und Sauerstoff (5 At%) detektierbar. Als Quellen für den Kohlenstoff und den Wasserstoff kommen Verunreinigungen aus dem Target oder Spuren von Kohlenwasserstoffen aus dem Vakuum in Frage.

Innerhalb der Niob-Schicht liegen etwa 5 At% an Sauerstoff vor (Zone II). Ansonsten zeigt das Tiefenprofil definierte Bereiche und eine nur sehr geringe Interdiffusion an der Niob/Substrat-Grenzfläche.

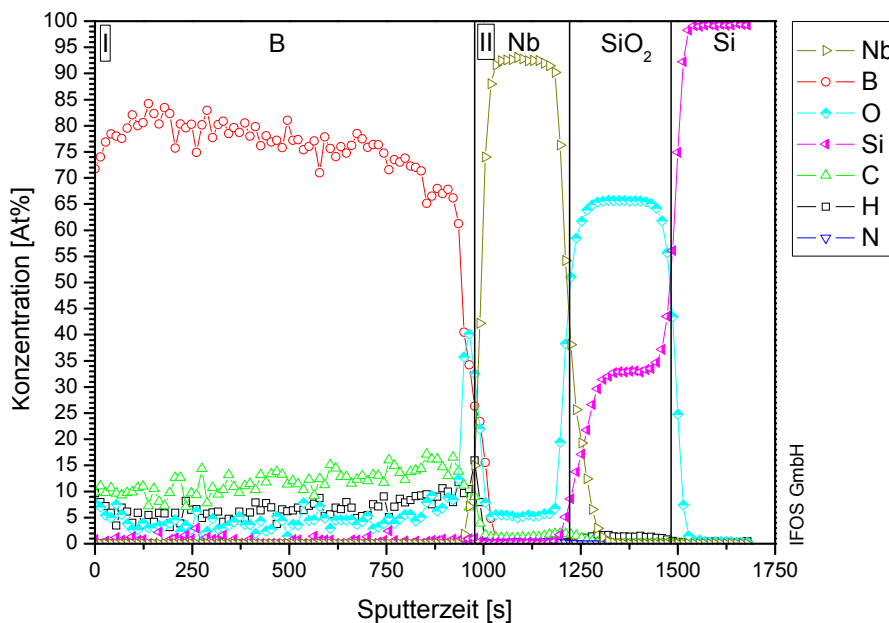


Abb. 4.1-4: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayers A.

Bei Bilayer B und C wurde die Bor-Schicht aufgesputtert (Sputter-Methode 1). Die hier nur dünn aufgebrachte Bor-Schicht (Zone I, etwa 50 nm) ist stark verunreinigt (Abb. 4.1-5 und 4.1-6). An der Probenoberfläche und an der Bor/Niob-Grenzfläche (Zone I/Zone II) ist die Schicht stark mit Sauerstoff versetzt (Bilayer B: 58-63 At%; Bilayer C: 60-65 At%). Bei Bilayer B ist mehr Sauerstoff als Bor innerhalb der Bor-Schicht detektierbar (Sauerstoff 45

At%; Bor 35 At%). Bei Bilayer C besteht die Bor-Schicht aus 58 At% Bor und 28 At% Sauerstoff. Beide Bilayer zeigen des Weiteren Verunreinigungen an Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium in Bereichen von je 5-10 At%.

Die Niob-Schichten der beiden Bilayer B und C (Zone II) sind sehr sauber und die Konzentration an Verunreinigungen liegt dort unterhalb von 5 At%. An der Niob/Substrat-Grenzfläche kommt es zur Interdiffusion von Niob, Sauerstoff und Silicium (Zone III).

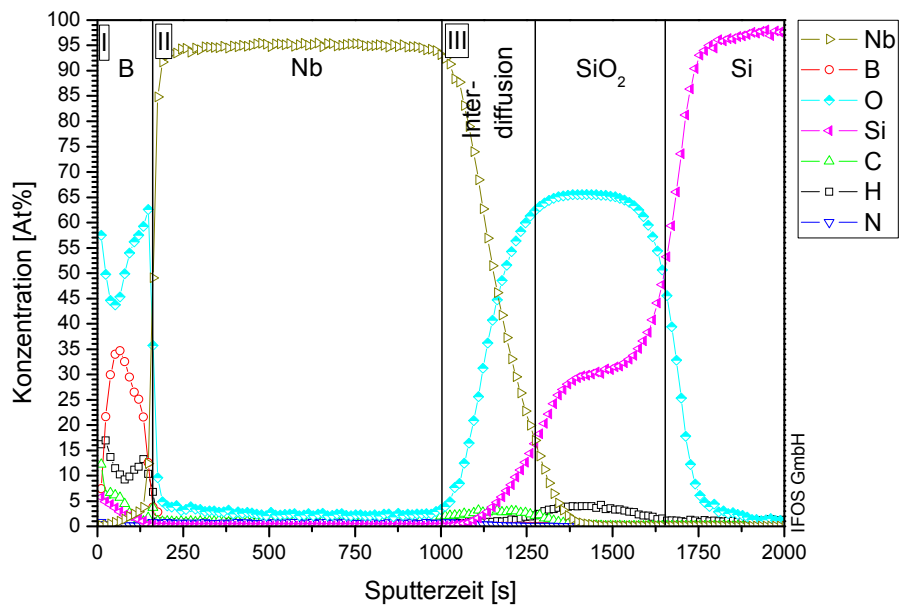


Abb. 4.1-5: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayers B.

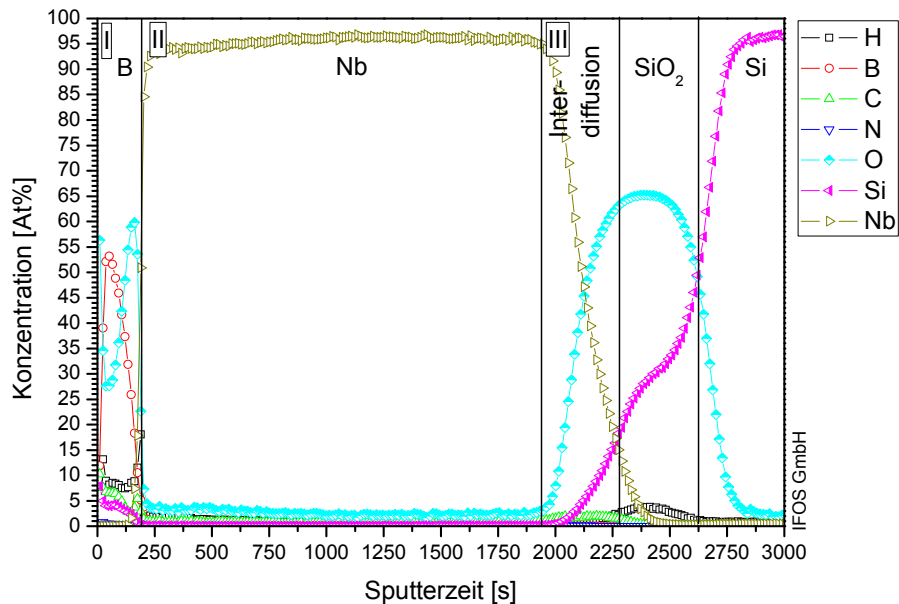


Abb. 4.1-6: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayers C.

Zur Tiefenprofilierung der Filme, werden diese nach und nach abgesputtert. Durch diesen Sputterprozess ist es möglich, dass die Umgebung texturiert, wodurch ein inhomogener Ab-

trag hervorgerufen wird. Tritt dieses Phänomen auf, so wirkt es sich auf dickere Filme stärker aus als auf dünnere und es kommt zu Messartefakten in den tiefer gelegenen Bereichen der Filme. Bei Bilayer C ist es möglicherweise zu solch einem Messartefakt gekommen. Dort zeigt sich, dass die Konzentration an Silicium innerhalb der SiO₂-Schicht in Richtung Oberfläche etwas schneller absinkt als bei Bilayer B. Allerdings ist dies hier nicht besonders ausgeprägt. Wesentlich deutlicher ist das Phänomen eines inhomogenen Abtrages im Tiefenprofil des reinen 500 nm Niobfilmes zu sehen (Kap. 4.1.4, Abb. 4.1-22).

Aufgrund der starken Verunreinigungen innerhalb der Bor-Schichten der Bilayer B und C wurden diese beiden Filme neu präpariert (Kap. 4.1.1.1).

AFM

Alle drei Ausgangsschichten zeigen relativ gleichmäßige Oberflächen. Die Rauigkeit des Bilayers B ist mit einem R_{rms} -Wert von 0,5 nm am niedrigsten (Tab. 4.1-1). Die Rauigkeit des Bilayers A ($R_{rms} = 0,6$ nm) ist durch kleine, regelmäßig auftretende, punktförmige Erhebungen leicht erhöht (Abb. 4.1-7). Bilayer C besitzt mit einem R_{rms} -Wert von 2,8 nm die größte Rauigkeit.

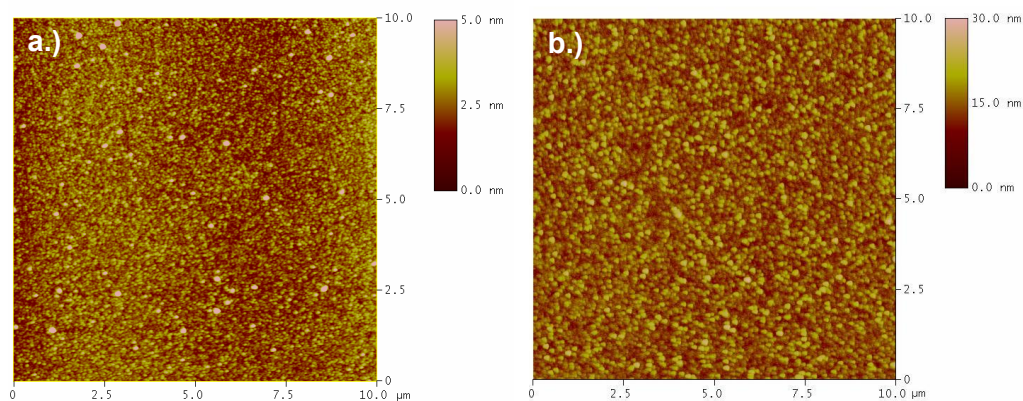


Abb. 4.1-7: AFM-Aufnahmen der Ausgangsschichten: a.) Bilayer A; b.) Bilayer C.

Ausgangsschicht	R_{rms} -Werte [nm]
Bilayer A	0,6
Bilayer B	0,5
Bilayer C	2,8

Tab. 4.1-1: Rauigkeiten der Ausgangsschichten der Bilayer A, B und C.

4.1.1.1. Neupräparation: Bilayer B-1 und C-1

Die Schichtsysteme der Bilayer B und C wurden neu präpariert (Bilayer B-1; Bilayer C-1). Für die Präparation wurde Sputter-Methode 2 verwendet.

XRD

Die XRD der Ausgangsschichten (Abb. 4.1-8) weisen wieder, neben dem Substrat-Reflex, nur den 110 Reflex des Niobs auf. Der Reflex des Bilayers B-1 liegt bei $37,4^\circ$ 2θ und ist noch weiter zu kleineren Winkeln verschoben als bei Bilayer B ($38,1^\circ$ 2θ). Auch der Bilayer C-1 zeigt, im Gegensatz zum Bilayer C ($38,5^\circ$ 2θ), eine Verschiebung zu kleineren Winkeln ($38,2^\circ$ 2θ).

Die aus der Halbwertsbreite dieses Reflexes berechnete Kristallitgröße liegt für Bilayer B-1 bei 11 nm und für Bilayer C-1 bei 13 nm. Die Kristallitgrößen liegen in einem ähnlichen Bereich wie die zuvor präparierten Bilayer B und C.

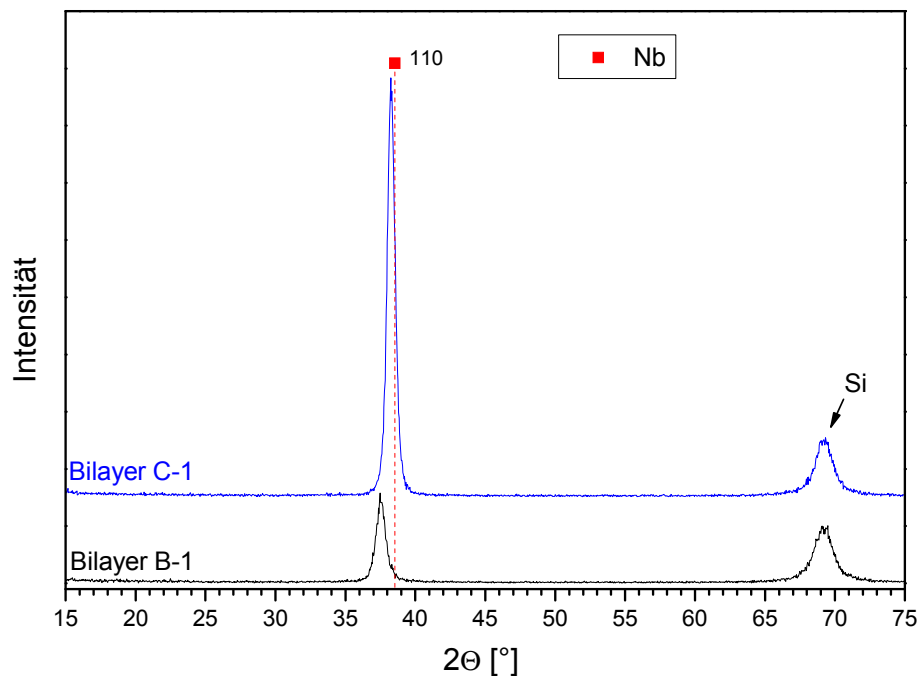


Abb. 4.1-8: Röntgendiffraktogramme der Ausgangsschichten der Bilayer B-1 und C-1.

SIMS

Die SIMS-Tiefenprofile der neuen Proben zeigen deutlich weniger Verunreinigungen innerhalb der Bor-Schicht (Zone I). Der Sauerstoff-Anteil des Bilayers B-1 (Abb. 4.1-9) liegt direkt an der Oberfläche nun bei 54 At% (Bilayer B: 58 At%) und an der Bor/Niob-Grenzfläche bei 45 At% (Bilayer B: 63 At%). Dazwischen sinkt der Sauerstoff-Anteil auf 15 At% ab und ist somit 30 At% niedriger als bei Bilayer B. Innerhalb der Bor-Schicht liegen die Anteile an Koh-

lenstoff, Wasserstoff und Silicium bei 5 At% bis 9 At%. Der Bor-Anteil des Bilayers B-1 steigt im Vergleich zu Bilayer B von 35 At% auf 68 At%.

Beim Bilayer C-1 steigt der Bor-Anteil in Vergleich zu Bilayer C von 58 At% auf 67 At% (Abb. 4.1-10, Zone I). Der Sauerstoff-Anteil an der Oberfläche beträgt 47 At% (Bilayer C: 60 At%) und sinkt dann innerhalb der Bor-Schicht auf 20 At% (Bilayer C: 65 At%). Die restlichen Verunreinigungen innerhalb der Bor-Schicht liegen bei 3 At% bis 8 At%.

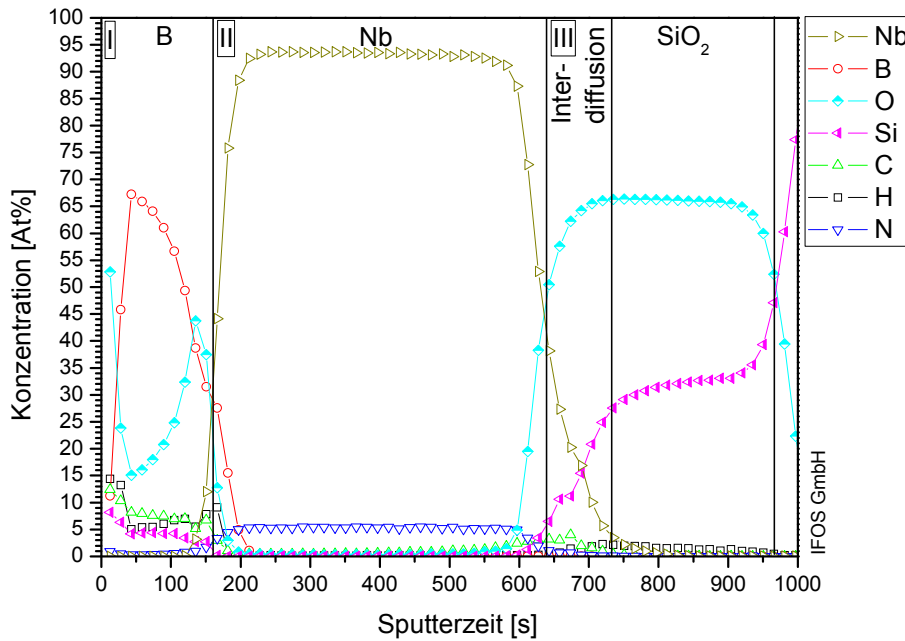


Abb. 4.1-9: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayers B-1.

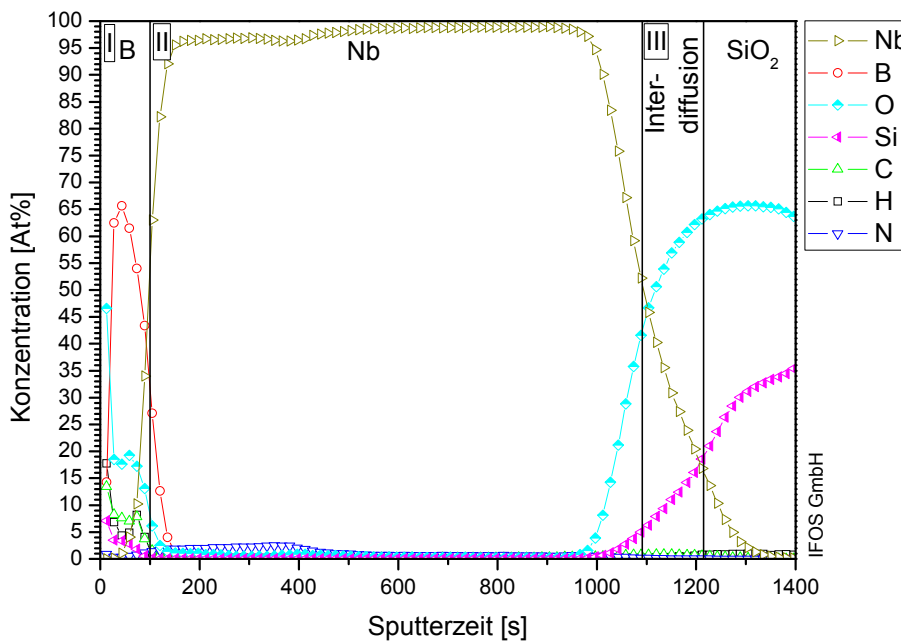


Abb. 4.1-10: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayers C-1.

In beiden Tiefenprofilen wird innerhalb des Niobs (Zone II) auch Stickstoff detektiert (Bilayer B-1: 5 At%, Bilayer C-1: 2 At%). Dieser stammt vermutlich aus Spuren von Gasen, welche sich noch in der Kammer der Magnetron-Sputteranlage befunden haben. Der Stickstoff-Anteil in den Bilayern B-1 und C-1 erklärt auch die stärkere Verschiebung des entsprechenden Niob 110 Reflexes im Vergleich zu der Verschiebung bei Bilayer B und C. Bei Bilayer B-1 und C-1 wird das Kristallgitter des Niobs durch den eingelagerten Stickstoff stärker gespannt.

Bei beiden Tiefenprofilen ist eine Interdiffusion von Niob, Sauerstoff und Silicium an der Grenzfläche zum Substrat sichtbar (Zone III).

AFM

Wie schon bei den Bilayern B und C ist auch bei den Bilayern B-1 und C-1 die Oberfläche sehr regelmäßig (Abb. 4.1-11). Die Rauigkeit des Bilayers B-1 ist mit 0,8 nm ähnlich zu der des Bilayers B (0,5 nm). Die Rauigkeit des Bilayers C-1 ist mit 2,4 nm wieder höher und ähnelt der des Bilayers C (2,8 nm).

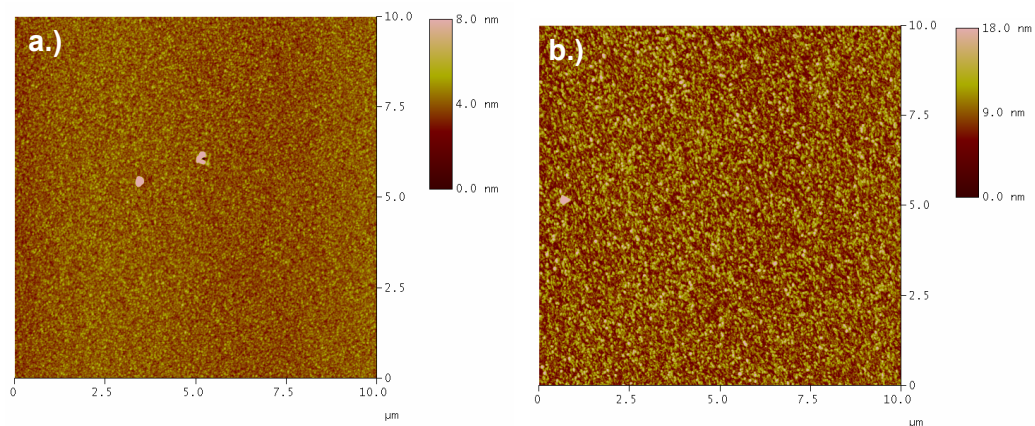


Abb. 4.1-11: AFM-Aufnahmen der Ausgangsschichten: a.) Bilayer B-1; b.) Bilayer C-1.

Ausgangsschicht	R _{rms} -Werte [nm]
Bilayer B-1	0,8
Bilayer C-1	2,4

Tab. 4.1-2: Rauigkeiten der Ausgangsschichten der Bilayer B-1 und C-1.

4.1.2. Multilayer

Multilayer mit Schichtdickenverhältnissen B : Nb von je 1 : 1 wurden abgeschieden. Beginnend mit Niob wurden je drei Niob- und drei Bor-Schichten alternierend aufgebracht (Abb. 4.1-12). Die Niob-Schichten wurden dabei aufgesputtert, die Bor-Schichten aufgedampft.

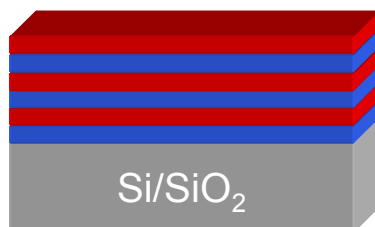


Abb. 4.1-12: Schematischer Aufbau des Multilayers
(blau: Niob; rot: Bor).

XRD und SIMS

Wie schon bei den Bilayern ist auch beim Multilayer durch das texturierte Aufwachsen nur der 110 Reflex des Niobs im XRD detektierbar. Der Reflex ist aufgrund von dilatativen Verspannungen wieder zu kleineren Winkeln verschoben ($37,5^\circ 2\theta$). Die aus der Halbwertsbreite des Niob-Reflexes berechnete Kristallitgröße beträgt 11 nm. Hinweise auf das aufgedampfte Bor sind auch hier im XRD nicht feststellbar.

Das SIMS-Tiefenprofil des Multilayers (Abb. 4.1-13) zeigt hohe Sauerstoffkonzentrationen an den Grenzflächen zwischen Niob und Bor, wobei diese an Bor/Niob-Grenzflächen mit 35-45 At% (Zonen I/II, III/IV, V/VI) größer sind als an Niob/Bor-Grenzflächen mit 20-26 At% (Zonen II/III, IV/V). Die Grenzflächen sind beim Multilayer weniger scharf als die der B/Nb-Bilayer (Kap. 4.1.1). Die Verunreinigungen dringen stärker in die Randbereiche der Niob-Zonen ein (Zone II, IV). Die Niob-Schicht der Zone VI ist stark mit Sauerstoff und Bor versetzt.

Innerhalb der Bor-Schicht sind die Elemente Kohlenstoff (15 At%), Wasserstoff (5-9 At%) und Sauerstoff (3-8 At%) detektierbar (Zonen I, III, V). Wie schon bei den Bilayern stammen die Verunreinigungen vermutlich aus dem Bor-Target bzw. aus Restgasen (z. B. Kohlenwasserstoffe) in der Präparationskammer während der Aufbringung der Schichten.

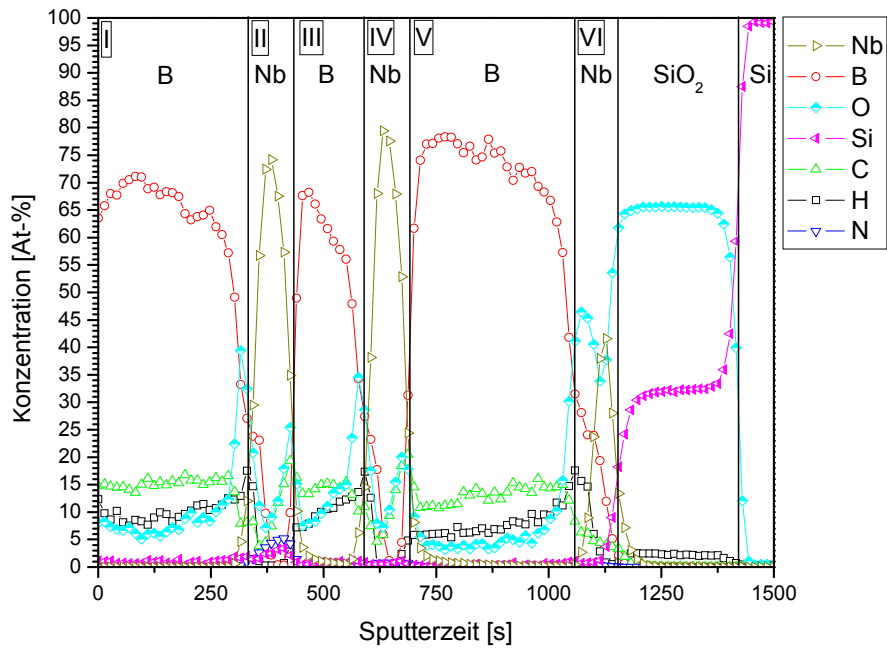


Abb. 4.1-13: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Multilayers.

AFM

Ähnlich wie bei den B/Nb-Bilayern ist die Oberfläche des Multilayers sehr gleichmäßig (Abb. 4.1-14) und besitzt wie zuvor die Bilayer A, B und B-1, mit einem R_{rms} -Wert von 0,6 nm eine sehr geringe Rauigkeit.

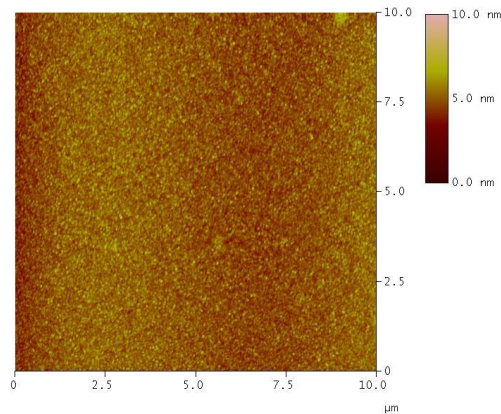


Abb. 4.1-14: AFM-Aufnahme der Ausgangsschicht des Multilayers.

4.1.3. Trilayer

Trilayer (Nb : B : Nb von 5 : 1 : 5) wurden abgeschieden (Abb. 4.1-15). Sowohl die Niob- als auch die Bor-Schichten wurden aufgesputtert (Bor nach Sputter-Methode 1).

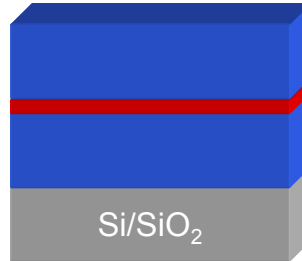


Abb. 4.1-15: Schematischer Aufbau des Trilayers (blau: Niob; rot: Bor).

XRD und SIMS

Auch bei dem Röntgendiffraktogramm des Trilayers ist nur der 110 Reflex des Niobs bei 38° 2θ sowie der breite Reflex des Silicium-Substrates bei 69° 2θ detektierbar. Der Niob-Reflex ist aufgrund von dilatativen Spannungen wieder zu kleineren Winkeln verschoben. Die aus diesem Reflex berechnete Kristallitgröße beträgt 10 nm.

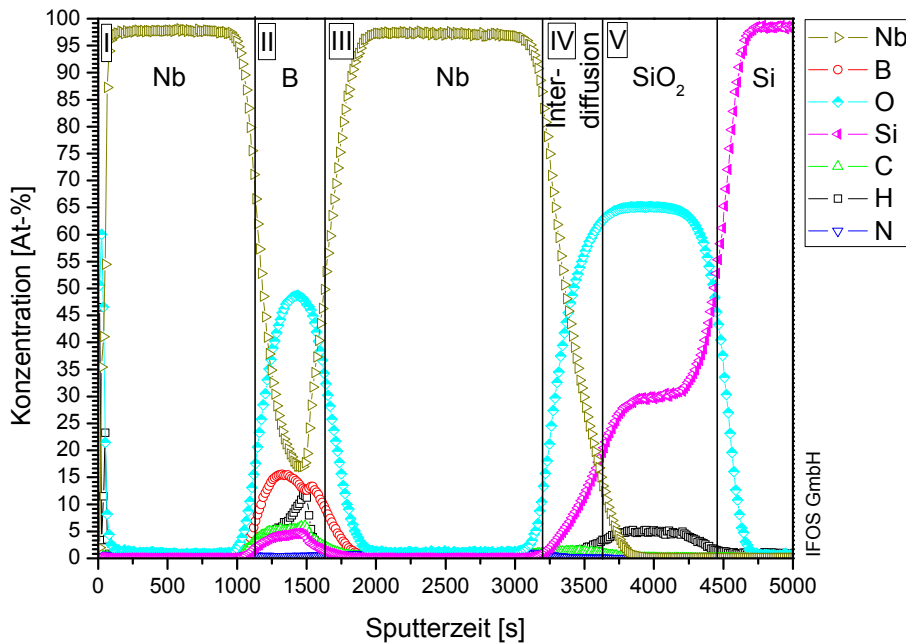


Abb. 4.1-16: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Trilayers.

Im SIMS-Tiefenprofil des Trilayers (Abb. 4.1-16) ist in der Bor-Schicht (Zone II) wieder eine Sauerstoffkonzentration detektierbar, welche mit 48 At% deutlich über der des Bors liegt (13-15 At%). Auch Niob ist mit 18 At% in der Bor-Schicht zu finden (18 At%). Des Weiteren liegen dort Wasserstoff (5-10 At%), Kohlenstoff (6 At%) und Silicium (5 At%) vor. Die Niob-Schichten selbst sind frei von Verunreinigungen (Zone I, III). An der Niob/Substrat-

Grenzfläche kommt es zur Interdiffusion (Zone IV). Innerhalb der SiO₂-Schicht sind 5 At% Wasserstoff detektierbar (Zone V).

Aufgrund der hohen Konzentration an Verunreinigungen in der Bor-Schicht wurde dieser Schichttyp ebenfalls neu präpariert (Trilayer-1, Kap. 4.1.3.1)

AFM

Die AFM-Aufnahme des Trilayers zeigt Verunreinigungen auf der Oberfläche. (Abb. 4.1-17). Die Rauigkeit wird dadurch erhöht. Der R_{rms}-Wert des Trilayers beträgt 2,5 nm.

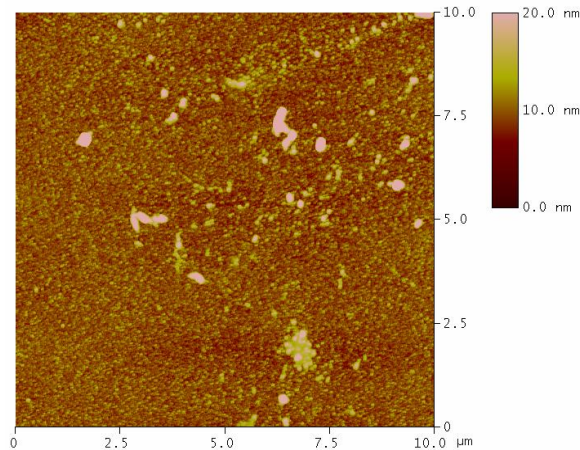


Abb. 4.1-17: AFM-Aufnahme der Ausgangsschicht des Trilayers.

4.1.3.1. Neupräparation: Trilayer-1

Der Trilayer wurde mittels Sputter-Methode 2 neu präpariert.

XRD

Das Röntgendiffraktogramm des Trilayer-1 zeigt diesmal bei etwa 38° 2 Θ eine Überlagerung mehrerer Reflexe. Ein Lorentz-Fit über diesen Bereich (Abb. 4.1-18) zeigt, dass es dort zur Überlagerung von drei Reflexen kommt. Zu den entfaltenen Reflexen lassen sich der 110 Reflex des Niobs sowie der 110 und 101 Reflex des Nb₆O zuordnen. Im zuvor präparierten Trilayer (Kap. 4.1.3) wurde kein Nb₆O gefunden. Ansonsten ist im Röntgendiffraktogramm der Substratreflex bei etwa 69° 2 Θ detektierbar.

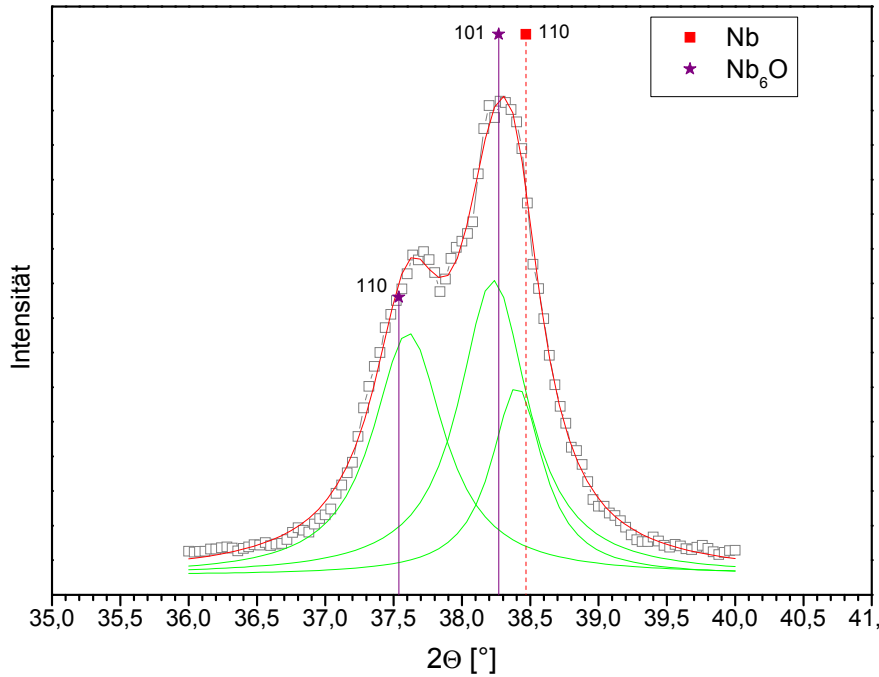


Abb. 4.1-18: Lorentz-Fit der Ausgangsschicht des Trilayers-1. Ausschnitt des Röntgendiffraktogrammes. Grün: entfaltete Reflexe, rot: berechneter resultierender Graph, grauen Kästen: gemessenes Röntgendiffraktogramm.

SIMS

Betrachtet man das SIMS-Tiefenprofil des Trilayers-1 so zeigt sich, dass die Nb₆O-Phase an allen Grenzflächen lokalisiert sein kann (Abb. 4.1-19). In diesen Bereichen kommt es zur Interdiffusion zwischen Niob und Sauerstoff.

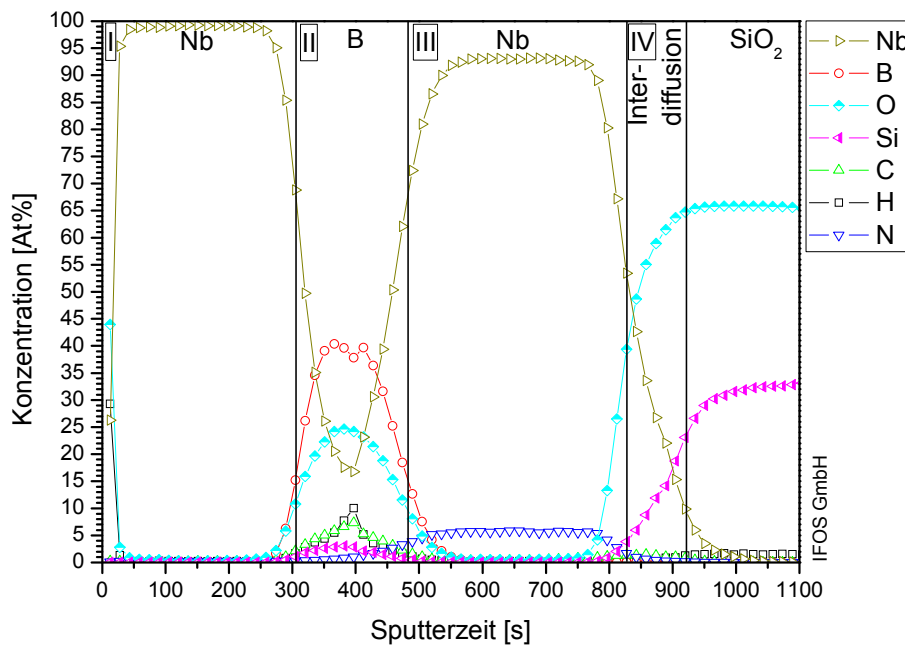


Abb. 4.1-19: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Trilayers-1.

Innerhalb der Bor-Schicht (40 At%) konnte durch die Neupräparation des Trilayers der Anteil an Sauerstoff deutlich verringert werden (von 48 At% auf 25 At % reduziert). Die Anteile an Wasserstoff (10 At%), Kohlenstoff (8 At%) und Silicium (3 At%) liegen in einem ähnlichen Rahmen wie beim zuvor präparierten Trilayer (Zone II). In der am Substrat gelegenen Niob-Schicht (Zone III) findet man den, vermutlich aus Restgasen in der Kammer der Sputteranlage stammenden, Stickstoff (5 At%).

AFM

Im Vergleich zum zuvor präparierten Trilayer ist die Oberfläche deutlich gleichmäßiger aufgeraut (Abb. 4.1-20). Der R_{rms} des Trilayers-1 ist mit 1,2 nm nur etwa halb so groß wie der des Trilayers.

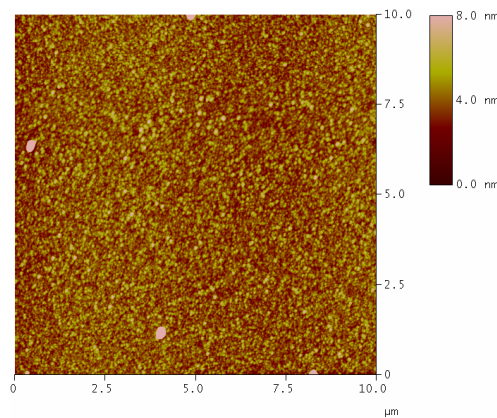


Abb. 4.1-20: AFM-Aufnahme der Ausgangsschicht des Trilayers-1.

4.1.4. Niobfilme

200 nm bzw. 500 nm dicke Niobfilme wurden auf Si/SiO₂-Substraten aufgesputtert (Abb. 4.1-21). Es handelte sich bei den Filmen um Ausgangsschichten, die im Rahmen der Doktorarbeit von V. Matylitskaya^[21] präpariert wurden (Sputter-Methode 3).

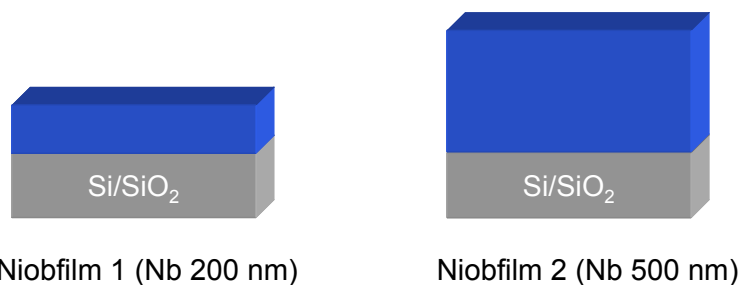


Abb. 4.1-21: Schematischer Aufbau der Niobfilme (blau: Niob).

XRD und SIMS

Bei den Röntgendiffraktogrammen der Niobfilme 1 und 2 ist wie schon bei den zuvor gezeigten Ausgangsschichten nur der 110 Reflex des Niobs detektierbar. Bei $69^\circ 2\theta$ erscheint der breite Reflex des Silicium-Substrates. Die Kristallitgröße beträgt für beide Filme 13 nm.

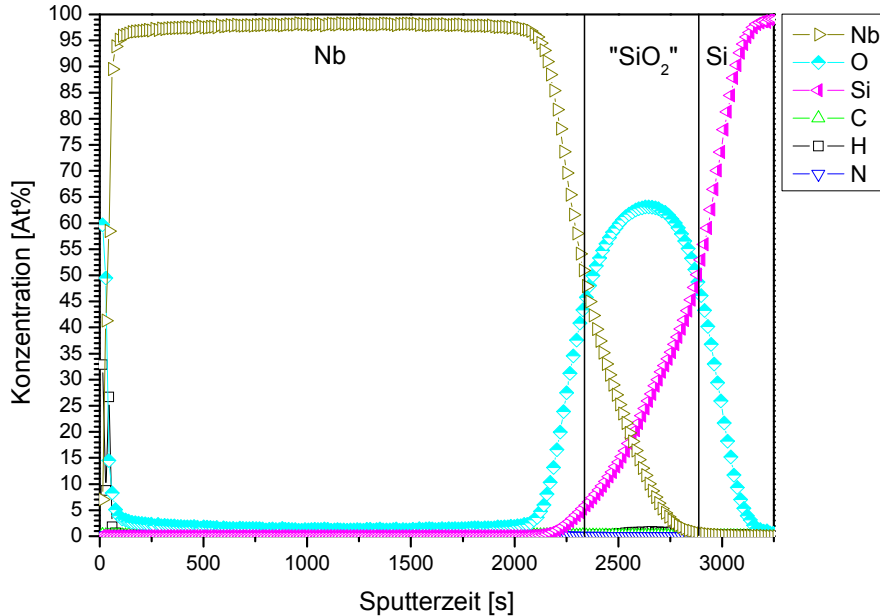
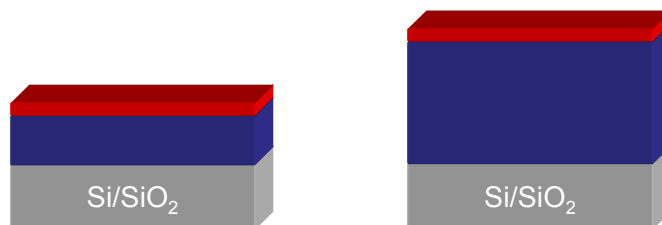


Abb. 4.1-22: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Niobfilms 2.

Abb. 4.1-22 zeigt das SIMS-Tiefenprofil des Niobfilms 2. Die Niob-Schicht ist frei von Verunreinigungen. Der Bereich des SiO_2 zeigt nicht die sonst bekannten scharfen Profile an den Grenzflächen. Dies wird hervorgerufen durch einen inhomogenen Abtrag während des Absputterns der Probe für das Tiefenprofil. Die aufgenommenen Tiefenprofile der getemperten Proben des Niobfilms 2 (Kap. 4.2.7) zeigen die üblichen scharfen Übergänge am Substrat.

4.1.5. B/ Nb_2N -Bilayer (Bilayer D und E)

Die Nb_2N -Schicht dieser Bilayer (Abb. 4.1-23) wurde durch eine Nitridierung von 200 nm bzw. 500 nm dicke Niobschichten mittels der RTP erzeugt (Kap. 3). Das Bor wurde anschließend nach Sputter-Methode 1 abgeschieden.



Bilayer D (B : Nb_2N ~ 1 : 4) Bilayer E (B : Nb_2N ~ 1 : 10)

Abb. 4.1-23: Schematischer Aufbau der Bilayer D und E (dunkelblau: Nb_2N ; rot: Bor).

XRD

Die Röntgendiffraktogramme der Ausgangsschichten der Bilayer D und E zeigen Reflexe von Nb_2N bei $33,8^\circ 2\theta$, $35,9^\circ 2\theta$, $38,4^\circ 2\theta$, $50,2^\circ 2\theta$, $60,5^\circ 2\theta$, $71,4^\circ 2\theta$, $72,5^\circ 2\theta$ und $74,1^\circ 2\theta$ (Abb. 4.1-24). Die Intensitäten der Nb_2N -Reflexe des dickeren Films (Bilayer E) sind etwas größer als die des dünneren Bilayers D. Bei $38,4^\circ 2\theta$ ist der Reflex des Bilayers D sogar stark verringert. Des Weiteren sind schwache Reflexe von NbO_2 detektierbar ($35,3^\circ 2\theta$, $37,3^\circ 2\theta$, $41,5^\circ 2\theta$, $45^\circ 2\theta$ und $65,9^\circ 2\theta$). Hinweise auf die Bor-Schicht erscheinen nicht im XRD.

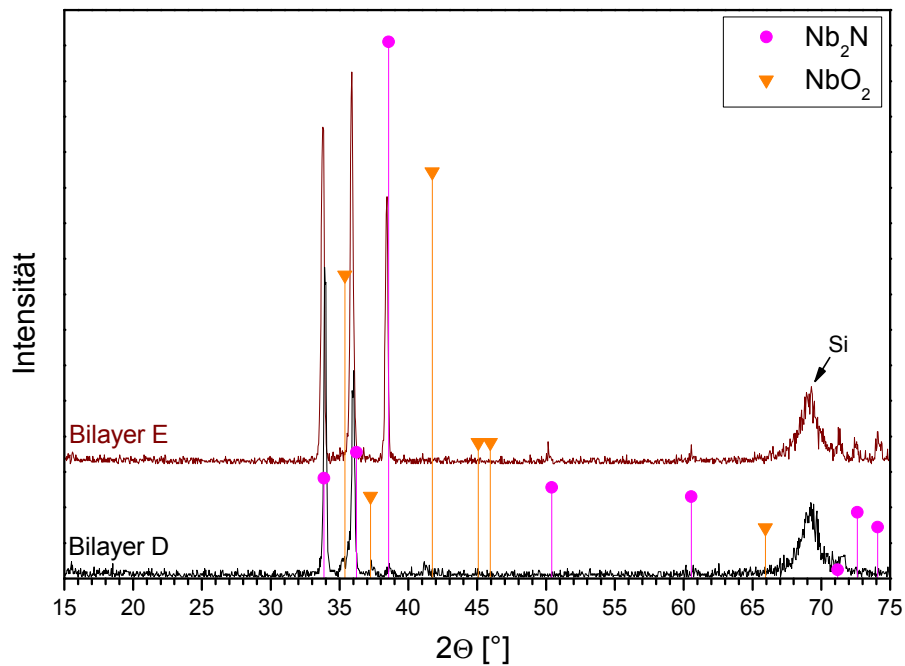


Abb. 4.1-24: Röntgendiffraktogramme der Ausgangsschichten der Bilayer D und E.

Nb_2N		NbO_2	
2θ	hkl	2θ	hkl
33,8	100	35,3	222
35,9	002	37,3	440
38,4	101	41,5	620
50,2	102	45	541
60,5	110	65,9	662
71,4	200		
72,5	112		
74,1	201		

Tab. 4.1-3: Übersicht über die detektierten Reflexe und deren hkl-Werte.

Tabelle 4.1-3 gibt die hkl-Werte der detektierten Reflexe wieder. Eine Auflistung aller Reflexe der, in dieser Doktorarbeit vorkommenden Verbindungen sowie deren entsprechende hkl-Werte befindet sich im Anhang (Kap. 8.3).

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil des Bilayers E zeigt, dass das im XRD detektierte NbO_2 an der Grenzfläche zum Substrat, durch die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus der SiO_2 -Schicht, entsteht (Abb. 4.1-25, Zone IV). Dies wird ausgelöst durch die Temperaturen während der Nitridierung der Niob-Schicht zum Nb_2N . Das ebenfalls in diesem Bereich hineindiffundierte Silicium führt zu keiner im XRD sichtbaren Bildung von Siliciden, könnte aber die Ausbildung des Kristallgitters des NbO_2 behindern und somit die geringe Intensität der NbO_2 -Reflexe und deren Breite erklären.

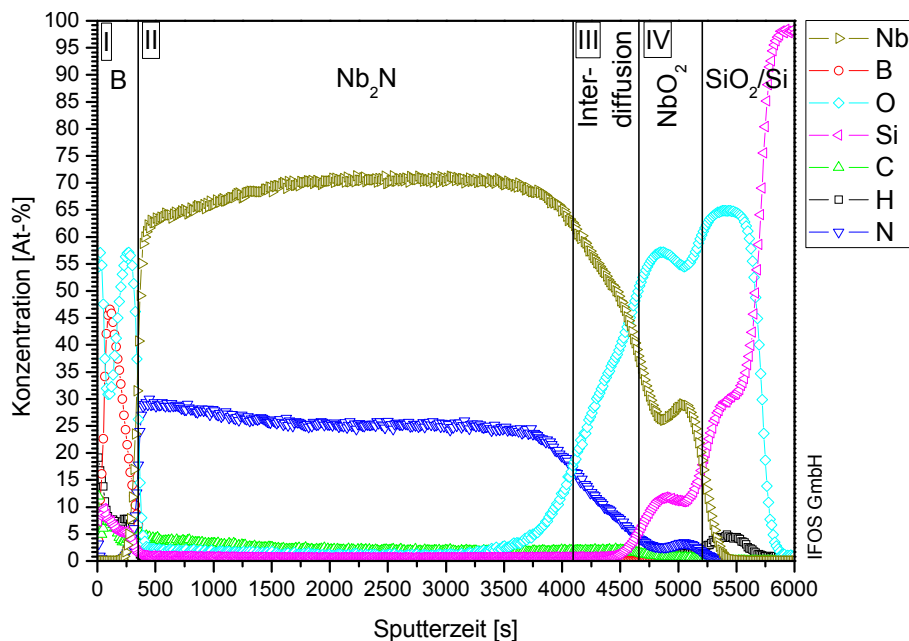


Abb. 4.1-25: SIMS-Tiefenprofil der Ausgangsschicht des Bilayer E.

In Zone III kommt es zur Interdiffusion von Niob, Sauerstoff, Stickstoff und Bor (Zone III). Darauf folgt die eigentliche Schicht mit Nb_2N (Zone II). An der Bor/Niob-Grenzfläche (Zone I/II) und auf der Oberfläche ist eine hohe Sauerstoffkonzentration feststellbar (58 At%). Die Bor-Schicht (Zone I) ist wieder verunreinigt mit Sauerstoff (30 At%), Wasserstoff (8 At%), Silicium (10-5 At%) und Kohlenstoff (8-5 At%).

AFM

Die R_{rms} -Werte der beiden Bilayer sind mit 4,4 nm für Bilayer D und 4,3 nm für Bilayer E, im Vergleich zu den anderen Ausgangsschichten, relativ hoch (Tab. 4.1-4). Dies ist bedingt durch die zuvor durchgeführte Temperung zur Erzeugung der Nb_2N -Schicht. Durch die Eindiffusion des Stickstoffes in das Niobgitter kommt es zu einer Aufrauung der Schicht (Abb.

4.1-26). Der dünnere Bilayer D zeigt dabei eine Aufrauung mit regelmäßig auftretenden, punktförmigen Erhebungen, währenddessen der dickere Bilayer E unregelmäßig aufgeraut ist.

Ausgangsschicht	R_{rms} -Werte [nm]
Bilayer D	4,4
Bilayer E	4,3

Tab. 4.1-4: R_{rms} -Werte der Ausgangsschichten der Bilayer D und E.

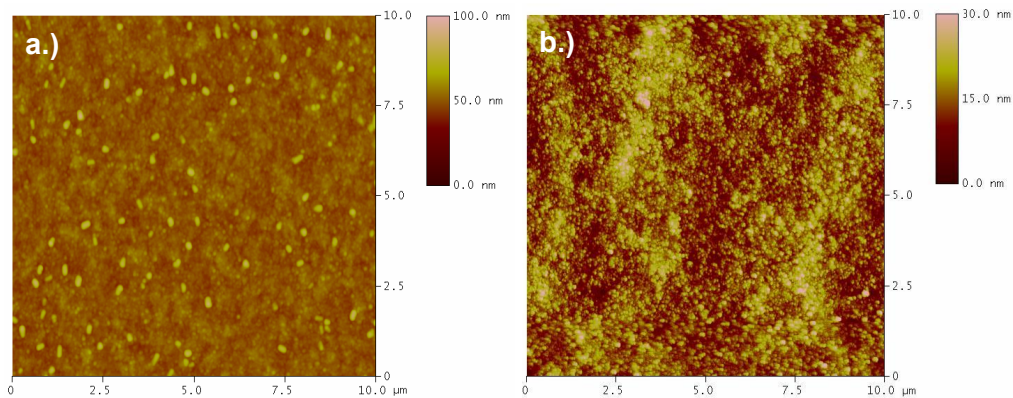


Abb. 4.1-26: AFM-Aufnahmen der Ausgangsschichten: a.) Bilayer D; b.) Bilayer E.

4.2. Temperungen in Argon

4.2.1. Temperung des Bilayers A in Argon (B : Nb 1 : 1)

XRD

Temperung in Argon für eine Minute

Die Diffraktogramme der für eine Minute in Argon getemperten Proben des Bilayers A zeigen bis 800 °C ein Absinken in der Intensität des 110 Reflexes des Niobs (Abb. 4.2-1). Gleichzeitig verbreitert sich der Reflex stark, was für Störungen im Kristallgitter des Niobs spricht. Dies wird verursacht durch die Eindiffusion von Bor in die Niob-Schicht.

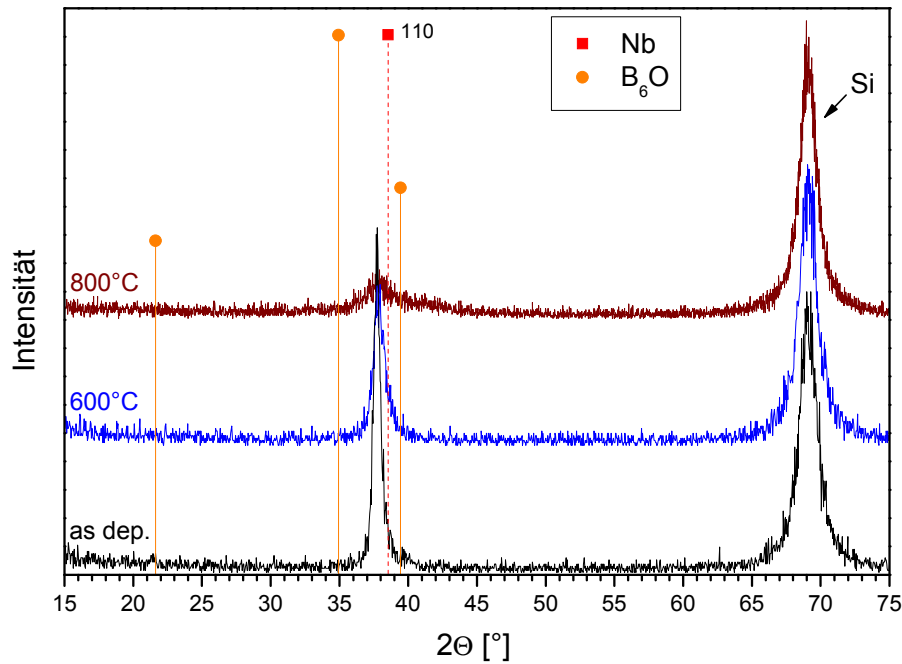


Abb. 4.2-1: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A. Eine Minute in Argon bis 800 °C.

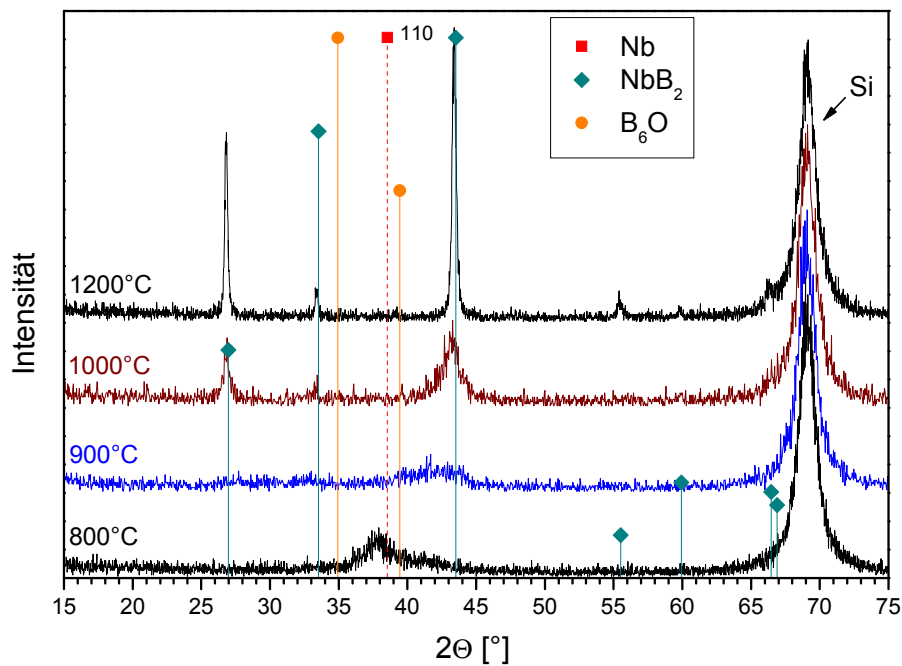


Abb. 4.2-2: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A. Eine Minute in Argon von 900 °C bis 1200 °C.

Die Kristallinität des gesamten Filmes wird durch die Eindiffusion des Bors beeinflusst. So sind bei 900 °C keine scharfen Reflexe zu sehen, sondern nur schwache und sehr breite Signale (Abb. 4.2-2). Ab einer Temperatur von 1000 °C sind Reflexe erkennbar, welche sich dem NbB_2 zuordnen lassen ($26,8^\circ 2\theta$, $33,3^\circ 2\theta$ und $43,3^\circ 2\theta$). Bei 1100 °C und 1200 °C werden diese Reflexe immer schärfer und steigen in ihrer Intensität an. Bei 1200 °C zeigen

sich zusätzlich zu den drei schon bekannten Reflexen vom NbB₂ weitere Reflexe bei 55,5° 2 θ , 59,9° 2 θ und 66,3° 2 θ .

Die aus der Ausgangsschicht bekannten schwachen Reflexe der B₆O-Phase (35° 2 θ und 39,6° 2 θ) sind bei den höheren Temperaturen (900 °C, 1000 °C und 1200 °C) wieder detektierbar (Abb. 4.2-3).

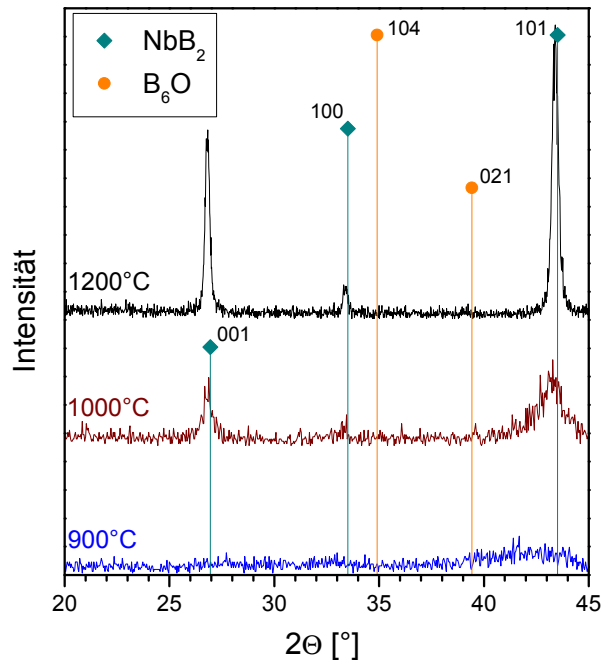


Abb. 4.2-3: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A (Ausschnitt). Eine Minute in Argon von 900 °C bis 1200 °C.

Temperung in Argon bei verschiedenen Temperzeiten

Mit den Temperungen des Bilayers A mit Zeiten von 30 Sekunden und zwei Minuten sollte überprüft werden, ob die Phasen bei anderen Temperaturen auftreten und ob es zu einer besseren oder schlechteren Ausbildung dieser Phasen kommt. Die Temperatur wurde von 600 °C bis 1100 °C variiert.

Es zeigt sich bei Bilayer A, dass die Temperzeit keinen Einfluss darauf hat, ab welcher Temperatur die Phasenbildung beginnt. Ebenso wie bei den zuvor gezeigten einminütigen Temperungen sinkt die Intensität des Niob-Reflexes bis zu Temperaturen von 800 °C immer weiter ab. Bei 800 °C erscheint bei etwa 28° 2 θ ein Reflex der zu einer SiO_x-Phase gehört (nähere Informationen siehe Ende Kap. 4.2.1). In den in den weiteren Temperungen des Bilayers A wurde dieser Reflex nicht gefunden.

Ab 900 °C sind erste Anzeichen von NbB₂ detektierbar, dessen Reflexe in ihrer Intensität ansteigen je höher die gewählte Temperatur ist.

Wie Abb. 4.2-4 in einer Gegenüberstellung der Argontemperaturen des Bilayers A bei 1100 °C bei verschiedenen Temperzeiten zeigt, sind bei einer eingestellten Temperatur die Reflexe des NbB₂ von größerer Intensität je länger die Temperzeit gewählt wurde. Die Kristallitgröße der NbB₂-Phase steigt von etwa 11 nm bei der 30-sekündigen Temperung auf etwa 21 nm bei der zweiminütigen Temperung an (berechnet mittels der Scherrer-Gleichung über den 101 Reflex).

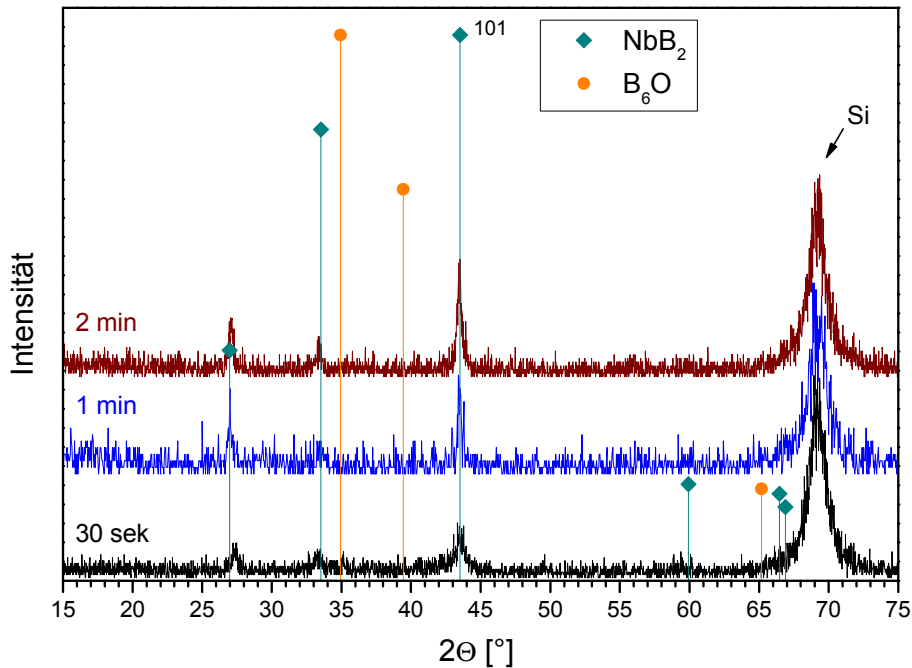


Abb. 4.2-4: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A. In Argon bei 1100 °C.

Die schwachen Reflexe des B₆O treten zwischen 900 °C und 1100 °C bei den 30-sekündigen Temperungen auf, ihre Intensität verändert sich durch eine Variation der Temperzeit kaum. Bei den zweiminütigen Temperungen wurden sie nicht gefunden.

Tabelle 4.2-1 zeigt eine Übersicht über die gewählten Temperzeiten und die im XRD detektierten Phasen.

T [°C]	Bilayer A (B : Nb 1 : 1): Temperung in Ar		
	30 s	1 min	2 min
As dep.			Nb
600	Nb	Nb	Nb, SiO _x
700			Nb
800			Nb
900	NbB ₂ , B ₆ O	NbB ₂ , B ₆ O	NbB ₂
1000		NbB ₂	
1100		NbB ₂	
1200	nicht ge- tempert	NbB ₂ , B ₆ O	nicht ge- tempert

Tab. 4.2-1: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers A. In Argon bei verschiedenen Temperzeiten.

SIMS

Abb. 4.2-5 zeigt das Tiefenprofil des Bilayers A nach einer zweiminütigen Temperung in Argon bei 700 °C. Die Einteilung in Zonen soll dabei die Beschreibung der verschiedenen Filmbereiche erleichtern.

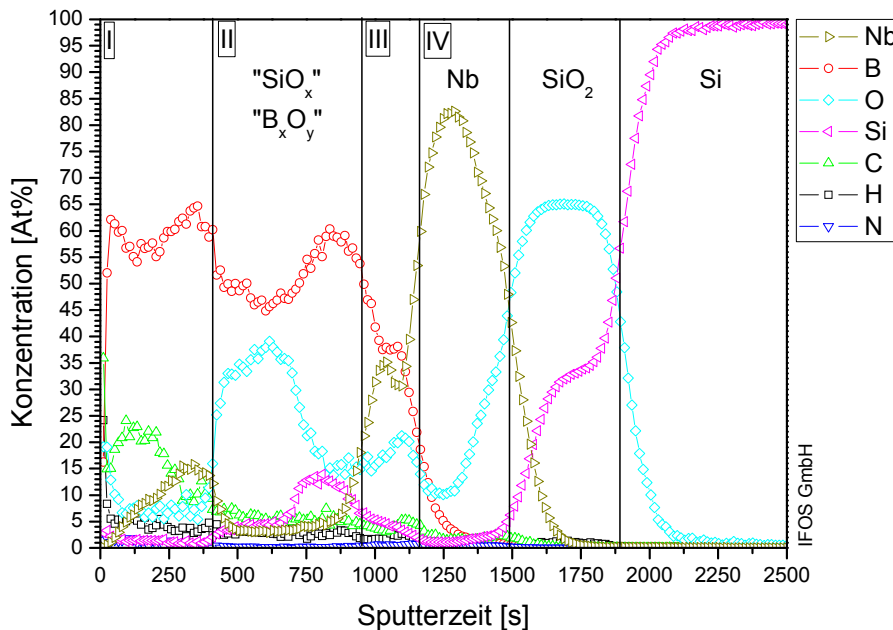


Abb. 4.2-5: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers A. Zwei Minuten in Argon bei 700 °C.

Die einzelnen Elemente innerhalb des Films beginnen durch die Temperung ineinander zu diffundieren. Zone I stellt einen Teil der Bor-Schicht dar (55-65 At%). In diesem Bereich befindet sich der Großteil der Kohlenstoffverunreinigung. Die Kohlenstoffkonzentration in diesem oberflächennahen Bereich ist, im Vergleich zur Ausgangsschicht, von 10 At% bis

15 At% auf bis zu 25 At% angestiegen. Spätere Untersuchungen zeigten, dass der Kohlenstoff über den Graphitsuszeptor der RTP-Kammer in die Schicht gelangt (siehe Kap. 4.2.7). Der Suszeptor dient dabei sowohl als Ablage für die Proben, als auch zur Bestimmung der Temperatur mittels des Pyrometers. Bei Anwesenheit von Spuren an Sauerstoff kann es während der Temperung zur Entstehung von CO kommen und darüber Kohlenstoff in den Film eingetragen werden. Zusätzlich zum Kohlenstoff befinden sich in Zone I Niob (bis zu 15 At%), Sauerstoff (8 At%), und Wasserstoff (4 At%). Das Auffinden von Niob in getrennten Bereichen des Filmes ist ungewöhnlich. Aus Erfahrungen anderer Versuchsreihen zeigt sich üblicherweise eine gleichmäßige Diffusion, so dass außer in Zone I, III und IV auch in Zone II Niob detektierbar sein müsste. Die hier gefundene Elementverteilung spricht für vorhandene Risse im untersuchten Film, über die es zu einer beschleunigten Diffusion kommen kann. Lichtmikroskopaufnahmen (LM-Aufnahmen) zeigen solche Risse in der Probe (Abb. 4.2-7).

Im weiter innen liegenden Teil der Bor-Schicht (Zone II) liegt ein Bereich in dem die Sauerstoffkonzentration zwischen 49 At% und 16 At% und die von Silicium zwischen 5 At% und 14 At% schwankt. Im XRD dieser Probe (Abb. 4.2-9) zeigt sich ein Reflex der vermutlich zu einem Siliciumoxid (SiO_x) gehört (siehe auch S. 78). Welches stöchiometrische Zusammensetzung das SiO_x besitzt, ist nicht eindeutig bestimmbar. Die Borkonzentration schwankt in Zone II zwischen 45 At% und 59 At%. Es besteht die Möglichkeit, dass sich eine Phase B_xO_y gebildet hat. Allerdings zeigt das XRD dieser Probe keine Reflexe die darauf hindeuten.

In der darauffolgenden Zone III kommt es während der Temperung zur Interdiffusion von Niob und Bor. Niob und Bor liegen mit 38 At% bzw. 35 At% etwa im Verhältnis 1 : 1 vor. Die im XRD auftretenden sehr schwachen Signale passen allerdings nicht zu den Reflexlagen einer NbB-Phase, wie sie z. B. im neupräparierten Bilayer B-1 gefunden wird (Kap. 4.2.3). Auch andere aus dem Tiefenprofil denkbare Phasen konnten nicht zugeordnet werden. Im XRD zeigt sich, im Vergleich zur Ausgangsschicht, durch das Eindringen des Bors in das Niob-Kristallgitter eine leichte Verbreiterung des 110 Niobreflexes. In Zone III ist Sauerstoff mit 20 At% detektierbar.

In Zone IV befindet sich die weitere Niob-Schicht. An dessen Grenzfläche zum Substrat ist eine Ausdiffusion des Sauerstoffes ins Niob erkennbar.

Das SIMS-Tiefenprofil einer für eine Minute bei 1000 °C getemperten Probe des Bilayers A zeigt klar definierte Bereiche (Abb. 4.2-6). In die gesamte Niob-Schicht ist Bor eindiffundiert und hat dort eine NbB_2 -Phase gebildet (Zone II). Die Eindiffusion des Bors erfolgt sehr schnell. Die Zwischengitterplätze des Niob-Kristallgitters werden durch das Bor besetzt. Das daraus entstehende NbB_2 wirkt als effektive Diffusionsbarriere für die Verunreinigungen an Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff. Diese Verunreinigungen verbleiben in der Oberflä-

chenschicht aus überschüssigem Bor (Zone I). In Zone I oder III kann die B_6O -Phase lokalisiert sein, deren Reflexe schwach im XRD zu finden sind. In der, an der Grenzfläche zum Substrat, gelegenen Zone III kommt es zur Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Substrat. Dort liegen Bor (56 At%), Niob (27 At%) und Sauerstoff (14 At%) vor.

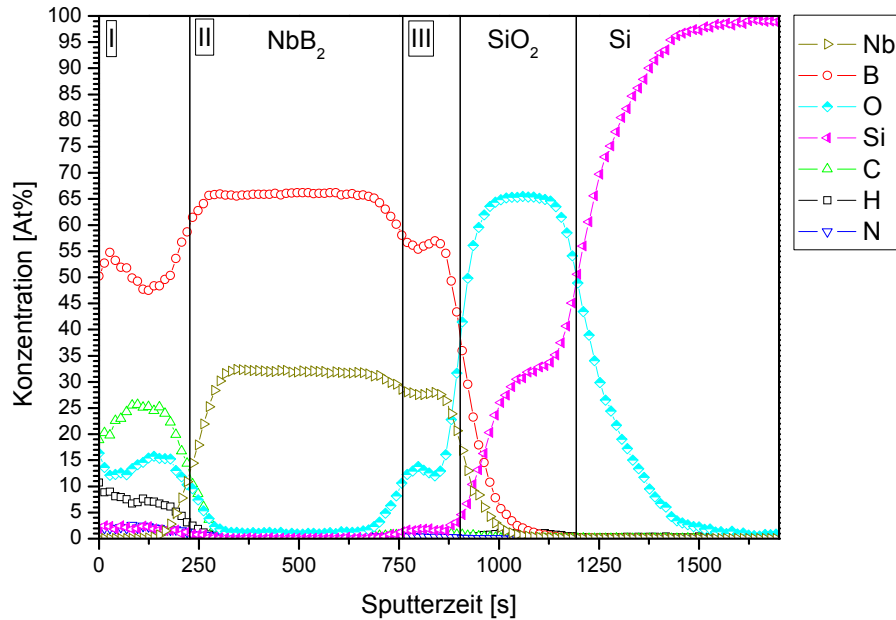


Abb. 4.2-6: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers A. Eine Minute in Argon bei 1000 °C.

LM und REM

Eine Betrachtung der Oberfläche mittels des Lichtmikroskops zeigt, dass nach der Temperung des Bilayers A in Argon bei 700 °C die Probenoberfläche eine zellenartige Struktur aufweist und aufgeraut ist. Entlang der zellenartigen Struktur zeigen sich an einigen Stellen leichte Aufschmelzungen, doch sind auch große Aufschmelzungen und Risse zu sehen (Abb. 4.2-7). Ansonsten kommt es zu regelmäßigen, kleinen Aufrauungen.

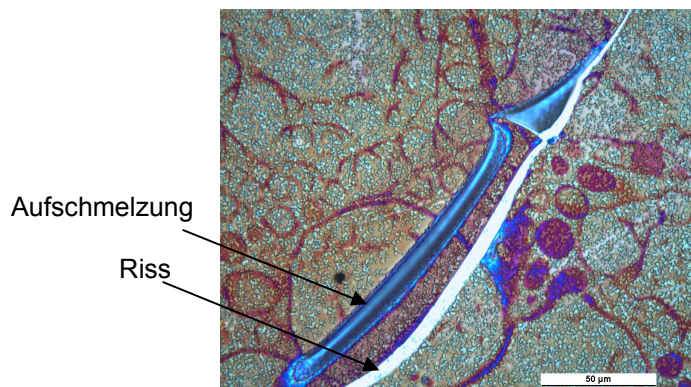


Abb. 4.2-7: LM-Aufnahmen des getemperten Bilayers A. Zwei Minuten in Argon bei 700 °C.

REM-Aufnahmen der bei 1000 °C getemperten Proben des Bilayers A zeigen, dass es ebenfalls zu einer Aufrauung der Probenoberfläche kommt (Abb. 4.2-8). Zusätzlich bilden sich Hillocks aus, deren Oberflächen mit Rissen versehen sind.

Risse werden durch auftretende, intrinsische Spannungen erzeugt, die durch die Aufweitung des Niob-Kristallgitters bei der Eindiffusion des Bors entstehen. Nach zweiminütigen Temperungen sind diese Spannungen so stark, dass sie verstärkt über Risse abgebaut werden müssen. Diese Risse erstrecken sich über große Bereiche der Oberfläche (Abb. 4.2-7 und 4.2-8b).

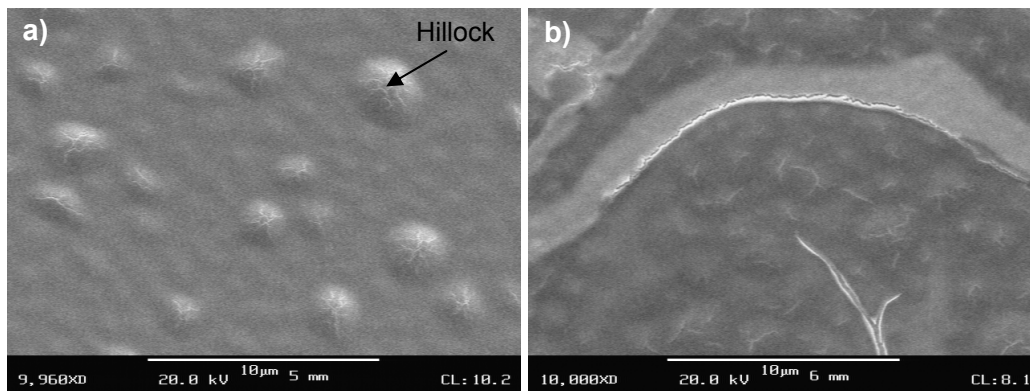


Abb. 4.2-8: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers A. In Argon bei 1000 °C: a) für eine Minute; b) für zwei Minuten.

Der SiO_x-Reflex

Einige Proben der untersuchten Schichtsysteme weisen bei Argontemperaturen mit niedrigen Temperaturen (bis max. 800 °C) bei etwa 28° 2θ einen Reflex auf, der sich nicht eindeutig zuordnen lässt. Als typisches Beispiel ist in Abb. 4.2-9 eine entsprechende Temperung des Bilayers A für zwei Minuten in Argon bei 700 °C gezeigt.

SIMS-Tiefenprofile solcher Proben weisen einen Bereich innerhalb der Probe auf, in dem Silicium scheinbar von außen hineindiffundiert ist (siehe Abb. 4.2-5, Zone II). Unter Berücksichtigung der XRD-Basisdatenbank^[92] und der aufgenommenen SIMS-Tiefenprofile lässt sich vermuten, dass es sich dabei um einen Reflex eines Siliciumoxides (SiO_x) handelt. Eine genauere Zuordnung ist nicht möglich, da die meisten Siliciumoxide einen Reflex bei 28° 2θ aufweisen.

Es ist ebenfalls möglich, dass es durch die Temperungen innerhalb des Substrates durch Agglomeration von Sauerstoff zur Bildung von Sauerstoffausscheidungen kommt. Solche sogenannten Sauerstoffpräzipitate im Silicium, könnten zur Ausbildung des SiO_x-Reflexes beigetragen haben. Um zu prüfen, ob es bei den Proben, die diesen Reflex aufwiesen, zur Ausbildung von Sauerstoffpräzipitaten gekommen ist, wurden diese näher untersucht.

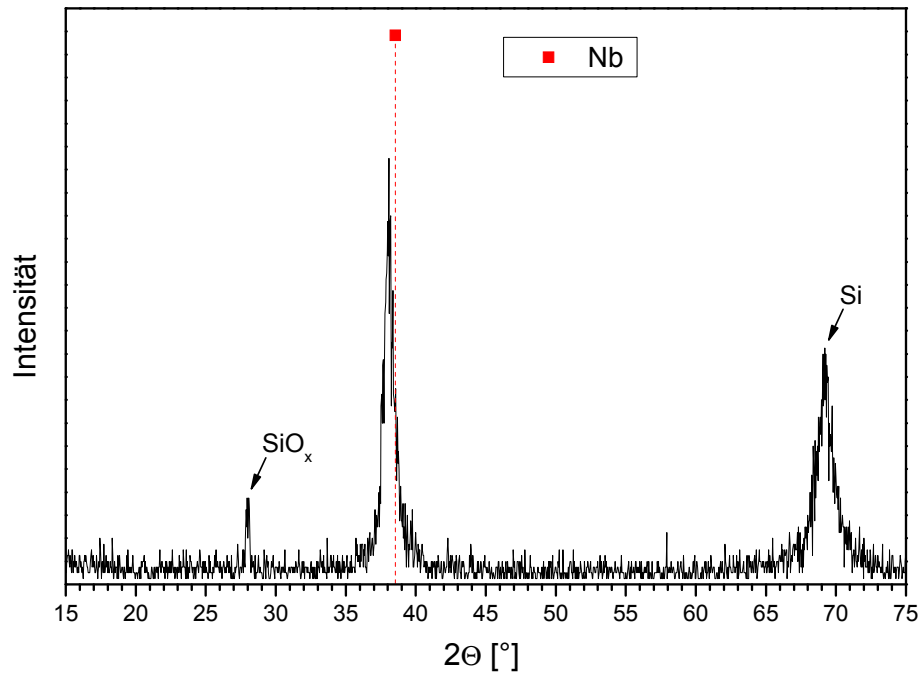


Abb. 4.2-9: Röntgendiffraktogramm des getemperten Bilayers A. Zwei Minuten in Argon bei 700 °C.

Zunächst wurde mittels eines HF-Dips die SiO_2 -Schicht zerstört. Dies hat zur Folge, dass die darüber liegenden, getemperten B/Nb-Schichtsysteme keine Haftung mehr an das Substrat haben und dementsprechend delaminieren. Zurück bleibt nur die Silicium-Schicht. Nasschemische Ätzverfahren bieten die Möglichkeit, Versetzungen im Silicium sichtbar zu machen.^[97-98] Für die zu untersuchenden Silicium-Schichten wurde auf die sogenannte Secco-Ätze zurück gegriffen (Zusammensetzung der Ätzlösung und Durchführung der Ätzung siehe Anhang Kap. 8.1). Zum Vergleich wurden diese Ätzungen auch an einigen Proben durchgeführt, die keinen SiO_x -Reflex im XRD aufwiesen. Die geätzten Proben wiesen keine signifikanten Unterschiede auf, die das Auftreten des Reflexes erklären würden (Abb. 4.2-10). Röntgendiffraktogramme von Proben, bei denen die getemperten B/Nb-Schichtsysteme durch den HF-Dip abgelöst wurden, zeigten dementsprechend nur den Reflex des Silicium-Substrates und nicht mehr den des SiO_x .

Demzufolge liegt die Ursache für das Auftreten des SiO_x -Reflexes innerhalb der getemperten B/Nb-Schichten. Das für die Entstehung der Phase notwendige Silicium muss aus dem Substrat in die aufgebrachtten Schichten gelangen. Da es sich bei den getemperten Proben um einzelne Bruchstücke des ehemaligen Ausgangsmaterials handelt, liegt dort an den Bruchkanten die eigentliche Silicium-Schicht des Wafers frei. Es kann während der Temperung im Substrat zu einer Reaktion zwischen dem Silicium und der SiO_2 -Schicht kommen, bei der SiO entsteht. Aufgrund des hohen Dampfdruckes von SiO kann dieses über die Gasphase zur Oberfläche des Films gelangen und in den Film diffundieren.

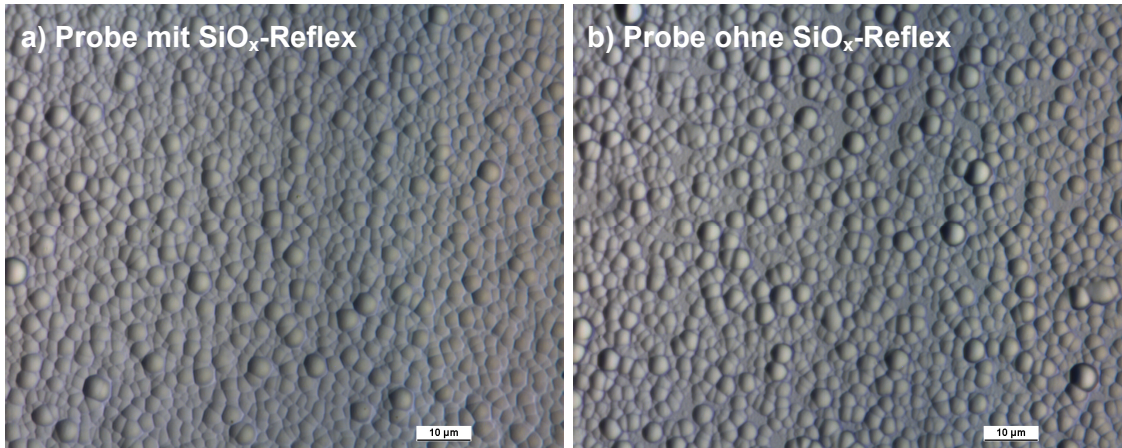


Abb. 4.2-10: Lichtmikroskopaufnahmen Secco-geätzter Proben: a) Probe, die zuvor einen SiO_x -Reflex aufwies (Bilayer A, 1 min Ar bei 800°C); b) Probe ohne entsprechenden Reflex (Bilayer C, 1 min Ar bei 800°C).

4.2.2. Temperung des Multilayers in Argon (B : Nb 1 : 1)

XRD

Die Röntgendiffraktogramme der getemperten Proben des Multilayers zeigen Ähnlichkeiten zu denen des Bilayers A (Kap. 4.2.1). Beide Filme besitzen das gleiche Schichtdickenverhältnis, allerdings wurden beim Multilayer je drei Bor- und Niob-Schichten alternierend aufgebracht.

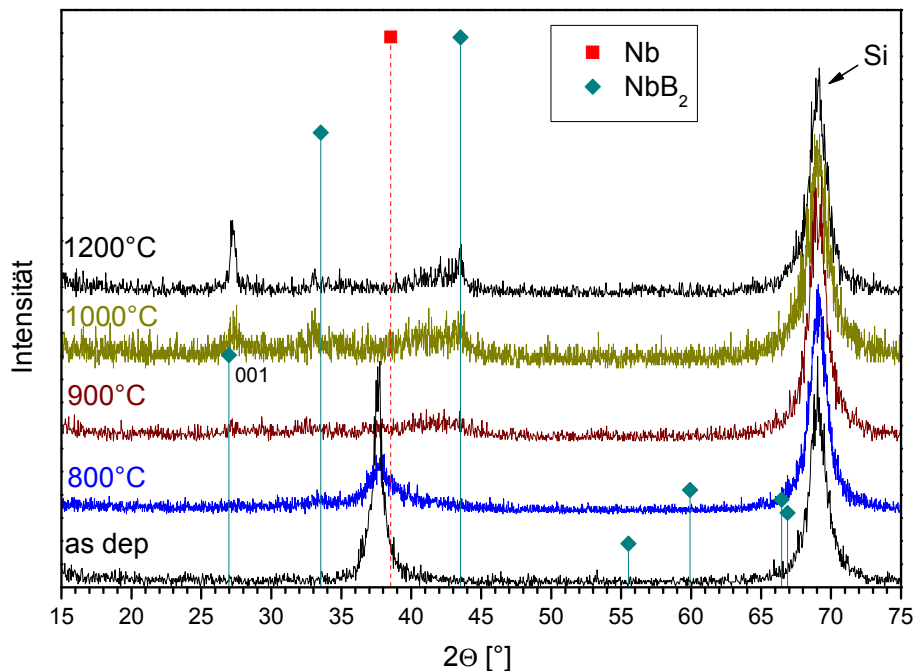


Abb. 4.2-11: Röntgendiffraktogramme des getemperten Multilayers. Eine Minute in Argon.

Abb. 4.2-11 zeigt eine Auswahl der aufgenommenen Röntgendiffraktogramme des getemperten Multilayers. Auch beim Multilayer ist bis 800 °C nur der 110 Reflex des Niobs sichtbar, dessen Intensität immer weiter abnimmt. Ab 900 °C sind erste schwache und sehr breite Reflexe erkennbar. Bei höheren Temperaturen werden diese Reflexe schärfer und lassen sich dem NbB_2 zuordnen.

Am Beispiel der für eine Minute bei 1200 °C in Argon getemperten Proben (Abb. 4.2-12) zeigt sich, dass die NbB_2 -Reflexe des Multilayers weniger scharf sind und eine geringere Intensität besitzen als die des Bilayers A. Die Kristallitgröße der NbB_2 -Phase beträgt 45 nm nach einer einminütigen Temperung des Multilayers in Argon bei 1200 °C (berechnet über den 001 Reflex). Nach einer entsprechenden Temperung des Bilayers A wird eine Kristallitgröße von 35 nm gefunden. Zusätzlich zeigen sich beim Multilayer stark verbreiterte Signale, die nicht eindeutig, bestimmten Phasen zugeordnet werden können.

Eine Verdoppelung der Temperzeit auf zwei Minuten führt weder zu einer besseren Ausbildung der NbB_2 -Phase noch zu einer Bildung bei niedrigeren Temperaturen.

Tabelle 4.2-2 gibt eine Übersicht über die im XRD detektierten Phasen nach den einminütigen Argontemperungen im Vergleich zu den entsprechenden Temperungen des Bilayers A.

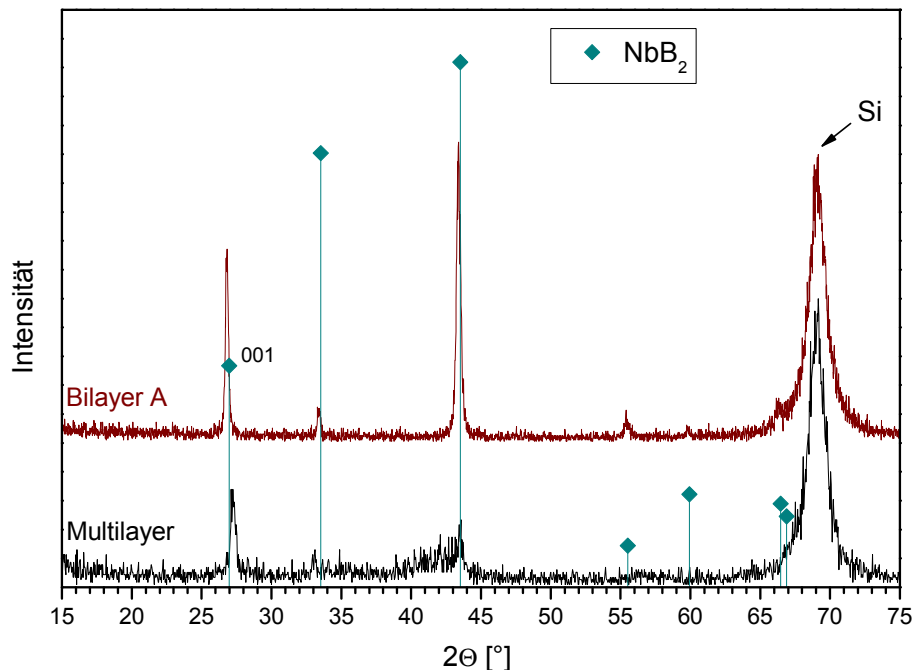


Abb. 4.2-12: Röntgendiffraktogramme des getemperten Multilayers und Bilayers A. Eine Minute in Argon bei 1200 °C. Vergleich der NbB_2 -Reflexe.

T [°C]	1 min in Argon: (B : Nb 1 : 1)	
	Bilayer A	Multilayer
As dep.		
600	Nb	Nb
700		
800		
900	NbB ₂ , B ₆ O	NbB ₂ (breite Signale im XRD sichtbar)
1000		
1100	NbB ₂	
1200	NbB ₂ , B ₆ O	

Tab. 4.2-2: Vergleich des getemperten Bilayers A und des Multilayers. Im XRD detektierte Phasen nach den einminütigen Temperungen in Argon.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil der für eine Minute bei 1100 °C in Argon getemperten Probe zeigt, dass eine Interdiffusion zwischen den Bor- und Niob-Schichten stattgefunden hat (Abb. 4.2-13). Im Gegensatz zum Bilayer A zeigt sich hier aber kein klar definierter und gleichmäßiger NbB₂-Bereich. Innerhalb des NbB₂-Bereiches des Multilayers lassen die Element-Profile des Niobs und des Bors drei NbB₂-Zonen erkennen (Zone II, III, IV). Im Grenzbereich dieser NbB₂-Zonen befindet sich Sauerstoff, der aus den ehemaligen B/Nb-Grenzflächen der Ausgangsschicht stammt.

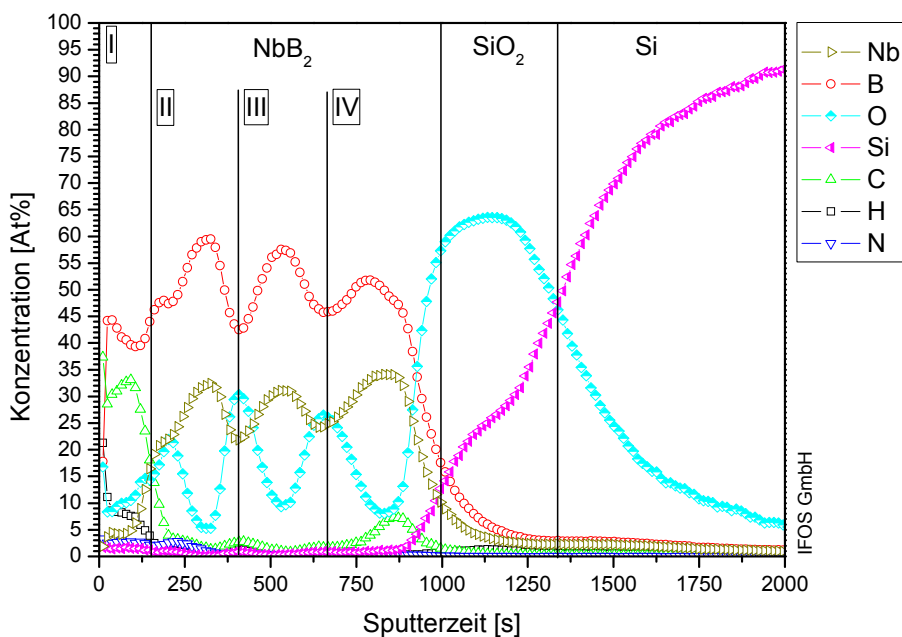


Abb. 4.2-13: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Multilayers. Eine Minute in Argon bei 1100 °C.

Aus Bilayer A ist bekannt, dass gut ausgebildete NbB_2 -Phasen eine Diffusionsbarriere für Sauerstoff darstellen. Beim Multilayer zeigt sich dementsprechend, dass der Sauerstoff aus den ehemaligen Grenzflächen zwischen den sich schnell ausbildenden NbB_2 -Bereichen lokalisiert bleibt (22-30 At%). In geringen Maßen ist er in den drei NbB_2 -Zonen zu finden (6-10 At%). Durch diese Verunreinigung kommt es zu Störungen des NbB_2 -Kristallgitters, was sich im XRD durch die breiteren Reflexe und die geringeren Reflexintensitäten widerspiegelt.

Die innerhalb des NbB_2 -Bereiches verbleibenden Verunreinigungen erklären auch warum eine Verdoppelung der Temperzeit beim Multilayer, im Gegensatz zum Bilayer A, zu keiner besseren Ausbildung der NbB_2 -Reflexe führt. Diese Fremdatome im NbB_2 -Kristallgitter hemmen eine Rekristallisation.

An der Oberfläche des Films (Zone I) befindet sich Bor (39-45 At%). In dieser Schicht sammeln sich wie schon bei Bilayer A die Verunreinigungen an Kohlenstoff (33 At%), Sauerstoff (10 At%) und Wasserstoff (8 At%). In Zone IV befindet sich an der Grenzfläche zum Substrat Kohlenstoff mit etwa 7 At%.

REM

Die REM-Aufnahmen des für eine Minute bei 1000 °C in Argon getemperten Multilayers zeigen die Ausbildung einer netzartigen Struktur mit kreisförmigen Aufschmelzungen. Dazwischen liegen kleinere Aufschmelzungen (Abb. 4.2-14a). Aufschmelzungen können verursacht werden durch das Erstarren aufgeschmolzener Verbindungen, wie z. B. Borsilicaten oder Boroxiden. Auch ein Aufschmelzen der SiO_2 -Schicht des Substrates kann solche Oberflächenphänomene hervorrufen. In einem solchen Fall würde der darüber liegende Film auf der geschmolzenen Schicht, wie bei der Plattentektonik der Erde, aufschwimmen.

Die Vergrößerung des Bereiches zwischen den netzartigen Strukturen lässt neben den kleineren Aufschmelzungen eine aufgeraute Oberfläche erkennen (Abb. 4.2-14b).

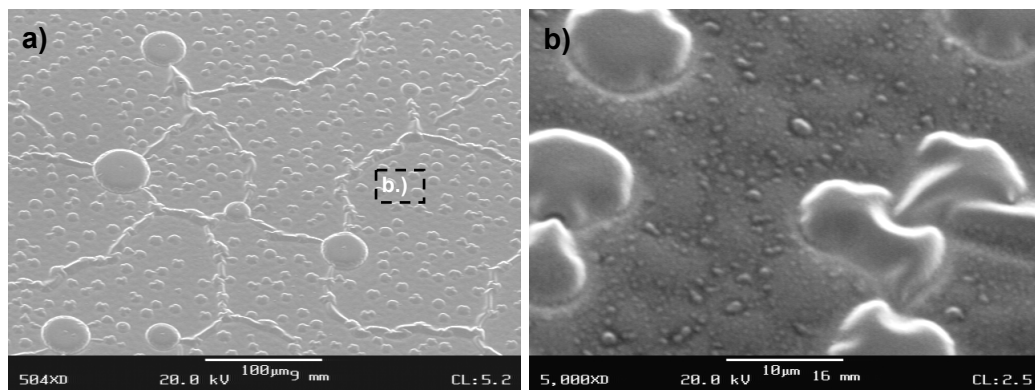


Abb. 4.2-14: REM-Aufnahmen des getemperten Multilayers. Eine Minute in Argon bei 1000 °C: a) 500fache Vergrößerung b) 5.000fache Vergrößerung.

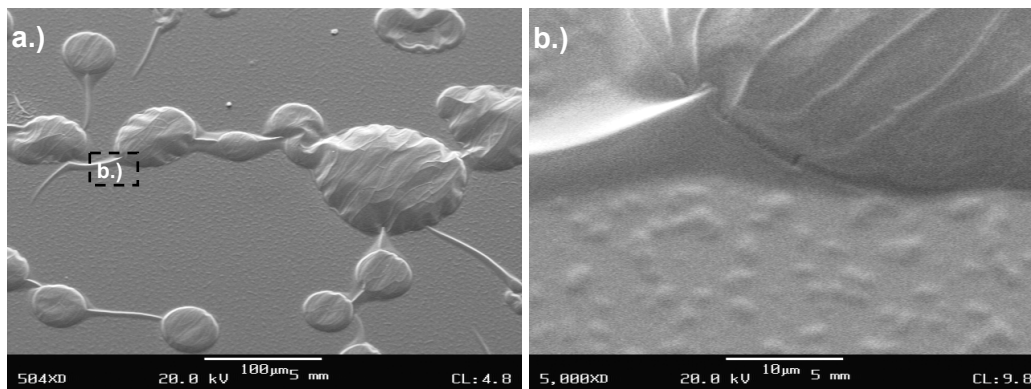


Abb. 4.2-15: REM-Aufnahmen des getemperten Multilayers. Zwei Minuten in Argon bei 1000 °C: a) 500fache Vergrößerung b) 5000fache Vergrößerung.

Eine Verdoppelung der Temperzeit auf zwei Minuten führt bei dem in Argon getemperten Multilayer zu einer Vergrößerung der netzartig miteinander verbundenen Aufschmelzungen (Abb. 4.2-15a). Eine weitere Vergrößerung lässt eine aufgeraute Oberfläche erkennen (Abb. 4.2-15b). Die bei der einminütigen Temperung gefundenen kleineren Aufschmelzungen sind nicht zusehen.

EPMA-WDX

Abb. 4.2-16 zeigt die Maps der verschiedenen detektierten Elemente sowie das entsprechende Sekundärelektronenbild eines Bereiches der Probe in dem die vernetzten, kreisförmigen Aufschmelzungen liegen. Die Farbskala der Maps geht dabei von rot (höhere Intensitäten) nach schwarz (niedrigere Intensitäten).

Die starken Intensitätsänderungen direkt am Randbereich der Aufschmelzungen sind Abschattungseffekte. Es zeigt sich, dass die Aufschmelzungen einen höheren Bor-Anteil aufweisen als die Umgebung. Niob, Kohlenstoff, Sauerstoff und Silicium weisen im Bereich der Hillocks geringere Anteile auf als die Umgebung.

Damit detailreichere Elementverteilungen der Oberfläche aufgenommen werden konnten, mussten die Einstellungen der Mikrosonde geändert werden. Die gleichzeitig zu den Maps (Abb. 4.2-17) mitlaufende Detektion der Sekundärelektronen konnte bei diesen Einstellungen kein Abbild der Oberfläche liefern. Abb. 4.2-18 zeigt daher ein separat aufgenommenes Sekundärelektronenbild eines Bereiches des für zwei Minuten bei 1000 °C in Argon getemperten Multilayers zwischen den großen Aufschmelzungen. Innerhalb dieses Bereiches wurden die Maps der aufgerauten Probenoberfläche aufgenommen.

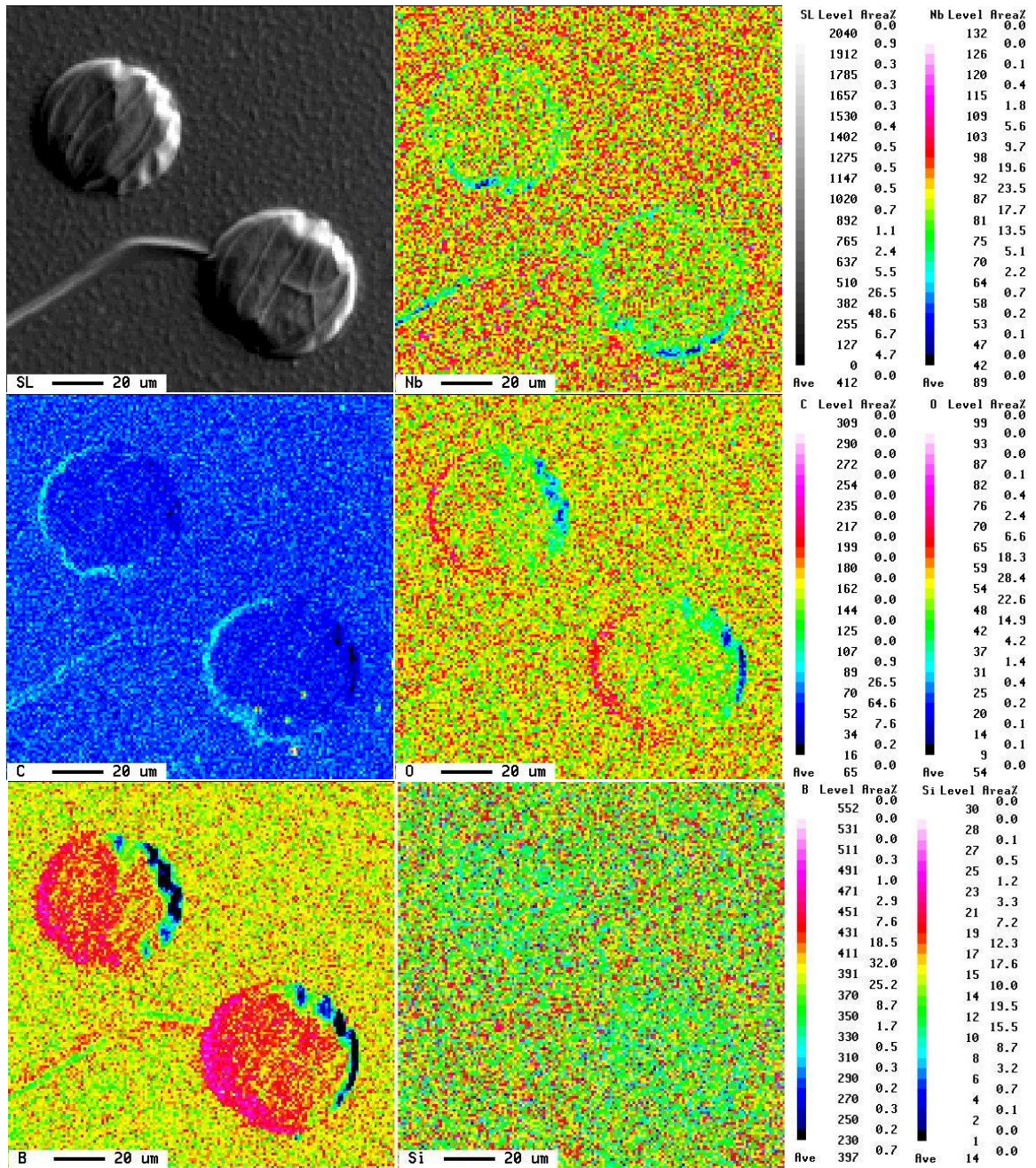


Abb. 4.2-16: Elementverteilung des getemperten Multilayers (Bereich der Hillocks). Zwei Minuten in Argon bei 1000 °C. Mapping der Elemente Nb, C, O, B und Si. SL: Abbildung mittels Sekundärelektronen.

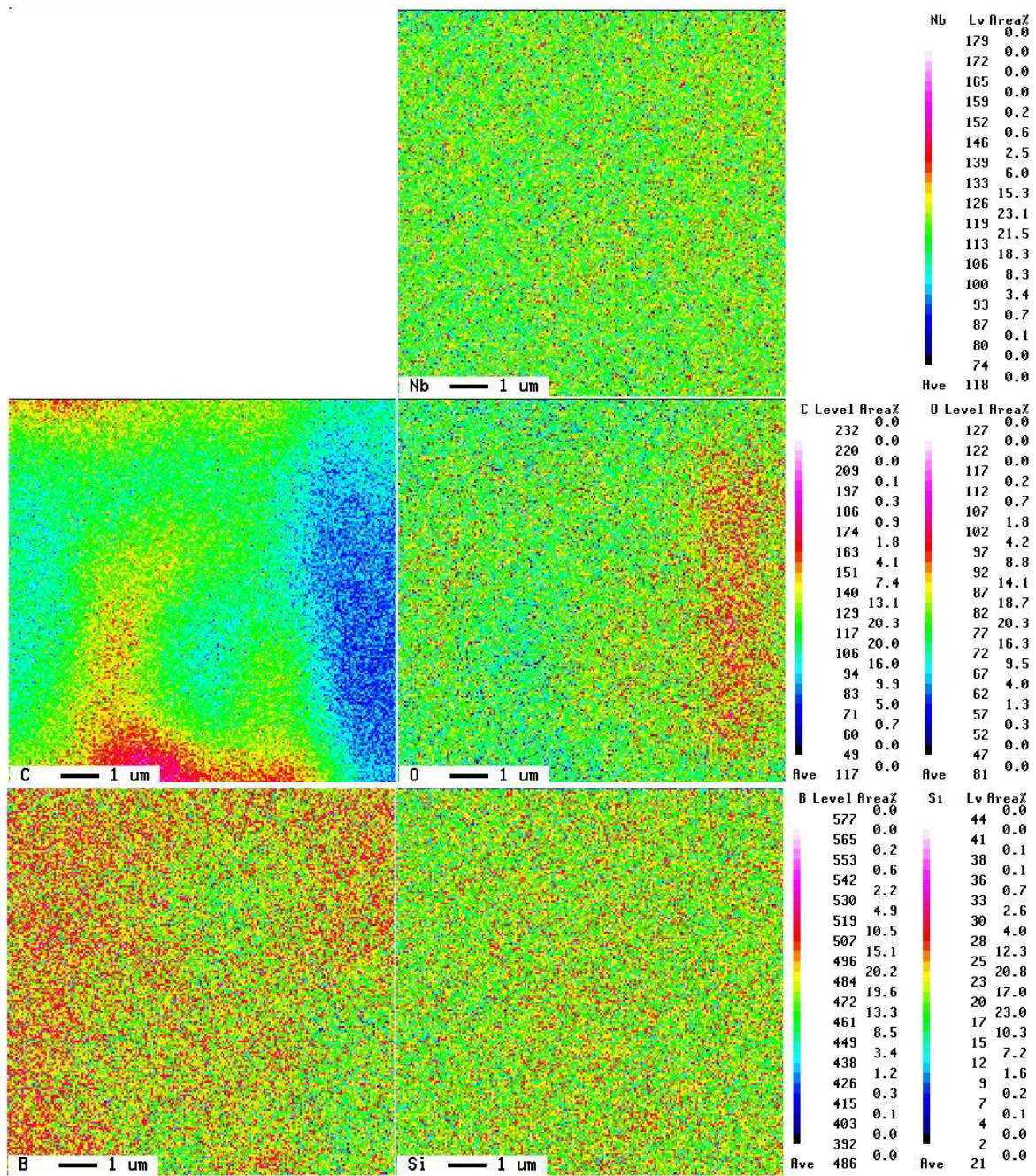


Abb. 4.2-17: Elementverteilung des aufgerauten Multilayers. Zwei Minuten in Argon bei 1000 °C. Mapping der Elemente Nb, C, O, B und Si.

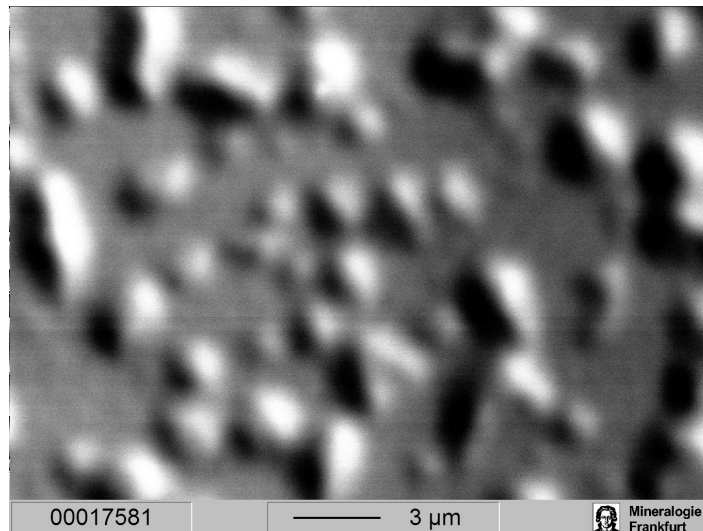


Abb. 4.2-18: Sekundärelektronenbild des aufgerauten Multilayers. Bereich zur Erstellung der Maps von Abb. 4.2-17.

Die Borverteilung in Abb. 4.2-17 zeigt geringere Intensitäten im Mittelbereich der Map sowie am Bereich der rechten, unteren Ecke. Aufgrund ihrer Form, lässt sich vermuten, dass die abgeschwächten Borbereiche zu den Bereichen mit erhöhter Aufrauung gehören. Eine eindeutige Übereinstimmung mit den Strukturen auf dem Sekundärelektronenbild ist allerdings nicht möglich.

Der Kohlenstoff zeigt eine sehr auffällige Verteilung. Diese Intensitätsverteilung ist in allen Kohlenstoffmaps zu erkennen, bei denen versucht wurde Detailstrukturen der Probenoberfläche zu analysieren. Diese Verteilung erwies sich als Messartefakt. Es kommt durch das Abrastern der Probe mit dem Elektronenstrahl zur Verunreinigung der Probenoberfläche mit Kohlenstoff (siehe auch Kap 4.2.4 und Abb. 4.2-42 des Bilayers C). Es ist möglich, dass die erhöhte Intensität in der Map des Sauerstoffes auch mit dem Messartefakt des Kohlenstoffes zusammenhängt, da in diesem Bereich beim Kohlenstoff gleichzeitig eine sehr geringe Intensität gefunden wurde.

Um eine Aussage über die Kohlenstoffverteilung machen zu können wurde diese erneut vermessen (Abb. 4.2-19). Dazu wurde die Messung auf einem neuen Bereich der Probenoberfläche vorgenommen. Das untersuchte Areal sowie die Schrittweite beim Rastern wurden größer gewählt. Es zeigt sich eine relativ gleichmäßige Verteilung an Kohlenstoff.

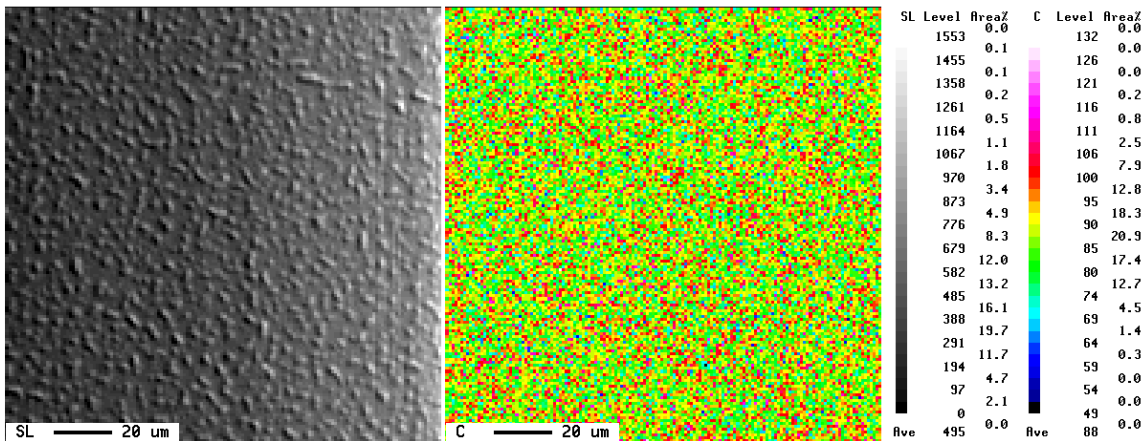


Abb. 4.2-19: Kohlenstoffverteilung des aufgerauten Multilayers. Zwei Minuten in Argon bei 1000 °C.

4.2.3. Temperung des Bilayers B in Argon (B : Nb 1 : 4)

XRD

Die Temperungen des Bilayers B (B : Nb 1 : 4) führen zu einer Phasenabfolge, welche sich stark von den Ergebnissen des zuvor untersuchten Bilayers A und des Multilayers unterscheidet (Kap. 4.2.1 und 4.2.2).

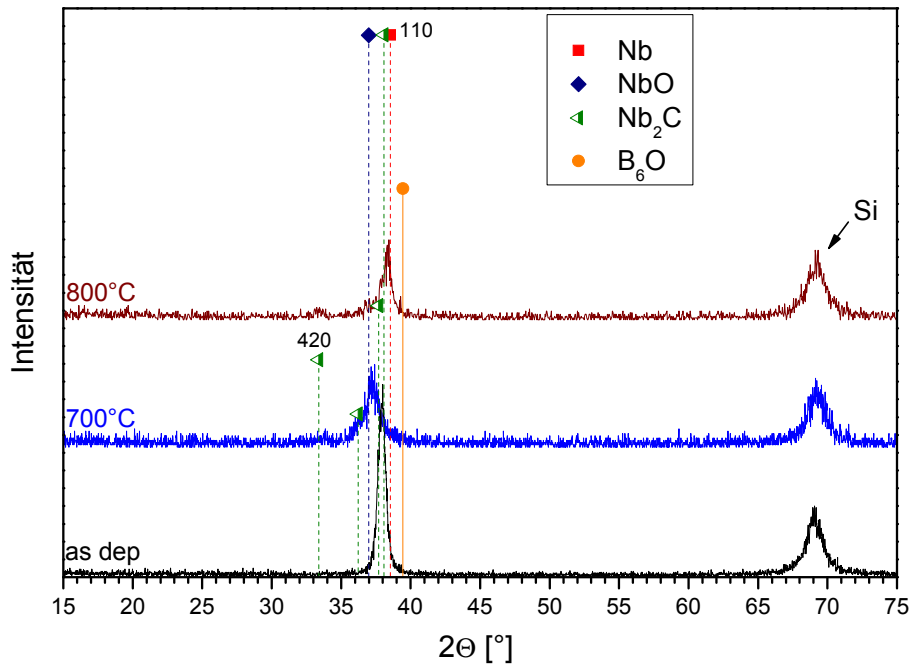


Abb. 4.2-20: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Argon bis 800 °C.

Eine Temperung des Bilayers B für eine Minute in Argon führt bis 700 °C zu einem Absinken in der Intensität des 110 Niob-Reflexes. Zusätzlich wird dessen Reflexlage zu kleineren Winkeln hin verschoben, was für dilatative Verspannungen spricht (Abb. 4.2-20).

Ab 700 °C erscheinen erste Reflexe einer Nb₂C- sowie einer NbO-Phase. Bei 700 °C sind diese Reflexe noch schwach und breit. Unter Verwendung höherer Temperaturen steigt deren Intensität an (Nb₂C: 33,4° 2θ, 36,2° 2θ, 37,7° 2θ, 38,1° 2θ, 49,8° 2θ und 58,8° 2θ; NbO: 21,1° 2θ, 30,0° 2θ, 37° 2θ, und 53,3° 2θ). Die aus der Reflexbreite des 420 Reflexes berechnete Kristallitgröße der Nb₂C-Phase beträgt 29 nm nach einer Temperung bei 1000 °C.

Bei den Temperungen von 800°C und 900 °C zeigen sich Reflexe von B₆O bei 34,9° 2θ, 39,4° 2θ, 63,6° 2θ und 65,2° 2θ.

Abb. 4.2-21 zeigt die Röntgendiffraktogramme der für eine Minute in Argon getemperten Proben bei 900 °C bis 1200 °C. Es kommt zur Ausbildung der höhercarbidge Phase Nb₆C₅, mit Reflexen bei 34,9° 2θ und 40,5° 2θ.

Bei 1000 °C sind schwache Reflexe der boridischen Phase Nb₃B₂ detektierbar (28,9° 2θ, 34,2° 2θ, 40,1° 2θ und 41,3° 2θ). Die Reflexe sind etwas zu größeren Winkeln verschoben. Temperungen bei bis zu 1200 °C führen zu einer geringen Erhöhung der entsprechenden Reflexe.

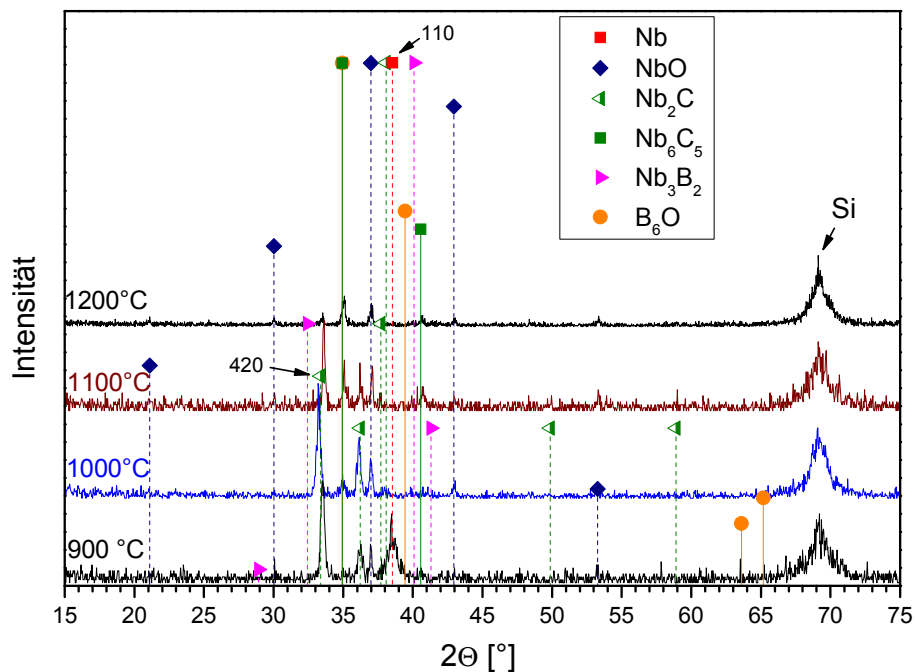


Abb. 4.2-21: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Argon bei 900 °C bis 1200 °C.

Tabelle 4.2-3 zeigt eine tabellarische Übersicht über die untersuchten Temperaturen und die dabei gefundenen Phasen.

T [°C]	Bilayer B (B : Nb 1 : 4):
	1 min Ar
As dep.	Nb
600	Nb
700	Nb, NbO, Nb ₂ C
800	Nb, NbO, Nb ₂ C, B ₆ O
900	Nb, NbO, Nb ₂ C, B ₆ O, Nb ₆ C ₅
1000	NbO, Nb ₂ C, Nb ₆ C ₅ , Nb ₃ B ₂
1100	
1200	

Tab. 4.2-3: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers B. In Argon für eine Minute.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil der für eine Minute bei 900 °C in Argon getemperten Probe zeigt, dass außer Bor auch Sauerstoff und Kohlenstoff ins Niob hineindiffundiert sind. Es kommt zu keiner Ausbildung gut definierter Bereiche, der Übergang zwischen den verschiedenen Phasen verläuft fließend (Abb. 4.2-22). An der Filmoberfläche liegt mit 26 At% die höchste Konzentration an Kohlenstoff vor (Zone I). Dieser Bereich lässt sich daher den Nb₆C₅ Reflexen im XRD zuordnen.

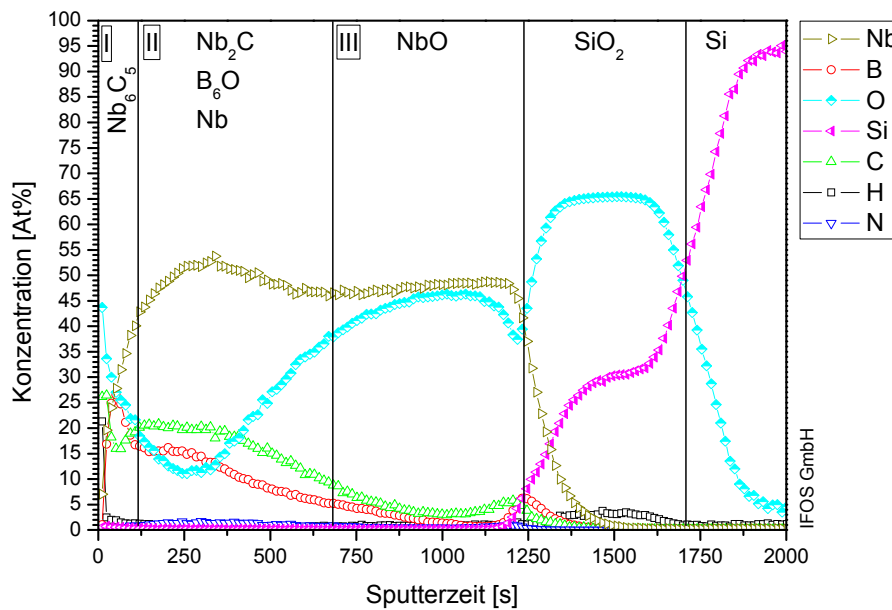


Abb. 4.2-22: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Argon bei 900 °C.

Im darauf folgenden Bereich liegt die Niobkonzentration zwischen 53 At% und 46 At%. Die des Kohlenstoffes fällt von 21 At% auf 4 At%, die des Bors von 27 At% auf 7 At%. Der Sauerstoff sinkt bis auf 11 At% ab und steigt Richtung Substrat wieder an. Diese Zone II dürfte für die im XRD detektierbaren Reflexe der Phasen Nb_2C , Nb und B_6O verantwortlich sein.

Die Zone III, direkt vor dem Substrat, kann der NbO-Phase zugeordnet werden und entsteht einerseits durch die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Substrat, andererseits durch die Eindiffusion des Sauerstoffes aus der ehemaligen Bor-Schicht des Ausgangsmaterials.

Das Bor diffundiert nach und nach in den Film. Der begrenzte Anteil an Bor reicht im Vergleich zum Bilayer A nicht mehr aus um die NbB_2 -Phase zu bilden. Bei Bilayer B kommt es stattdessen zur Ausbildung der niederboridischen Nb_3B_2 -Phase. Der Boranteil von 7 At% an der NbO/SiO₂-Grenzfläche deutet darauf hin, dass es innerhalb der Schicht zu kleinen Mikrorissen gekommen ist. Entlang dieser Risse kann das Bor schneller diffundieren als durch den Rest der Schicht.

REM

Die REM-Aufnahmen der für eine Minute bei 900 °C in Argon getemperten Proben des Bilayers B zeigen eine aufgeraute Oberfläche mit linearen und körnigen Ausscheidungen (Abb. 4.2-23). Dies deutet auf eine Auskristallisation aus einer flüssigen Phase hin.

Die Ausscheidungen zeigen sich bei den Temperungen zwischen 800 °C und 1200 °C. Bei den niedrigeren Temperaturen überwiegt der Anteil an linearen Ausscheidungen. Eine Erhöhung der Temperatur führt dazu, dass der Anteil an linearen Ausscheidungen zurück geht und der der körnigen steigt. Bei 1200 °C sind beide Arten der Ausscheidung noch zu erkennen, doch sind sie weniger stark ausgebildet. Es lässt sich nicht genau sagen, welche Phase für die Ausscheidungen verantwortlich sind, doch zeigten EPMA-WDX-Untersuchungen an B/Nb₂N-Bilayern (Bilayer D und E), dass es einem Zusammenhang zwischen den körnigen Ausscheidungen und einem erhöhten Sauerstoffgehalt gibt (Kap 4.2.8 und 4.2.9).

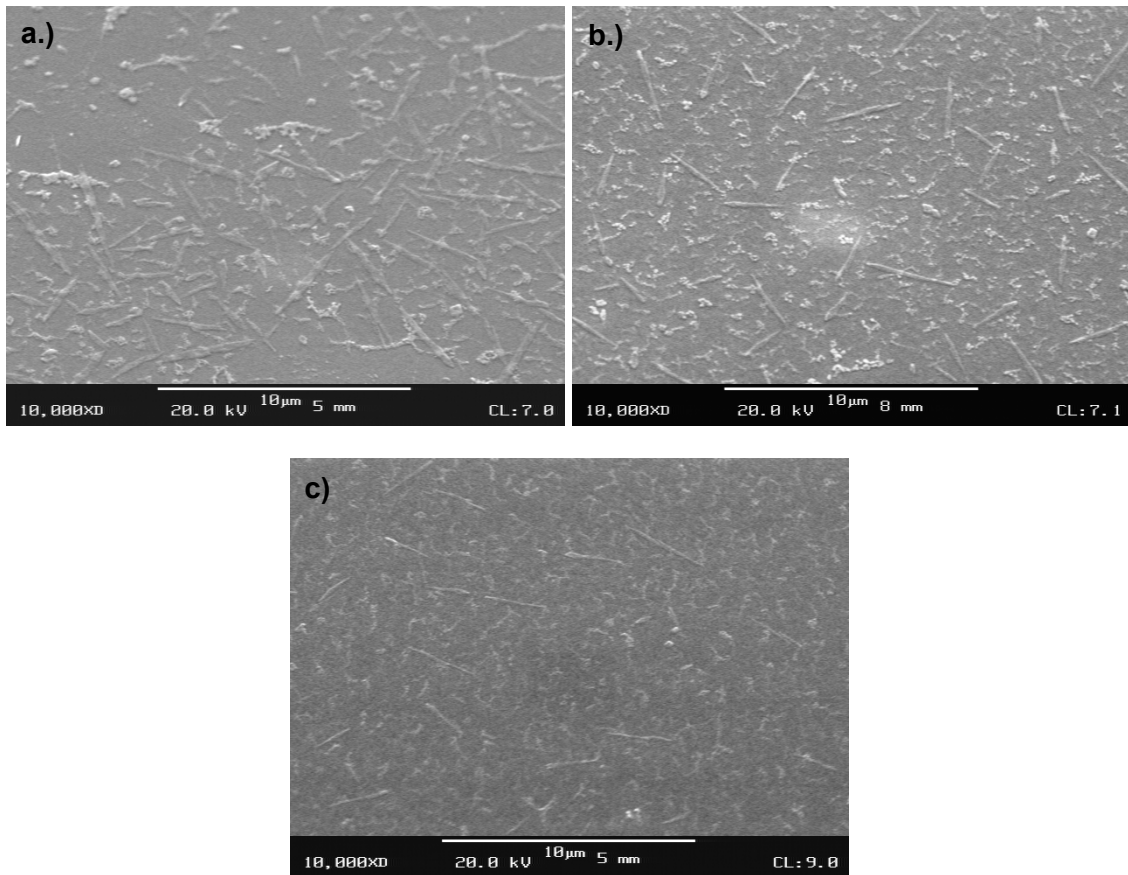


Abb. 4.2-23: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Argon: a) bei 900 °C; b) 1000 °C; c) 1200 °C.

EPMA-WDX

Abb. 4.2-24 zeigt den Bereich der Probe des für eine Minute bei 1000 °C in Argon getemperten Bilayers B, der für die Erstellung der Maps von Abb. 4.2-25 verwendet wurde.

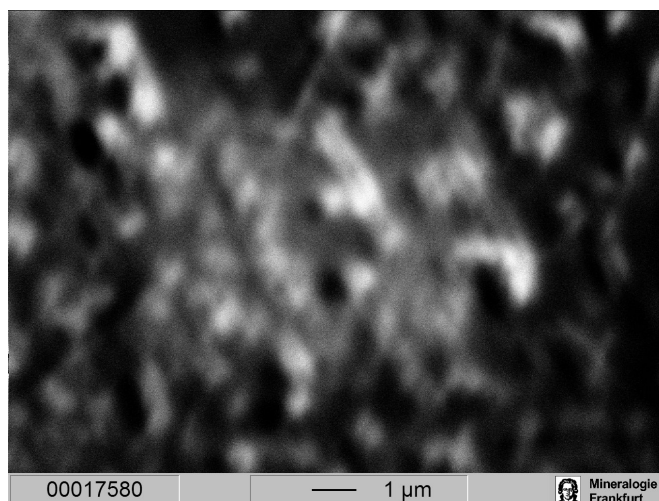


Abb. 4.2-24: Sekundärelektronenbild des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Argon bei 1000 °C. Bereich zur Erstellung der Maps von Abb. 4.2-25.

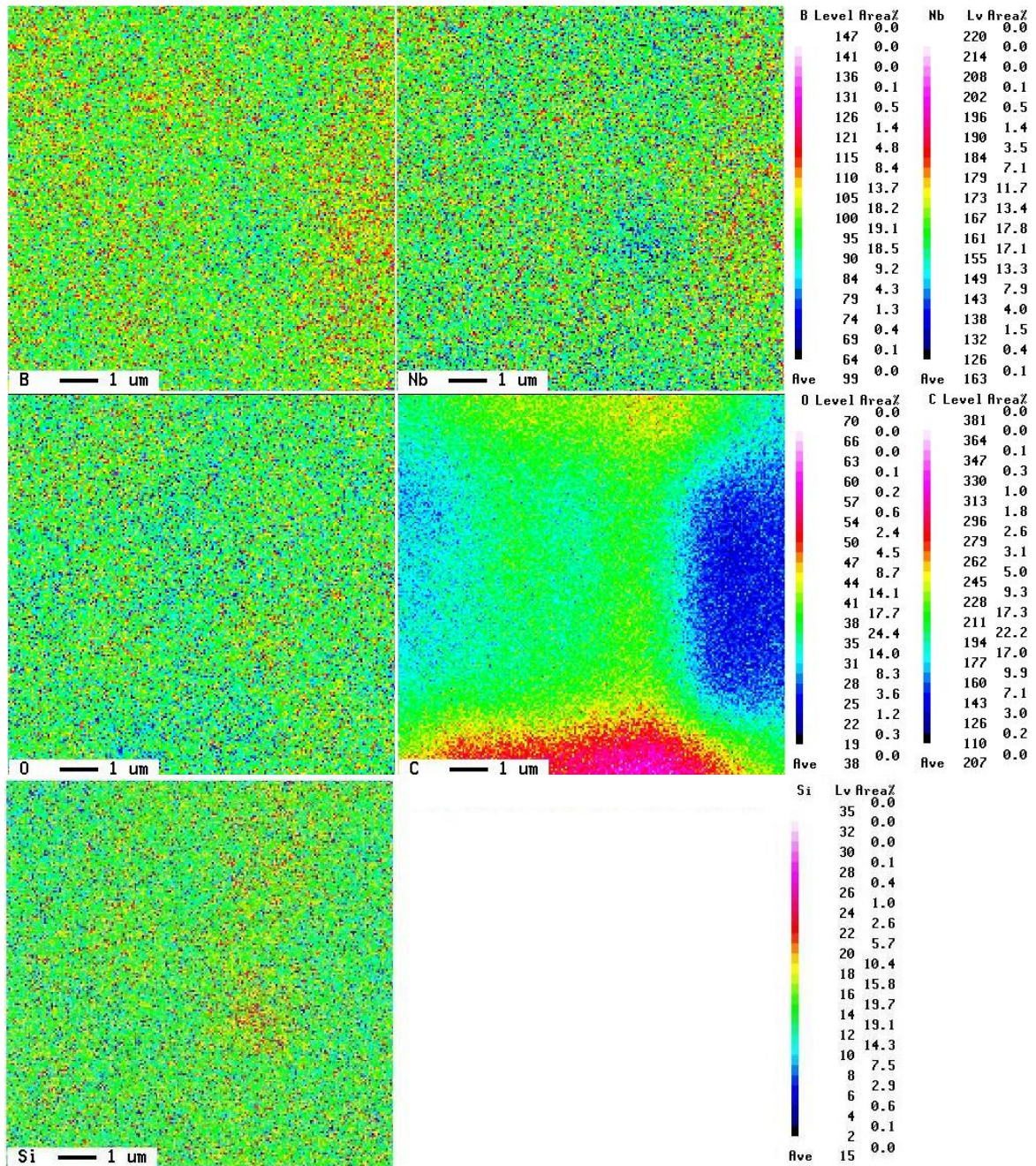


Abb. 4.2-25: Elementverteilung des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Argon bei 1000 °C. Mapping der Elemente Nb, C, O, B und Si.

Die Maps zeigen eine ähnliche Verteilungen bei den Elementen Bor und Niob. In Bereichen in denen der Borgehalt etwas erhöht ist, ist auch eine Erhöhung im Niobgehalt feststellbar. Im XRD der entsprechenden Probe sind erste Reflexe der Nb₃B₂-Phase erkennbar. Eine ähnliche Korrelation gibt es auch bei den Verteilungen an Silicium und Sauerstoff.

Vergleicht man die Maps von Bor und Niob mit denen von Silicium und Sauerstoff, so zeigt sich, dass an Bereichen mit erhöhten Bor- und Niobgehalt, der von Silicium und Sauerstoff

erniedrigt ist. Insgesamt sind die Maximalintensitäten der Bor- und Niobmaps höher als die der Maps von Silicium und Sauerstoff.

Die Elementverteilung des Kohlenstoffes zeigt einen Verlauf wie er schon beim Multilayer gefunden wurde (Kap. 4.2.2). Die Art des Verlaufes ist ein Messartefakt.

Eine Zuordnung der Maps zu den beobachteten Oberflächenstrukturen ist nicht möglich, da sich die erhöhten Niob- und Boranteile bzw. die erhöhten Silicium- und Sauerstoffanteile der Maps nicht mit den im Sekundärelektronenbild zu sehenden Strukturen in Zusammenhang bringen lassen. Maps argongetemperter B/Nb₂N-Bilayer (Bilayer D und E), zeigen allerdings einen Zusammenhang zwischen den körnigen Ausscheidungen und einer Erhöhung des Sauerstoffgehaltes (Kap. 4.2.8 und 4.2.9).

4.2.3.1. Temperung des neu präparierten Bilayers B-1 (B : Nb 1 : 4)

Die Ausgangsschicht des Bilayers B enthielt eine große Menge an Kohlenstoff- und Sauerstoffverunreinigungen (Abb. 4.1-5). Die Temperung dieses Films führte zur Bildung carbidischer und oxidischer Phasen. Wie in Kap. 3 beschrieben wurde daher Bilayer B-1 präpariert, um festzustellen ob sich durch eine Erniedrigung der Verunreinigungen in den Ausgangsschichten eine andere Phasenabfolge zeigt.

XRD

Die Temperungen des Bilayers B-1 für eine Minute in Argon zeigen eine Abfolge der sich bildenden Phasen, welche der des entsprechend getemperten Bilayers B ähnlich ist.

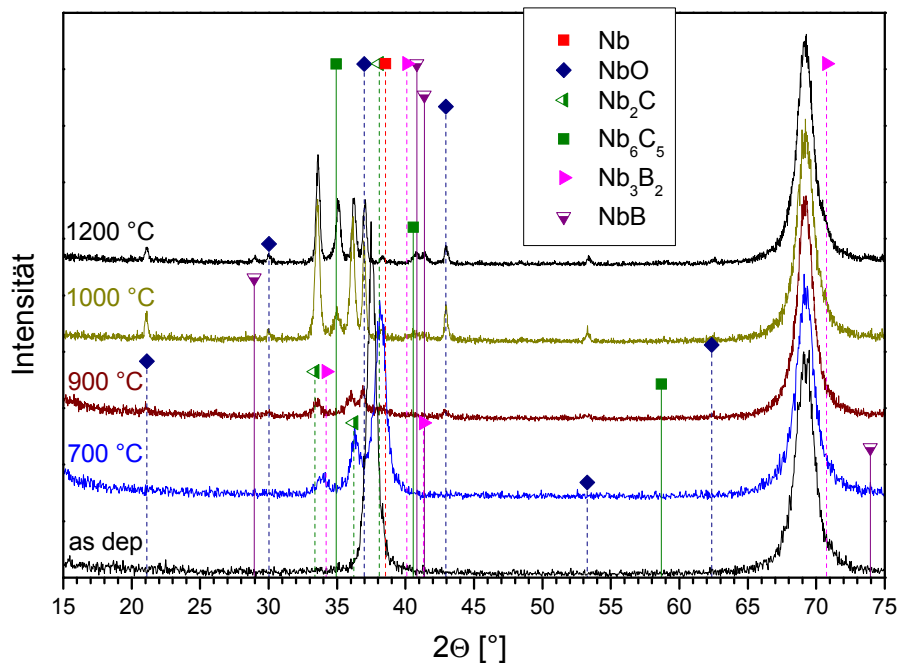


Abb. 4.2-26: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers B-1. Eine Minute in Argon.

Ab 700 °C sind die Reflexe der Phasen NbO und Nb₂C detektierbar (Abb. 4.2-26). Diese steigen bei Temperungen bis zu 1000 °C in ihrer Intensität an. Auch die höhercarbidge Phase Nb₆C₅ kann den Diffraktogrammen zugeordnet werden. Allerdings erscheint sie hier erst ab 1000 °C, also bei der um 100 °C höheren Temperung als beim Bilayer B (siehe auch Abb. 4.2-27 und 4.2-28).

Abb. 4.2-27 zeigt einen Vergleich der beiden Bilayer, nach einer einminütigen Argontemperung bei 1000 °C. Beide carbidge Phasen liegen beim Bilayer B-1 mit geringerer Intensität vor, wobei dies beim Nb₂C ausgeprägter ist als beim Nb₆C₅. Vergleicht man die Kristallitgröße des Nb₂C bei 1000 °C, so liegt diese beim neupräparierten Bilayer B-1 mit 23 nm etwas kleiner als beim Bilayer B mit 29 nm (berechnet über den 420 Reflex).

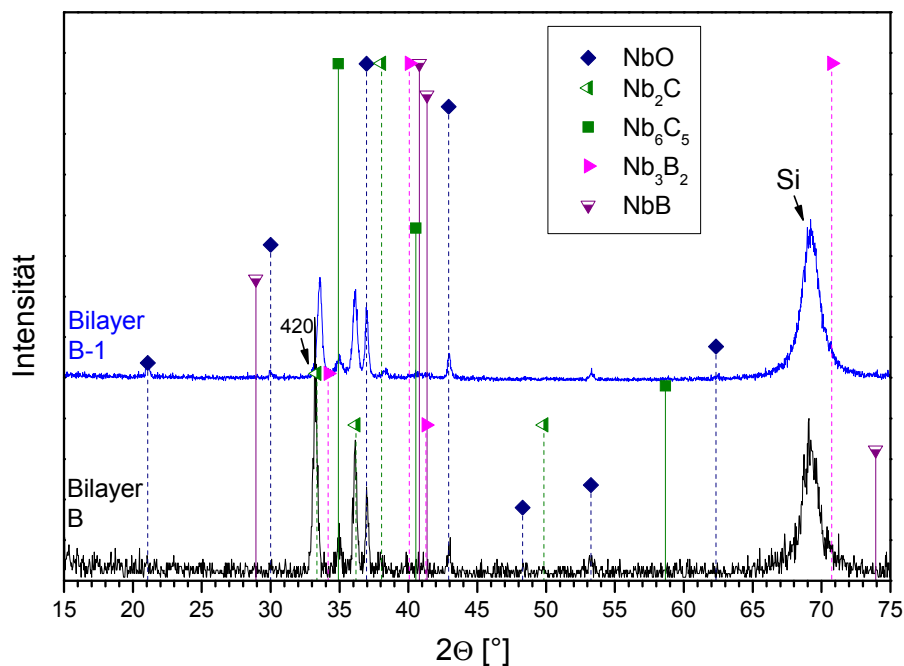


Abb. 4.2-27: Vergleich der Röntgendiffraktogramme der getemperten Bilayer B und B-1. Eine Minute in Argon bei 1000 °C.

Die im Bilayer B gefundene Phase B₆O ist bei dieser Versuchsreihe nicht detektierbar. Ein weiterer Unterschied zeigt sich ab Temperaturen von 1000 °C in der Betrachtung der boridge Phasen. Bei Bilayer B erschienen ab 1000 °C erste schwache und breite Reflexe, die sich einer Nb₃B₂-Phase zuordnen ließen und deren Reflexintensitäten durch Temperungen bei höheren Temperaturen nur leicht anstiegen.

Bei Bilayer B-1 ist die Nb₃B₂ nur bei 1000 °C zu erkennen. Neben dieser Phase kommt es zur Entstehung von NbB. Die Reflexe des NbB bei 28,8° 2θ, 40,8° 2θ, 41,4° 2θ und 73,9° 2θ steigen in ihrer Intensität bei Temperungen bis 1200 °C an. Abb. 4.2-28 zeigt die entsprechende Temperung bei 1200 °C und Abb. 4.2-29 einen Lorenz-Fit im Winkelbereich zwischen 29,5° und 42,5° 2θ.

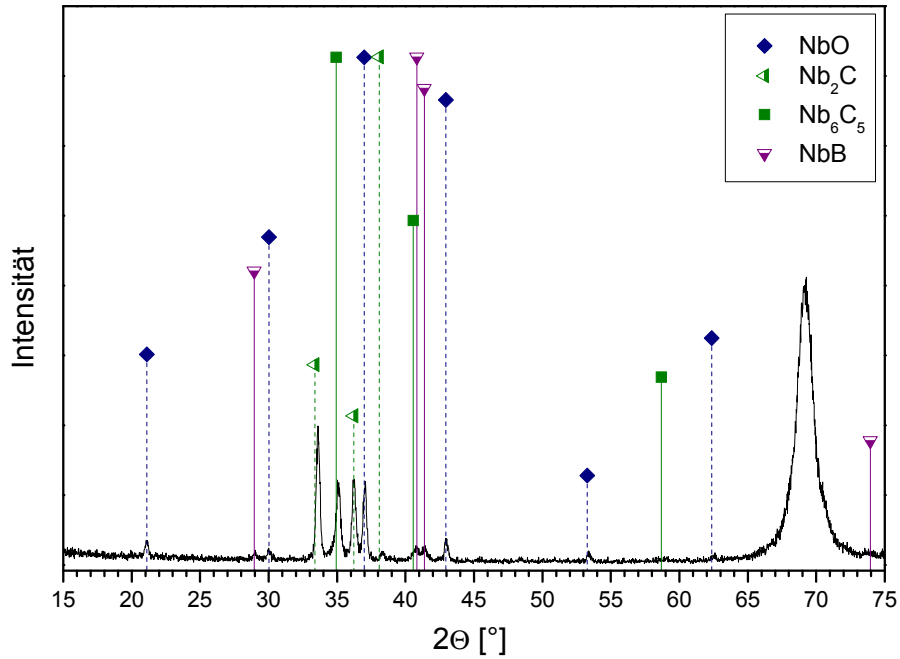


Abb. 4.2-28: Röntgendiffraktogramm des getemperten Bilayers B-1. Eine Minute in Argon bei 1200 °C.

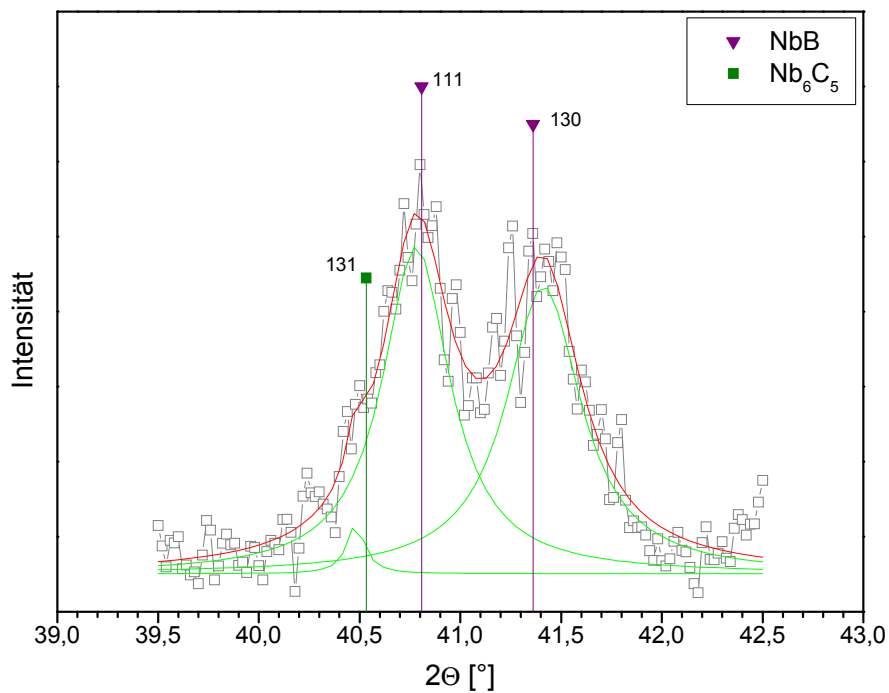


Abb. 4.2-29: Lorentz-Fit des getemperten Bilayers B-1. Eine Minute in Argon bei 1200 °C; Ausschnitt des Röntgendiffraktogrammes. Grün: entfaltete Reflexe, rot: berechneter resultierender Graph, graue Kästen: gemessenes Röntgendiffraktogramm.

Tabelle 4.2-4 zeigt einen Vergleich der im XRD gefundenen Phasen nach den Temperaturen der Bilayer B und B-1.

T [°C]	B : Nb 1 : 4 1 min Ar	
	Bilayer B	Bilayer B-1
As dep.	Nb	Nb
600		nicht getempert
700	Nb, NbO, Nb ₂ C	Nb, NbO, Nb ₂ C
800	Nb, NbO, Nb ₂ C, B ₆ O	
900	Nb, NbO, Nb ₂ C, B ₆ O, Nb ₆ C ₅	
1000	NbO, Nb ₂ C, Nb ₆ C ₅ , Nb ₃ B ₂	NbO, Nb ₂ C, Nb ₆ C ₅ , (Nb ₃ B ₂ & NbB schwach)
1100		NbO, Nb ₂ C, Nb ₆ C ₅ , NbB
1200		NbO, Nb ₂ C, Nb ₆ C ₅ , NbB

Tab. 4.2-4: Vergleich der im XRD detektierten Phasen der Bilayer B und B-1. Einminütige Temperungen in Argon.

SIMS

Abb. 4.2-30 zeigt das Tiefenprofil des für eine Minute bei 1200 °C in Argon getemperten Bilayers B-1. Es bilden sich nach der Temperung keine klar abgegrenzten Bereiche aus. An der Oberfläche (Zone I) liegt Niob mit 40 At%, Kohlenstoff mit 26 At% und Sauerstoff mit 22 At% vor. Betrachtet man sich das Kohlenstoffprofil, so sinkt dessen Anteil ab je tiefer man in Richtung Substrat gelangt. Das XRD der entsprechenden Probe zeigt Reflexe der Phasen Nb₂C und Nb₆C₅. Eine genaue Positionierung der beiden Phasen im Film ist nicht eindeutig möglich. Tiefenprofile anderer Versuchsreihen zeigen, dass die carbidischen Phasen im oberflächennahen Bereich ausgebildet werden.

Im Vergleich zu Bilayer B dringt bei Bilayer B-1 das Bor als Front in den Film ein. Der Borgehalt steigt innerhalb Zone I auf etwa 20 At% und in Zone II weiter auf 37 At% an. Damit nähert sich der Borgehalt dem Niobgehalt an. Die Zone II kann den im XRD detektierten NbB-Reflexen zugeordnet werden. Der Sauerstoffgehalt fällt in dieser Zone auf 5 At% ab.

In der Zone III kommt es zur Interdiffusion. Der Borgehalt sinkt währenddessen der Sauerstoffgehalt wieder ansteigt. Die anderen Elemente behalten in etwa ihre Konzentration.

Im XRD sind scharfe Reflexe einer NbO-Phase detektierbar, obwohl im SIMS in keiner Zone 1 : 1 Verhältnis vorliegt. Aus der Literatur ist allerdings bekannt, dass NbO-Phasen einen sehr breiten Existenzbereich besitzt. NbO-Zusammensetzungen von z. B. NbO_{0,7} und NbO_{1,1} führen daher zu Reflexen mit den gleichen Reflexlagen wie NbO.^[93] Der Sauerstoff diffundiert aus dem SiO₂-Substrat aus, so dass Zone IV wahrscheinlich der Bereich des Filmes der zur Entstehung der NbO-Reflexe führt.

In Zone V kommt es zur Interdiffusion von Silicium, Sauerstoff, Niob und Kohlenstoff.

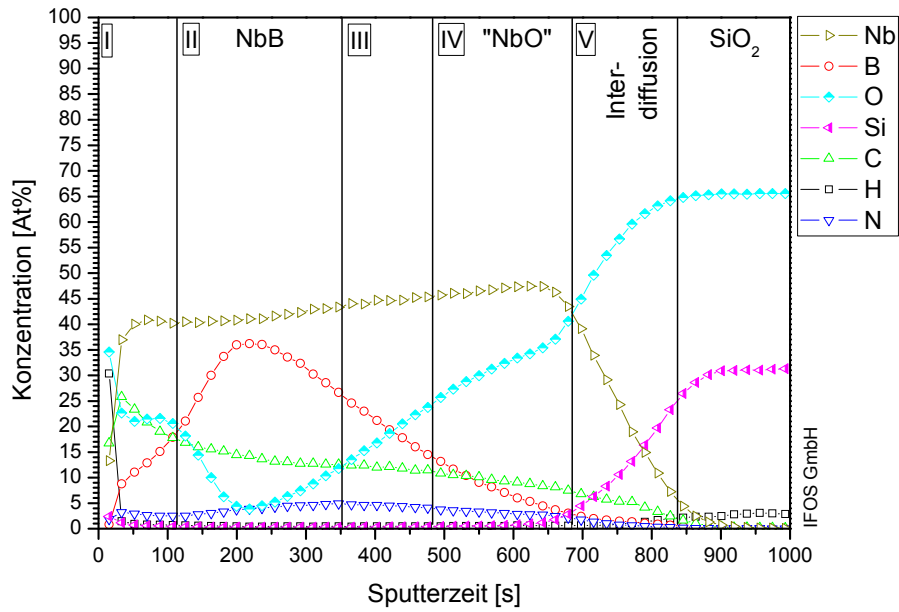


Abb. 4.2-30: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers B-1. Eine Minute in Argon bei 1200 °C.

REM

Die REM-Aufnahmen der getemperten Proben des Bilayers B-1 lassen linearen und körnigen Ausscheidungen erkennen (Abb. 4.2-31). Bei 900 °C überwiegen die linearen Ausscheidungen. Bei höheren Temperaturen treten verstärkt die körnigen Ausscheidungen in Erscheinung. Dieses Verhalten wurde auch bei den Temperungen des Bilayers B gefunden.

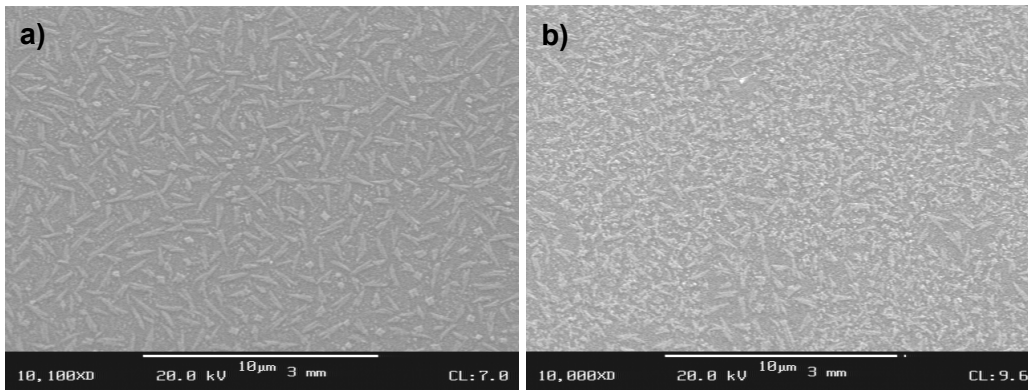


Abb. 4.2-31: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B-1. Eine Minute in Argon getempert: a) bei 900 °C; b) bei 1100 °C; c).

4.2.4. Temperung des Bilayers C in Argon (B : Nb 1 : 10)

XRD

Temperung in Argon für eine Minute

Die Temperungen des Bilayers C für eine Minute in Argon zeigen eine ähnliche Phasenabfolge wie die Temperungen des Bilayers B.

Abb. 4.2-33 zeigt einige ausgewählte Röntgendiffraktogramme der einminütigen Temperungen des Bilayers C. Temperungen von 600 °C bis 900 °C führen zu einem Ansteigen in der Intensität des Niob 110 Reflexes. Bei 700 °C ist er zu kleineren Winkeln verschoben. Durch die Temperungen bis 900 °C scheint es zu einer Ausheilung der Verspannungen im Niob-Kristallgitter zu kommen sowie zur Rekristallisation. Im Vergleich zur Ausgangsschicht erhöht sich durch die Temperung bei 900 °C die Kristallitgröße von 12 nm auf 45 nm. Bei 1000 °C sinkt die Intensität des Niobreflexes und ab 1100 °C ist er nicht mehr detektierbar.

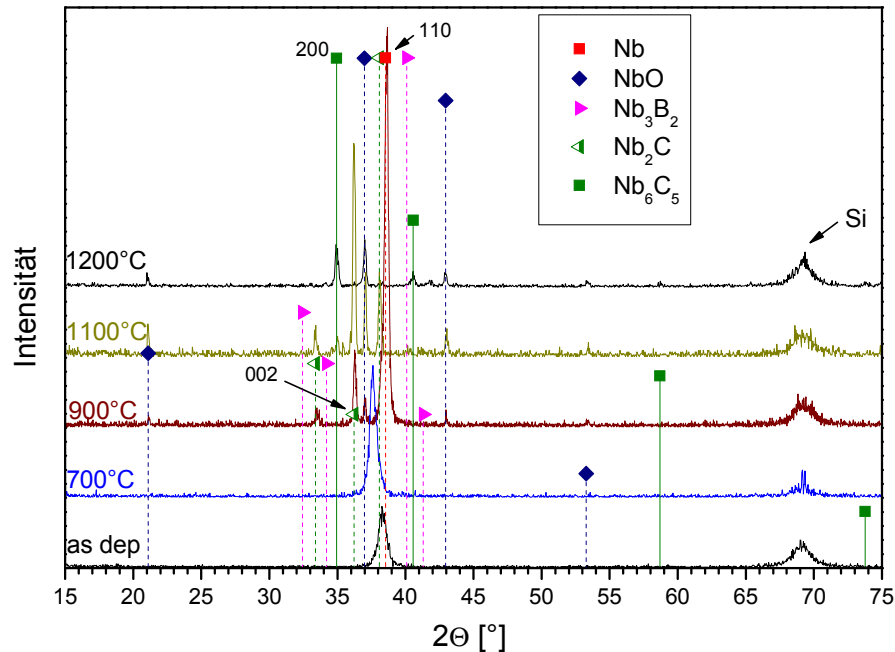


Abb. 4.2-33: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C. Eine Minute in Argon.

Zur besseren Anschauung zeigt Abb. 4.2-34 eine Vergrößerung der Diffraktogramme im Winkelbereich von 25° 2θ bis 50° 2θ. Bei einer Temperatur von 700 °C sind neben dem Niob-Reflex erste schwache Reflexe des Nb₂C sichtbar. Die Intensität der Nb₂C-Reflexe durchläuft bei 1100 °C ihr Maximum (33,4° 2θ, 36,4° 2θ und 38,3° 2θ). Bei 1200 °C sinkt ihre Intensität stark ab. Die Kristallitgröße der Nb₂C-Phase beträgt 35 nm nach einer Temperung bei 1000°C (über den 002 Reflex berechnet). Sie ist damit etwas größer als die der Nb₂C-Phase nach der einminütigen Temperung des Bilayers B bei gleicher Temperatur (29 nm).

Bei 800 °C (XRD nicht gezeigt) kommt es zur Bildung des SiO_x -Reflexes.

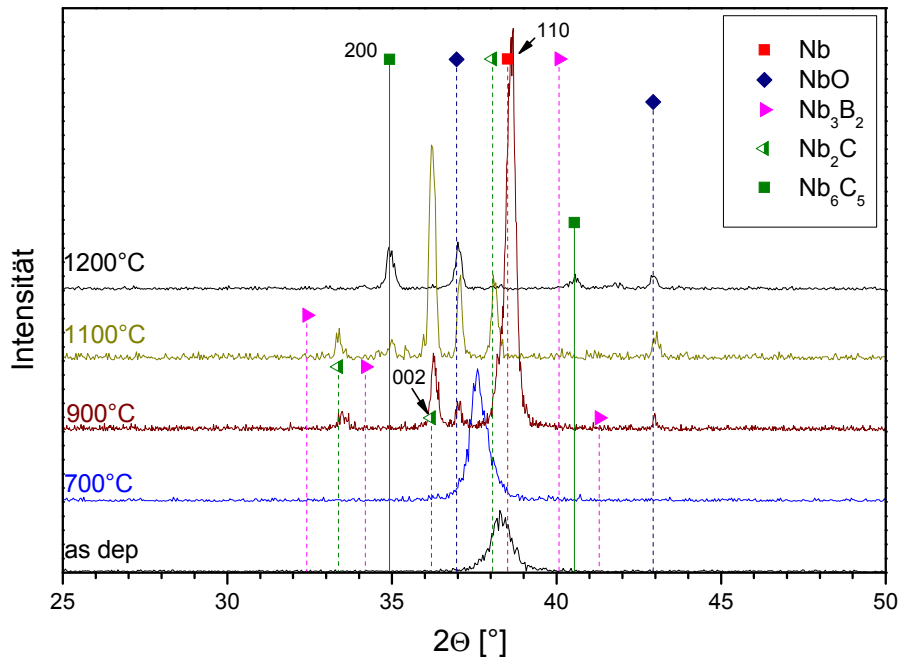


Abb. 4.2-34: Vergrößerung des in Abb. 4.2-33 gezeigten XRD.

Bei 900 °C sind Reflexe des NbO bei $21,1^\circ$ 2θ , $37,0^\circ$ 2θ , $42,9^\circ$ 2θ und $53,3^\circ$ 2θ detektierbar, deren Intensität bis 1100 °C ansteigt und bei 1200 °C wieder abnimmt.

Ebenfalls ab 900 °C sind schwache Reflexe von Nb_3B_2 zu sehen ($32,4^\circ$ 2θ , $34,2^\circ$ 2θ , $40,1^\circ$ 2θ und $41,3^\circ$ 2θ). Die Reflexe sind zu kleineren Winkeln verschoben und steigen in ihrer Intensität auch bei den höheren Temperaturen nur in einem geringen Maß an.

Bei 1100 °C erscheinen Reflexe der höher carbidischen Phase Nb_6C_5 bei $34,9^\circ$ 2θ , $40,5^\circ$ 2θ , $58,6^\circ$ 2θ und $73,8^\circ$ 2θ . Eine Kristallitgröße von 31 nm ergibt sich nach einer Berechnung über die Halbwertsbreite des 200 Reflexes des Nb_6C_5 nach einer Temperung der Probe für eine Minute in Argon bei 1200 °C.

Temperung in Argon für zwei Minuten

Abb. 4.2-35 zeigt einige ausgewählte Röntgendiffraktogramme der zweiminütigen Temperungen des Bilayers C. Die Abfolge der entstehenden Phasen ist dabei ähnlich zu den einminütigen Temperungen. Allerdings erscheinen einige Phasen, wie das NbO und das Nb_6C_5 schon bei 100 °C niedrigeren Temperaturen, d. h. NbO ist schon ab 800 °C und Nb_6C_5 ab 1000 °C detektierbar. Es kommt also zu einer schnelleren Einlagerung von Kohlenstoff und Sauerstoff im Niob-Kristallgitter.

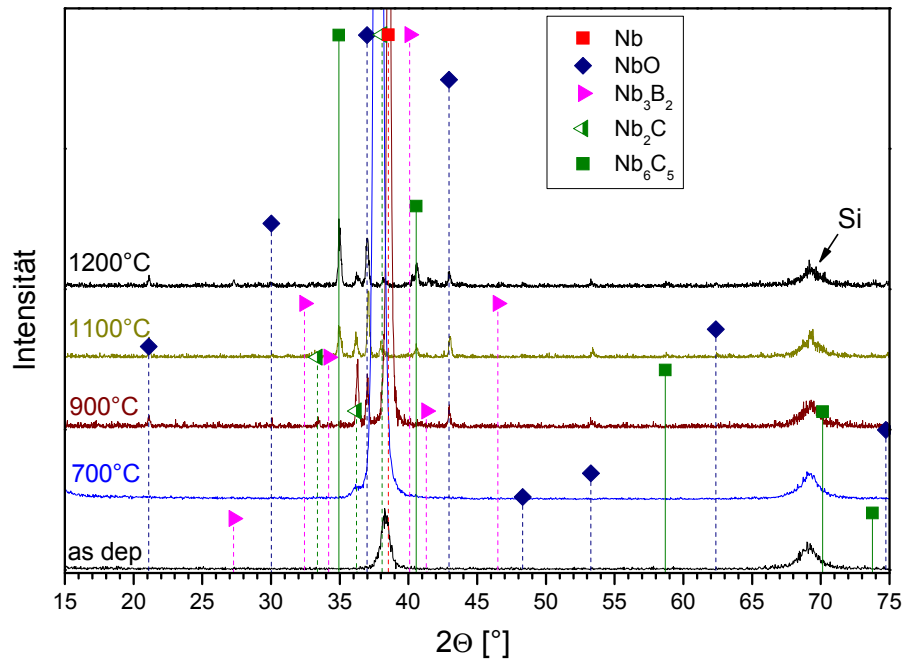


Abb. 4.2-35: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C. Zwei Minuten in Argon.

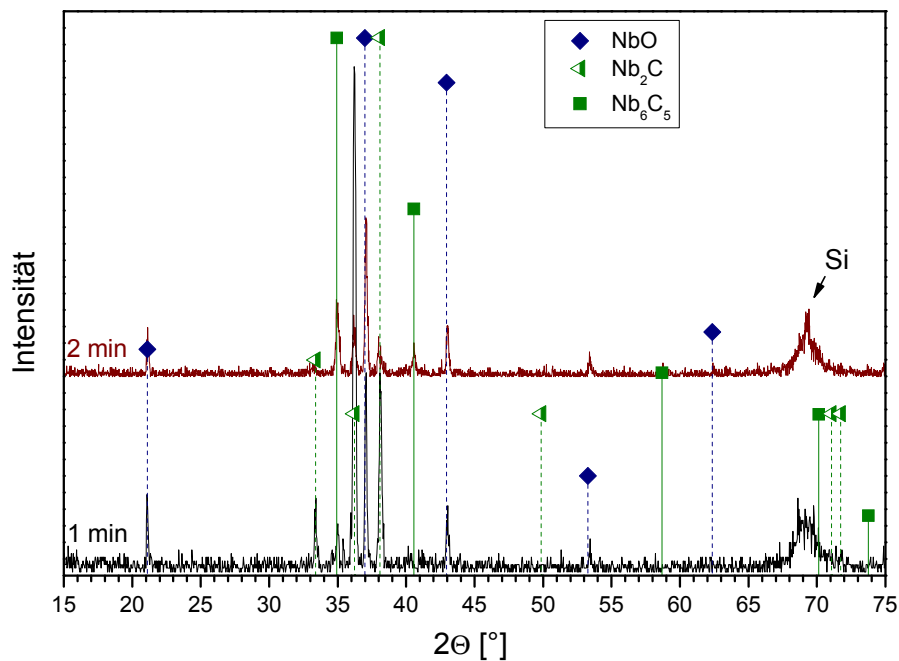


Abb. 4.2-36: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C. In Argon bei 1100 °C. Markierung ausgewählter Phasen.

Betrachtet man die Intensitäten der Reflexe nach einer Verdoppelung der Temperzeit so zeigen sich Unterschiede bei den verschiedenen Phasen. Als Beispiel ist hier der Vergleich der beiden carbidischen Phasen Nb_2C und Nb_6C_5 sowie der oxidischen Phase NbO nach Temperungen des Bilayer C in Argon bei 1100 °C gezeigt (Abb. 4.2-36).

Nach einer zweiminütigen Temperung bei 1100 °C ist die Intensität der Nb₂C-Reflexe geringer, da diese nach den einminütigen Temperungen ihr Maximum erreicht hat. Die Intensität der Nb₆C₅-Reflexe steigt durch die Verdoppelung der Temperzeit an. Es kommt also durch die zweiminütigen Temperungen zu einer verstärkten Eindiffusion von Kohlenstoff und somit zu einer schnelleren Umwandlung des Nb₂C ins Nb₆C₅. Entsprechend führt eine einminütige Temperung bei 1200 °C bzw. die Verdoppelung der Temperzeit bei 1100 °C zu höheren Intensitäten bei den Reflexen der Nb₆C₅-Phase.

Die Reflexe der NbO-Phase bleiben bei einer Verdopplung der Temperzeit relativ unverändert. Eine Temperung bei 1200 °C hat einen größeren Einfluss auf das Absinken ihrer Intensität.

Tab. 4.2-5 zeigt die entstandenen Phasen des getemperten Bilayers C im Vergleich zu den einminütigen Temperungen des Bilayers B. Es zeigt sich, dass die Temperatur bei der die carbidischen und oxidischen Phasen während der zweiminütigen Temperung des Bilayers C entstehen, zwischen denen der einminütigen Temperungen der Bilayer B und C liegt. Eine Verdoppelung der Temperzeit beim Bilayer C (B : Nb 1 : 10) führt also zu einer schnelleren Aufstauung an Kohlenstoff und Sauerstoff, welche aber nicht so ausgeprägt ist, wie die Aufstauung während der Temperung des Bilayers B mit dem geringeren Niobanteil (B : Nb 1 : 4).

T [°C]	Temperungen in Argon:		
	Bilayer C (B : Nb 1 : 10)		Bilayer B (B : Nb 1 : 4)
	1 min	2 min	1 min
As dep.	Nb	Nb	Nb
600	Nb	Nb	Nb
700	Nb, Nb ₂ C	Nb, Nb ₂ C	Nb, Nb ₂ C, NbO
800	Nb, Nb ₂ C, SiO _x	Nb, Nb ₂ C, NbO	Nb, Nb ₂ C, NbO, B ₆ O
900	Nb, Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ (schwach)	Nb, Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ (schwach)	Nb, Nb ₂ C, NbO, B ₆ O, Nb ₆ C ₅
1000		Nb, Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅	
1100	Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅	Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅	Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅
1200	Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅	Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅	

Tab. 4.2-5: Variation der Temperzeit des Bilayers C. Im XRD detektierte Phasen nach den Temperungen in Argon im Vergleich zu denen des Bilayers B.

Das Nb₃B₂ bildet sich nach der Verdoppelung der Temperzeit des Bilayers C bei 900 °C aus. Auf diese Phase scheint die Variation der Temperzeit also keinen nennenswerten Einfluss zu

haben. Dass sie im Bilayer B nicht auch ab 900 °C gefunden wird, kann daran liegen, dass bei 800 °C und 900 °C das vorhandene Bor eine B_6O -Phase gebildet hat.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil der für eine Minute bei 1000 °C in Argon getemperten Probe zeigt, dass Bor, Sauerstoff und Kohlenstoff ins Niob hineindiffundieren (Abb. 4.2-37). Wie schon bei Bilayer B kommt es nicht zur Ausbildung gut definierter Bereiche. In Zone I sinkt der Kohlenstoff von 36 At% in Richtung Zone II hin ab. Die Niobkonzentration steigt in Zone I von 48 At% auf 56 At% an. In dieser Zone bilden sich wahrscheinlich die im XRD detektierbaren carbidischen Phasen Nb_2C und Nb_6C_5 aus.

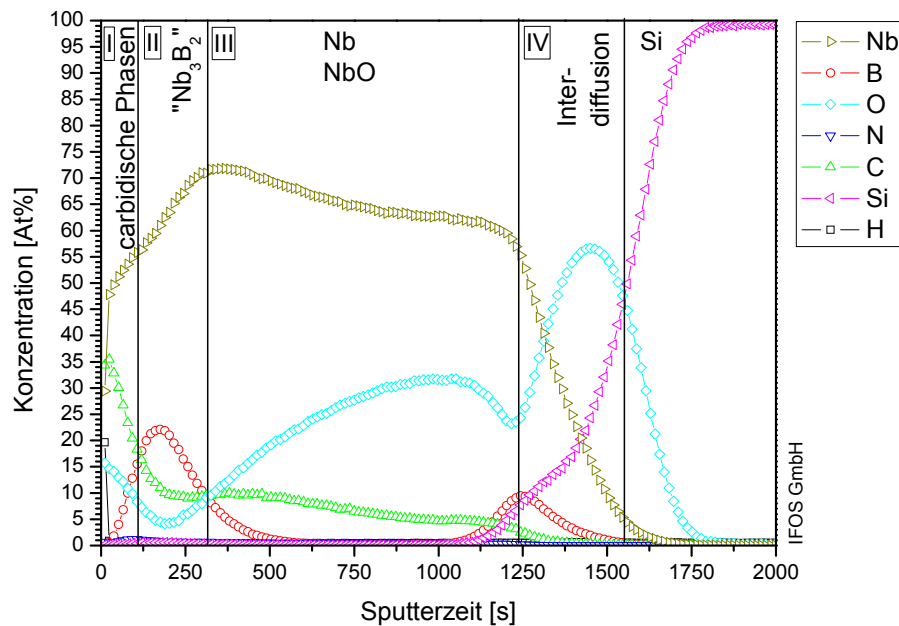


Abb. 4.2-37: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers C. Eine Minute in Argon bei 1000 °C.

In der Zone II steigt die Niobkonzentration weiter bis auf 71 At% und Bor liegt mit 22 At% vor. Im Vergleich zu Bilayer B (Abb. 4.2-22) dringt hier das Bor nicht nach und nach sondern als eine Front ein, was durch die starke Eindiffusion des Kohlenstoffes in den Film unterstützt wird. Das Bor wird dabei wie von einem Schneepflug in den Film hinein geschoben, eine Diffusion in Richtung Oberfläche ist durch den Druck des einströmenden Kohlenstoffes nicht möglich (sogenannter Schneepflugeffekt). In Zone II bildet sich bei höheren Temperaturen die Nb_3B_2 Phase aus, deren Reflexe im XRD bei 1000 °C sehr schwach zu sehen sind. Neben dem Bor und dem Niob liegen in dieser Zone auch noch Sauerstoff (5 At%) und Kohlenstoff (9 At%) vor. Dies erklärt die nur geringe Intensität der Nb_3B_2 -Reflexe, welche sich auch durch Temperungen bei höheren Temperaturen nur in einem geringen Maße verbessert.

In der Zone III befindet sich ein Bereich mit Niob (71 At%-59 At%) und Sauerstoff (5 At%-32 At%). Der Sauerstoff stammt aus zwei Quelle. Einerseits diffundiert er aus der SiO_2 -Schicht

des Substrates aus. Andererseits stammt er aus den Verunreinigungen der Bor-Schicht des Ausgangsmaterials. In dieser Zone liegt das Nb und das NbO nebeneinander vor.

Direkt an der Grenzfläche zum SiO₂ (Zone III/IV) liegt eine Borkonzentration von 10 At% vor. Dies spricht für eine beschleunigte Diffusion des Bors entlang von Mikrorissen.

Die Zone IV, dem Bereich des eigentlichen SiO₂-Substrates, zeigt eine Interdiffusion. Dort scheinen Bor und Niob ins Substrat hineindiffundiert zu sein, während das Siliciumprofil in dieser Zone absinkt. Es ist allerdings keine Ausdiffusion von Sauerstoff in andere Zonen des Filmes feststellbar, so dass die scheinbare Interdiffusion in diesem Bereich auf einen inhomogenen Abtrag während der Tiefenprofilierung hindeutet.

REM

Die Temperungen des Bilayers C führen, wie beim Bilayer B, an der Oberfläche wieder zu Ausscheidungen. Bei niedrigeren Temperaturen (800 °C) sind diese eher linear (Abb. 4.2-38a), bei höheren Temperaturen erscheinen zusätzlich noch körnige Ausscheidungen. Je länger dabei die Temperzeit gewählt wird, desto aufgerauter ist die Oberfläche an sich (Abb. 4.2-38b).

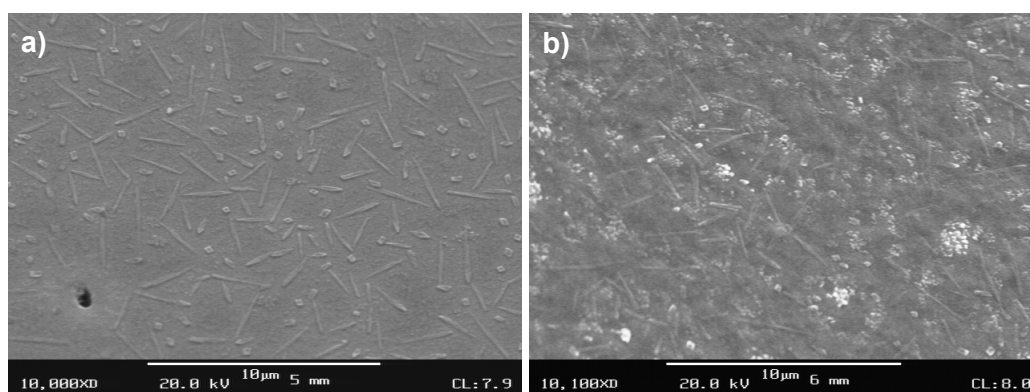


Abb. 4.2-38: REM-Aufnahmen des in Argon getemperten Bilayers C.
a) eine Minute bei 800 °C; b) zwei Minuten bei 1000 °C.

Bei einer Temperung in Argon bei 1200 °C kommt es bei der einminütigen Temperung zu ersten Abhebungen, die kleine Löcher in ihrer Mitte aufweisen (Abb. 4.2-39a). Nach einer zweiminütigen Temperung delaminiert die Schicht stark. Dies zeigt sich durch das Reißen der Schicht (Abb. 4.2-39b) sowie durch die Bildung runder Löcher, die bis zum Substrat reichen (Abb. 4.2-39c). Diese Löcher entstehen wahrscheinlich aus den bei der einminütigen Temperung sichtbaren leichten Abhebungen. Eine Vergrößerung der restlichen Schicht zeigt nur noch körnige Ausscheidungen auf der aufgerauten Oberfläche (Abb. 4.2-39d).

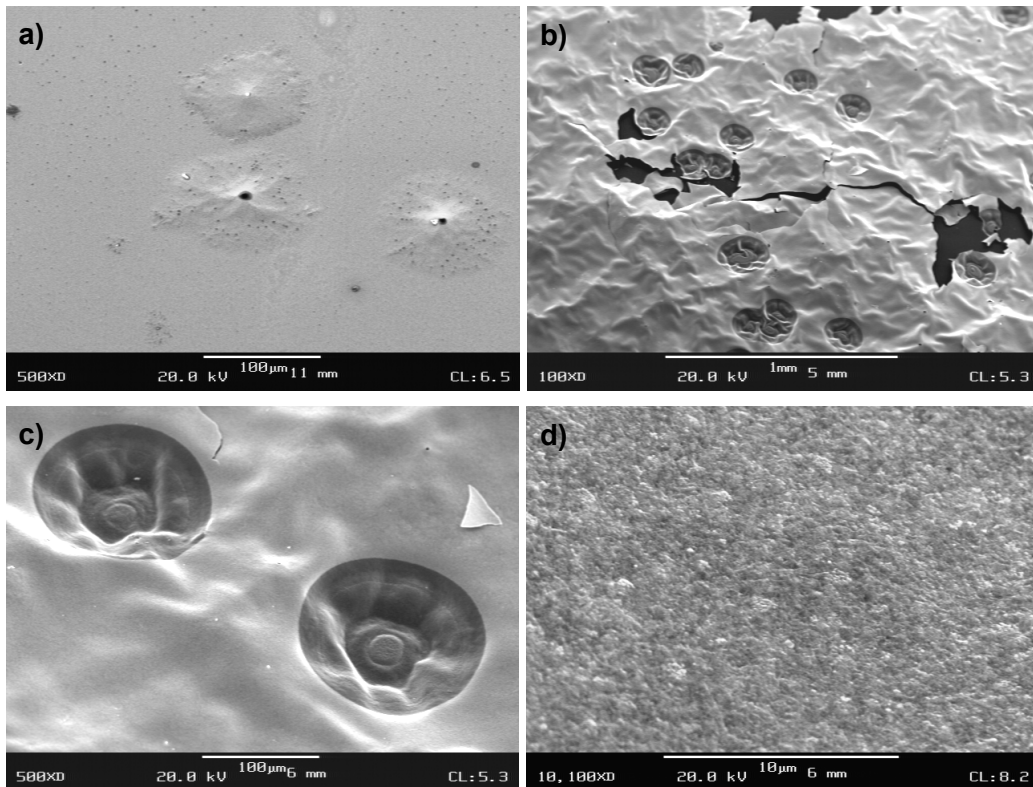


Abb. 4.2-39: REM-Aufnahmen des in Argon getemperten Bilayers C bei 1200 °C: a) 1 min Ar, 500fache Vergrößerung; b) 2 min Ar, 100fache Vergrößerung; c) 2 min Ar, 500fache Vergrößerung; d.) 2 min Ar, 10100fache Vergrößerung des Bereiches zwischen den Löchern.

EPMA-WDX

Abb. 4.2-40 zeigt den für die Maps von Abb. 4.2-41 verwendeten Bereich der aufgerauten Oberfläche des für zwei Minuten bei 800 °C getemperten Bilayers C.

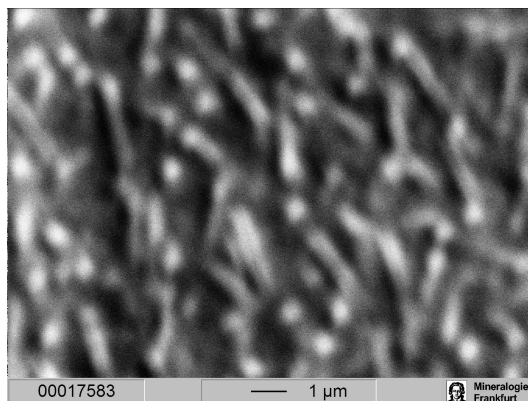


Abb. 4.2-40: Sekundärelektronenbild des getemperten Bilayers C. Zwei Minuten in Argon bei 800 °C. Bereich zur Erstellung der Maps von Abb. 4.2-41.

Die Verteilung der Elemente ist für Niob, Bor und Silicium sehr gleichmäßig. Im Sauerstoffgehalt lassen sich schwache Schwankungen erkennen, die aber keiner Oberflächenstruktur zugeordnet werden können.

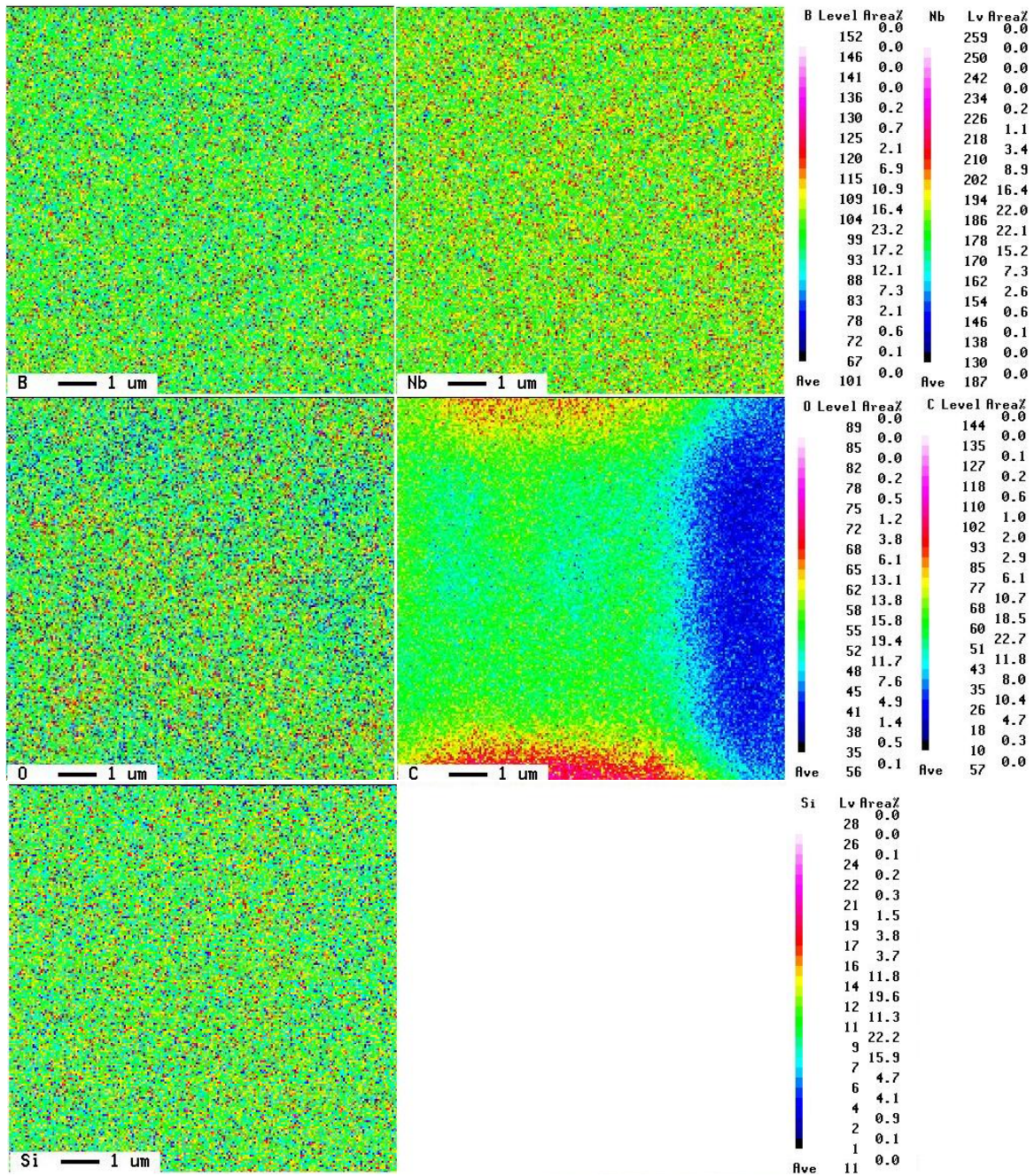


Abb. 4.2-41: Elementverteilung des getemperten Bilayers C. Zwei Minuten in Argon bei 800 °C. Mapping der Elemente Nb, C, O, B und Si.

Die Kohlenstoffverteilung zeigt wieder das schon bekannte Messartefakt (siehe Kap. 4.2.2). Wie schon beim Multilayer wurde auch beim Bilayer C an einer neuen Stelle der Probe die Kohlenstoffverteilung nochmals bestimmt (Abb. 4.2-42). Dabei wurde das zu untersuchende Areal sowie die Schrittweite beim Abrastern vergrößert. An diesem Beispiel erkennt man gut die fortschreitende Verunreinigung der Probenoberfläche mit Kohlenstoff während des Abrasterns der Probenoberfläche. Der Elektronenstrahl rastert horizontal von oben nach unten den Bereich ab. Dabei setzt sich nach und nach Kohlenstoff auf die Umgebung. In dem zuerst aufgenommenen, oberen Bereich der Map ist der Kohlenstoffgehalt geringer als in

den darunter liegenden, später aufgenommenen Bereichen. Auch das zeitgleich aufgenommene Sekundärelektronenbild spiegelt diese Tendenz wieder.

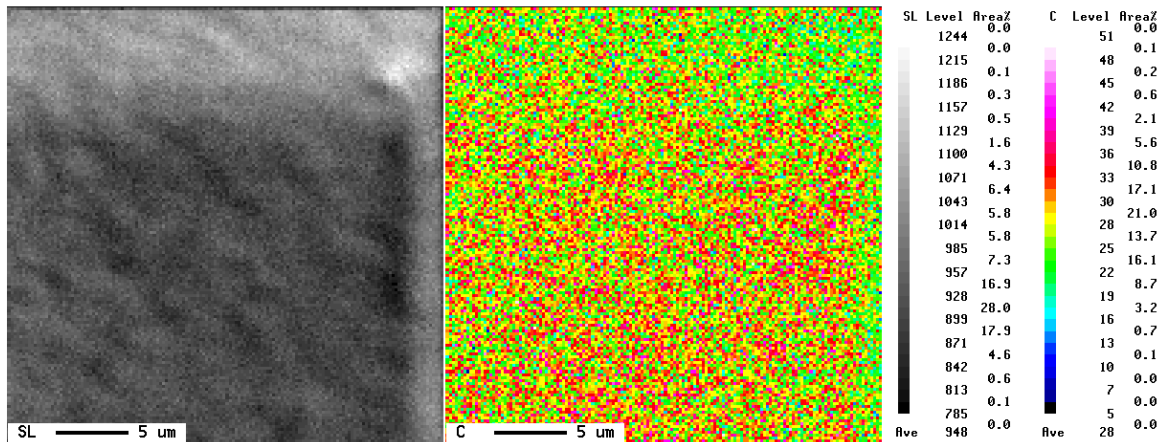


Abb. 4.2-42: Erneut gemessene Kohlenstoffverteilung des Bilayers C. Zwei Minuten in Argon bei 800 °C.

4.2.4.1. Temperung des neu präparierten Bilayers C-1 (B : Nb 1 : 10)

XRD

Abb. 4.2-43 zeigt ausgewählte Röntgendiffraktogramme des für eine Minute in Argon getemperten Bilayers C-1.

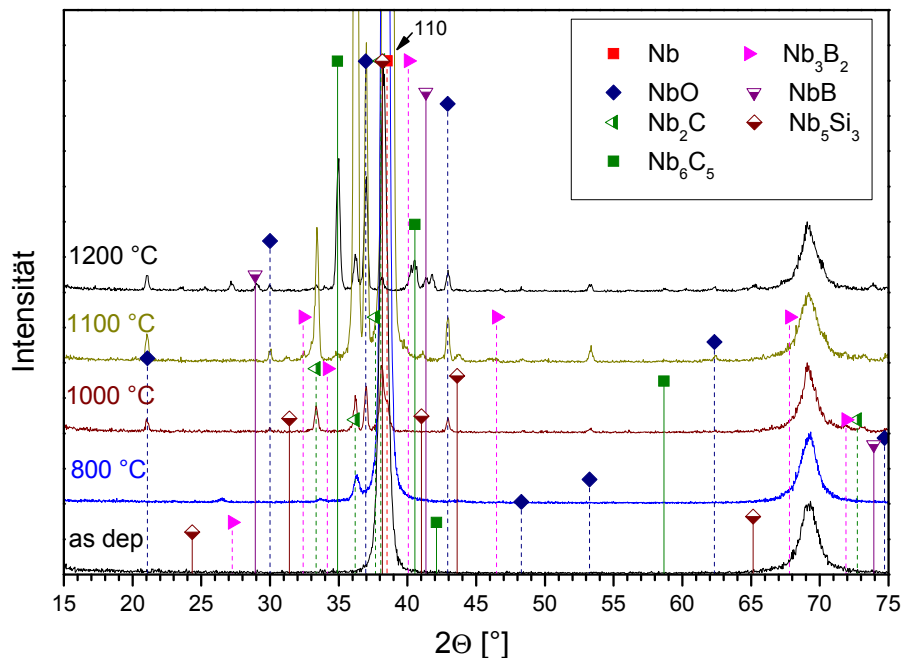


Abb. 4.2-43: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C-1. Eine Minute in Argon.

Die Temperungen des Bilayers C-1 ähneln bei niedrigen Temperaturen denen des Bilayers C. Im Gegensatz zu Bilayer C kann der Niob-Reflex bis 1100 °C detektiert werden, d. h. bis zu einer um 100 °C höheren Temperatur. Bei 1100 °C ist der Reflex aufgrund von kompres-

siven Spannungen zu höheren Winkeln verschoben ($38,6^\circ 2\theta$, Abb. 4.2-44). Die über den 110 Reflex berechnete Kristallitgröße vergrößert sich dabei von 13 nm (Ausgangsschicht) auf 30 nm, d. h. es hat eine Rekristallisation stattgefunden.

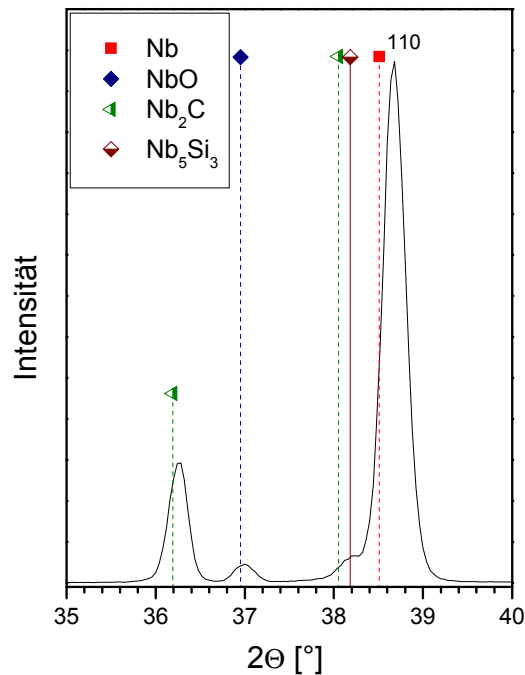


Abb. 4.2-44: Detail des Röntgendiffraktogrammes des getemperten Bilayers C-1. Eine Minute in Argon bei 1100°C .

Bei 700°C sind, neben dem 110 Reflex des Niobs, erste Reflexe der Phasen NbO und Nb₂C detektierbar. Damit erscheint die NbO-Phase bei Bilayer C-1 bei 100°C niedrigeren Temperaturen als beim Bilayer C. Die Reflexe der Phasen NbO und Nb₂C durchlaufen bei 1100°C ihr Intensitätsmaximum (NbO: $21,1^\circ 2\theta$, $30,0^\circ 2\theta$, $37,0^\circ 2\theta$, $42,9^\circ 2\theta$, $48,3^\circ 2\theta$ und $53,3^\circ 2\theta$; Nb₂C: $33,4^\circ 2\theta$, $36,2^\circ 2\theta$, $38,1^\circ 2\theta$ und $73^\circ 2\theta$). Beide Phasen werden auch bei 1200°C noch gefunden.

Die bei Bilayer C gefundene Phase Nb₃B₂ ist bei Bilayer C-1 erst bei 200°C höheren Temperaturen zu finden, d. h. ab 1100°C ($27,2^\circ 2\theta$, $32,4^\circ 2\theta$, $34,2^\circ 2\theta$, $40,1^\circ 2\theta$, $46,5^\circ 2\theta$, $67,8^\circ 2\theta$ und $71,9^\circ 2\theta$). Die Intensität der Reflexe ist gering. Die höher carbidische Phase Nb₆C₅ wird ebenfalls ab 1100°C detektiert ($34,9^\circ 2\theta$, $40,5^\circ 2\theta$, $41,8^\circ 2\theta$ und $58,6^\circ 2\theta$).

Wie der Lorentz-Fit des Winkelbereiches zwischen $39,5^\circ 2\theta$ und $44^\circ 2\theta$ der bei 1200°C getemperten Probe zeigt (Abb. 4.2-45), sind die Reflexe der Nb₆C₅-Phase aufgrund von dilatativen Verspannungen zu kleineren Winkeln verschoben. Die monokline Nb₆C₅-Phase befindet sich vermutlich an der Oberfläche des Filmes. Darunter liegt die orthorhombische Nb₂C-Phase, die mit ihren größeren Gitterparametern in *a* und *b* für diese dilatative Verspannung am Randbereich der Phase sorgt (Nb₆C₅: *a* = 5,447 Å, *b* = 9,435 Å, *c* = 5,447 Å;

Nb_2C : $a = 12,360 \text{ \AA}$, $b = 10,895 \text{ \AA}$, $c = 4,968 \text{ \AA}$). Die Reflexe der tetragonalen Nb_3B_2 -Phase sind durch kompressive Verspannungen zu höheren Winkeln verschoben. Diese Phase liegt vermutlich in einer Zone zwischen dem orthorhombischen NbB und dem kubischen NbO, welche in a und b niedrigere Gitterparameter aufweisen und somit eine kompressive Verspannung an den Grenzflächen der Nb_3B_2 -Phase erzeugen (NbB: $a = 3,298 \text{ \AA}$, $b = 8,724 \text{ \AA}$, $c = 3,166 \text{ \AA}$; Nb_3B_2 : $a = 6,178 \text{ \AA}$, $c = 3,280 \text{ \AA}$; NbO: $a = 4,210 \text{ \AA}$).

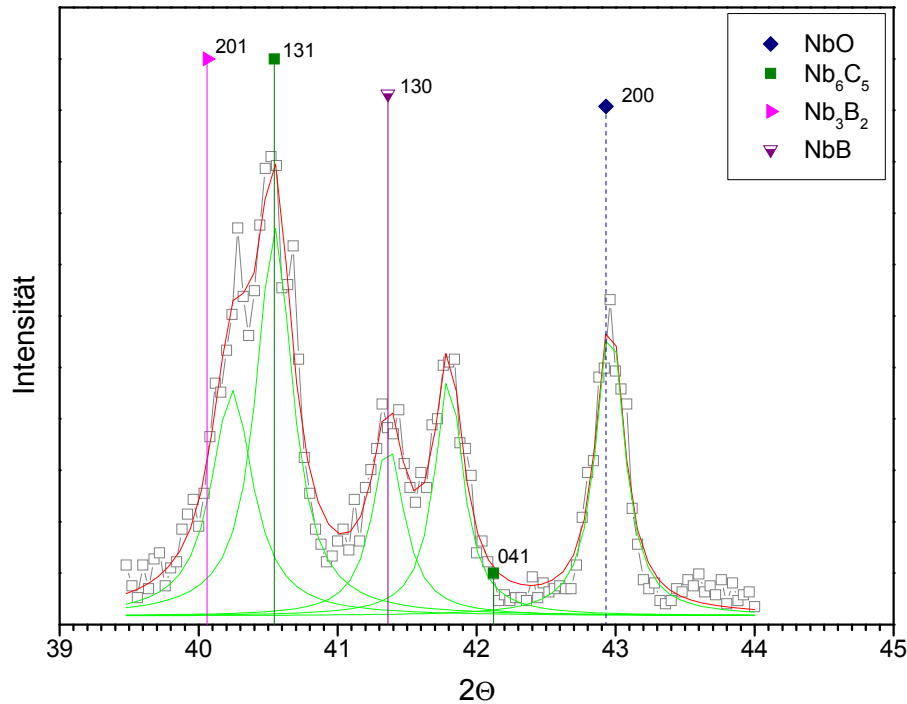


Abb. 4.2-45: Lorentz-Fit des getemperten Bilayers C-1. Eine Minute in Argon bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Ausschnitt des Röntgendiffraktogrammes. Grün: entfaltete Reflexe, rot: berechneter resultierender Graph, graue Kästen: gemessenes Röntgendiffraktogramm.

Im Gegensatz zu Bilayer C werden bei den Temperungen des Bilayers C-1 weitere Phasen gefunden. Ab $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ sind Reflexe des Nb_5Si_3 detektierbar, es gelangt also Silicium aus dem Substrat in den Film ($31,3^\circ 2\theta$, $41^\circ 2\theta$, $43,6^\circ 2\theta$ und $65,3^\circ 2\theta$). Die Intensität der Reflexe sinkt bei $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ wieder ab.

Wie schon beim neupräparierten Bilayer B-1 erscheinen auch beim neupräparierten Bilayer C-1 Reflexe der Phase NbB ($29^\circ 2\theta$, $41,4^\circ 2\theta$ und $73,8^\circ 2\theta$). Während die Reflexe des NbB bei Bilayer B-1 schon ab $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ detektierbar sind, erscheinen sie bei Bilayer C-1 erst ab $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese Phase konnte nur in den neupräparierten Schichtsystemen der Bilayer gefunden werden. Die Verringerung an Verunreinigungen in den Ausgangsschichten führt dazu, dass es zu einer besserer Ausbildung der boridischen Phasen kommt.

Tabelle 4.2-6 zeigt einen Vergleich der bei den Temperungen der Bilayer C und C-1 im XRD gefundenen Phasen.

T [°C]	B : Nb 1 : 10: 1min Ar	
	Bilayer C	Bilayer C-1
As dep.	Nb	Nb
600		nicht getempert
700	Nb, Nb ₂ C	Nb, Nb ₂ C, NbO,
800	Nb, Nb ₂ C, SiO _x	
900	Nb, Nb ₂ C, NbO,	
1000	Nb ₃ B ₂ (schwach)	Nb, Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅ , Nb ₅ Si ₃
1100	Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅	
1200	Nb ₂ C (schwach), NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅	Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅ , Nb ₅ Si ₃ , NbB

Tab. 4.2-6: Vergleich der im XRD detektierten Phasen der getemperten Bilayer C und C-1. Einminütige Temperung in Argon.

REM

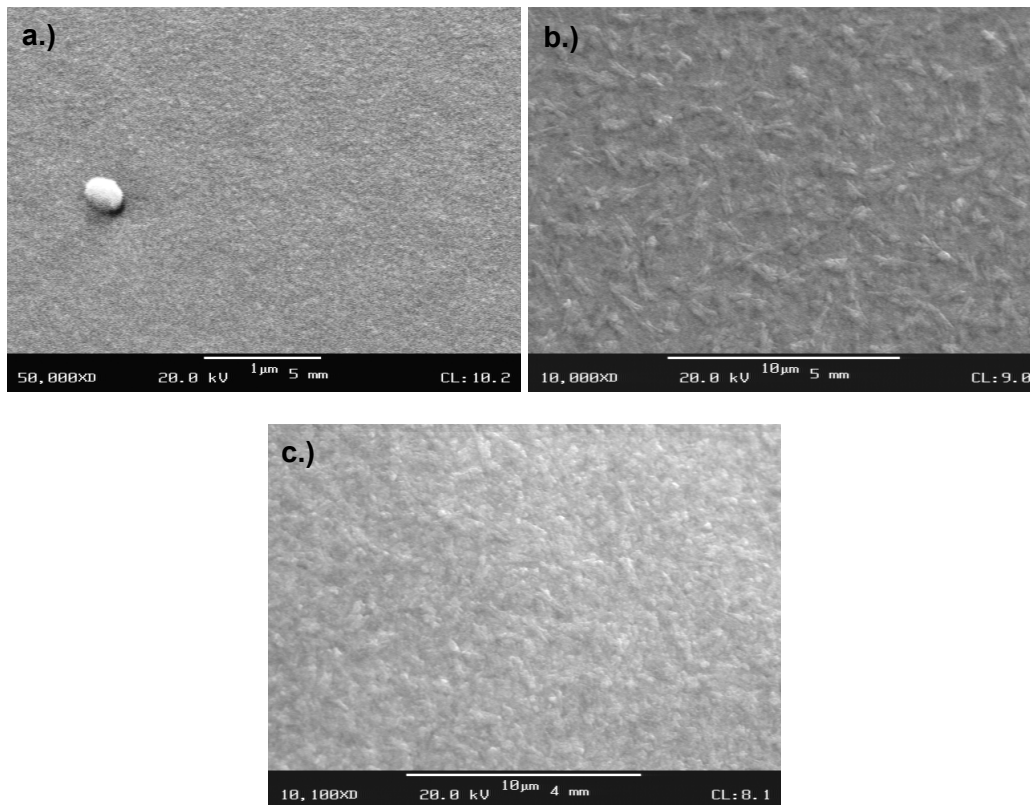


Abb. 4.2-46: REM-Aufnahmen des eine Minute in Argon getemperten Bilayers C-1: a) bei 1000 °C; b) bei 1100 °C; c) bei 1200 °C.

Die REM-Aufnahmen der getemperten Proben des Bilayers C-1 zeigen eine relativ regelmäßig aufgeraute Oberfläche (Abb. 4.2-46). Nur bei der bei 1100 °C getemperten Probe lassen

sich schwach Strukturen erkennen, die den Ausscheidungen der anderen, getemperten Bi-layer ähneln.

4.2.5. Temperung des Trilayers in Argon (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5)

XRD

Der Trilayer besitzt mit seinem Schichtdickenverhältnis Nb : B : Nb von 5 : 1 : 5 wie der Bi-layer C ein Gesamt-Schichtdickenverhältnis B : Nb von 1 : 10. Es zeigt sich dementsprechend eine ähnliche Phasenabfolge während der Temperungen.

Abb. 4.2-47 zeigt Röntgendiffraktogramme der Temperungen des Trilayers. Zwischen 600 °C und 900 °C steigt durch Rekristallisation der 110 Reflex des Niobs bei 38° 2 Θ in seiner Intensität an. Der Reflex verschiebt sich in Richtung größerer Winkel. Die Kristallitgröße steigt von 10 nm im Ausgangsfilm auf 24 nm beim 900 °C getemperten Film. Bei 1000 °C sinkt seine Intensität ab und bei Temperaturen über 1100 °C ist er nicht mehr detektierbar.

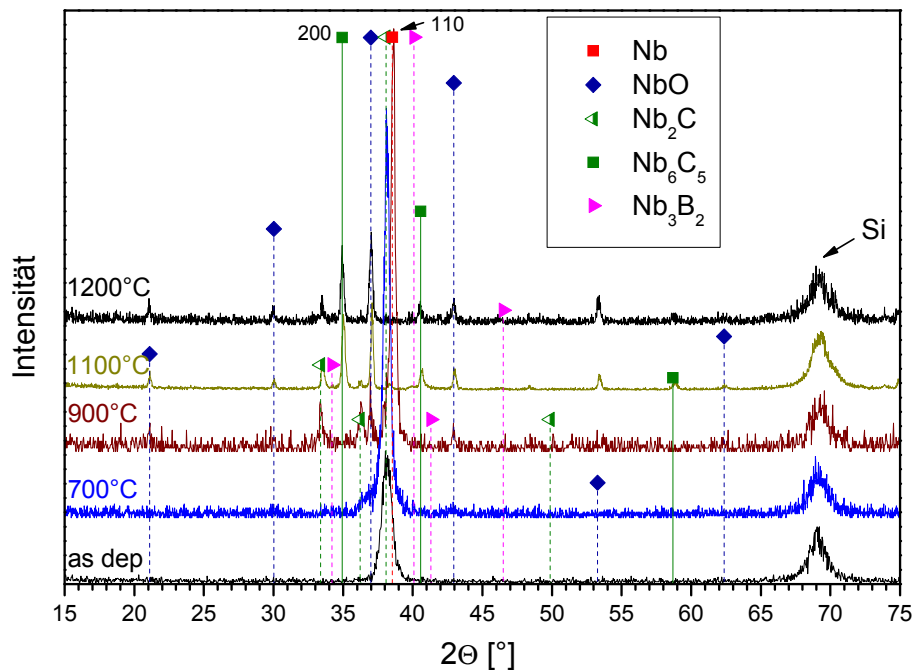


Abb. 4.2-47: Röntgendiffraktogramme des getemperten Trilayers. Eine Minute in Argon.

Ab 700 °C erscheinen schwache Reflexe der Nb₂C- und der NbO-Phase. Während die Reflexe des NbO in ihrer Intensität ansteigen je höher die gewählte Temperatur ist, durchlaufen die des Nb₂C bei 1000 °C ein Maximum (Nb₂C: 33,4° 2 Θ , 36,4° 2 Θ , 38,3° 2 Θ und 49,8° 2 Θ ; NbO: 21,1° 2 Θ , 29,9° 2 Θ , 37,0° 2 Θ , 42,9° 2 Θ , 53,3° 2 Θ und 62,3° 2 Θ).

Ab 900 °C ist die Nb₃B₂-Phase detektierbar. Die Reflexe des Nb₃B₂ bei 34,2° 2 Θ , 40,1° 2 Θ , 41,3° 2 Θ und 46,4° 2 Θ sind bei 900 °C nur sehr schwach ausgeprägt. Bei einer Erhöhung

der Temperatur auf bis zu 1200 °C kommt es zu einem leichten Anstieg in den Reflexintensitäten.

Die Reflexe des Nb₆C₅ bei 34,9° 2θ, 40,5° 2θ und 58,7° 2θ sind ab 1000 °C detektierbar und steigen in ihrer Intensität durch eine Temperaturerhöhung auf 1200 °C etwas an.

Vergleicht man die Temperaturen von Bilayer C und dem Trilayer, ab denen es zur Entstehung der verschiedenen Phasen kommt (Tab. 4.2-7), so zeigt sich, dass die ersten Reflexe des NbO beim Trilayer schon bei 200 °C tieferen Temperaturen detektierbar sind (700 °C). Die beim Bilayer C bei 800 °C detektierte SiO_x-Phase wurde beim Trilayer nicht gefunden. Die Ausbildung der SiO_x-Phase könnte beim Bilayer C die Bildung der NbO-Phase bei tieferen Temperaturen als 900 °C behindert haben.

Das Nb₆C₅ wird beim Trilayer bei 100 °C tieferen Temperaturen gefunden (1000 °C). Wie der Vergleich der Kristallitgröße des Nb₆C₅ nach einer einminütigen Temperung in Argon bei 1100 °C zeigt, liegen diese mit 31 nm beim Bilayer C und 34 nm beim Trilayer in einem ähnlichen Bereich (berechnet über den 200 Reflex).

T [°C]	1 min in Argon:	
	Bilayer C (B : Nb 1 : 10)	Trilayer (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5)
As dep.	Nb	Nb
600		
700	Nb, Nb ₂ C	Nb, Nb ₂ C, NbO
800	Nb, Nb ₂ C, SiO _x	(außer Nb nur schwach)
900		Nb, Nb ₂ C, NbO
1000	Nb, Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ (schwach)	Nb ₃ B ₂ (schwach)
1100		Nb, Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ (schwach), Nb ₆ C ₅
1200	Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅	Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅
	Nb ₂ C (schwach), NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅	Nb ₂ C (schwach), NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅

Tab. 4.2-7: Vergleich des Bilayers C und des Trilayers. Im XRD detektierte Phasen nach den Temperungen in Argon.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil der für eine Minute bei 1000 °C in Argon getemperten Probe zeigt, dass in die an der Filmoberfläche liegende Niob-Schicht große Mengen an Kohlenstoff diffundiert sind (Abb. 4.2-48, Zone I und II). Der Kohlenstoff diffundiert zum Großteil von der Oberfläche her in den Film hinein. Des Weiteren stammt er aus der ehemals zwischen den Niob-Schichten gelegenen Bor-Schicht des Ausgangsmaterials. Dies ist, wie bei den anderen Proben, bedingt durch die Verwendung eines Graphitsuszeptors zur Temperaturkontrolle

während der Temperungen (Kap. 4.2.6 und 4.2.7). Es kommt zur Bildung der beiden carbidi-schen Phasen Nb_6C_5 und Nb_2C , deren Reflexe sich im XRD der Probe detektieren lassen. Beim Trilayer ist die Deckschicht aus Niob, dadurch gelangt während den Temperungen der von außen eindiffundierende Kohlenstoff direkt an das Niob und führt so zu einer Ausbildung der höher carbidischen Phase Nb_6C_5 bei niedrigeren Temperaturen, im Vergleich zum entsprechend getemperten Bilayer C (Tab. 4.2-7).

Da das Bor durch die Präparation der Ausgangsschicht schon in tieferen Bereichen des Films vorliegt, stößt während der Temperung der aus dem Substrat ausdiffundierende Sauerstoff auch schneller auf diesen Bor-Bereich, was ebenfalls zu einer schnellen Aufstauung und somit sehr frühen Ausbildung des NbO führt (Zone IV). Der Sauerstoffanteil von etwa 10 At% in Zone II entsteht durch die entsprechenden Verunreinigungen der ehemaligen Bor-Schicht. Diese diffundieren in Richtung Filmoberfläche, werden dort aber durch den eindiffundierenden Kohlenstoff behindert.

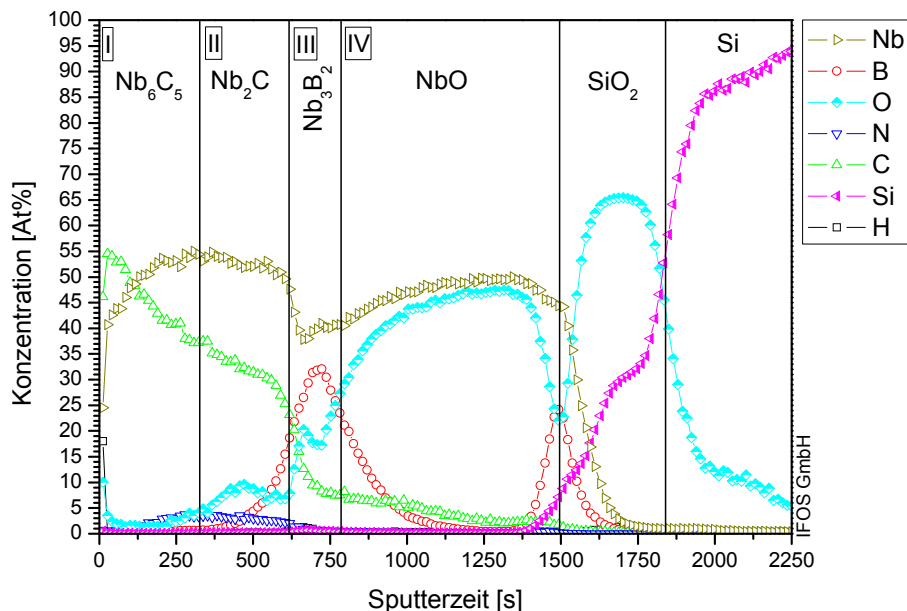


Abb. 4.2-48: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Trilayers.
Eine Minute in Argon bei 1000 °C.

Zwischen Bor und Niob kommt es in Zone III zur Interdiffusion und zur Ausbildung der boridischen Phase. Das schnellere Aufstauen von Kohlenstoff und Sauerstoff an der borhaltigen Zone des Trilayers könnte theoretisch auch zu einer stärkeren Aufstauung des Bors und somit schnelleren Ausbildung des Nb_3B_2 führen. Dies wird allerdings nicht gefunden. Wie schon beim Bilayer C entsteht hier das Nb_3B_2 ab 900 °C. Dies wird beim Trilayers bedingt durch eine beschleunigte Diffusion entlang von Mikrorissen bis an das Substrat (Zone IV/Substrat). Der große Sauerstoffanteil in Zone III (17-25 At%) stört das Nb_3B_2 -Kristallgitter und führt zu den geringen Intensitäten im XRD.

REM

Die REM-Aufnahmen des für eine Minute bei 1200 °C in Argon getemperten Trilayers zeigen die Ausbildung einer netzartigen Struktur (Abb. 4.2-49a). Wie die EPMA-WDX-Untersuchungen des nächsten Abschnittes zeigen, entstehen diese Strukturen durch ein Aufschmelzen der SiO₂-Schicht. Sie wurden in ähnlicher Art bei dem getemperten Multilayer gefunden (Abb. 4.2-14). Die Vergrößerung des Bereiches zwischen den netzartigen Strukturen lässt kleine Hillocks erkennen (Abb. 4.2-49b).

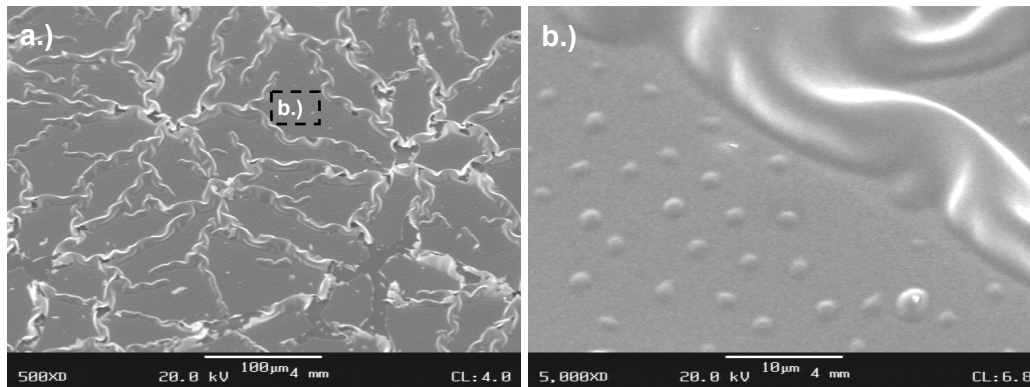


Abb. 4.2-49: REM-Aufnahmen des getemperten Trilayers. Eine Minute in Argon bei 1200 °C: a) 500fache Vergrößerung b) 5000fache Vergrößerung.

EPMA-WDX

Abb. 4.2-50 zeigt die Maps der verschiedenen detektierten Elemente sowie das entsprechende Sekundärelektronenbild eines Bereiches der Probe, in dem die netzartigen Aufschmelzungen zu sehen sind. Entlang der Aufschmelzungen kommt es zu starken Abschattungseffekten, wodurch die Auswertung der Maps erschwert wird.

Hauptsächlich von Bedeutung sind die Aufnahmen des Silicium-, Sauerstoff und Borgehaltes. Die leichten Erhöhungen in den Intensitäten dieser Elemente entlang der netzartigen Strukturen spricht für ein Aufschmelzen des SiO₂-Substrates während der Temperung. Auffallend ist, dass Aufschmelzungen vor allem bei Proben auftreten, in deren Ausgangsschichten das Bor als innere Schicht vorliegt. Das Bor gelangt während der Temperungen an das Substrat und kann dort glasartige Borsilicate ausbilden, welche vermutlich zum Aufschmelzen der Schicht führen. Darauf schwimmt der darüber liegende Film, ähnlich wie bei der Plattentektonik der Erdkruste, auf.

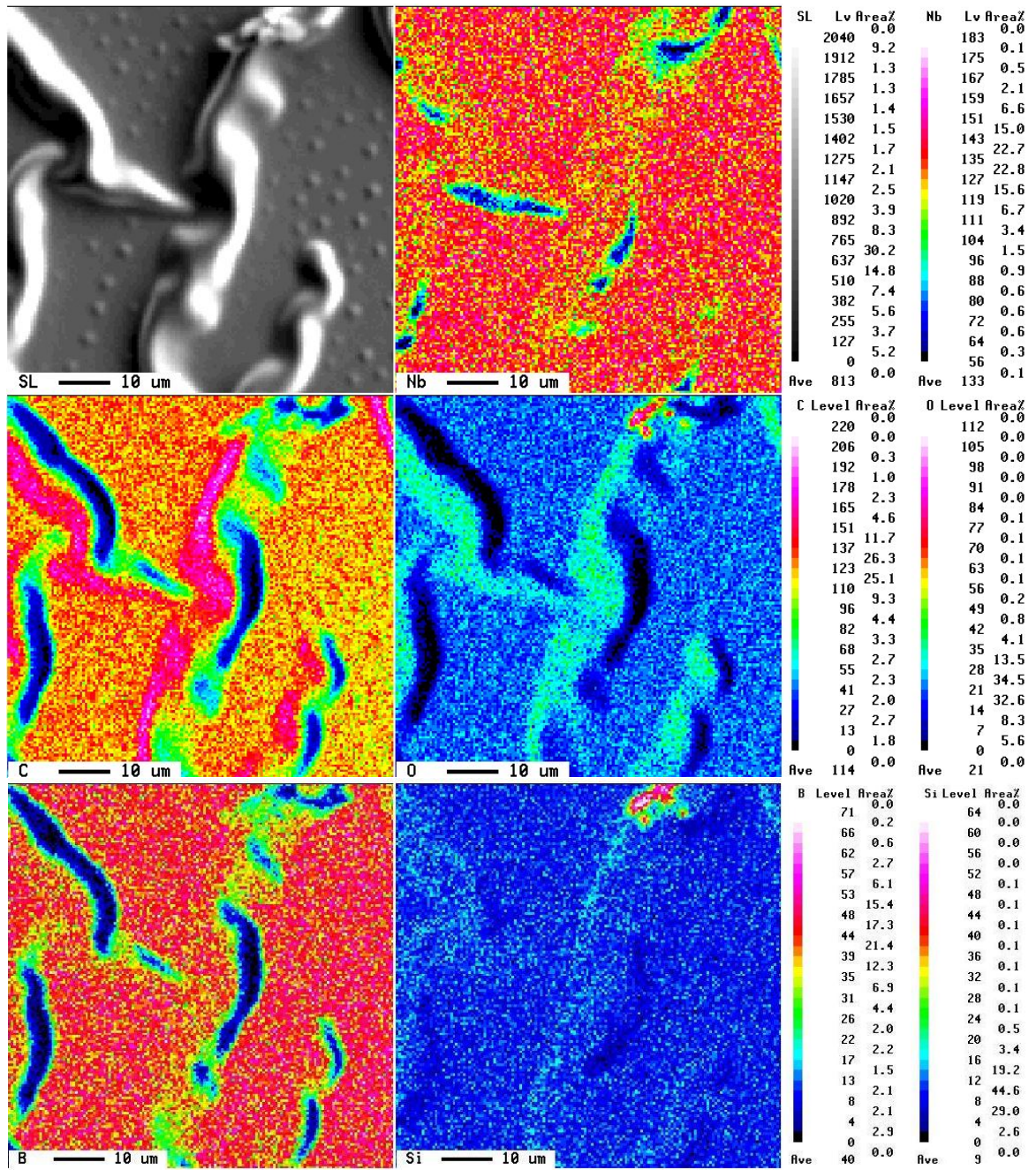


Abb. 4.2-50: Elementverteilung des getemperten Trilayers. Eine Minute in Argon bei 1200 °C. Mapping der Elemente Nb, C, O, B und Si. SL: Abbildung mittels Sekundärelektronen.

Abb. 4.2-51 zeigt das separat aufgenommene Sekundärelektronenbild eines Bereiches des für eine Minute bei 1200 °C in Argon getemperten Trilayers zwischen den Aufschmelzungen. In diesem Bereich wurden die Elementverteilungen der Maps von Abb. 4.2-52 aufgenommen.

Die Intensität des Kohlenstoffes ist relativ hoch. Eine zusätzliche Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes zeigt sich in den, zwischen den netzartigen Strukturen liegenden, kleinen Hillocks. Zusammen mit der relativ hohen Intensität des Niobs im untersuchten Bereich und den Ergebnissen des SIMS-Tiefenprofils, lässt sich schließen, dass an der Oberfläche die beiden im XRD detektierten carbidischen Phasen vorliegen. Dabei nimmt die Nb₂C-Phase vermutlich die allgemeine Oberfläche ein, währenddessen sich die Nb₆C₅-Phase als Hillocks über die Oberfläche verteilt ansammelt. Die anderen Elemente zeigen eine gleichmäßige Verteilung mit geringerer Intensität.

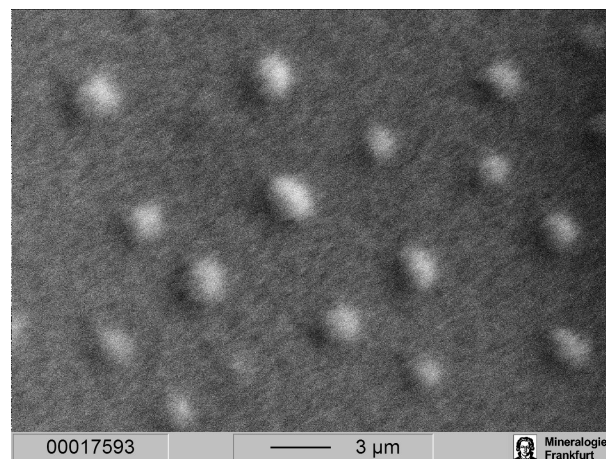


Abb. 4.2-51: Sekundärelektronenbild des getemperten Trilayers. Bereich zur Erstellung der Maps von Abb. 4.2-52.

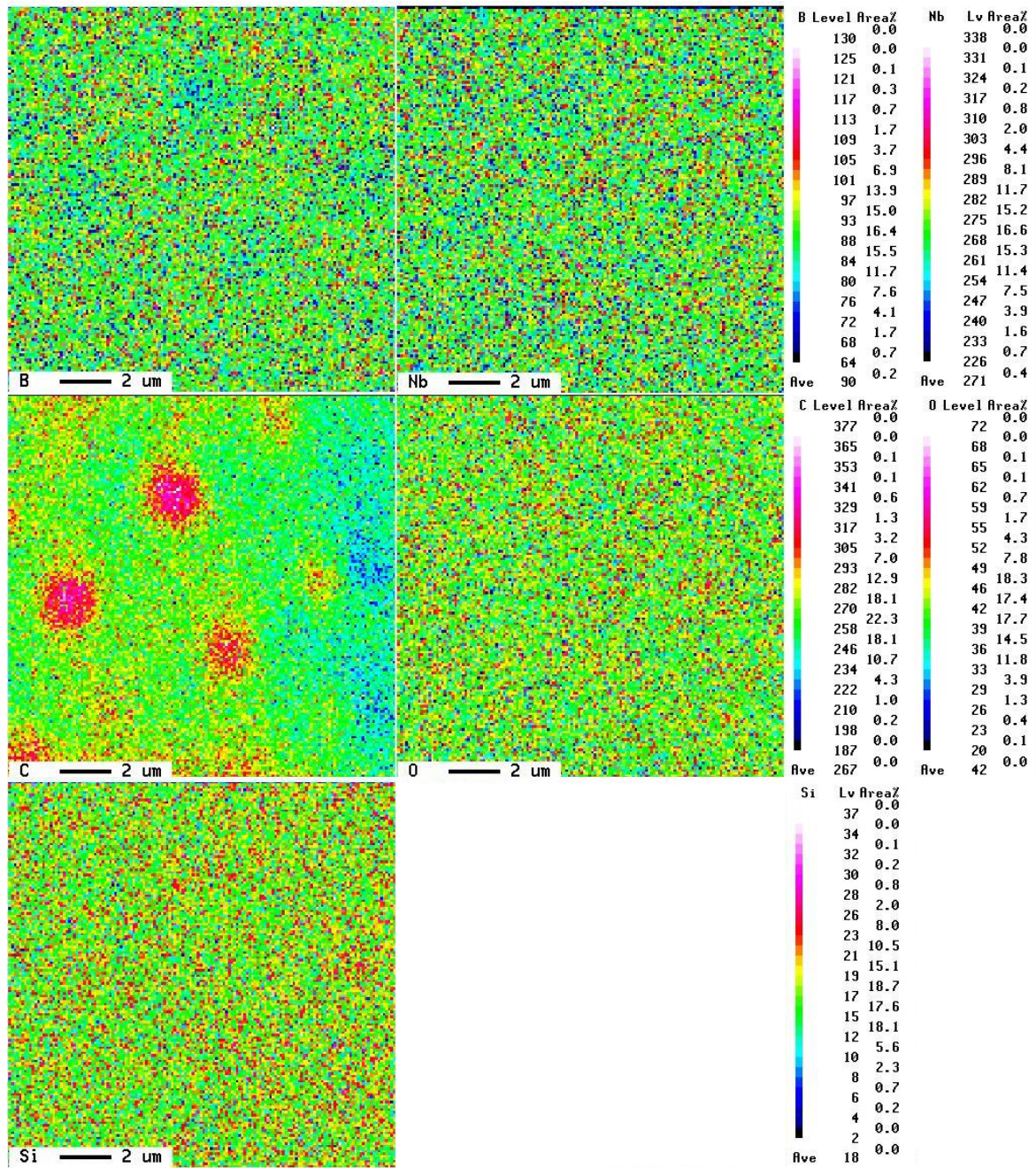


Abb. 4.2-52: Elementverteilung des getemperten Trilayers. Eine Minute in Argon bei 1200 °C. Mapping der Elemente Nb, C, O, B und Si.

4.2.5.1. Temperung des neu präparierten Trilayer-1 (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5)

XRD

Im Gegensatz zu dem zuvor besprochenen Trilayer sind in der Ausgangsschicht des Trilayers-1 Reflexe einer Nb₆O-Phase detektierbar (siehe auch Kap. 4.1.3.1.). Die Abfolge der während der einminütigen Argontemperung auftretenden Phasen des Trilayers-1 sind der des Trilayers ansonsten ähnlich. Neben dem 110 Reflex des Niobs sind ab 700 °C erste Reflexe der Phasen NbO und Nb₂C detektierbar.

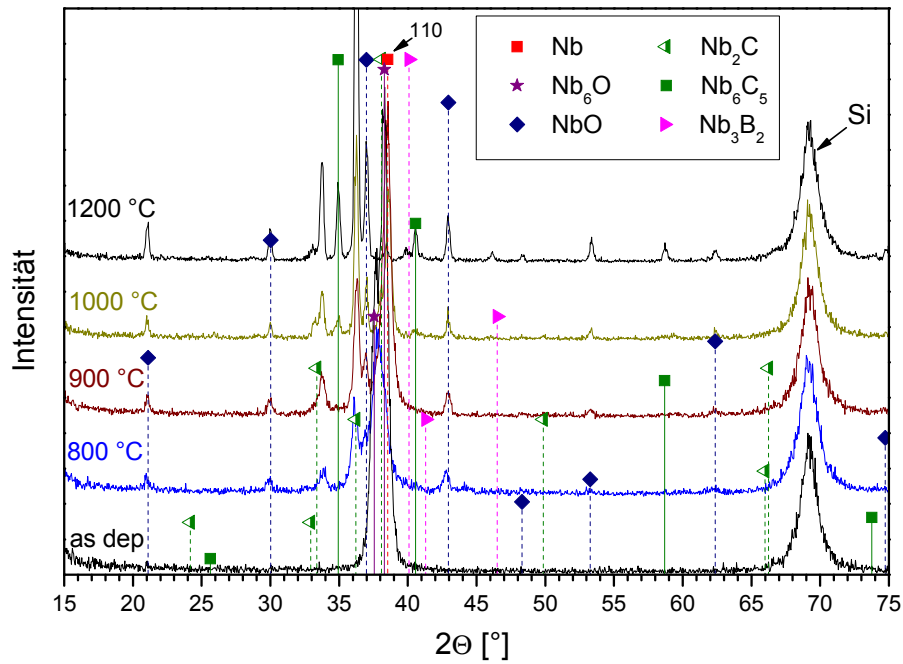


Abb. 4.2-53: Röntgendiffraktogramme des getemperten Trilayers-1. Eine Minute in Argon.

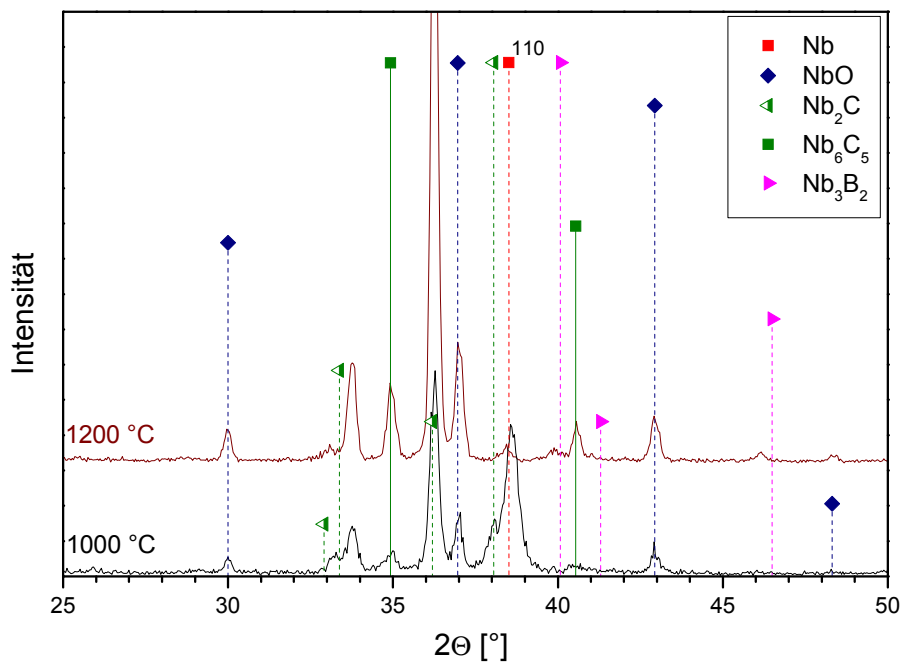


Abb. 4.2-54: Röntgendiffraktogramm des getemperten Trilayers-1 (Ausschnitt). Eine Minute in Argon bei 1000 °C und 1200 °C.

Die Intensität der NbO- und Nb₂C-Reflexe steigt an, je höher die gewählte Temperatur ist (Abb. 4.2-53). Ab 1000 °C sind die Phasen Nb₃B₂ und Nb₆C₅ erkennbar. Das Nb₃B₂ tritt beim Trilayer-1 bei 100 °C höheren Temperaturen auf als beim Trilayer. Die Intensität der Nb₆C₅-Reflexe steigt nach Temperungen bis 1200 °C stärker an, als die der Nb₃B₂-Phase. Abb. 4.2-

54 zeigt einen Ausschnitt der Röntgendiffraktogramme der bei 1000 °C bzw. 1200 °C getemperten Proben im Winkelbereich zwischen $25^\circ 2\theta$ und $50^\circ 2\theta$.

Im Unterschied zum Trilayer ist auch bei 1200 °C bei Trilayer-1 noch der 110 Reflex des Niobs sichtbar. Seine Intensität hat jedoch deutlich abgenommen.

Abb. 4.2-55 zeigt einen entsprechenden Vergleich der beiden Trilayer nach Temperungen bei 1200 °C. Der getemperte Trilayer zeigt höhere Reflexintensitäten bei den Phasen NbO und Nb_6C_5 , währenddessen beim Trilayer-1 die Reflexe des Nb_2C stärker ausgebildet sind. Vergleicht man die entsprechenden Kristallitgrößen so liegen die für die NbO-Phase, mit 36 nm für den Trilayer und 33 nm für Trilayer-1, in einem ähnlichen Bereich (berechnet über den 111 Reflex). Ein ähnliches Verhalten zeigt die Nb_6C_5 -Phase. Dort beträgt die über den 200 Reflex berechnete Kristallitgröße für den Trilayer 34 nm und für den Trilayer-1 30 nm.

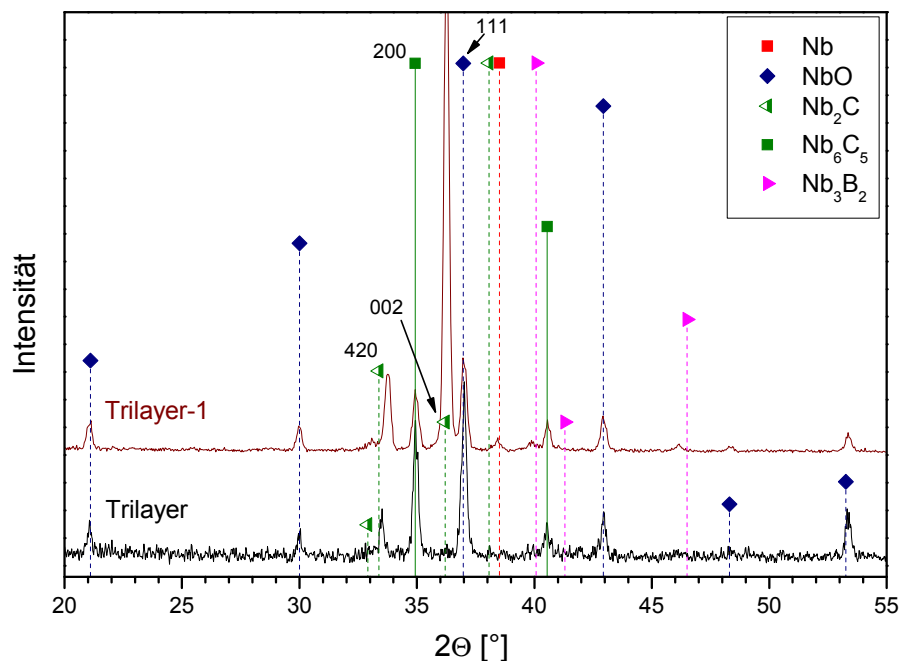


Abb. 4.2-55: Vergleich des getemperten Trilayers und Trilayers-1. Eine Minute in Argon bei 1200 °C.

Einen Unterschied gibt es in den Kristallitgrößen der Nb_2C -Phase. Die über den 420 Reflex berechnete Kristallitgröße im Trilayer ist mit 43 nm größer als die beim Trilayer-1 mit 31 nm (ebenfalls 31 nm über den 002 Reflex des Trilayer-1). Betrachtet man sich den 002 Reflex bei $36,1^\circ 2\theta$ so erscheint dies ungewöhnlich, da dessen deutlich höhere Intensität beim Trilayer-1 eine starke Kristallisation vermuten lässt. Beim Trilayer tritt dieser Reflex kaum in Erscheinung. Betrachtet man sich das Intensitätsverhältnis des 420 und des 002 Reflexes so liegt diese beim Trilayer-1 auf Seiten des 002 Reflexes, währenddessen beim Trilayer der 420 Reflex die höhere Intensität besitzt. Dies spricht dafür, dass es während der Temperung bei 1200 °C zu verschiedenen Texturierungen bei den beiden Trilayern kommt.

Tabelle 4.2-8 zeigt einen Vergleich der entstandenen Phasen nach den Temperungen des Trilayers und des Trilayers-1. Im Gegensatz zu den Temperungen der neupräparierten Bilayer B-1 und C-1 wird keine NbB-Phase gefunden.

T [°C]	1 min Ar (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5)	
	Trilayer	Trilayer-1
As dep.	Nb	Nb, Nb ₆ O
600		nicht getempert
700	Nb, Nb ₂ C, NbO	Nb, Nb ₂ C, NbO
800		
900	Nb, Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ (schwach)	Nb, Nb ₂ C, NbO, Nb ₆ C ₅ , Nb ₃ B ₂ (schwach bei 1000 °C)
1000	Nb, Nb ₂ C, NbO, Nb ₃ B ₂ , Nb ₆ C ₅	
1100	Nb ₂ C, NbO,	
1200	Nb ₆ C ₅ , Nb ₃ B ₂	

Tab. 4.2-8: Vergleich im XRD detektierten Phasen des getemperten Trilayers und Trilayers-1. In Argon bei verschiedenen Temperaturen.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil der für eine Minute bei 1200 °C in Argon getemperten Probe zeigt, dass an der Oberfläche der Film zu annähernd gleichen Teilen aus Niob und Kohlenstoff besteht (Abb. 4.2-56, Zone I). Dieser Bereich ist für die im XRD auftretenden Nb₆C₅- und Nb₂C-Reflexe verantwortlich.

In der darauffolgenden Zone II liegt der Sauerstoff mit etwa 39 At% vor, während der Niobgehalt zwischen 44 At% und 50 At% schwankt. Im XRD sind entsprechend gut ausgebildete Reflexe einer NbO-Phase detektierbar. Der Sauerstoff stammt teilweise aus den in der Ausgangsschicht vorhandenen Sauerstoffverunreinigungen innerhalb der Borschicht. Zum Großteil diffundiert er allerdings aus der SiO₂-Schicht des Substrates aus.

Im Vergleich zum Trilayer bleibt beim Trilayer-1 das Bor nicht in der Mitte des Films, sondern diffundiert zum Großteil in Zone III, d. h. Richtung Substrat. Im XRD sind die Reflexe des Nb₃B₂ von geringer Intensität und nur verbreitert ausgebildet. Dies wird bedingt durch den großen Anteil an Sauerstoff (29 At%) in Zone III.

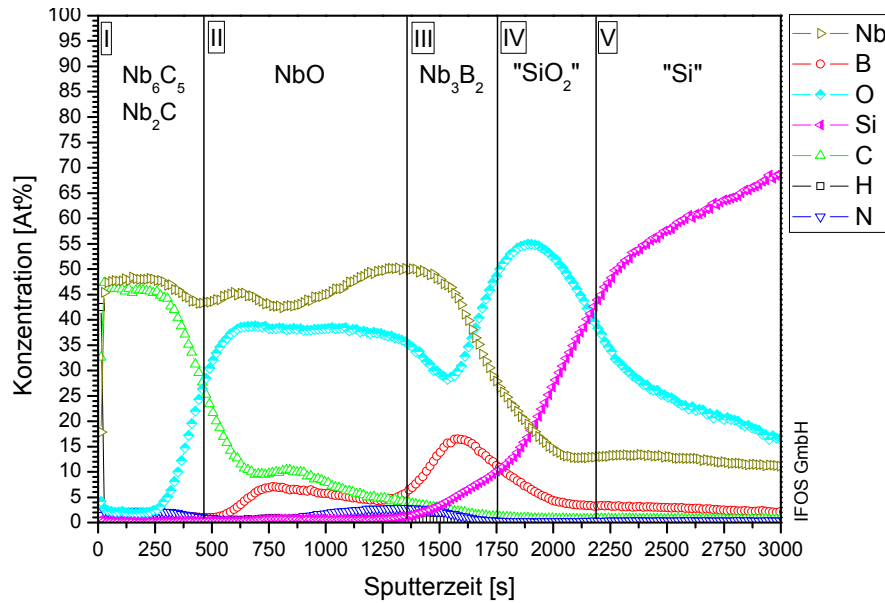


Abb. 4.2-56: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Trilayers-1.
Eine Minute in Argon bei 1200 °C.

In der SiO₂-Schicht kommt es zu einer starken Interdiffusion (Zone IV). Teilweise diffundiert Silicium in den darauf aufgetragenen Film ein. Bis in die Siliciumschicht des Substrates kommt es zu einer starken Eindiffusion von Sauerstoff, Niob und Bor (Zone V). Die Interdiffusion in den Zonen IV und V ist bei dieser Probe kein SIMS-Messartefakt durch einen inhomogenen Abtrag, da die REM-Aufnahme des nächsten Abschnittes ein starkes Aufschmelzen der Probe zeigt.

REM

Die REM-Aufnahmen des für eine Minute bei 1000 °C getemperten Trilayers-1 zeigen eine aufgeschmolzene Oberfläche (Abb. 4.2-57). Im Vergleich zum Trilayer sind diese Aufschmelzungen nicht netzartig, sondern sehr gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt.

Wie beim Trilayer wird es beim Trilayer-1 zum Aufschmelzen der SiO₂-Schicht gekommen sein. Das zuvor beschriebene SIMS-Tiefenprofil (Abb. 4.2-56) hat gezeigt, dass es zu einer Diffusion von Elementen bis in die Silicium-Schicht des Substrates gekommen ist. Dies scheint das Aufschmelzen zu unterstützen.

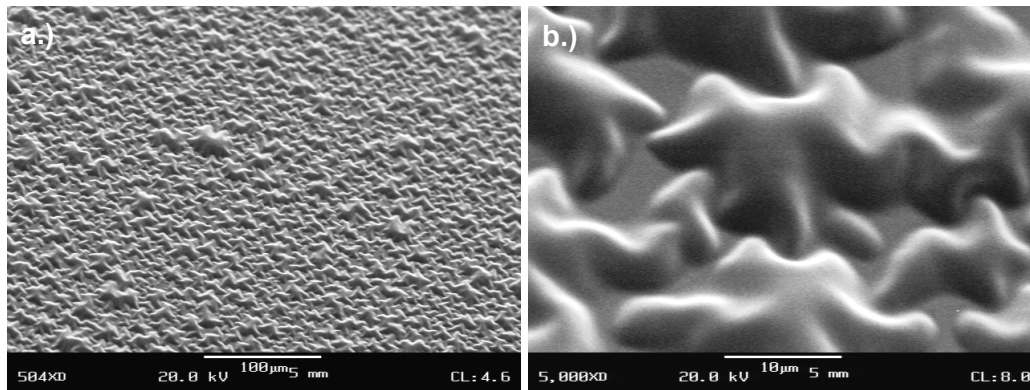


Abb. 4.2-57: REM-Aufnahmen des getemperten Trilayers-1. Eine Minute in Argon bei 1000 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 5000fache Vergrößerung.

4.2.6. Temperung des Niobfilms 1 in Argon (200 nm Niob)

Die Temperungen des 200 nm dicken Niobfilms 1, sowie die des 500 nm dicken Niobfilms 2 (Kap. 4.2.7) dienten zur Untersuchung, welchen Einfluss die Verunreinigungen der Bor-Schicht, der aus der RTP eindiffundierende Kohlenstoff und der aus dem Substrat ausdiffundierende Sauerstoff auf die Phasenbildung hat.

XRD

Die Röntgendiffraktogramme des für eine Minute in Argon getemperten Niobfilms 1 zeigen ab 700 °C erste, noch breite Reflexe die sich dem NbO und dem Nb₂C zuordnen lassen (Abb. 4.2-58). Der Niob-Reflex selbst ist in seiner Intensität stark abgesunken und zu kleineren Winkeln verschoben. Bei 800 °C zeigt vor allem der Niob-Reflex durch seine wieder angestiegene Intensität eine Rekristallisation des Film. In Abb. 4.2-59 zeigt sich das sich bei etwa 38° 2θ der Niob- und der Nb₂C-Reflex überlagern.

Die Reflexe des NbO bei 21,1° 2θ, 29,9° 2θ, 37° 2θ, 42,9° 2θ, 53,3° 2θ und 62,4° 2θ steigen in ihrer Intensität bei Temperungen bis zu 1200 °C immer weiter an.

Die Reflexintensitäten des Nb₂C bei 33,4° 2θ, 36,4° 2θ, und 38,3° 2θ durchlaufen bei Temperaturen von 900 °C ein Maximum. Bei 1000 °C sind sie nur noch schwach detektierbar und bei höheren Temperaturen nicht mehr zu sehen.

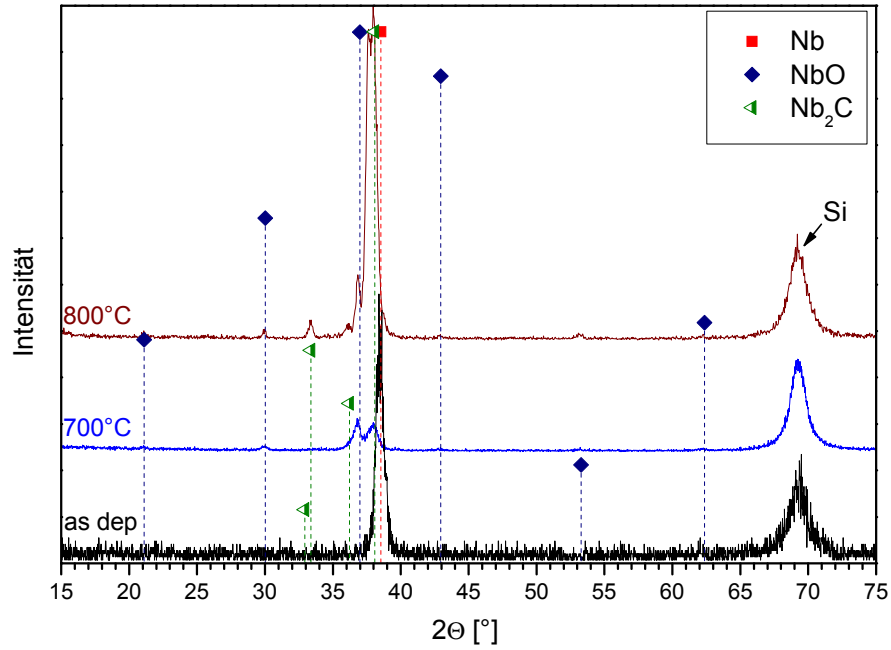


Abb. 4.2-58: Röntgendiffraktogramme des getemperten Niobfilms 1. Eine Minute in Argon bei 700 °C und 800 °C.

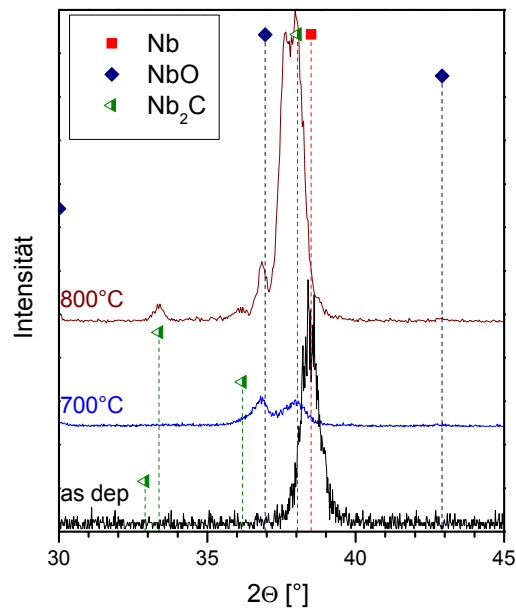


Abb. 4.2-59: Vergrößerung des in Abb. 4.2-58 gezeigten XRD.

Ab 1000 °C sind bei 35° 2θ , 40,6° 2θ , 58,8° 2θ und 74,1° 2θ Reflexe sichtbar die sich der höher carbidischen Phase Nb₆C₅ zuordnen lassen (Abb. 4.2-60 sowie Abb. 4.2-61). Die Reflexe steigen bei Temperungen bis zu 1200 °C in ihrer Intensität an.

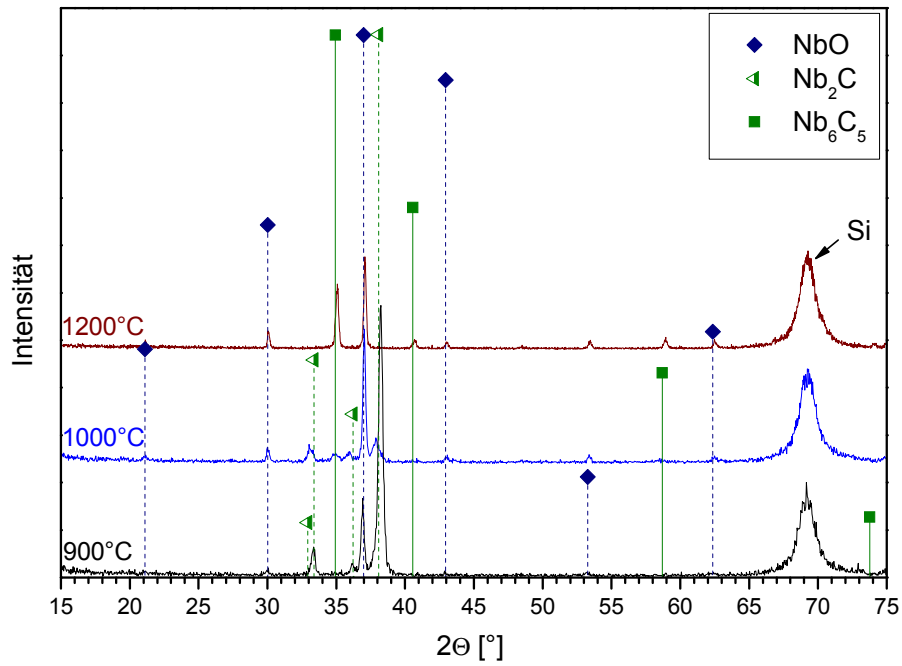


Abb. 4.2-60: Röntgendiffraktogramme des getemperten Niobfilms 1. Eine Minute in Argon bei 900 °C bis 1200 °C.

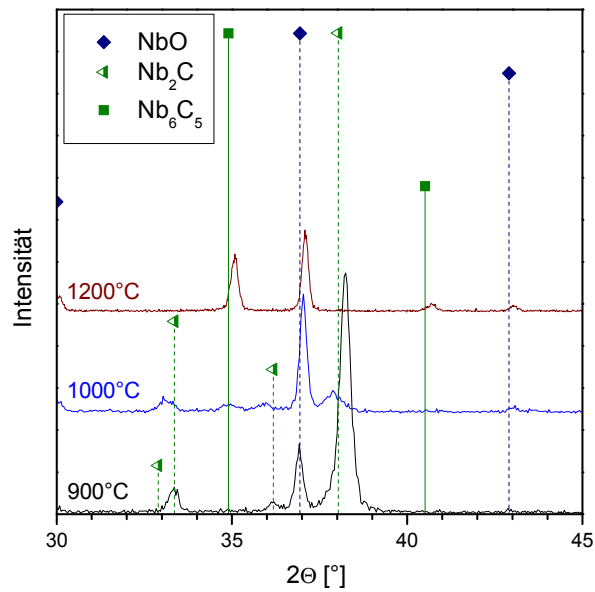


Abb. 4.2-61: Vergrößerung des in Abb. 3.2-60 gezeigten XRD.

Tabelle 4.2-9 gibt eine tabellarische Übersicht über die verwendeten Temperaturen und die dabei entstandenen Phasen wieder.

T [°C]	Niobfilm 1 1 min Ar
As dep.	Nb
600	
700	Nb, NbO, Nb ₂ C
800	
900	
1000	NbO, Nb ₂ C, Nb ₆ C ₅
1100	NbO, Nb ₆ C ₅
1200	

Tab. 4.2-9: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Niobfilms 1. Eine Minute in Argon.

Durch diese Versuchsreihe bestätigt sich, dass die bei den Temperungen der verschiedenen B/Nb-Schichtsysteme gefundenen carbidischen Phasen Nb₂C und Nb₆C₅ durch die Eindiffusion des Kohlenstoffes während des RTP-Prozesses gebildet werden. Die schon in den Ausgangsschichten der B/Nb-Schichtsysteme vorhandenen Kohlenstoffverunreinigungen werden die Ausbildung der carbidischen Phasen sicherlich unterstützen, sind aber nicht der alleinige Grund.

REM

Durch die Temperungen des Niobfilms 1 für eine Minute in Argon kommt es zu einer sehr regelmäßigen Aufrauung der Filmoberfläche (Abb. 4.2-62). Diese Aufrauung wird größer je höher die gewählte Temperatur ist.

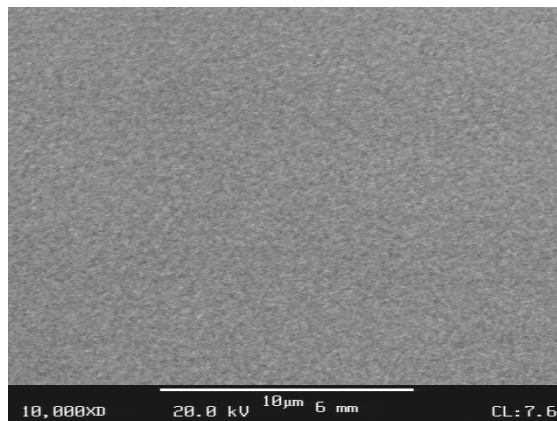


Abb. 4.2-62: REM-Aufnahme des getemperten Niobfilms 1. Eine Minute in Argon bei 1200 °C.

4.2.7. Temperung des Niobfilms 2 in Argon (500 nm Niob)

XRD

Die Temperungen der Proben des 500 nm dicken Niobfilms 2 ergeben bei Temperaturen von 600 °C ein Verschieben des Niob-Reflexes zu kleineren Winkeln. Dies spricht für das Auftreten von dilatativen Verspannungen. Bei Temperungen bei 700 °C geht der 110 Reflex auf seine 2θ -Lage in der Ausgangsschicht zurück, zusätzlich erhöht sich dabei seine Intensität. Die Kristallitgröße erhöht sich bei dieser Probe im Vergleich zur Ausgangsschicht von 13 nm auf 24 nm. Es kommt zu Ausheilungsprozessen in den zuvor aufgetretenen Verspannungen und zur Rekristallisation. Die Intensität des 110 Reflexes steigt insgesamt bis zu Temperaturen von 900 °C an (Abb. 4.2-63 und Abb. 4.2-64). Bei 1000 °C sinkt sie sehr stark ab und bei höheren Temperaturen ist der Reflex nicht mehr detektierbar. Ebenfalls ab 700°C sind erste Reflexe des NbO zu beobachten, deren Intensität bei 1100 °C ihr Maximum durchläuft.

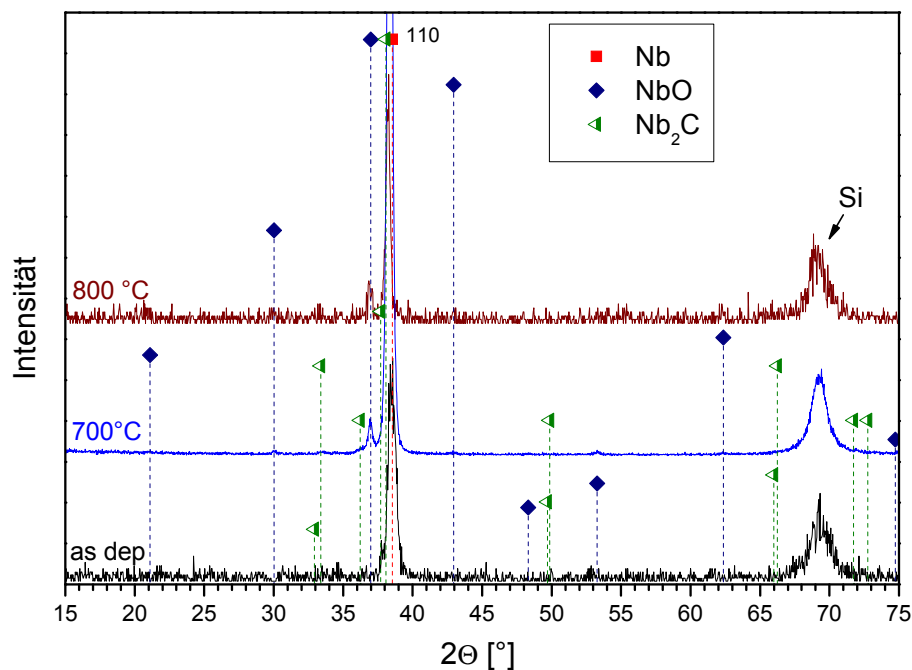


Abb. 4.2-63: Röntgendiffraktogramme des getemperten Niobfilms 2. Eine Minute in Argon bei 700 °C und 800 °C.

Ab 800 °C sind schwache Reflexe des Nb₂C detektierbar. Die Phase erscheint damit bei 100 °C höheren Temperaturen als im Niobfilm 1 und ist bei 1200 °C noch schwach ausgebildet. Bei 1100 °C durchläuft die Reflexintensität ihr Maximum.

Ab 1100 °C sind die Reflexe der höher carbidischen Phase Nb₆C₅ detektierbar. Sie tritt, wie schon die Nb₂C-Phase, bei 100 °C höheren Temperaturen auf als bei den Temperungen des Niobfilms 1. Die Intensität der Reflexe steigt mit einer Temperaturerhöhung auf 1200 °C an.

Bei den Temperungen des Niobfilms 2 kommt es zur Ausbildung von silicidischen Phasen (Abb. 4.2-64 sowie Abb. 4.2-65). Ab 1100 °C sind Reflexe einer NbSi₂-Phase detektierbar bei

25,3° 2 θ , 34,7° 2 θ , 37,5° 2 θ , 40° 2 θ , 41,1° 2 θ , 43,6° 2 θ , 46,8° 2 θ , 56,7° 2 θ , 60,5° 2 θ und 61,4° 2 θ .

Zusätzlich ist ab 1100 °C bei 31,3° 2 θ ein breiter Reflex zu sehen, der, wie bei 1200 °C erkennbar, durch die Überlagerung zweier Reflexe entsteht. Diese können, wie ebenfalls die Reflexe bei 62,9° 2 θ , 63,3° 2 θ und 65° 2 θ , dem Nb₅Si₃ zugeordnet werden.

Wie das im nächsten Abschnitt beschriebene SIMS-Tiefenprofil der bei 1200 °C getemperten Probe zeigt, existiert innerhalb der Schicht noch eine Nb₃Si-Phase (Abb. 4.2-66). Die Reflexlagen dieser Phase liegen auf denen des NbO. Im XRD sind bei den Reflexen bei 21,1° 2 θ und 30° 2 θ Überlagerungen von je zwei Reflexen erkennbar.

Tabelle 4.2-10 zeigt eine tabellarische Übersicht über die verwendeten Temperaturen und die dabei entstandenen Phasen.

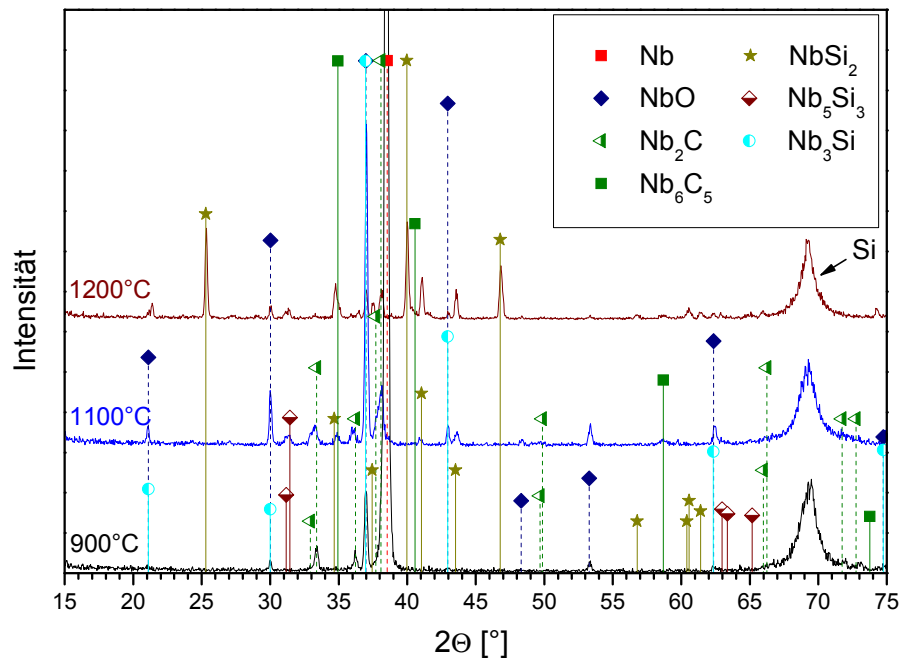


Abb. 4.2-64: Röntgendiffraktogramme des getemperten Niobfilms 2. Eine Minute in Argon bei 900 °C bis 1200 °C.

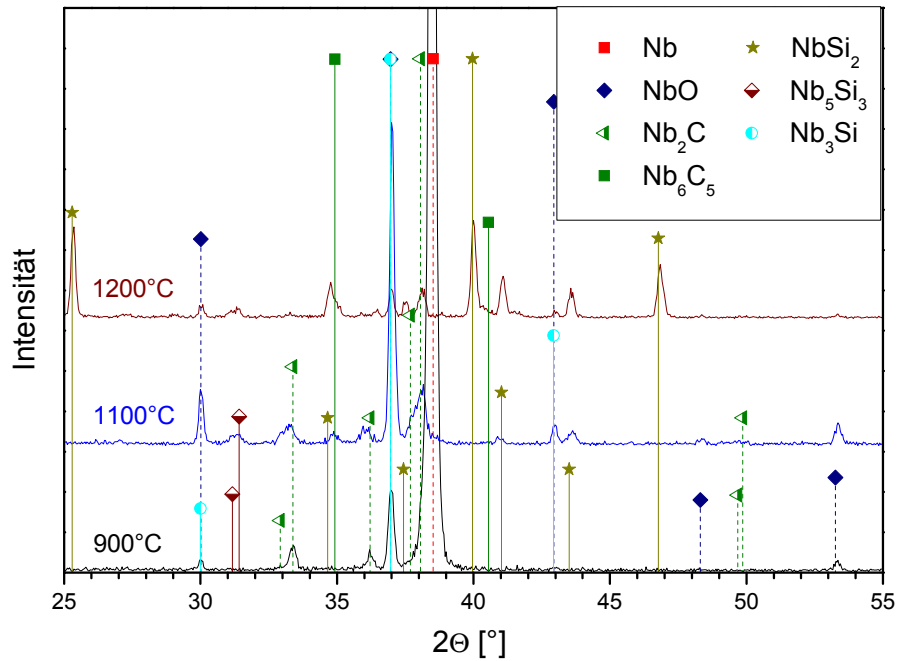


Abb. 4.2-65: Vergrößerung des in Abb. 4.2-64 gezeigten XRD.

T [°C]	Niobfilm 2 1 min Ar
As dep.	Nb
600	Nb
700	Nb, NbO
800	Nb, NbO, Nb ₂ C (schwach)
900	Nb, NbO, Nb ₂ C
1000	Nb, NbO, Nb ₂ C
1100	NbO, Nb ₂ C, Nb ₆ C ₅ , NbSi ₂ , Nb ₅ Si ₃
1200	NbO, Nb ₂ C, Nb ₆ C ₅ , NbSi ₂ , Nb ₅ Si ₃ , Nb ₃ Si

Tab. 4.2-10: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Niobfilms 2. Eine Minute in Argon.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil des für eine Minute in Argon bei 1200 °C getemperten Niobfilms 2 zeigt, dass die carbidische Phase an der Filmoberfläche gebildet wird (Abb. 4.2-66, Zone I). Bei den Niobfilmen bestätigt sich, dass der Kohlenstoff tatsächlich von außen in die Filme eindringt, da bei den Niobfilmen keine Kohlenstoffverunreinigungen in den Ausgangsschichten vorliegen (Kap. 4.1.4). Die Eindiffusion an Kohlenstoff aus der Reaktionskammer in die Filme hinein findet also auch bei den Temperungen der verschiedenen, zuvor untersuchten

B/Nb-Schichtsysteme statt. Dort trägt er, neben den in den Bor-Schichten vorhandenen Kohlenstoffverunreinigungen, zur Entstehung carbidischer Phasen bei.

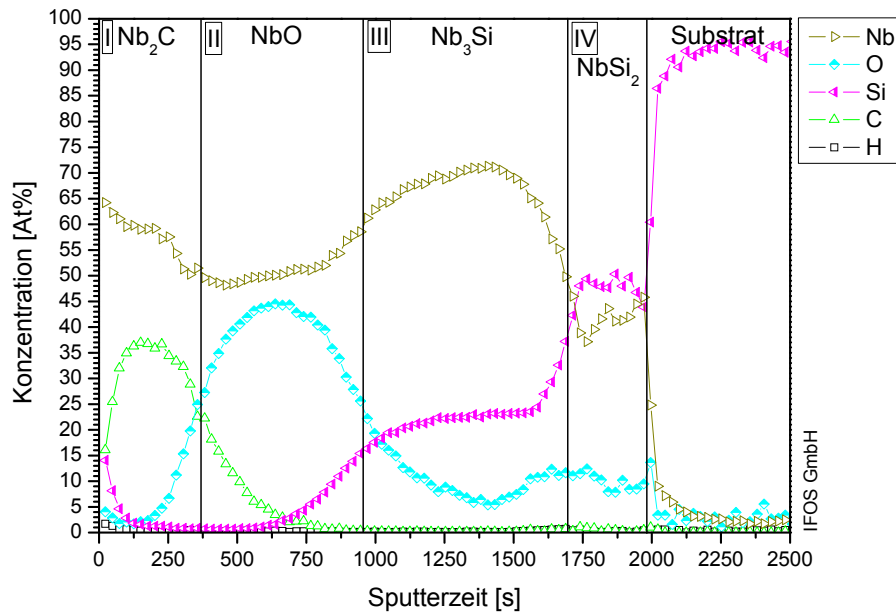


Abb. 4.2-66: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Niobfilms 2.
Eine Minute in Argon bei 1200 °C.

Nach der carbidischen Phase ist die NbO-Phase detektierbar (Zone II). Der dazu benötigte Sauerstoff stammt aus der ehemaligen SiO_2 -Schicht des Substrates. Der Sauerstoff diffundiert während der Temperung schnell in die Niobschicht. Erst der von außen eindringende Kohlenstoff behindert nahe der Oberfläche die weitere Ausdiffusion des Sauerstoffes und führt zu dessen Aufstauung im Niob.

Am Substrat findet eine Interdiffusion zwischen Niob und Silicium statt. Hierbei ist als nächstes Nb_3Si detektierbar (Zone III). Der Bereich direkt vor dem Silicium-Substrat ist vermutlich der Bereich, der der im XRD vorhandenen NbSi_2 -Phase zugeordnet werden kann (Zone IV). Die ehemalige SiO_2 -Schicht scheint sich komplett aufgelöst zu haben. Eine Zone, die für die im XRD erschienenen Nb_5Si_3 -Reflexe verantwortlich ist, konnte nicht gefunden werden. Allerdings wie die bei 1200 °C getemperte Probe starke Aufschmelzungen auf (siehe auch Abb. 4.2-68 im nächsten Abschnitt). Die Analysefläche für das Tiefenprofil musste daher von $60 \mu\text{m}^2$ auf $8 \mu\text{m}^2$ reduziert werden, um möglichst wenig Inhomogenitäten der Oberflächenbeschaffenheit im zu analysierenden Bereich zu haben. Dies führt allerdings dazu, dass Phasen, die räumlich gesehen einen geringen Bereich in der Probe einnehmen, nur schlecht oder gar nicht detektiert werden.

REM

Durch die Temperungen des Niobfilms 2 für eine Minute in Argon kommt es bis 1100 °C zu einer leichten Aufrauung der Filmoberfläche. Abb. 4.2-67 zeigt die entsprechende Aufrauung

bei 1000 °C. Die über eine AFM-Aufnahme bestimmte mittlere Rauigkeit für diese Probe beträgt 8,7 nm.

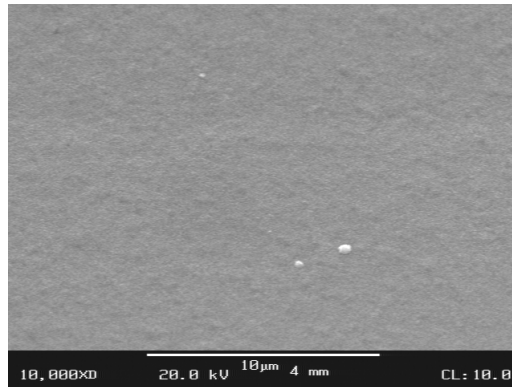


Abb. 4.2-67: REM-Aufnahme des getemperten Niobfilms 2. Eine Minute in Argon bei 1000 °C.

Bei 1200 °C kommt es beim Niobfilm 2 zu einem starken Aufschmelzen der Niob-Schicht (Abb. 4.2-68). Bei höherer Vergrößerung sind an einigen Stellen auch Risse erkennbar. Die Oberfläche erinnert an die beim Trilayer-1 gefundenen Aufschmelzungen (Kap. 4.2.5.), doch sind dessen Aufschmelzungen kleiner. Das SIMS-Tiefenprofil des bei 1200 °C getemperten Niobfilms 2 zeigen, dass sich die SiO₂-Schicht komplett aufgelöst hat, was zu diesen starken Aufschmelzungen führt.

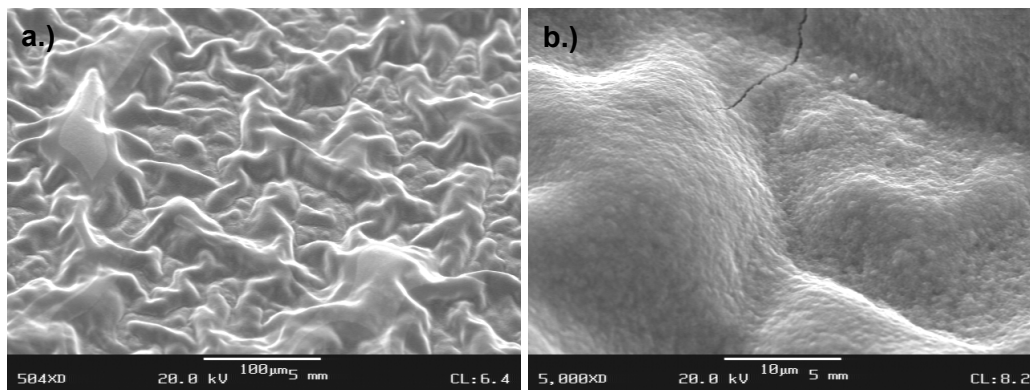


Abb. 3.2-68: REM-Aufnahmen des getemperten Niobfilms 2. Eine Minute getempert in Argon bei 1200 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 5000fache Vergrößerung.

4.2.8. Temperung des Bilayers D in Argon (B : Nb₂N 1 : 4)

XRD

Abb. 4.2-69 zeigt die Röntgendiffraktogramme der für eine Minute in Argon getemperten Proben des Bilayers D bei ausgewählten Temperaturen. Die aus der Ausgangsschicht bekannten Phasen Nb₂N (33,8° 2θ, 36,1° 2θ, 38,5° 2θ, 50,4° 2θ, 60,4° 2θ und 71,1° 2θ) und NbO₂ (35,4° 2θ, 37,2° 2θ und 41,2° 2θ) sind über alle Temperaturen vorhanden. Die Inten-

sität der Reflexe des Nb_2N sinkt ab, je höher die gewählte Temperatur ist. Die Absenkung der Reflexintensität ist bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ nicht so stark, wie zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Vergleicht man die Kristallitgröße des Nb_2N , so hat sie sich von 44 nm in der Ausgangsschicht zu 39 nm bei der $1200\text{ }^\circ\text{C}$ -Temperung etwas verringert (berechnet über den 100 Reflex).

Die Intensität der NbO_2 -Reflexe bleibt bei den Temperungen in etwa gleich.

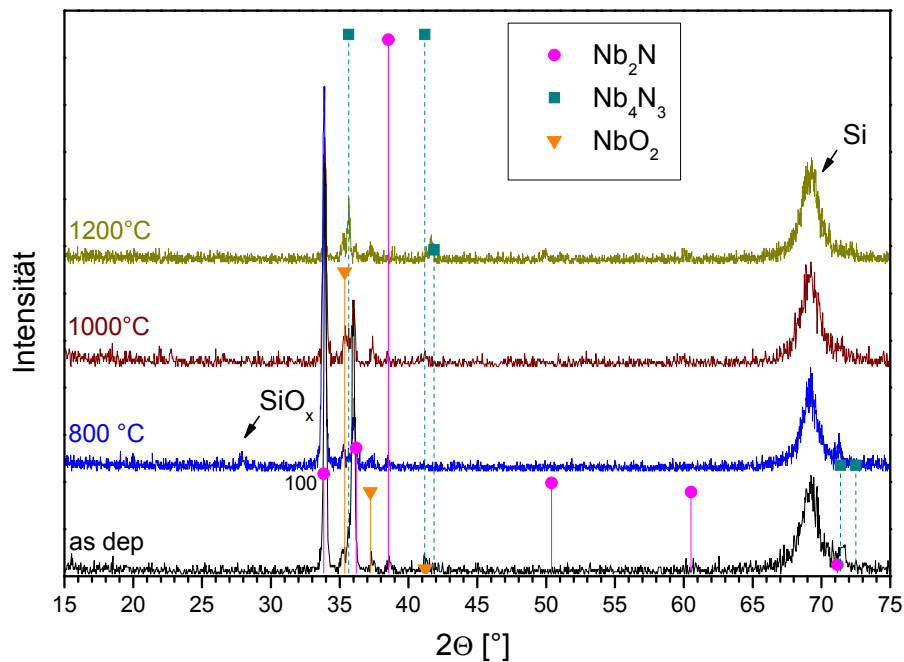


Abb. 4.2-69: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers D. Eine Minute in Argon.

Bei den Temperungen bis $800\text{ }^\circ\text{C}$ erscheint bei etwa $28^\circ 2\theta$ ein Reflex. Wie in Kapitel 4.2.1 erläutert und näher untersucht wurde, gehört dieser vermutlich zu einer Siliciumoxidphase SiO_x . Der Reflex tritt in der Regel bei Temperaturen bis maximal $800\text{ }^\circ\text{C}$ auf, allerdings nicht bei allen getemperten Bruchstücken innerhalb dieses Temperaturbereiches. Die Temperungen des Bilayer D in Argon waren die einzigen, bei denen es bei allen Temperungen zwischen $600\text{ }^\circ\text{C}$ und $800\text{ }^\circ\text{C}$ zum Erscheinen des SiO_x -Reflexes kam.

Ab $900\text{ }^\circ\text{C}$ sind erste Reflexe des Nb_4N_3 detektierbar. Wobei diese bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ noch sehr schwach und verbreitert sind. Zwischen $1000\text{ }^\circ\text{C}$ und $1200\text{ }^\circ\text{C}$ steigen deren Intensitäten an ($35^\circ 2\theta$, $41,6^\circ 2\theta$, $71,2^\circ 2\theta$ und $72,1^\circ 2\theta$). Der im Diffraktogramm zu sehende Reflex bei $41,6^\circ 2\theta$ liegt in der 2θ -Region in der, laut der Basisdaten, Reflexe des Nb_4N_3 bei $41,2^\circ 2\theta$ und $41,8^\circ 2\theta$ liegen. Aus früheren Arbeiten^[23] ist bekannt, dass die Aufspaltung dieses Reflexes der Nb_4N_3 -Phase erst bei hohen Temperaturen und genügend großen Anteilen an Stickstoff erfolgt.

Boridische Phasen sind bei den Temperungen des Bilayers D in Argon nicht in den Diffraktogrammen detektierbar (Tab. 4.2-11).

T [°C]	Bilayer D (B : Nb ₂ N 1 : 4): 1 min Ar
As dep.	Nb ₂ N, NbO ₂
600	Nb ₂ N, NbO ₂ , SiO _x
700	
800	
900	Nb ₂ N, NbO ₂ , Nb ₄ N ₃
1000	
1100	
1200	

Tab. 4.2-11: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers D. Eine Minute in Argon.

REM

Durch die Temperungen für eine Minute in Argon kommt es beim Bilayer D zu einer Aufrauung der Filmoberfläche. Bei 1000 °C zeigen sich körnige Ausscheidungen (Abb. 4.2-70).

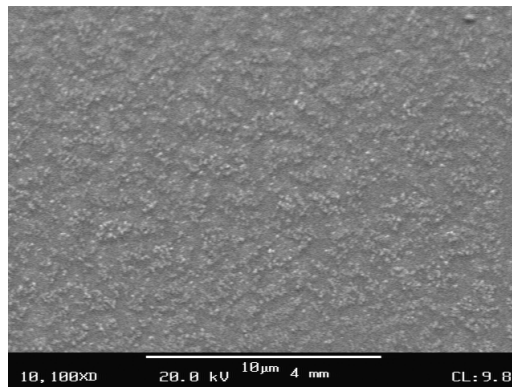


Abb. 4.2-70: REM-Aufnahme des getemperten Bilayers D. Eine Minute in Argon bei 1000 °C.

Durch Temperungen bei 1200 °C kommt es zu Abhebungen, die teilweise aufgeplatzt sind (Abb. 4.2-71a). Eine weitere Vergrößerung der Oberfläche zeigt, neben den körnigen, auch lineare Ausscheidungen (Abb. 3.2-71b). Solche Ausscheidungen wurden schon bei den Argontemperungen des Bilayers B und C gefunden (Kap. 4.2.3 und 4.2.4), wobei bei Bilayer D der Anteil der körnigen Ausscheidungen größer ist.

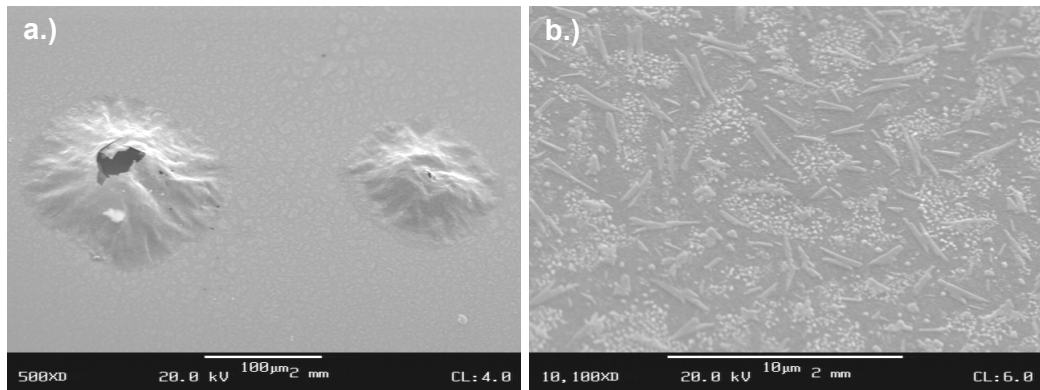


Abb. 4.2-71: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers D. Eine Minute in Argon bei 1200 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 10100fache Vergrößerung.

EPMA-WDX

Abb. 4.2-72 zeigt das separat aufgenommene Sekundärelektronenbild des Bereiches des für eine Minute bei 1200 °C in Argon getemperten Bilayers D, der zur Erstellung der Maps verwendet wurde.

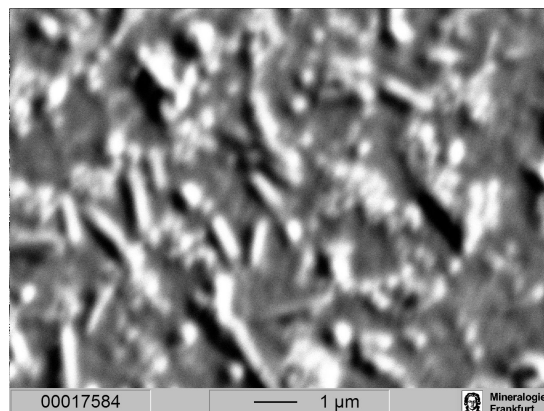


Abb. 4.2-72: Sekundärelektronenbild des getemperten Bilayers D. Bereich zur Erstellung der Maps von Abb. 4.2-73.

Die auffälligste Verteilung zeigt sich beim Sauerstoffgehalt (Abb. 4.2-73). Eine Zuordnung zum Sekundärelektronenbild ist anhand dieser Probe schwierig. Vergleicht man allerdings diese Maps mit denen des entsprechend getemperten Bilayers E, so sind Rückschlüsse möglich (Kap. 4.2.9.). Bei Bilayer E handelt es sich ebenfalls um einen B/Nb₂N-Bilayer, der im Vergleich zu Bilayer D eine größere Nb₂N-Schicht besitzt. Die Sekundärelektronenbilder einer genauso wie Bilayer D behandelten Probe zeigen ebenfalls die linearen und körnigen Ausscheidungen. Im Unterschied zu Bilayer D ist bei Bilayer E der Anteil an körnigen Ausscheidungen größer. Die Elementverteilung zeigt bei Bilayer E ebenfalls mehr Erhöhungen im Sauerstoffgehalt an, als bei Bilayer D. Es scheint sich also bei den körnigen Ausscheidungen um eine oxidische Phase zu handeln.

Vergleicht man die Elementverteilung von Sauerstoff und Stickstoff des Bilayers D, so zeigt sich, dass an den Stellen wo der Sauerstoffgehalt höher ist, der Stickstoffgehalt etwas erniedrigt ist.

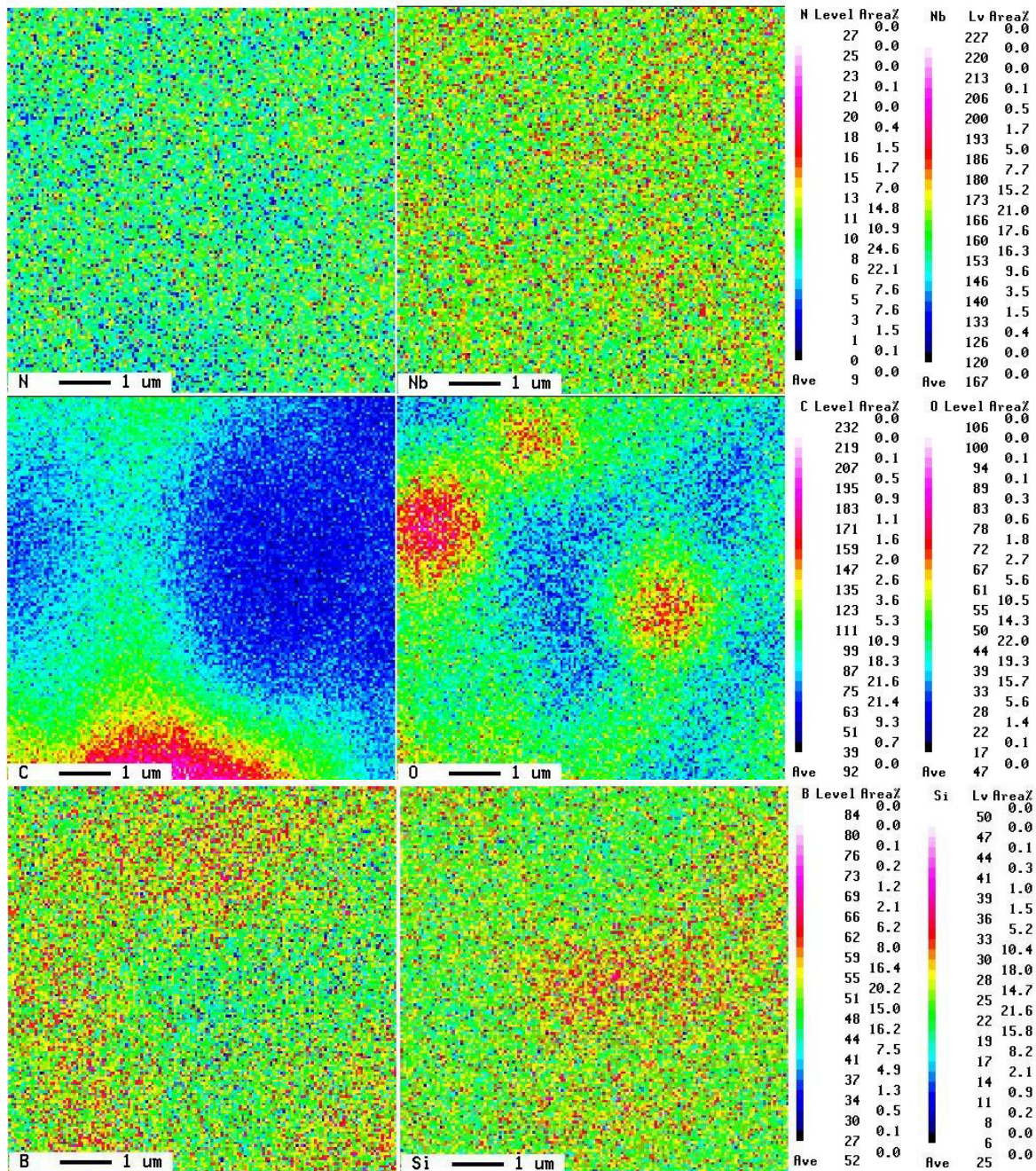


Abb. 4.2-73: Elementverteilung des getemperten Bilayers D. Eine Minute getempert in Argon bei 1200 °C. Mapping der Elemente Nb, C, O, B, N und Si.

Eine weitere Korrelation ist zwischen dem Bor- und Siliciumgehalt feststellbar. Der Siliciumgehalt ist an den Stellen erhöht an denen der des Bors erniedrigt ist. Vergleicht man die Verteilung von Sauerstoff und Stickstoff mit Silicium und Bor, so findet man keine Übereinstimmungen.

Die Verteilung des Niobs ist relativ gleichmäßig. Die Kohlenstoffverteilung zeigt wieder das Messartefakt, welches schon bei den Kohlenstoffmaps anderer Proben gefunden wurde.

4.2.9. Temperung des Bilayers E in Argon (B : Nb₂N 1 : 10)

XRD

Temperung in Argon für eine Minute

Die Röntgendiffraktogramme der für eine Minute in Argon getemperten Proben des Bilayers E zeigen bis 900 °C kaum eine Änderung im Vergleich zur Ausgangsschicht. Als vorhandene Phasen sind Nb₂N (bei 33,8° 2θ, 36,1° 2θ, 38,5° 2θ, 50,1° 2θ, 60,5° 2θ, 66,6° 2θ, 71,1° 2θ, 72,5° 2θ und 74,2° 2θ) und NbO₂ (35,4° 2θ und 37,2° 2θ) zu erkennen, wobei die Reflexe des NbO₂ relativ schwach ausgeprägt sind. Die Reflexintensitäten der Nb₂N-Phase haben ihr Maximum bei Temperaturen von 900 °C. Vergleicht man die Kristallitgrößen des Nb₂N während der Temperungen, so hat sich diese von 36 nm in der Ausgangsschicht zu 59 nm bei der 900 °C-Temperung erhöht (über den 100 Reflex). Eine Temperung bei 1200 °C führt zu einer kleineren Kristallitgröße von 41 nm.

Beim Bilayer E kommt es wieder zum Auftreten des SiO_x-Reflexes bei etwa 28° 2θ (Abb. 4.2-74). Hier tritt er nur bei der bei 800 °C getemperten Probe auf.

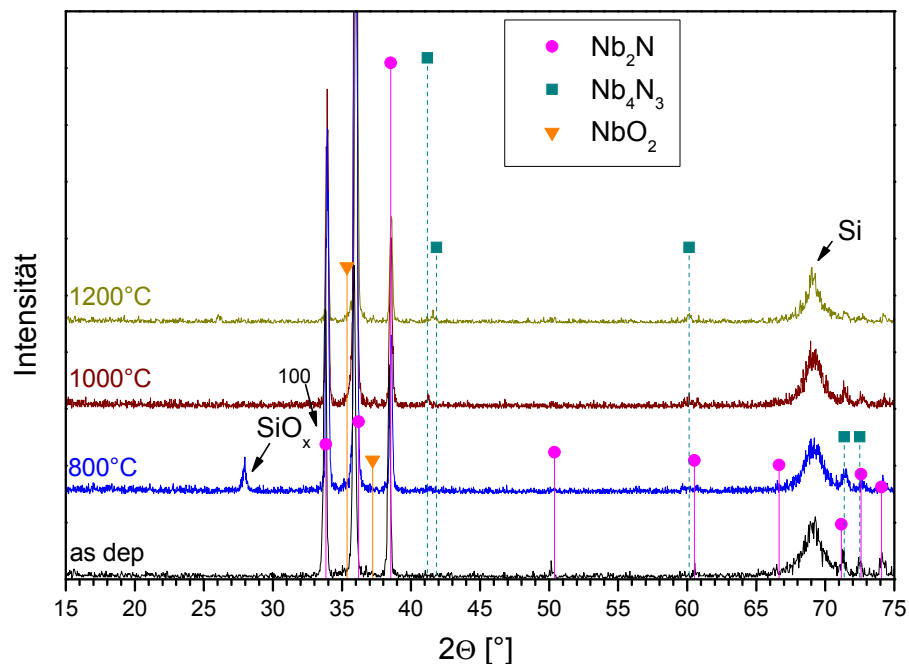


Abb. 4.2-74: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E. Eine Minute in Argon.

Wie beim Bilayer D kommt es bei den Temperungen des Bilayers E zur Ausbildung von Nb₄N₃ bei 41,6° 2θ und 60,1° 2θ. Allerdings erscheint sie beim Bilayer E erst bei 100 °C höheren Temperaturen, also bei 1000 °C. Die Reflexe bei etwa 71,4° 2θ und 72,6° 2θ kön-

nen sowohl der Nb_4N_3 - als auch der Nb_2N -Phase zugeordnet werden. Wie bei Bilayer D (Kap 4.2.8) sind auch beim Bilayer E die Reflexe verbreitert und nicht gut ausgeprägt, wodurch nah beieinander liegende Reflexe nicht sauber aufgelöst werden können. Abb. 4.2-75 zeigt einen Lorentz-Fit des für eine Minute bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Bilayers E, im entsprechenden Winkelbereich zwischen $71^\circ 2\Theta$ und $73^\circ 2\Theta$. Die sich überlagernden Nb_4N_3 - und Nb_2N -Reflexe sind im Vergleich zu den Literaturdaten zu größeren Winkeln verschoben. Dies spricht für kompressive Verspannungen.

Boridische Phasen sind bei den Temperungen des Bilayers E für eine Minute in Argon in den Diffraktogrammen nicht detektierbar.

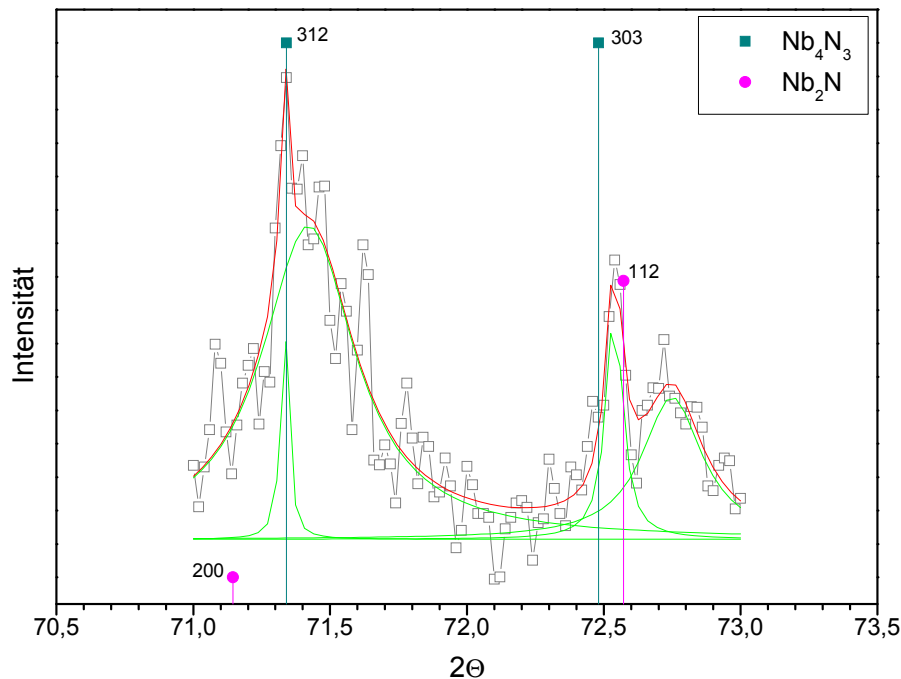


Abb. 4.2-75: Lorentz-Fit des getemperten Bilayers E (Ausschnitt). Eine Minute in Argon bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Grün: entfaltete Reflexe, rot: berechneter resultierender Graph, graue Kästen: gemessenes Röntgendiffraktogramm.

Temperung in Argon für zwei Minuten

Im Vergleich zu den einminütigen Temperungen des Bilayers E in Argon zeigt sich, dass bei den zweiminütigen Temperungen bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ eine höher nitridische Phase entsteht. Bei $32,3^\circ 2\Theta$ und $34,9^\circ 2\Theta$ sind stark verbreiterte Reflexe zu erkennen, die dem hexagonalen δ' -NbN zugeordnet werden können (Abb. 4.2-76). Diese Phase entsteht durch eine schnelle Aufstauung an Stickstoff am Grenzflächenbereich der Nb_2N -Phase.

Eine Temperung bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ führt zur Bildung der Nb_4N_3 -Phase. Die Intensität der Reflexe nimmt bis $1000\text{ }^\circ\text{C}$ zu.

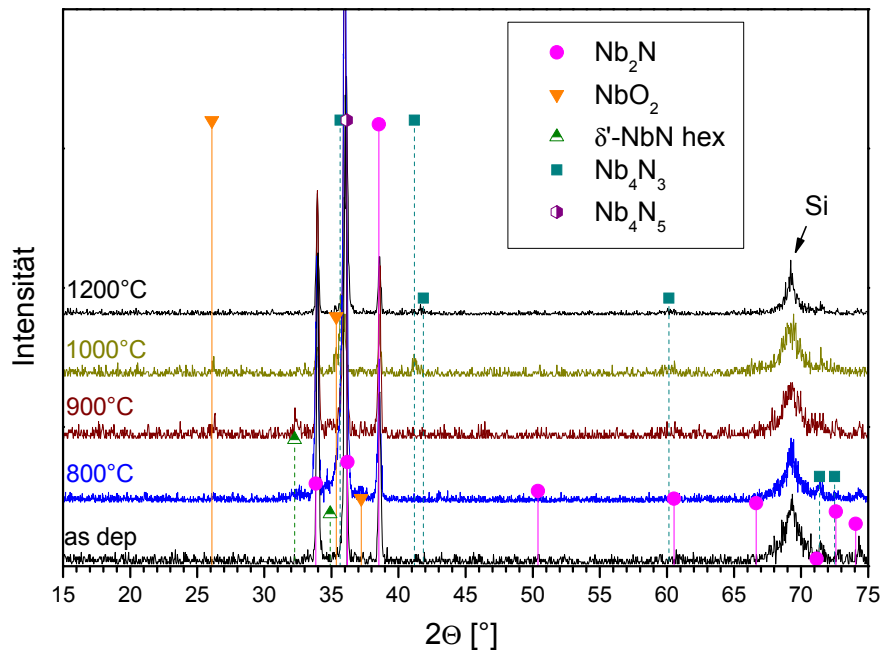


Abb. 4.2-76: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E. Zwei Minuten in Argon.

Die Detailansicht der Reflexe zwischen $31^\circ 2\theta$ und $41^\circ 2\theta$ zeigt, dass der Nb_2N Reflex bei etwa $36^\circ 2\theta$ durch die Temperaturerhöhung auf 1100°C zu höheren Winkeln verschoben wird (Abb. 4.2-77). Die beiden anderen Reflexe des Nb_2N bei $34^\circ 2\theta$ und $38,3^\circ 2\theta$ behalten ihre Reflexlagen. Bei 1200°C verstärkt sich dies zusätzlich. Solche Verschiebungen können zwei Ursachen haben.

Einerseits kann es sein, dass es durch die höhere Temperatur zur Ausbildung der höher nitridischen Phase Nb_4N_5 kommt. Dies ist zum Beispiel bei Ammoniaktemperungen der Fall (siehe Kap. 4.3.7). Allerdings kommt es dort zur Ausbildung weiterer Nb_4N_5 -Reflexe, welche hier in den Diffraktogrammen nicht erscheinen. An sich ist eine solch starke Aufstauung des Stickstoffes während der Argontemperungen unwahrscheinlich.

Andererseits kann es zu richtungsabhängigen Änderungen innerhalb des Kristallgitters kommen. Der 100 und 101 Reflex des Nb_2N behalten ihre Reflexlage, währenddessen der von ihnen unabhängige 002 Reflex sich zu größeren Winkeln verschiebt. Dies bedeutet, dass sich die c-Achse im Kristallgitter geringfügig verkürzt.

Vermutlich kommt es beim Bilayer E zu einer Verkürzung der c-Achse des Kristallgitters. Eine eindeutige Aussage kann anhand der hier vorliegenden Röntgendiffraktogramme nicht getroffen werden. Da aufgrund der hohen Textur der untersuchten Proben viele Reflexe nicht in Erscheinung treten, fehlt ein nötiger Vergleich mit weiteren hkl-Werten.

Vergleicht man die Verdoppelung der Temperzeit des Bilayers E mit den Ergebnissen der einminütigen Temperung des Bilayers D, so wirkt sich die Verdoppelung der Temperzeit des

Bilayers E stärker auf das Zusammenschieben des Stickstoffs in der Nb₂N-Schicht (Tab. 4.2-12) aus. Dadurch kommt es beim Bilayer E zur Entstehung der höher nitridischen Phase δ'-NbN.

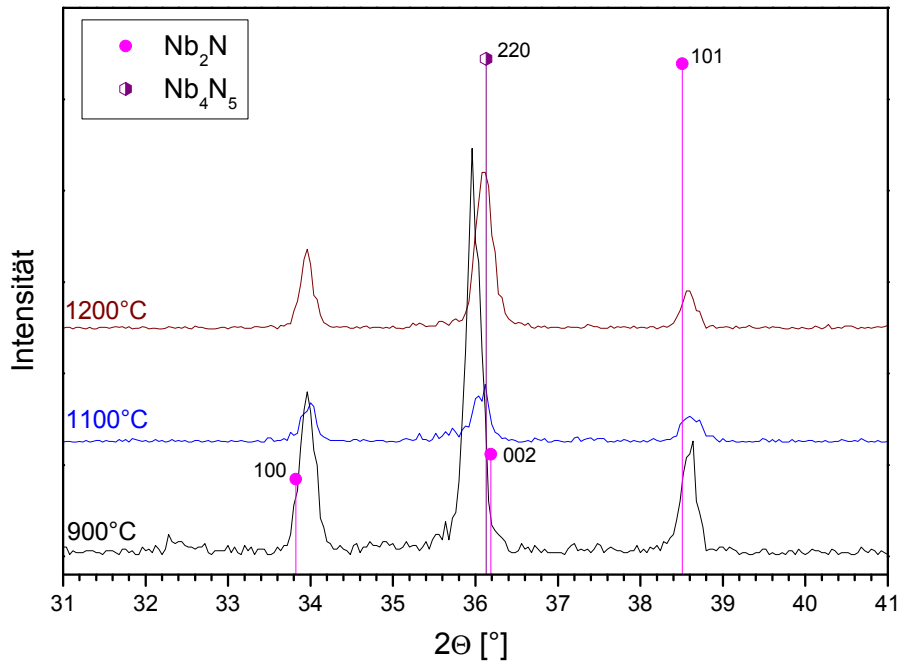


Abb. 4.2-77: Detail der Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E. Zwei Minuten in Argon bei hohen Temperaturen.

T [°C]	Bilayer E (B : Nb ₂ N 1 : 10)		Bilayer D (B : Nb ₂ N 1 : 4)
	1 min Ar	2 min Ar	1 min Ar
As dep.			
600	Nb ₂ N, NbO ₂	Nb ₂ N, NbO ₂	Nb ₂ N, NbO ₂
700			
800	Nb ₂ N, NbO ₂ , SiO _x	Nb ₂ N, NbO ₂ , δ'-NbN hex	
900	Nb ₂ N, NbO ₂	Nb ₂ N, NbO ₂ , δ'-NbN hex, Nb ₄ N ₃	Nb ₂ N, NbO ₂ , Nb ₄ N ₃
1000	Nb ₂ N, NbO ₂ , Nb ₄ N ₃	Nb ₂ N, NbO ₂ , Nb ₄ N ₃	
1100			
1200		Nb ₂ N, Nb ₄ N ₃ , (Nb ₄ N ₅ ?)	

Tab. 4.2-12: Variation der Temperzeit des Bilayers E. Im XRD detektierte Phasen nach den Temperungen in Argon im Vergleich zu denen des Bilayers D.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil der für eine Minute bei 600 °C in Argon getemperten Probe zeigt, dass bei diesen noch niedrigen Temperaturen ein Großteil der an der Oberfläche liegenden

Bor-Schicht verschwunden ist (Abb. 4.2-78). Das Bor ist nicht in den Film eingedrungen, sondern wahrscheinlich als Boroxid verdampft (Zone I). Die stabile Nb_2N -Schicht verhindert ein schnelles Eindiffundieren des Bors, so dass der Film ansonsten kaum eine Änderung zum Ausgangsmaterial aufweist.

Bei diesem Tiefenprofil zeigt sich wieder die schon aus der Ausgangsschicht bekannte Interdiffusion an der Nb_2N /Substrat-Grenzfläche, die die im XRD zu sehenden schwachen Reflexe von NbO_2 erzeugt (Zone II).

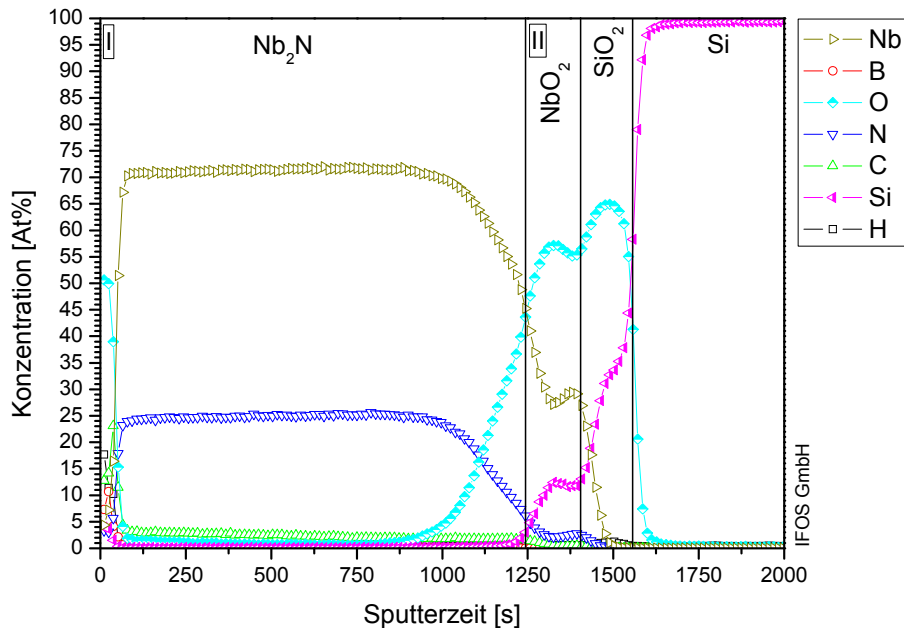


Abb. 4.2-78: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers E.
Eine Minute in Argon bei 600 °C.

Abb. 4.2-79 zeigt das Element-Tiefenprofil der für eine Minute bei 1000 °C in Argon getemperten Probe. Bei dieser Temperatur kommt es zur Interdiffusion des Bors (6 At%) und der Nb_2N -Schicht an deren Grenzfläche (Zone I). Der Großteil der Bor-Schicht verdampft allerdings wieder als Boroxid. Auch Kohlenstoff (9 At%) und Sauerstoff (28 At%) dringen in diesen Bereich des Films ein. Durch die Eindiffusion des Bors, des Kohlenstoffs und des Sauerstoffes kommt es durch den Schneeflugeffekt zu einer Aufstauung des Stickstoffes. In Zone II beginnt daher die Bildung des Nb_4N_3 . Da Kohlenstoff, Sauerstoff und Bor zu einem geringen Teil eindringen können und so zu Aufstauungseffekten führen, ist das Nb_2N keine so effektive Diffusionsbarriere, wie das während der Temperungen des Bilayers A entstandene NbB_2 .

Vor dem Substrat, in Zone IV, befindet sich der Bereich der für die NbO_2 -Reflexe im XRD verantwortlich ist.

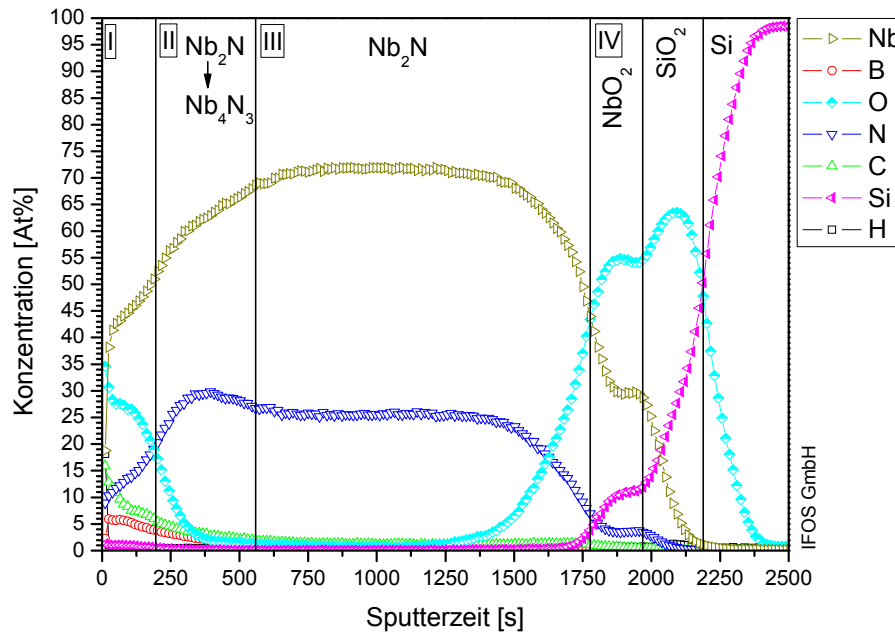


Abb. 4.2-79: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers E.
Eine Minute in Argon bei 1000 °C.

REM

Durch die Temperungen des Bilayers E in Argon kommt es zu einer Aufräumung der Filmoberfläche und ab 1000 °C zu körnigen und linearen Ausscheidungen (Abb. 4.2-80a). Nach Temperungen bei 1200 °C (Abb. 3.2-80b) verstärken sich diese. Die Ausscheidungen waren auch nach Argontemperungen der Bilayer B, C und D zu sehen (Kap. 4.2.3, 4.2.4 und 4.2.8). Der Anteil der körnigen Ausscheidungen ist bei den getemperten B/Nb₂N-Bilayern (Bilayer D und E) deutlich größer als bei den getemperten B/Nb-Bilayern (Bilayer B und C).

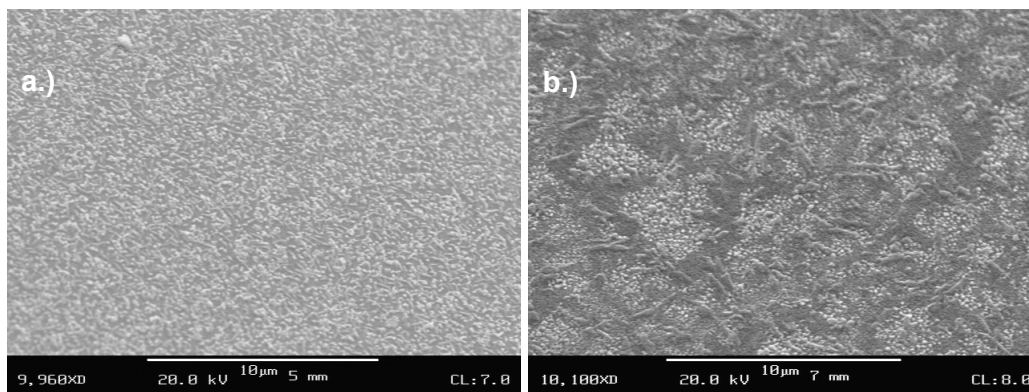


Abb. 4.2-80: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers E. a) zwei Minuten bei 1000 °C in Argon; b) eine Minute bei 1200 °C in Argon.

EPMA-WDX

Abb. 4.2-81 zeigt das separat aufgenommene Sekundärelektronenbild des Bereiches des für eine Minute bei 1200 °C in Argon getemperten Bilayers E, der zur Erstellung der Maps verwendet wurde.

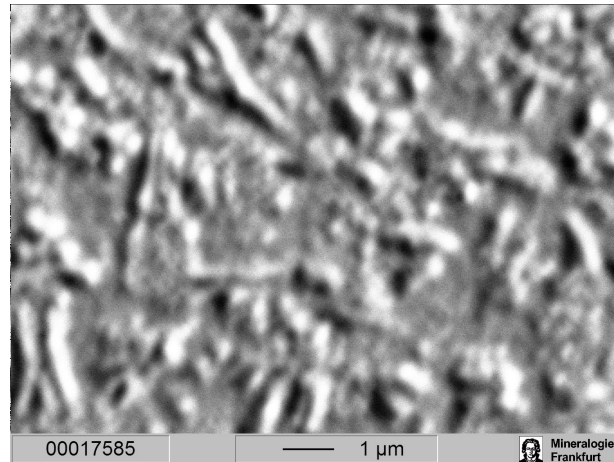


Abb. 4.2-81: Sekundärelektronenbild des getemperten Bilayers E. Bereich zur Erstellung der Maps von Abb. 4.2-82.

Bei den Maps des Bilayers E ist eine auffällige Verteilung im Sauerstoffgehalt feststellbar (Abb. 4.2-82). Vergleicht man dies mit der Sauerstoffmap des Bilayers D, so zeigt sich, dass bei Bilayer E mehr Bereiche mit einem erhöhten Sauerstoffgehalt vorliegen. Vergleicht man die beiden Sekundärelektronenbilder der Proben, so zeigt sich, dass beim Bilayer E auch der Anteil an körnigen Ausscheidungen erhöht ist. Es scheint also einen Zusammenhang zwischen dem erhöhten Sauerstoffgehalt und den körnigen Ausscheidungen zu geben, d. h. es handelt sich um eine oxidische Phase. Im XRD sind Reflexe einer NbO_2 -Phase detektierbar. Das SIMS-Tiefenprofil einer bei 1000 °C getemperten Probe hat allerdings gezeigt, dass das NbO_2 sich direkt vor dem Substrat ausbildet (Abb. 4.2-79). Das SIMS-Tiefenprofil zeigt ebenfalls, dass an der Oberfläche noch Sauerstoff aus der ehemaligen Bor-Deckschicht des Ausgangsmaterials vorhanden ist. Dieser Sauerstoff wird für die körnigen Ausscheidungen verantwortlich sein. Im Falle der $\text{B/Nb}_2\text{N}$ -Bilayer D und E kann der Sauerstoff der ehemaligen Bor-Ausgangsschicht aufgrund der relativ stabilen Nb_2N -Schicht kaum ins Innere des Filmes eindringen. Dies ist der Grund warum bei Bilayer D und E mehr körnige Ausscheidungen in Erscheinung treten als bei den B/Nb -Bilayern B und C.

Versucht man die einzelnen Elementverteilung miteinander zu vergleichen, so zeigt sich, dass dort wo der Sauerstoffgehalt erhöht ist, eine schwache Erniedrigung im Niob- und Stickstoffgehalt feststellbar ist. Der Bor- und Siliciumgehalt scheinen ebenfalls in Zusammenhang zu stehen. Wie schon bei Bilayer D findet man keine Übereinstimmung, wenn man die Verteilung von Sauerstoff, Niob und Stickstoff mit der von Silicium und Bor vergleicht.

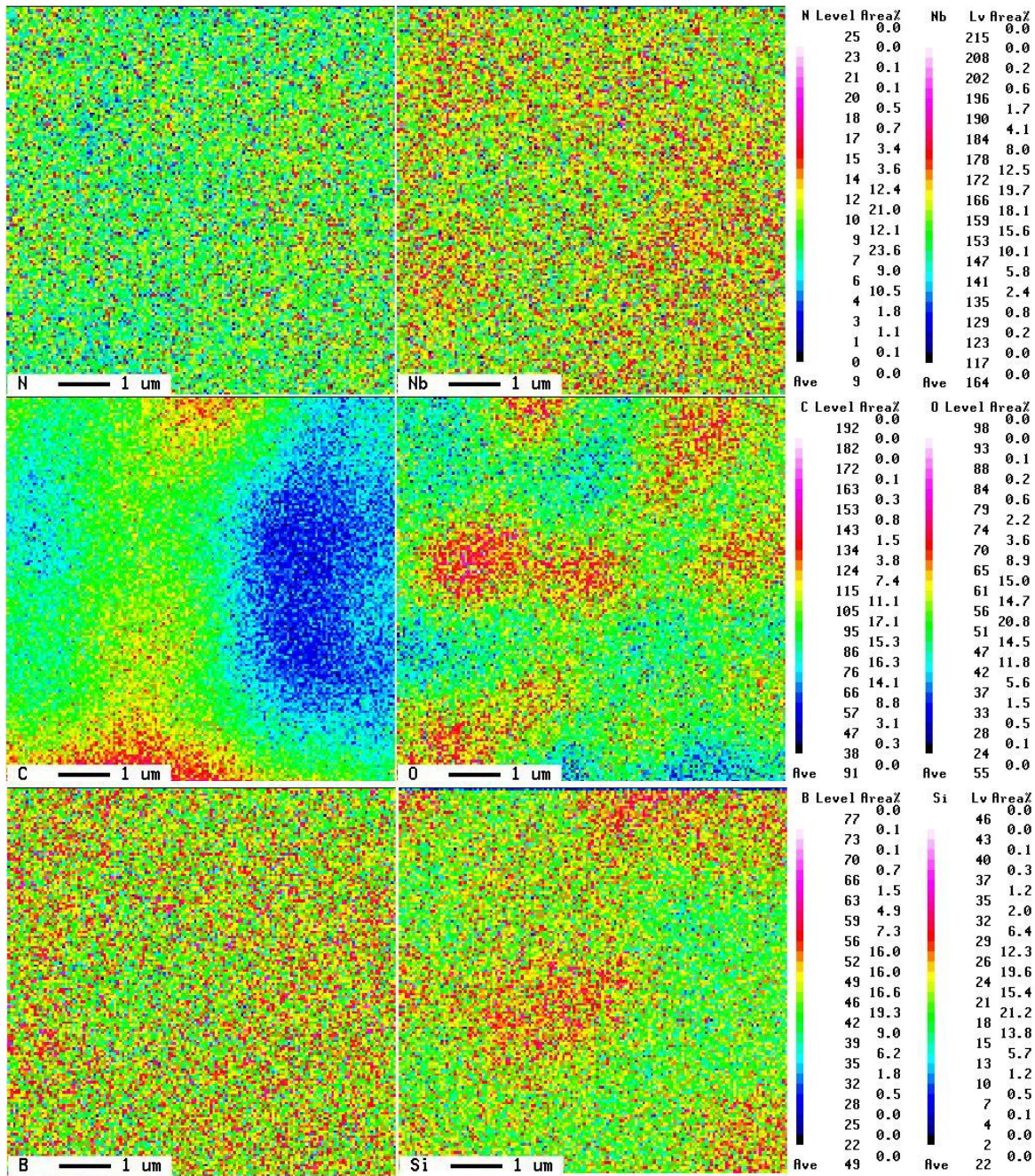


Abb. 4.2-82: Elementverteilung des getemperten Bilayers E. Eine Minute in Argon bei 1200 °C. Mapping der Elemente Nb, C, O, B, N und Si.

Die Kohlenstoffmap zeigt bei der Detailuntersuchung das schon bekannte Messartefakt. Eine Vergrößerung des zu untersuchenden Bereiches an einer neuen Stelle der Probe sowie die Erhöhung der Schrittweite beim Rastern zeigt eine Kohlenstoffverteilung mit relativ regelmäßig verteilten Erhöhungen (Abb. 4.2-83). Diese Erhöhungen sind ebenso regelmäßig verteilt wie die Oberflächenstrukturen, allerdings korrelieren die Positionen zwischen beiden Bildern nicht miteinander. Wie das SIMS-Tiefenprofil einer für eine Minute bei 1000 °C getemperten Probe zeigt, kann der aus der RTP stammende Kohlenstoff nur in den oberflächennahen Bereich eindringen (Abb. 4.2-79).

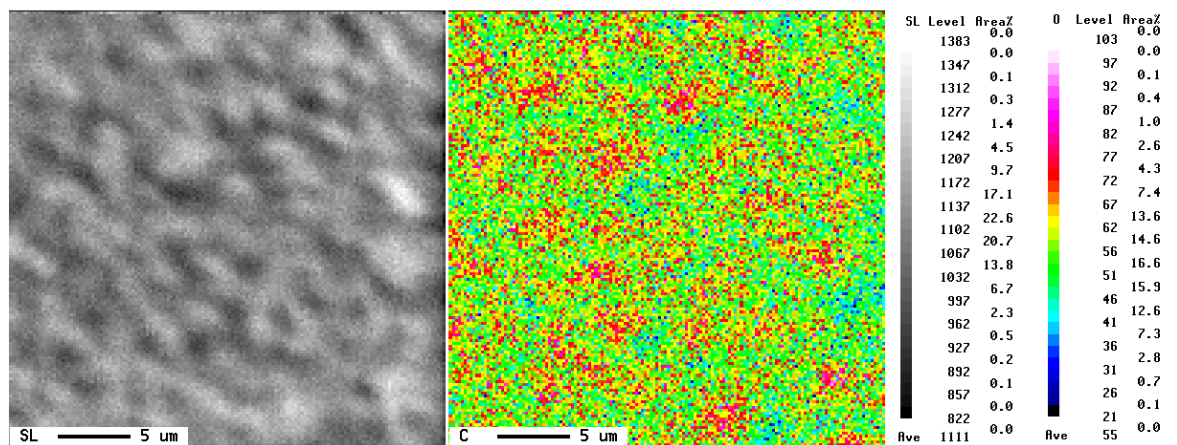


Abb. 4.2-83: Erneute Aufnahme der Kohlenstoffverteilung des getemperten Bilayers E. Eine Minute in Argon bei 1200 °C.

4.2.10. Zusammenfassung der Temperungen in Argon

Die RTP-Temperungen der auf Si/SiO₂-Substraten aufgebrachtten Bilayer A (B : Nb 1 : 1), B (B : Nb 1 : 4) und C (B : Nb 1 : 10) sowie des Multilayers (B : Nb 1 : 1) und des Trilayers (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5) in Argon führen ab Temperaturen von 900 °C bzw. 1000 °C zur Bildung boridischer Phasen. Um welche Phase es sich dabei handelt ist abhängig von den verwendeten Schichtdickenverhältnissen.

Bei den B/Nb-Schichtsystemen mit einem 1 : 1-Verhältnis zwischen Bor und Niob, also dem Bilayer A und dem Multilayer, kommt es zu einer schnellen Diffusion des Bors auf die Zwischengitterplätze des Niobs (Kap. 4.2.1 und 4.2.2). Es folgt daraus die Entstehung der hexagonalen NbB₂-Phase, welche sich als effektive Diffusionsbarriere für Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff erweist. Diese Elemente sind Verunreinigungen in den Bor-Schichten der Ausgangsmaterialien. Im Falle des Bilayers A bleiben diese Verunreinigungen nach der Temperung in der verbleibenden Bor-Deckschicht zurück. Eine Verdoppelung der Temperzeit führt beim Bilayer A zu einer besseren Ausbildung der NbB₂-Phase. Auch die Kristallitgröße wird durch die längere Temperung erhöht. Aufgrund des Aufbaus des Multilayers sitzen in den getemperten Proben die Verunreinigungen zwischen den sich ausbildenden drei NbB₂-Zonen fest. Im Randbereich der NbB₂-Zonen stören die Verunreinigungen als Fremdatome das NbB₂-Kristallgitter wodurch eine bessere Ausbildung der NbB₂-Phase durch eine Verdoppelung der Temperzeit gehemmt wird.

Erhöht man den Niobanteil der B/Nb-Schichtsysteme, wie im Falle der Bilayer B (B : Nb 1 : 4) und C (B : Nb 1 : 10) sowie des Trilayers (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5) so kommt es ab Temperaturen von 900 °C bzw. 1000 °C zur Entstehung eines niederen Borides, dem tetragonalem Nb₃B₂ (Kap. 4.2.3, 4.2.4 und 4.2.5). Die Reflexe besitzen im XRD eine geringe Intensität und es bildet sich keine saubere bzw. klar definierte Nb₃B₂-Zone im Film. Die Nb₃B₂-Phase wird durch Kohlenstoff und Sauerstoff verunreinigt. Ein Teil der Bor-Schicht scheint während der

Temperung als Boroxid abzdampfen. Ab 700 °C bilden sich in diesen Schichtsystemen carbidische und oxidische Phasen. Die oxidische Phase NbO bleibt bei Temperungen bis zu 1200 °C erhalten. Ab 700 °C entsteht das carbidische Nb₂C, das höhercarbidge Nb₆C₅ entsteht je nach Schichtsystem ab etwa 900 °C.

Vergleicht man die Phasenbildung zwischen dem dünneren Bilayer B und dem dickeren Bilayer C, so kommt es im dünneren Film bei tieferen Temperaturen zu einer schnelleren Aufstauung der vorhandenen Elemente. Eine Verdoppelung der Temperzeit des Bilayers C führt ebenfalls zu einer schnelleren Aufstauung, welche aber nicht so ausgeprägt ist wie die beim dünneren Bilayer B (Kap. 4.2.4).

In weiteren Versuchsreihen wurden einige B/Nb-Schichtsysteme neu präpariert, wobei es gelang die Menge an Verunreinigungen in den Bor-Schichten zu reduzieren (Kap. 4.2.3.1, 4.2.4.1 und 4.2.5.1). Während der Temperungen der neupräparierten Bilayer B-1 (B : Nb 1 : 4) und C-1 (B : Nb 1 : 10) dringt mehr Bor in die tieferen Bereiche des Films. Dies führt dazu, dass bei Temperaturen über 1000 °C neben dem tetragonalen Nb₃B₂ auch orthrhombisches NbB gebildet wird. Beim Trilayer-1 (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5) wurde dies nicht beobachtet, was an einer beschleunigten Diffusion des Bors entlang von Mikrorissen in Richtung Substrat liegt. Es kam bei allen drei Versuchsreihen wieder zur Ausbildung der carbidischen und oxidischen Phasen.

Um zu untersuchen ob allein die Verunreinigungen der Bor-Ausgangsschichten für diese carbidischen und oxidischen Phasen verantwortlich sind wurden 200 nm bzw. 500 nm dicke Niobfilme in Argon getempert (Niobfilm 1 Kap. 4.2.6 und Niobfilm 2 Kap. 4.2.7). Diese Schichten waren frei von Verunreinigungen und besaßen die gleiche Schichtdicken wie die Niob-Schichten der B/Nb-Schichtsysteme. Es zeigte sich, dass es zu einer Eindiffusion von Kohlenstoff aus der RTP-Kammer kommt und es bildeten sich auch bei den Niobfilmen 1 und 2 die bei den B/Nb-Schichtsystemen gefundenen carbidischen Phasen. Der Kohlenstoff stammt aus dem Graphit-Suszeptor auf dem die Proben während der Temperung liegen. Dieser dient in der RTP als Probenhalter sowie zur Temperaturkontrolle mittels des Pyrometers während der Temperprozesse. Die in den Bor-Ausgangsschichten vorhandenen Kohlenstoffanteile werden die Carbidgebildung unterstützen, sind aber nicht deren eigentliche Auslöser. Die carbidischen Phasen bilden sich an der Filmoberfläche und führen dort wie im Falle des Trilayers zur Ausbildung von Hillocks (Kap. 4.2.5).

Die gefundenen oxidischen Phasen entstehen zum Großteil durch eine Ausdiffusion von Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht des Substrates, wodurch die in den Temperungen gefundenen NbO und NbO₂-Phasen vor dem Substrat lokalisiert sind. Bei einigen Temperungen kommt es zur Bildung einer B₆O-Phase, welche vermutlich an der Filmoberfläche liegt (Kap.

4.2.1 und 4.2.3). Die EPMA-WDX-Untersuchungen der Bilayer zeigen Sauerstoffanteile an der Filmoberfläche die zu körnigen Ausscheidungen führen (Kap. 4.2.3, 4.2.4, 4.3.8 und 4.2.9). Gleichzeitig gefundene lineare Ausscheidungen konnten nicht näher zugeordnet werden.

Das verwendete Si/SiO₂-Substrat führt bei B/Nb-Schichtsystemen deren Ausgangsschicht eine innen liegende Bor-Schicht besitzt zu netzartigen Aufschmelzungen (Multilayer Kap. 4.2.2 und Trilayer Kap. 4.2.5). Diese Strukturen entstehen vermutlich während der Temperung durch die Bildung glasartiger Borsilicate, auf denen der darüber liegende Film wie bei der Plattentektonik der Erde aufschwimmt und anschließend abkühlt. Bei einzelnen Proben wurde ein Eindringen von Silicium in den Film beobachtet, wodurch es zur Ausbildung von silicidischen Phasen kommt (Kap. 4.2.1, 4.2.4.1 und 4.2.7).

Betrachtet man sich die Argontemperungen der verschiedenen Schichtsysteme bei niedrigen Temperaturen in Bezug auf das Niob, so kommt es bis 800 °C in der Regel zur Ausheilung von Verspannungen im Niob-Kristallgitter und zur Rekristallisation. Durch die Rekristallisation erhöht sich die Kristallitgröße des Niobs. Je nach Schichtsystem ist ab höheren Temperaturen kein Niob-Reflex mehr detektierbar. Bei dünneren Niob-Schichten ist dies ab etwa 1000 °C der bei dickeren ab etwa 1100°C. Nur bei Temperungen des Trilayers-1 wurde er bis 1200 °C gefunden.

In weiteren Versuchsreihen wurden B/Nb₂N-Bilayer präpariert (Kap 4.2.8 und 4.2.9). Bei den Bilayern D (B : Nb₂N 1 : 4) und E (B : Nb₂N 1 : 10) kommt es zu keiner Ausbildung einer boridischen Phase. Dem Bor und den darin vorhandenen Verunreinigungen gelingt es nur in einem sehr geringen Maße in die Nb₂N-Schicht einzudringen, der Großteil dampft als Boroxyd ab. Die Nb₂N-Schicht ist keine so effektive Diffusionsbarriere wie das, während der Temperungen des Bilayers A gebildete, NbB₂. Der Stickstoff der Nb₂N-Phase wird an der Grenzfläche zur Bor-Schicht aufgestaut, wodurch es zu einer Bildung von Nb₄N₃ kommt. Je dicker der Niobanteil der B/Nb₂N-Schichtsysteme ist umso höher ist die Temperatur ab der sich das Nb₄N₃ bildet. Eine Verdoppelung der Temperzeit beim dickeren Bilayer E führt zu einer schnelleren Aufstauung des Stickstoffes, so dass es zwischendurch sogar zur Bildung des hexagonalen δ'-NbN kommt.

4.3. Temperungen in Ammoniak

4.3.1. Temperung des Bilayers A in Ammoniak (B : Nb 1 : 1)

XRD

Die Abfolge der gebildeten Phasen des in Ammoniak getemperten Bilayers A (Abb. 4.3-1) ist ähnlich zu jener die bei den in Argon getemperten Proben (Kap. 4.2.1) beobachtet wurde. Bis 800 °C sinkt die Intensität des 110 Reflexes des Niobs. Gleichzeitig verbreitert sich der Reflex stark, was für Störungen im Niob-Kristallgitter spricht.

Ab 900 °C erscheinen die Reflexe des NbB₂, die zuerst noch schwach und stark verbreitert sind, durch Temperungen bei höheren Temperaturen aber in ihrer Intensität ansteigen (26,8° 2 θ , 33,3° 2 θ , 43,3° 2 θ , 55,5° 2 θ , 59,8° 2 θ und 66,5° 2 θ).

Neben den Reflexen des NbB₂ gibt es weitere schwache Signale die sich leicht vom Untergrundrauschen abheben. Diese lassen sich nicht eindeutig zuordnen.

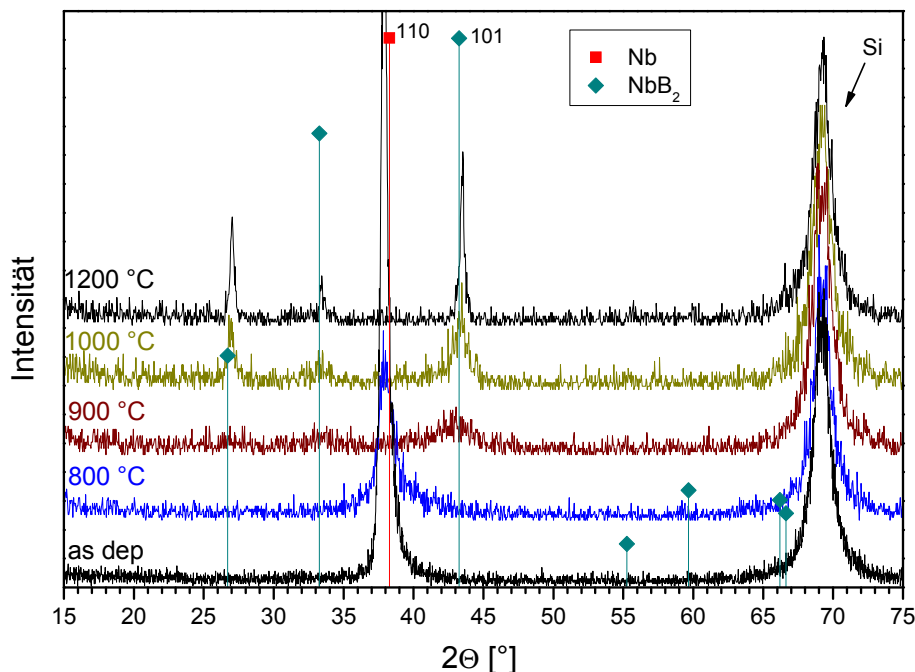


Abb. 4.3-1: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A. Eine Minute in Ammoniak.

Abb. 4.3-2 zeigt einen Vergleich der NbB₂ Reflexe des Bilayers A nach einer Temperung für eine Minute bei 1200 °C mit Argon bzw. Ammoniak. Durch die Verwendung von Ammoniak entstehen Reflexe mit geringerer Intensität. Die mittels der Scherrer-Gleichung über den 101 Reflex berechneten Kristallitgrößen liegen mit 26 nm bei der Verwendung von Ammoniak und 28 nm bei Argon in einem ähnlichen Bereich.

Tabelle 4.3-1 zeigt eine tabellarische Übersicht über die gewählten Temperzeiten und die dabei entstandenen Phasen.

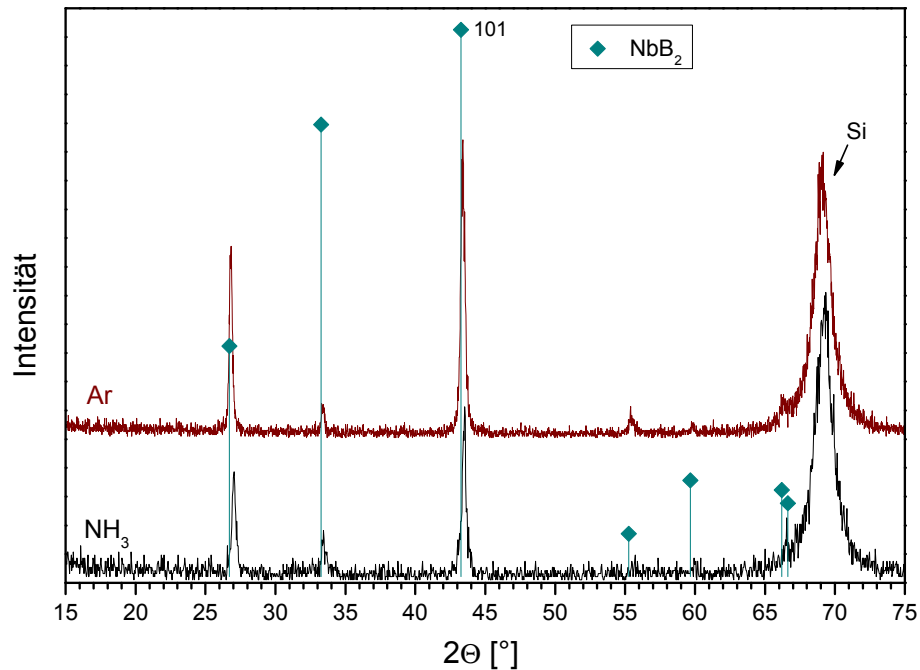


Abb. 4.3-2: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers A. Eine Minute bei 1200 °C in Argon bzw. Ammoniak.

T [°C]	Bilayer A (B : Nb 1 : 1): 1min NH ₃
As dep.	Nb
600	
700	
800	
900	NbB ₂ , (schwache Signale im XRD sichtbar)
1000	
1100	
1200	

Tab. 4.3-1: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers A in Ammoniak.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil der für eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C getemperten Probe des Bilayers A (Abb. 4.3-3) zeigt klar definierte Bereiche und ist dem der in Argon getemperten Probe (Abb. 4.2-6) sehr ähnlich. Auch hier ist das Bor schnell in die gesamte Niob-Schicht eindiffundiert und bildet die NbB₂-Phase aus (Zone II).

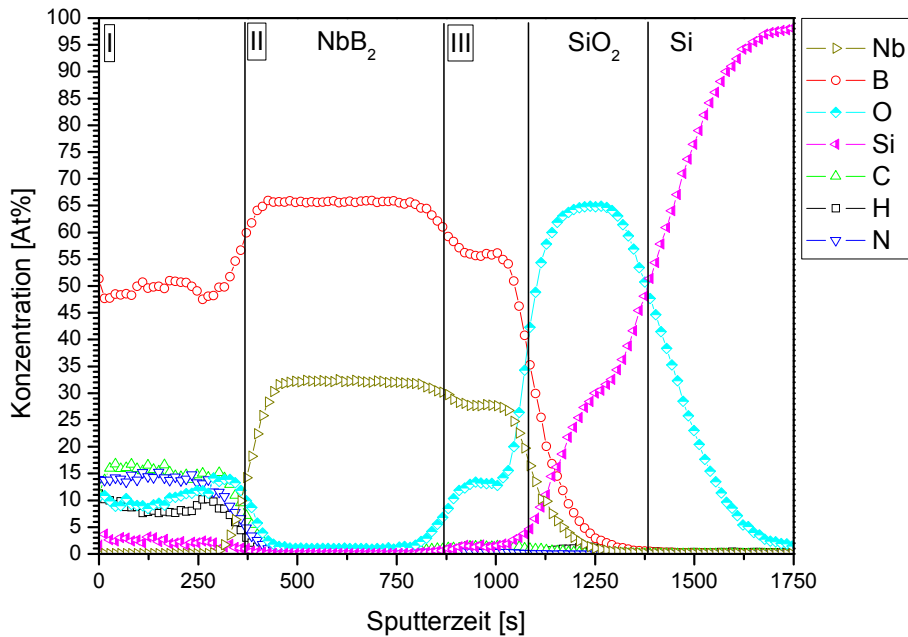


Abb. 4.3-3: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers A.
Eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C.

Die gesamten Verunreinigungen an Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff verbleiben in der Bor-Schicht an der Filmoberfläche (Zone I). Das entstandene NbB_2 wirkt als Diffusionsbarriere für diese Verunreinigungen. Auch gegenüber Stickstoff erweist sich die NbB_2 -Schicht als Diffusionsbarriere.

Ammoniak ist ein sehr reaktives Gas und frühere Arbeiten zeigten, dass die Bildung von Niobnitriden mit Hilfe von Ammoniak schnell und schon ab Temperaturen von 700 °C erfolgt.^[21-22] Bei einminütigen Temperungen von 900 °C bis 1000 °C waren in den SIMS-Tiefenprofilen solcher Filme Stickstoffkonzentrationen von etwa 50 At% detektierbar, die Röntgendiffraktogramme zeigten NbN -Reflexe. Beim Bilayer A schafft es der Stickstoff nicht in die tieferen Schichten des Films einzudringen, sobald sich die stabile NbB_2 -Phase ausgebildet hat und verbleibt ebenfalls in der Bor-Schicht der Zone I. Dort könnte er allerdings für das Erscheinensein der nicht eindeutig zugeordneten, schwachen Signale im XRD verantwortlich sein. Nitridische oder Bornitridische Phasen aus der ICDD-Datenbank lassen sich allerdings nicht eindeutig zu diesen Signalen zuordnen.^[92]

In der Zone III kommt es, wie schon bei der Argontemperatur, zur Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Substrat. Dort liegen Bor (56 At%), Niob (28 At%) und Sauerstoff (13 At%) vor.

REM

Durch die Temperung des Bilayers A in Ammoniak kommt es zu einer Aufrauung der Probenoberfläche und zur Bildung von Hillocks (Abb. 4.3-4). Hillocks waren ebenfalls nach den Argontemperungen des Bilayers A zusehen (Kap. 4.2.1).

Während der Argontemperungen des Trilayers kam es ebenfalls zur Ausbildung von Hillocks. EPMA-WDX-Untersuchungen des Trilayers zeigten, dass in diesen Hillocks ein größerer Anteil an Kohlenstoff vorliegt (Abb. 4.2-52).

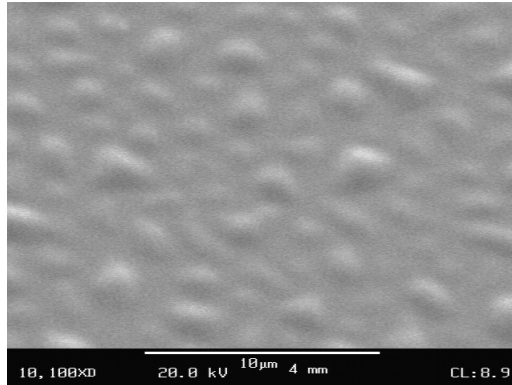


Abb. 4.3-4: REM-Aufnahme des getemperten Bilayers A. Eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C.

4.3.2. Temperung des Multilayers in Ammoniak (B : Nb 1 : 1)

XRD

Die Röntgendiffraktogramme der in Ammoniak getemperten Proben des Multilayers (Abb. 4.3-5) unterscheiden sich kaum zu den in Argon getemperten Proben des Multilayer (Kap. 4.2.2) und dem argon- sowie ammoniakgetemperten Bilayer A (Kap. 4.2.1, Kap. 4.3.1).

Bis 800 °C sinkt die Intensität des Niob 110 Reflexes. Ab 900 °C sind schwache und sehr breite Reflexe erkennbar, die sich nach Temperungen bei höheren Temperaturen dem NbB₂ zuordnen lassen. Die Kristallitgröße des NbB₂ beträgt 22 nm nach der einminütigen Temperung bei 1200 °C (berechnet über den 001 Reflex).

Im Vergleich zum Bilayer A, treten bei dem in Ammoniak getemperten Multilayer vermehrt stark verbreiterte, schwache Signale in den Diffraktogrammen auf, die sich nicht eindeutig bestimmten Phasen zuordnen lassen. Auch hier besteht die Möglichkeit, dass diese zu nicht genauer zuzuordnenden Nitriden oder Bornitriden gehören.

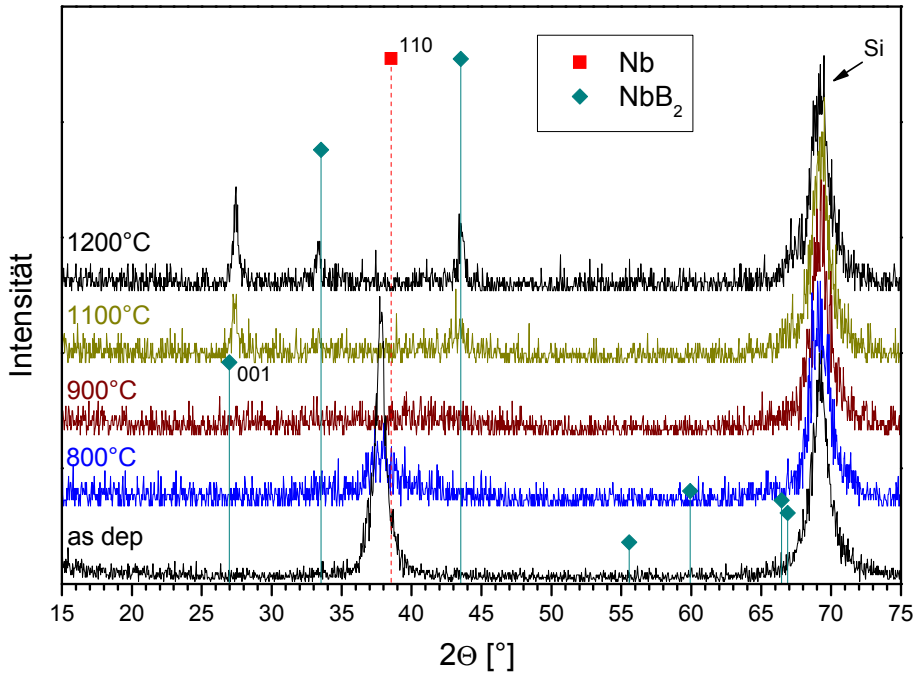


Abb. 4.3-5: Röntgendiffraktogramme des getemperten Multilayers Eine Minute in Ammoniak.

Tabelle 4.3-2 gibt eine tabellarische Übersicht über die verwendeten Temperaturen und die dabei im XRD detektierten Phasen.

T [°C]	1 min in NH ₃ : (B : Nb 1 : 1)	
	Bilayer A	Multilayer
As dep.		
600	Nb	Nb
700		
800		
900	NbB ₂ (schwache Signale im XRD sichtbar)	NbB ₂ , (breite Signale im XRD sichtbar)
1000		
1100		
1200		

Tab. 4.3-2: Vergleich des Bilayers A und des Multilayers. Im XRD detektierte Phasen nach den einminütigen Temperungen in Ammoniak.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil des für eine Minute bei 1100 °C in Ammoniak getemperten Multilayers (Abb. 4.3-6) zeigt Ähnlichkeiten zu dem des entsprechend argongetemperten. Zwischen den ehemaligen Nb- und Bor-Schichten hat eine Interdiffusion stattgefunden und es sind wieder drei NbB₂-Zonen (Zone II, III, IV) erkennbar.

Zwischen NbB_2 -Zonen bleibt der Sauerstoff lokalisiert (17-27 At%), der aus den ehemaligen B/Nb-Grenzflächen der Ausgangsschicht stammt. Zwischen den sich schnell ausbildenden NbB_2 -Zonen sitzt der Sauerstoff fest und schafft es nur in geringen Maßen in das NbB_2 hinein zu diffundieren (7 At%). Dies erklärt die relativ breiten und schlecht ausgebildeten Reflexe des Röntgendiffraktogrammes.

Dasselbe Phänomen findet man beim Kohlenstoff. Dieser bleibt ebenfalls zwischen den NbB_2 -Zonen lokalisiert und liegt dort mit 5-7 At% vor.

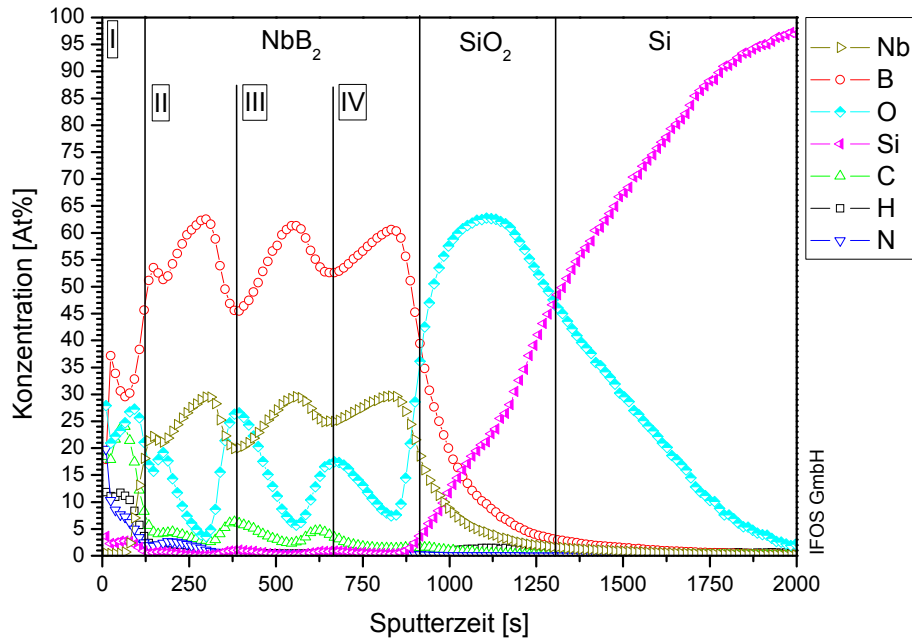


Abb. 4.3-6: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Multilayers.
Eine Minute in Ammoniak bei 1100 °C.

An der Oberfläche des Films verbleibt ein Teil des Bors (Zone I). In dieser Schicht sammeln sich die Verunreinigungen an Kohlenstoff (24 At%), Sauerstoff (28 At%) und Wasserstoff (7 At%). In diese Zone kann auch der Stickstoff eindringen (11 At%).

Von Zone I in Richtung NbB_2 fällt die Stickstoffkonzentration schnell auf etwa 3 At% ab. Mit dieser geringen Konzentration gelangt der Stickstoff bis in die Zone II. Er ist dabei in dem Bereich der ersten NbB_2 -Zone zu finden in dem das NbB_2 -Kristallgitter durch den Sauerstoff gestört wird.

Die Elementprofile im Bereich des Si/SiO₂-Substrates sprechen wieder für ein Aufschmelzen der SiO₂-Schicht, wie es schon nach Argontemperungen des Multilayers gefunden wurde (Kap. 4.2.2). Die REM-Aufnahmen des nächsten Abschnittes bestätigen dies.

REM

Die REM-Aufnahmen des für eine Minute bei 1000 °C in Argon getemperten Multilayers zeigen die Ausbildung einer netzartigen Struktur (Abb. 4.3-7a). Diese Strukturen waren auch bei

dem in Argon getemperten Multilayer zu sehen (Abb. 4.2-14). Zusätzlich waren bei den Argontemperaturen kleinere Aufschmelzungen zwischen den netzartigen Strukturen sichtbar. Dies ist nach den Ammoniaktemperaturen nicht der Fall. Wie die Vergrößerung zeigt (Abb. 4.3-7b), ist die Oberfläche gleichmäßig aufgeraut.

Untersuchungen solcher netzartiger Strukturen an argongetemperten Proben mit Hilfe einer Mikrosonde zeigten, dass es zum Aufschmelzen der SiO_2 -Schicht kommen kann. Auf dieser schwimmen dann die darüber liegenden Schichten, ähnlich wie bei der Plattentektonik der Erde auf (Kap. 4.2.5).

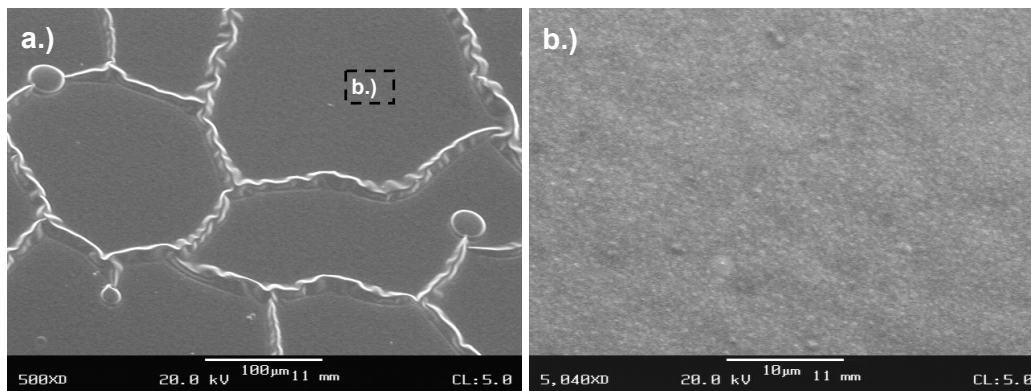


Abb. 4.3-7: REM-Aufnahme des getemperten Multilayers. Eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 5000fache Vergrößerung.

4.3.3. Temperung des Bilayers B in Ammoniak (B : Nb 1 : 4)

XRD

Abb 4.3-8 zeigt ausgewählte Röntgendiffraktogramme der einminütigen Ammoniaktemperaturen des Bilayers B. Bis 700 °C sinkt die Intensität des Niob 110 Reflexes ab und der Reflex verschiebt sich zu kleineren Winkeln.

Ab 700 °C erscheinen bei $33,9^\circ 2\theta$, $36,1^\circ 2\theta$ und $38,6^\circ 2\theta$ erste Reflexe des Nb_2N . Bei höheren Temperaturen sind zusätzliche Reflexe bei $72,5^\circ 2\theta$ und $74,2^\circ 2\theta$ sichtbar. Die Reflexe des Nb_2N durchlaufen nach einer Temperung bei 900 °C ihr Maximum, sinken danach stark ab und sind bei 1100 °C nicht mehr detektierbar. Die bei 900 °C über die Halbwertsbreite des 100 Reflexes berechnete Kristallitgröße des Nb_2N beträgt 22 nm.

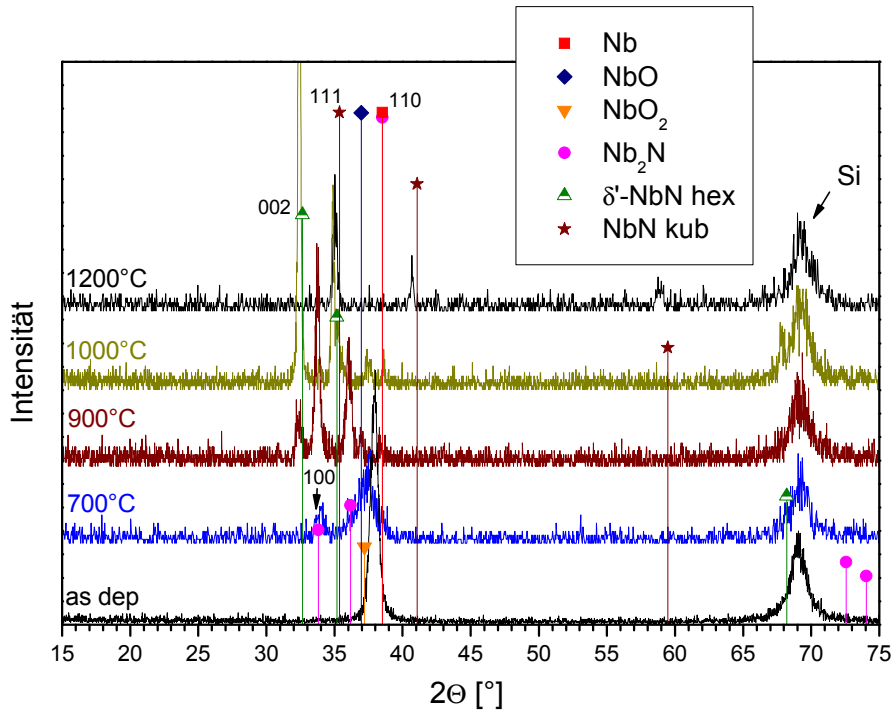


Abb. 4.3-8: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Ammoniak.

Ab 900 °C sind neben der Nb₂N-Phase Reflexe des höher nitridischen, hexagonalen δ'-NbN zu finden, dessen Reflexe bei 32,4° 2θ, 34,9° 2θ und 67,9° 2θ bis 1000 °C in ihrer Intensität stark ansteigen. Im Vergleich zu den Literaturdaten sind sie zu kleineren Winkeln verschoben, was wieder auf dilatative Verspannungen zurückzuführen ist. Die Kristallitgröße des hexagonalen δ'-NbN beträgt 39 nm nach einer Temperung bei 1000 °C (berechnet über den 002 Reflex). Bei 1100 °C sind die Reflexe des hexagonalen δ'-NbN verschwunden. Es bildet sich ab 1100 °C die kubische NbN-Phase aus, deren Reflexe bis 1200 °C bei 35° 2θ, 40,7° 2θ und 58,9° 2θ detektierbar sind. Die Kristallitgröße des kubischen NbN beträgt 24 nm nach einer Temperung bei 1200 °C (über den 111 Reflex).

Oxidische Phasen sind bei der einminütigen Temperung des Bilayers B in Ammoniak bei Temperaturen von 800 °C bis 1000 °C ebenfalls detektierbar. Bei 800 °C und 900 °C ist dies die NbO-Phase (37° 2θ). Bei 1000 °C das NbO₂ (37,5° 2θ). Die oxidischen Phasen sind bei den Ammoniaktemperungen in ihren Reflexen geringer ausgeprägt als bei den entsprechenden Temperungen in Argon. Die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Substrat wird durch den eindiffundierenden Stickstoff und die Ausbildung der nitridischen Phase behindert.

Boridische Phasen werden während der Ammoniaktemperungen des Bilayers B nicht gefunden.

Tabelle 4.3-3 zeigt eine Übersicht über die bei den einminütigen Temperungen in Ammoniak im XRD detektierten Phasen.

T [°C]	Bilayer B (B : Nb 1 : 4): 1 min NH ₃
As dep.	Nb
600	
700	Nb, Nb ₂ N
800	Nb ₂ N, NbO
900	Nb ₂ N, NbO, δ'-NbN hex
1000	Nb ₂ N, δ'-NbN hex, NbO ₂
1100	NbN kub
1200	

Tab. 4.3-3: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers B in Ammoniak.

REM

Die REM-Aufnahmen des bei 900 °C in Ammoniak getemperten Bilayers B zeigen eine Oberfläche mit blasenartigen Aufschmelzungen, welche teilweise aufgeplatzt sind (Abb. 4.3-9). Je nach gewählter Vergrößerung ist sichtbar, dass von diesen Abhebungen strahlenförmige Strukturen ausgehen, die selbst stark aufgeraut sind.

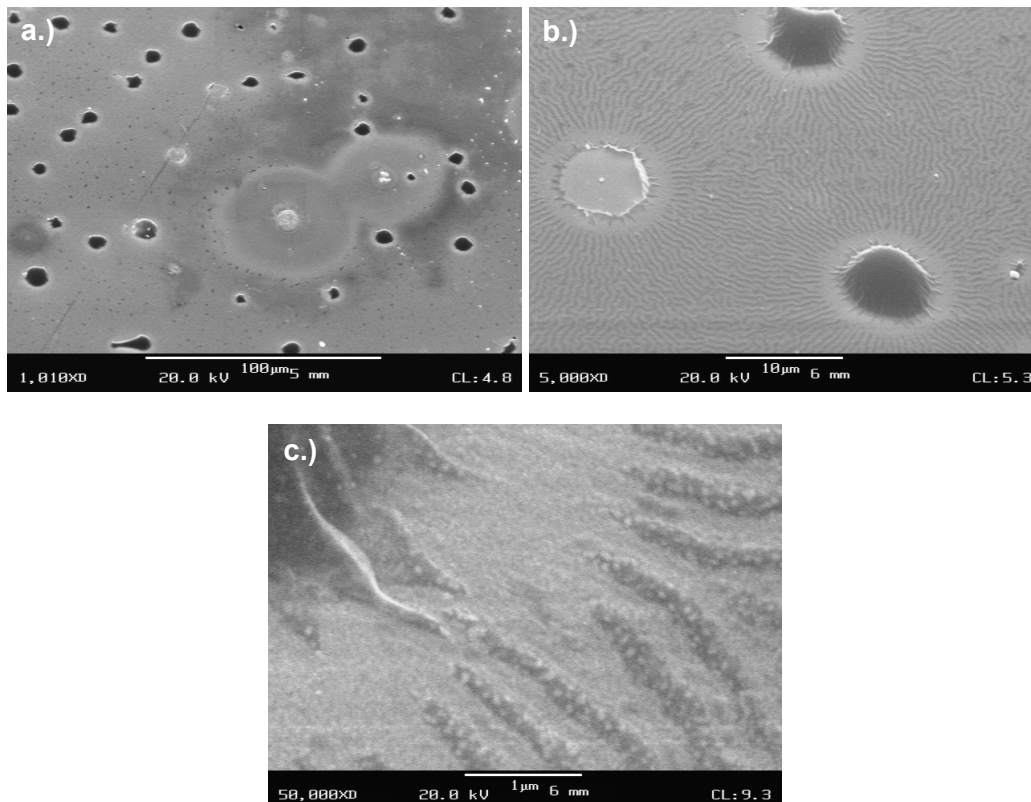


Abb. 4.3-9: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Ammoniak bei 900 °C: a) 1000fache Vergrößerung; b) 5000fache Vergrößerung; c) 50000fache Vergrößerung.

Nach einer Temperung bei 1000 °C zeigt die Oberfläche eine gleichmäßige, starke Aufrauung (Abb. 4.3-10). Die bei 900 °C sichtbaren Aufschmelzungen werden nicht gefunden.

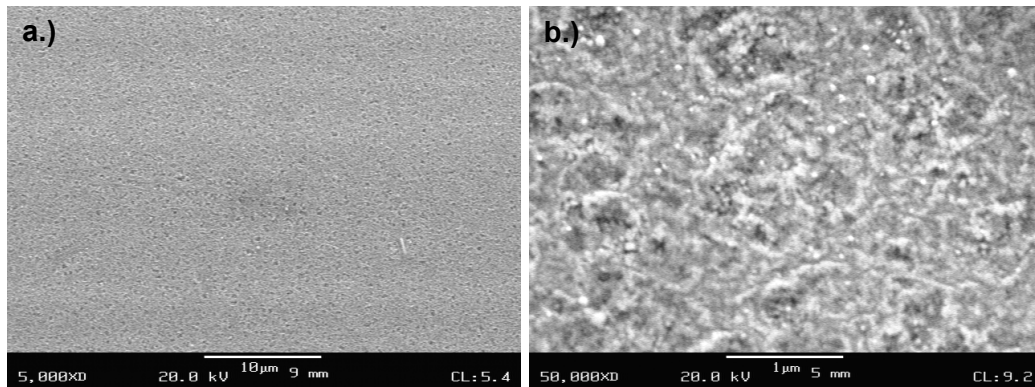


Abb. 4.3-10: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C: a) 5000fache Vergrößerung; b) 50000fache Vergrößerung.

Die REM-Aufnahmen der bei 1100 °C in Ammoniak getemperten Probe zeigen wieder die schon bei 900 °C sichtbaren Aufschmelzungen (Abb. 4.3-11). Zusätzlich ist die umgebene Oberfläche nun mit Hillocks versehen. Wie die 50.000fache Vergrößerung zeigt, ist auch hier die Oberfläche aufgeraut. Die strahlenförmigen Strukturen, die bei 900 °C von den Aufschmelzungen ausgingen, sind hier sehr schwach erkennbar.

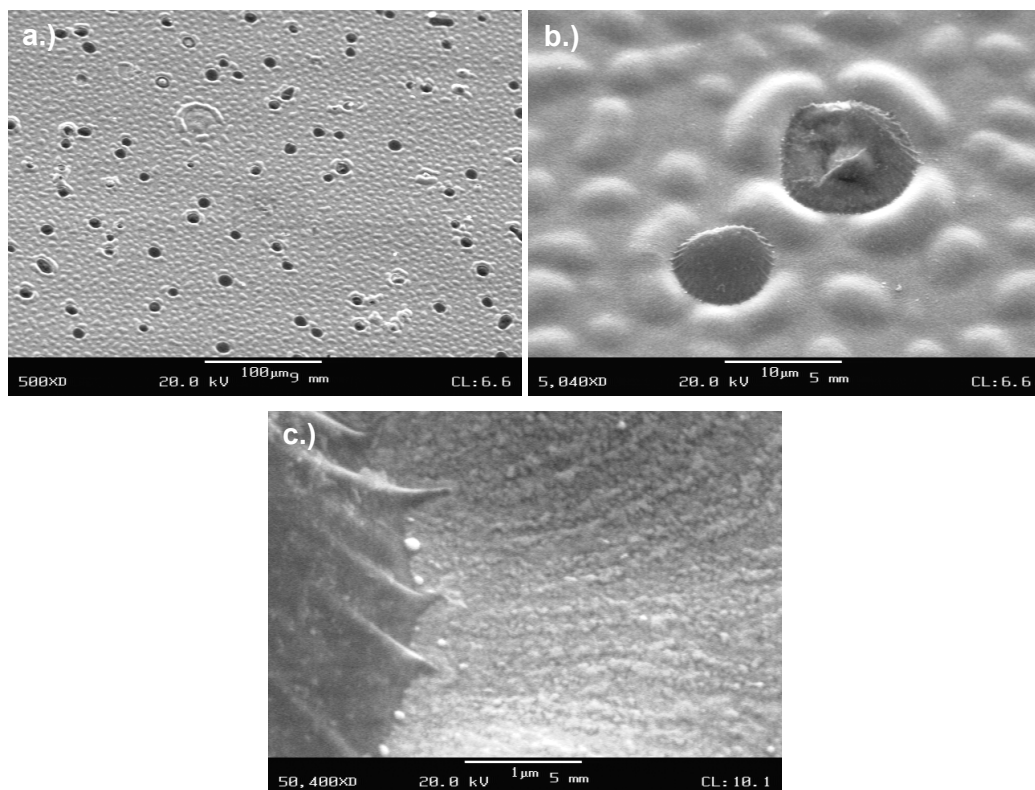


Abb. 4.3-11: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Ammoniak bei 1100 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 5000fache Vergrößerung; c) 50000fache Vergrößerung.

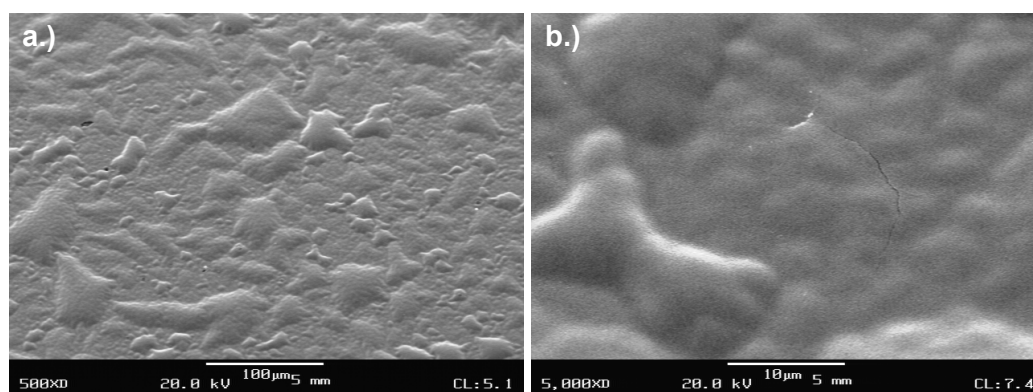


Abb. 4.3-12: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers B. Eine Minute in Ammoniak bei 1200 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 5000fache Vergrößerung.

Bei 1200 °C sind großflächige Abhebungen zu sehen. Vergrößerungen der Oberfläche zeigen die Bildung von ersten Rissen (Abb. 4.3-12).

Die während der Argontemperungen des Bilayers B gefundenen körnigen und linearen Ausscheidungen (Kap. 4.2.3) treten während der Ammoniaktemperungen nicht in Erscheinung. Statt dessen wird die Oberfläche durch den Ammoniak stärker angegriffen und die Bildung der Nitride an der Filmoberfläche unterdrücken die Entstehung der Ausscheidungen.

4.3.4. Temperung des Bilayers C in Ammoniak (B : Nb 1 : 10)

XRD

Temperung in Ammoniak für eine Minute

Die Phasenabfolge des in Ammoniak getemperten Bilayers C ähnelt der des entsprechend getemperten Bilayers B.

Bei den für eine Minute in Ammoniak getemperten Proben des Bilayers C sinkt bei 600 °C die Intensität des Niob 110 Reflexes ($38,2^\circ 2\theta$). Ab 700 °C wird dieser Reflex dann von den entstehenden Reflexen der Nb₂N-Phase überlagert ($33,9^\circ 2\theta$, $36,1^\circ 2\theta$ und $38,2^\circ 2\theta$). Die Intensität der Nb₂N-Reflexe hat bei 900 °C ihr Maximum, ab Temperaturen von 1100 °C sind die Reflexe nicht mehr detektierbar (Abb. 4.3-13).

Ab 800 °C erscheinen bei $37,0^\circ 2\theta$ und $42,9^\circ 2\theta$ Reflexe der NbO-Phase. Diese sind bis 1000 °C sichtbar. Im Vergleich zu den in Argon getemperten Proben des Bilayers C, behalten sie während der Ammoniaktemperungen ihre relativ geringe Intensität. Wie schon beim getemperten Bilayer B (Kap. 4.3.3) behindert auch beim Bilayer C der eindiffundierende Stickstoff die Ausdiffusion des Sauerstoffes aus dem Substrat.

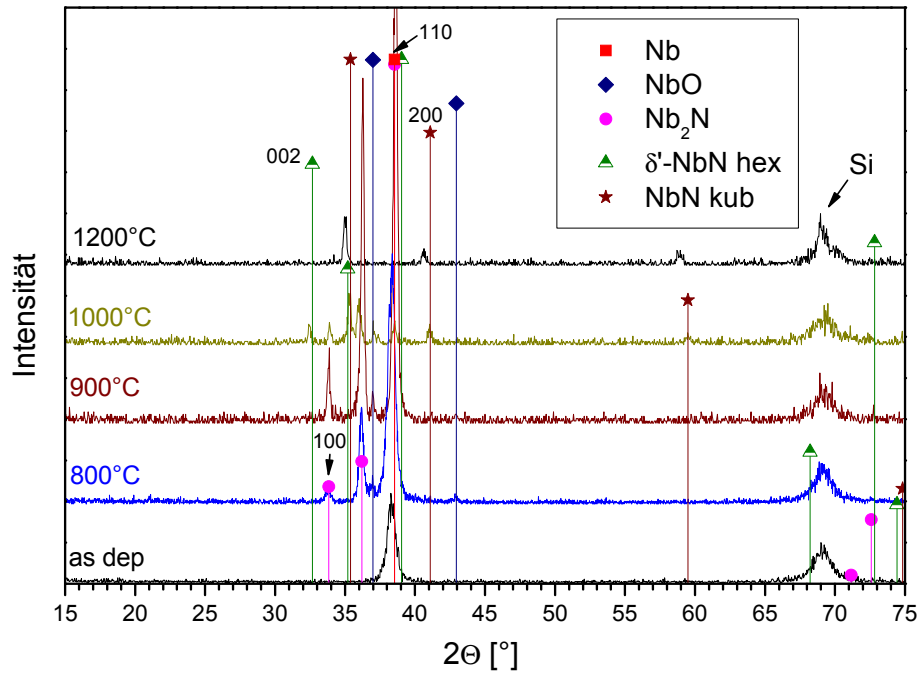


Abb. 4.3-13: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C. Eine Minute in Ammoniak.

Bei 1000 °C sind sowohl Reflexe des hexagonalen δ' -NbN sowie des kubischen NbN detektierbar. Ab Temperaturen von 1100 °C bildet sich nur noch das kubische NbN. Dessen Reflexe wandern zwischen 1000 °C und 1200 °C zu kleineren Winkeln.

Die Kristallitgröße beträgt 51 nm für die Nb_2N -Phase (100 Reflex), 48 nm für das hexagonale δ' -NbN (002 Reflex) und 32 nm für das kubische NbN (200 Reflex), nach einer einminütigen Ammoniaktemperung bei 1000 °C.

Temperung in Ammoniak für zwei Minuten

Vergleicht man die ein- bzw. zweiminütigen Temperungen des Bilayer C in Ammoniak so zeigen sich bis 800 °C kaum Unterschiede. Bei der zweiminütigen Temperung bei 900 °C sind, neben dem schon aus den einminütigen Temperungen bekannten Nb_2N und NbO, schwache Reflexe des hexagonalen δ' -NbN detektierbar. Diese Reflexe treten nach der zweiminütigen Temperung somit schon bei 100 °C tieferen Temperaturen auf. Es kommt durch die Verdoppelung der Temperzeit zu einer schnelleren Aufstauung an Stickstoff.

Abb. 4.3-14 vergleicht die beiden Ammoniaktemperungen bei 1000 °C. Es zeigt sich, dass die Verdopplung der Temperzeit zu einer Erhöhung der Reflexintensitäten des Nb_2N und des hexagonalen δ' -NbN führt. Die jeweils über die 002 Reflexe berechneten Kristallitgrößen betragen für das Nb_2N 39 nm und für das hexagonale δ' -NbN 35 nm. Die bei der einminütigen Temperung bei 1000 °C detektierbaren schwachen Reflexe des kubischen NbN sind bei der

zweiminütigen nicht erkennbar. Sie erscheinen bei der zweiminütigen Temperung erst bei 100 °C höheren Temperaturen, also ab 1100 °C.

Die Intensität der NbO Reflexe bleibt durch die verlängerte Temperung relativ unbeeinflusst.

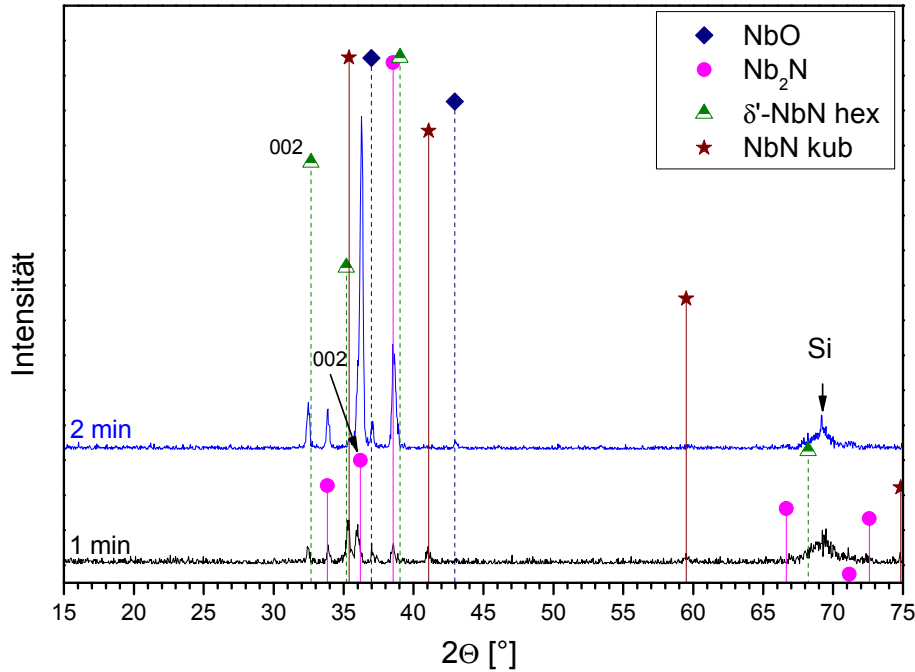


Abb. 4.3-14: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers C. Eine bzw. zwei Minuten in Ammoniak bei 1000 °C.

Vergleicht man die Ammoniaktemperungen des Bilayers C mit den einminütigen Temperungen des Bilayers B, so verhält sich der Bilayer C allerdings ungewöhnlich (Tab. 4.3-4). Die hexagonale δ' -NbN-Phase zeigt, dass sich im dünneren Bilayer B bzw. nach einer zweiminütigen Temperung des Bilayers C der Stickstoff schneller aufstaut und daher diese Phase bei tieferen Temperaturen gebildet wird. Die kubische NbN-Phase zeigt dieses Verhalten nicht. Sie erscheint nach einer einminütigen Ammoniaktemperung des Bilayers C bei 1000 °C und somit bei 100 °C tieferen Temperaturen als nach der Verdoppelung der Temperzeit des Bilayers C bzw. den einminütigen Temperungen des Bilayers B. Ebenfalls ungewöhnlich ist, dass bei der einminütigen Temperung des Bilayers B die NbO-Phase bei 100 °C höheren Temperaturen (800 °C) erscheint. Eine mögliche Erklärung hierfür bietet das im nächsten Abschnitt gezeigte SIMS-Tiefenprofil des Bilayers C (Abb. 4.3-15), welches auf Mikrorisse und somit beschleunigte Diffusionswege hinweist.

T [°C]	Bilayer C (B : Nb 1 : 10)		Bilayer B (B : Nb 1 : 4)
	1 min NH ₃	2 min NH ₃	1 min NH ₃
As dep.	Nb	Nb	Nb
600	Nb	Nb	Nb
700	Nb ₂ N, NbO	Nb ₂ N, NbO	Nb, Nb ₂ N
800			Nb ₂ N, NbO
900	Nb ₂ N, NbO, δ'-NbN hex, NbN kub	Nb ₂ N, NbO, δ'-NbN hex	Nb ₂ N, NbO, δ'-NbN hex
1000			Nb ₂ N, δ'-NbN hex, NbO ₂
1100	NbN kub	NbN kub	NbN kub
1200	NbN kub	NbN kub	NbN kub

Tab. 4.3-4: Variation der Temperzeit des Bilayers C. Im XRD detektierte Phasen nach den Temperungen in Ammoniak im Vergleich zu denen des Bilayers B.

SIMS

Wie das SIMS-Tiefenprofil des für eine Minute bei 1000 °C in Ammoniak getemperten Bilayers C zeigt, befindet sich das NbN in der Zone I der Probe (Nb 39-44 At%, N 35-44 At%, Abb. 4.3-15) Eine genauere Einteilung der Zone I in das hexagonale bzw. kubische NbN kann anhand des Tiefenprofils nicht vorgenommen werden.

Die im XRD sichtbare Nb₂N-Phase kann hier nicht eindeutig lokalisiert werden. Vergleicht man die Reflexintensitäten der Nb₂N-Reflexe so sinken diese von 900 °C nach 1000 °C hin stark ab. Gleichzeitig sind ab 1000 °C die NbN Reflexe detektierbar. Dieser Verlauf im XRD spricht dafür, dass die Nb₂N-Phase kaum noch gebildet wird und auch das SIMS-Tiefenprofil zeigt, dass die NbN-Phasen dominieren. Der Filmbereich der sich am wahrscheinlichsten den verbliebenen Nb₂N-Reflexen zuordnen lässt ist die Zone II.

Die NbO-Phase liegt vor dem Substrat (Zone III, Nb 40 At%, O 53 At%). Der dazu nötige Sauerstoff ist dabei einerseits aus der SiO₂-Schicht herausdiffundiert, andererseits wurden vermutlich Teile der aus der Bor-Schicht des Ausgangsmaterials stammenden Sauerstoffverunreinigungen durch den eindiffundierenden Stickstoff ins Innere des Films geschoben (Schneepflugeffekt).

Der Großteil des Bors wurde durch den eindiffundierenden Stickstoff verdrängt und ist vermutlich als Boroxid verdampft. Betrachtet man sich den Verlauf des Bor-Profiles, so ist es ungewöhnlich, dass er scheinbar nicht durch den eindiffundierenden Stickstoff in den Film ge-

schoben wurde. Statt dessen gelangt er bis an das Substrat (22 At%). Es scheint zu einer beschleunigten Diffusion entlang von Mikrorissen gekommen zu sein.

In Zone I und II ist relativ viel Kohlenstoff aus der RTP-Kammer in die Schicht gelangt (13-19 At%). Dies ist für Ammoniaktemperaturen ungewöhnlich, da die reduzierende Atmosphäre des Ammoniaks die Oxidation des Graphitsuszeptors zum Großteil verhindert. Das Kohlenstoffprofil deutet daher ebenfalls auf beschleunigte Diffusionswege hin.

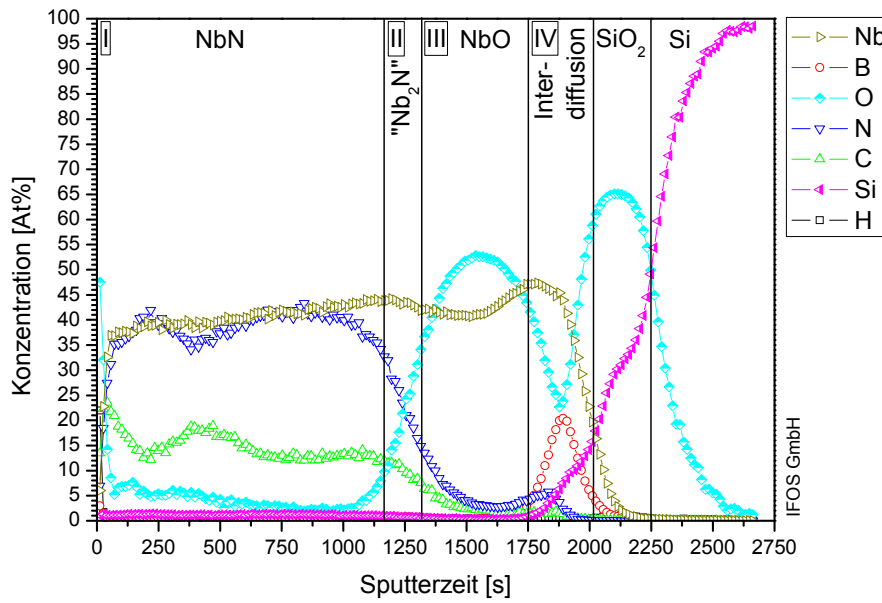


Abb. 4.3-15: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers C. Eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C.

REM

Die REM Aufnahmen des für eine Minute bei 1000 °C in Ammoniak getemperten Bilayers C zeigen bei 10.000facher Vergrößerung Aufschmelzungen mit Dendriten-ähnlichen Ausläufern, so dass ihr Aussehen an Nervenzellen erinnert (Abb. 4.3-16b).

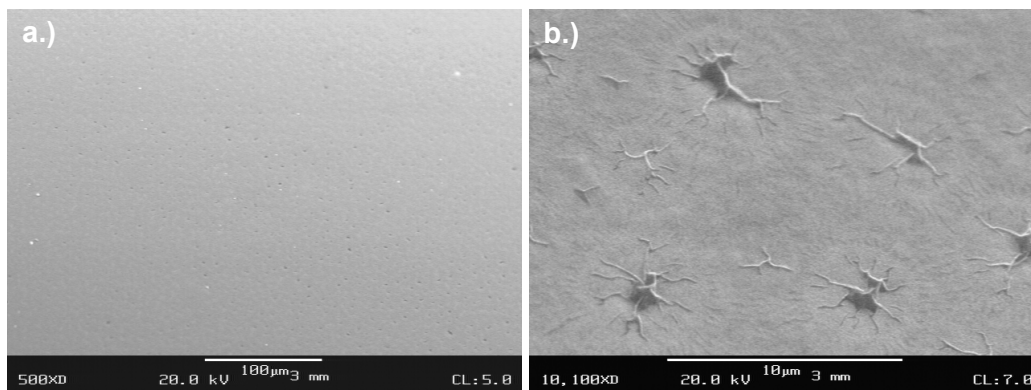


Abb. 4.3-16: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers C. Eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 10000fache Vergrößerung.

Während der Argontemperungen kam es zum Aufschmelzen der SiO_2 -Schicht vor allem beim Trilayer und dem Multilayer, welche sich in Form von netzartigen Strukturen an der Oberfläche der Filme zeigte (Kap. 4.2.2, 4.2.5). Bei diesen B/Nb-Schichtsystemen mit einer innen gelegenen Bor-Schicht kam es vermutlich während der Temperung zur Bildung von leicht schmelzenden Borsilicaten an der Grenzfläche zum Substrat. Das SIMS-Tiefenprofil des in Ammoniak getemperten Bilayers C zeigt, aufgrund einer beschleunigten Diffusion entlang von Mikrorissen, ebenfalls Bor an der Grenzfläche zum Substrat, so dass dies zu einer leichten Aufschmelzung geführt haben kann.

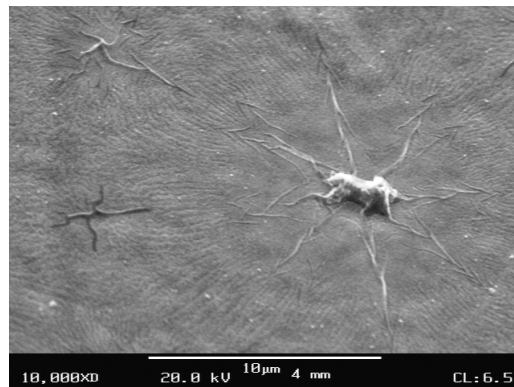


Abb. 4.3-17: REM-Aufnahme des getemperten Bilayers C. Eine Minute in Ammoniak bei 1100 °C.

Eine Temperung bei 1100 °C führt zu einer Vergrößerung der nervenzellartigen Strukturen (Abb. 4.3-17).

Bei 1200 °C kommt es zu einer deutlichen Aufrauung der gesamten Oberfläche (Abb. 4.3-18a). Eine weitere Vergrößerung dieser Probe zeigt eine leicht gewellte Oberfläche, welche die nervenzellartigen Strukturen noch erkennen lässt. Des Weiteren sind körnige Ausscheidungen und Risse sichtbar. Wie EPMA-WDX-Untersuchungen an argongetemperten Schichtsystemen zeigen, stehen körnigen Ausscheidungen im Zusammenhang mit Sauerstoff an der Filmoberfläche (Kap. 4.2.9). Im Bereich der Ammoniaktemperungen kam es sonst nicht zum Erscheinen der körnigen Ausscheidungen auf den getemperten Proben.

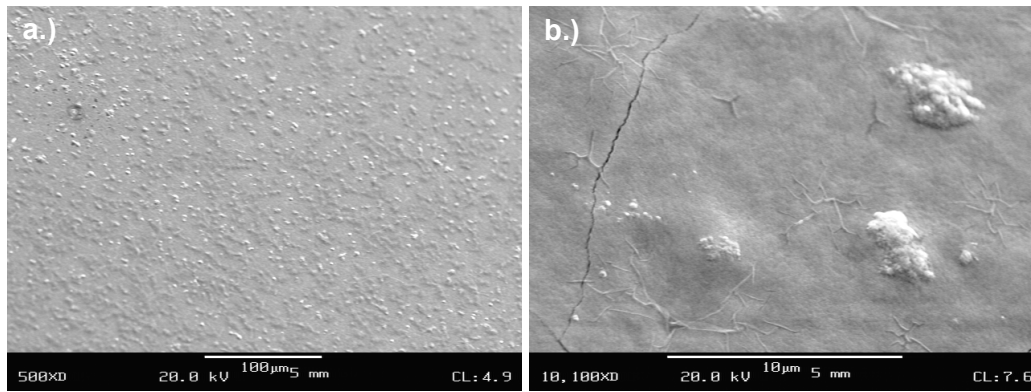


Abb. 4.3-18: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers C. Eine Minute in Ammoniak bei 1200 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 10000fache Vergrößerung.

4.3.5. Temperung des Trilayers in Ammoniak (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5)

XRD

Der Trilayer besitzt wie der Bilayer C dasselbe Gesamtschichtdicken-Verhältnis von B : Nb 1 : 10. Es zeigt sich eine ähnliche Phasenabfolge während der Ammoniaktemperungen. Allerdings gibt es Unterschiede in den Temperaturen ab denen die Phasen gefunden werden.

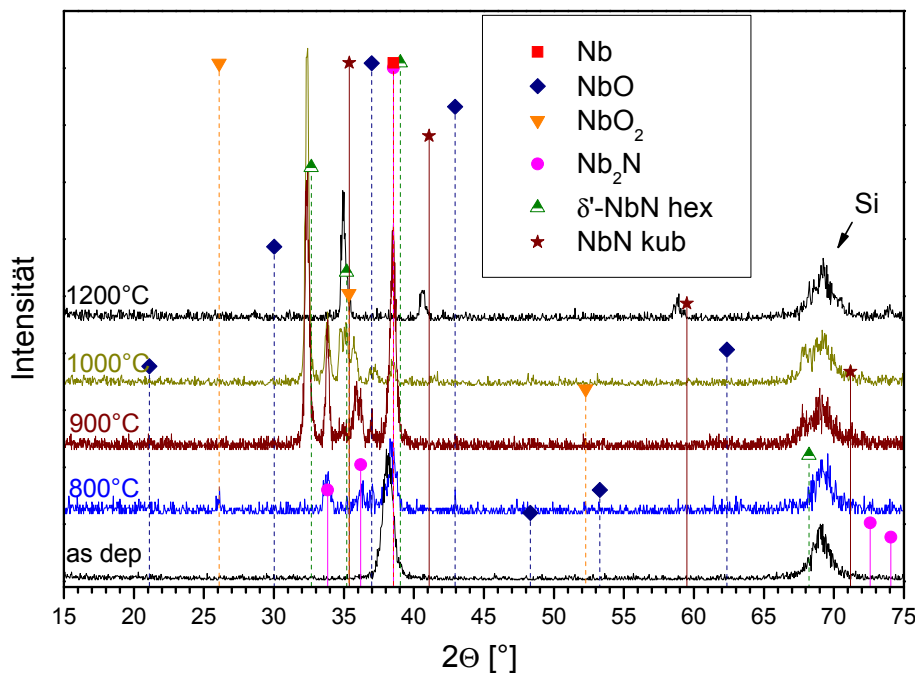


Abb. 4.3-19: Röntgendiffraktogramme des getemperten Trilayers. Eine Minute in Ammoniak.

Bei den für eine Minute in Ammoniak getemperten Proben des Trilayers erscheinen bei 600 °C neben dem Niob schon erste NbO Reflexe. Damit erscheint diese Phase bei 100 °C tieferen Temperaturen als beim Bilayer C. Die Reflexe der NbO Phase liegen zwischen 800 °C und 1000 °C mit ähnlicher Intensität vor (Abb. 4.3-19), bei 1100 °C sind sie nur noch

schwach vorhanden. Zwischen 700 °C und 800 °C erscheinen, vermutlich durch Aufstauungseffekte, Reflexe der NbO₂-Phase bei 26,1° 2 θ , 35,3° 2 θ und 52,3° 2 θ .

Wie schon bei den Ammoniaktemperungen des Bilayers C überlagern bei 700 °C die entstehenden Reflexe der Nb₂N-Phase (33,9° 2 θ , 36,1° 2 θ , 38,2° 2 θ , 72,5° 2 θ und 74° 2 θ) den Niob-Reflex. Die Intensitäten der Nb₂N-Reflexe haben bei 900 °C ihr Maximum und sind ab Temperaturen von 1200 °C nicht mehr detektierbar.

Ab 900 °C erscheinen die Reflexe des hexagonalen δ' -NbN bei 32,4° 2 θ , 34,8° 2 θ und 67,8° 2 θ . Im Vergleich zu den entsprechenden Temperungen des Bilayer C liegen sie beim Tri-layer mit sehr hoher Intensität vor und erscheinen bei 100 °C tieferen Temperaturen.

Im Winkelbereich von 34° bis 36° 2 θ kommt es bei 1000 °C zur Überlagerung mehrerer Reflexe (Abb. 4.3-20). Vermutlich entstehen neben den Reflexen des Nb₂N und des hexagonalen δ' -NbN auch erste Reflexe des kubischen NbN. Dessen Reflexe können bei höheren Temperaturen durch ihre gestiegene Intensität eindeutig zuzuordnen werden und sind zu kleineren Winkeln verschoben (34,9° 2 θ , 40,6° 2 θ , 58,8° 2 θ und 71,1° 2 θ). Die Verspannungen entstehen an der Filmoberfläche, wo es zu einer starken Eindiffusion des Stickstoffes kommt (siehe Zone I in Abb. 4.3-21).

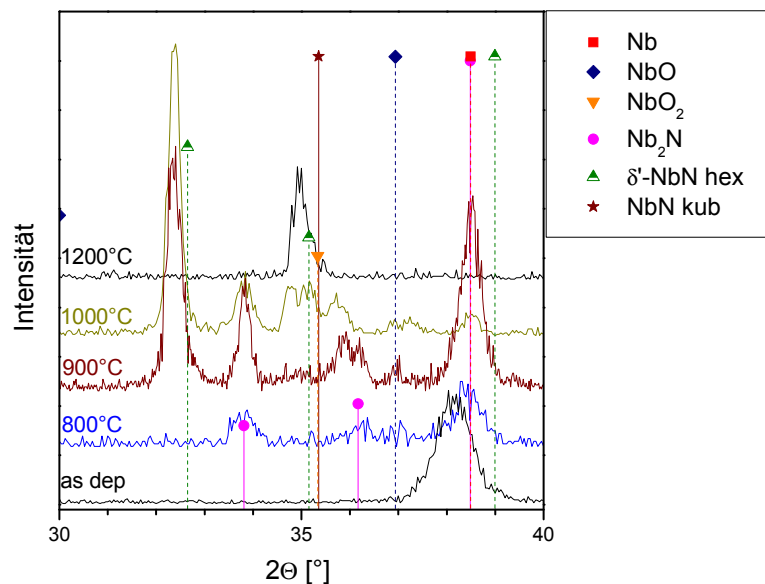


Abb. 4.3-20: Ausschnitt der in Abb. 4.3-19 gezeigten Röntgendiffraktogramme.

Tabelle 4.3-5 zeigt einen Vergleich der einminütigen Ammoniaktemperungen des Bilayers C und des Trilayers.

T [°C]	1 min NH ₃ (B : Nb 1 : 10)	
	Bilayer C	Trilayer
As dep.	Nb	Nb
600		Nb, NbO
700	Nb ₂ N, NbO	Nb ₂ N, NbO, NbO ₂
800		Nb ₂ N, NbO, δ'-NbN hex
900		Nb ₂ N, NbO, δ'-NbN hex, NbN kub
1000	NbN kub	Nb ₂ N, NbO, δ'-NbN hex, NbN kub
1100		NbN kub
1200		NbN kub

Tab. 4.3-5: Vergleich des Bilayers C und des Trilayers. Im XRD detektierte Phasen nach den einminütigen Temperungen in Ammoniak.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil des für eine Minute bei 1000 °C in Ammoniak getemperten Trilayers zeigt, dass die im XRD detektierbaren Phasen innerhalb des Films nicht klar voneinander trennbar sind (Abb. 4.3-21). Die einzelnen Elementprofile unterliegen beständigen Konzentrationsänderungen. Der Stickstoff schafft es über die Bor-Zwischenschicht des Ausgangsmaterials bis in die Zone V, der am Substrat gelegene Niob-Schicht, zu diffundieren. Im XRD zeigen sich bei dieser Temperatur Reflexe des hexagonalen und kubischen NbN sowie des Nb₂N. Es finden sich zwei Zonen, die den NbN-Reflexen zugeordnet werden können (Zone I, III). Welcher Bereich davon die hexagonale bzw. die kubische Phase ausbildet, ist nicht feststellbar. Die Nb₂N-Phase ist vermutlich im weiter innen liegenden Teil des Filmes lokalisiert (Zone IV).

Die im XRD detektierbare NbO-Phase entsteht vermutlich in zwei Zonen des Filmes. Einmal in der Nähe der Filmoberfläche, erzeugt durch die aus dem Ausgangsmaterial stammenden Sauerstoffverunreinigungen der Bor-Schicht (Zone II). Des Weiteren an der Grenzfläche zum Substrat, durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht (Zone V).

Die Bor-Schicht selbst verbleibt zwischen den ehemaligen Bereichen des Niobs (Zone III). Nur ein geringer Teil gelangt bis zum Substrat.

Die restlichen Verunreinigungen aus der Bor-Schicht des Ausgangsmaterials (Kohlenstoff und Wasserstoff) verteilen sich im Film. Im Gegensatz zu den in Argon getemperten Proben kommt es zu keiner weiteren Eindiffusion des Kohlenstoffes aus der Probenkammer der RTP. Dies liegt an der reduzierenden Atmosphäre des Ammoniaks während der Temperung.

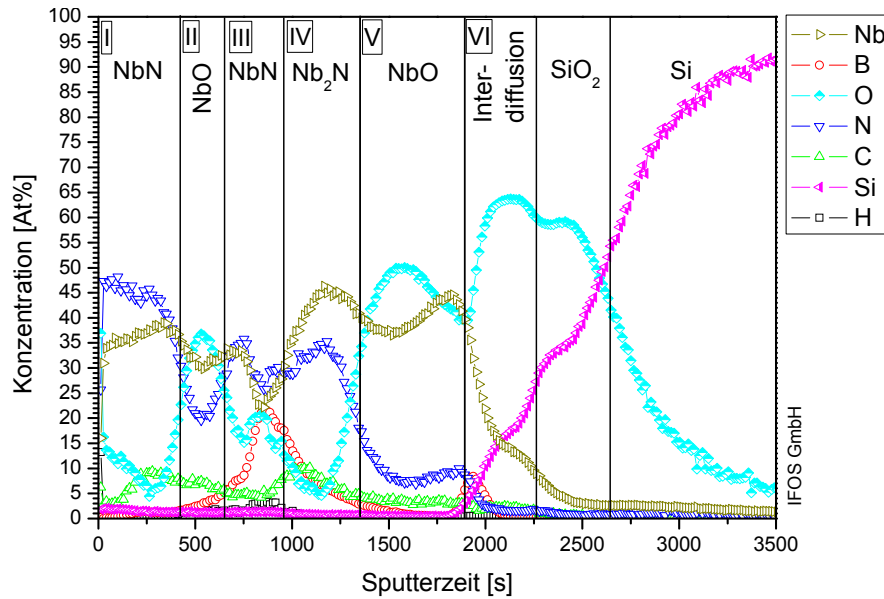


Abb. 4.3-21: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Trilayers.
Eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C.

Das insgesamt recht komplex erscheinende Tiefenprofil bietet eine Erklärung für die schnelle Aufstauung des Sauerstoffes und des Stickstoffes, durch die es im getemperten Trilayer zu einer Ausbildung der NbO- und hexagonalen δ' -NbN-Phase bei tieferen Temperaturen kommt als im entsprechend getemperten Bilayer C. Es zeigen sich während der Temperung verschiedene Aufstauungspunkte. Der von außen schnell eindiffundierende Stickstoff trifft an verschiedenen Stellen auf Sauerstoff. Einmal in der Zone II, wo er auf den, aus der Bor-Schicht stammenden, Sauerstoff trifft. Sowie einmal in Zone V, wo es zur Sauerstoffausdiffusion aus dem Substrat kommt. In beiden Bereichen diffundiert der Sauerstoff in Richtung Filmoberfläche, währenddessen der Stickstoff in Richtung Substrat diffundiert. Dadurch kommt es für beide Elemente zur relativ schnellen Aufstauung und zur Ausbildung von NbN und NbO in jeweils zwei verschiedenen Zonen des Filmes. Auch die in der Mitte des Films gelegene Bor-Schicht wird diesen Effekt noch verstärken. Diese Aufstauungseffekte scheinen auch dafür verantwortlich zu sein, dass beim Trilayer zwischen 700 °C und 800 °C die NbO₂-Phase neben dem NbO auftritt. Im SIMS-Tiefenprofil der bei 1000 °C getemperten Probe ist dies durch den etwas erhöhten Sauerstoffanteil in der Zone V noch erkennbar.

REM

Die REM Aufnahmen des für eine Minute in Ammoniak getemperten Trilayers zeigen die schon aus den Argontemperungen bekannten netzartigen Aufschmelzungen (Abb. 4.3-22). Wie Untersuchungen mittels einer Mikrosonde zeigten entstehen diese Strukturen durch ein Aufschmelzen der SiO₂-Schicht (Kap. 4.2.5.). Dies wird vermutlich durch die Bildung von Borsilicaten ausgelöst. In Zone VI des Tiefenprofils (Abb. 4.3-21) ist diese angegriffene SiO₂-Schicht und eine Ausdiffusion des Siliciums erkennbar. Auch Bor ist an dieser Grenz-

fläche lokalisiert. Die 5.000fache Vergrößerung der Oberfläche lässt auch einige kleinere Hillocks erkennen.

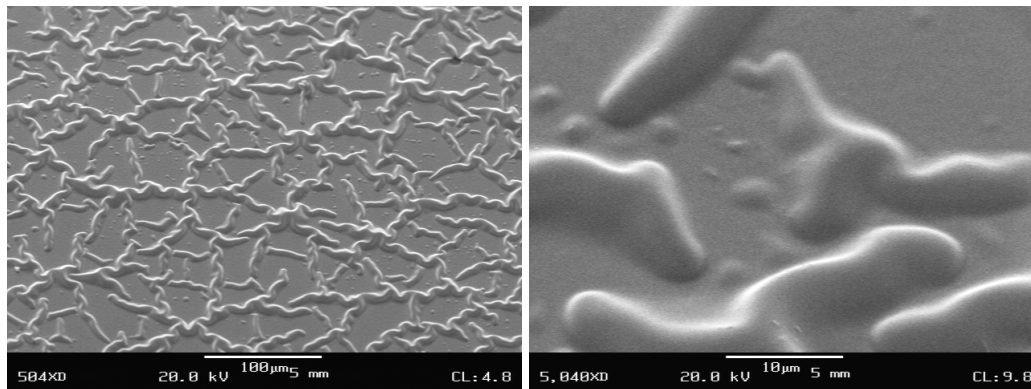


Abb. 4.3-22: REM-Aufnahmen des getemperten Trilayers. Eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 5000fache Vergrößerung.

Durch eine Temperung bei 1200 °C wird die allgemeine Oberfläche des in Ammoniak getemperten Trilayers stark gewellt (Abb. 4.3-23). Zwischen den netzartigen Strukturen liegen kleine Hillocks vor.

Bei den in Argon getemperten Proben des Trilayers zeigten Untersuchungen in der Mikrosonde, dass es zur Entstehung von Hillocks aufgrund sich ausbildender carbidischer Phasen kommt. Bei den in Ammoniak getemperten Proben sind keine carbidischen Phasen im XRD detektierbar, doch zeigt das SIMS-Tiefenprofil, dass auch nach den Temperungen Kohlenstoff im Film zu finden ist.

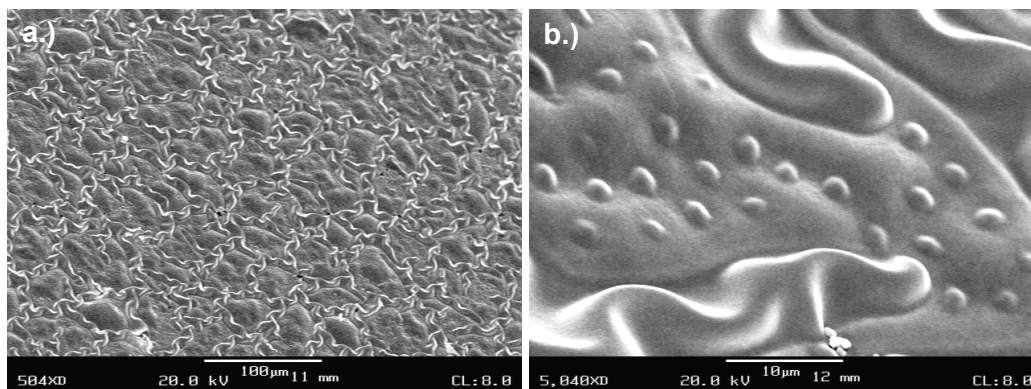


Abb. 4.3-23: REM-Aufnahme des getemperten Trilayers. Eine Minute in Ammoniak bei 1200 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 5000fache Vergrößerung.

4.3.6. Temperung des Bilayers D in Ammoniak (B : Nb₂N 1 : 4)

XRD

Abb. 4.3-24 zeigt ausgewählte Röntgendiffraktogramme der für eine Minute in Ammoniak getemperten Proben des Bilayers D. Die in der Ausgangsschicht vorhandenen Reflexe der Nb₂N- und NbO₂-Phasen sind bis zu Temperungen von 900 °C sichtbar. Die Intensität der oxidischen Phase (35,3° 2θ und 37,2° 2θ) bleibt durch die höheren Temperaturen relativ unverändert, währenddessen die der Nb₂N-Reflexe absinkt (33,9° 2θ, 35,8° 2θ, 38° 2θ und 71,2° 2θ).

Ab 900 °C sind zusätzlich die Reflexe der hexagonalen δ'-NbN Phase detektierbar (32,4° 2θ und 34,8° 2θ). Diese Phase durchläuft bei 1000 °C ihr Intensitätsmaximum. Die Kristallitgröße des hexagonalen δ'-NbN beträgt 54 nm nach einer Temperung bei 1000 °C (über den 002 Reflex). Die Kristallite sind somit größer als die nach den entsprechenden Ammoniaktemperaturen der Bilayer B (39 nm) und C (48 nm). Dies ist nicht ungewöhnlich, da es sich beim Bilayer D um einen B/Nb₂N-Bilayer handelt, d. h. die Temperung startet mit einer vorpräparierten Niobnitridphase. Bei 1200 °C ist das hexagonale δ'-NbN bei 35,1° 2θ noch als Schulter am Reflex des kubischen NbN sichtbar. Erste Anzeichen der kubischen NbN-Phase zeigen sich ab 1100 °C. Deren Reflexintensitäten erhöhen sich bei 1200 °C (35,1° 2θ, 40,9° 2θ und 59,3° 2θ).

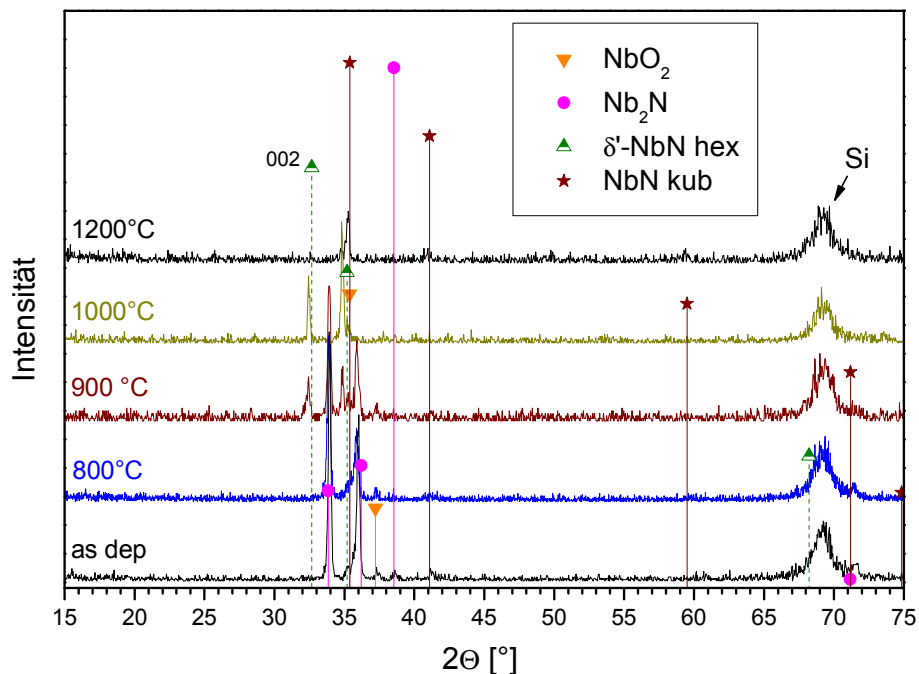


Abb. 4.3-24: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers D. Eine Minute in Ammoniak.

Tabelle 4.3-6 zeigt eine Übersicht über die verwendeten Temperaturen und die im XRD detektierten Phasen der einminütigen Temperung des Bilayers D in Ammoniak.

T [°C]	Bilayer D (B : Nb ₂ N 1 : 4): 1 min NH ₃
As dep.	Nb ₂ N, NbO ₂
600	
700	
800	Nb ₂ N, NbO ₂ , δ'-NbN hex
900	
1000	δ'-NbN hex
1100	δ'-NbN hex, NbN kub
1200	

Tab. 4.3-6: Im XRD detektierte Phasen des getemperten Bilayers D in Ammoniak.

REM

Die REM Aufnahmen des für eine Minute bei 1000 °C in Ammoniak getemperten Bilayers D zeigen eine aufgeraute Oberfläche (Abb. 4.3-25). An einigen Stellen sind Aufschmelzungen sichtbar die den nervenzellartigen Strukturen des Bilayers C nach den Ammoniaktemperaturen ähneln (Abb. 4.3-16b, Abb. 4.3-17).

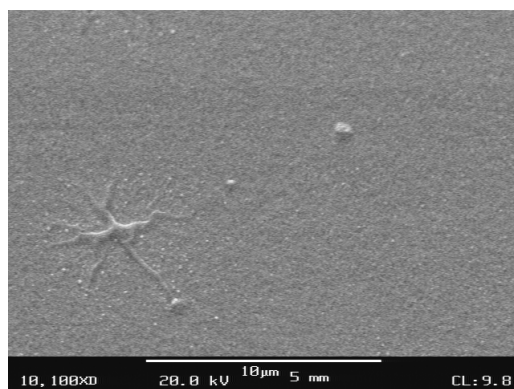


Abb. 4.3-25: REM-Aufnahme des getemperten Bilayers D. Eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C.

Eine Temperung bei 1200 °C führt zur Ausbildung kleiner Hillocks an der Filmoberfläche (Abb. 4.3-26). Die Hillocks entstehen vermutlich durch den Kohlenstoff aus den Ausgangsschichten. Dieser kann aufgrund der relativ stabilen Nb₂N-Schicht nicht tiefer in den Film hinein wandern und verbleibt daher an der Oberfläche. An manchen Stellen sind weiterhin die nervenzellartigen Strukturen zu finden.

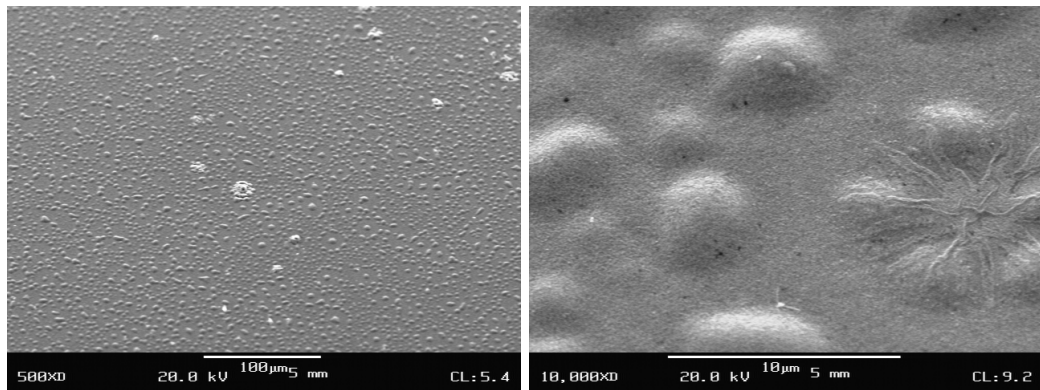


Abb. 4.3-26: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers D. Eine Minute in Ammoniak bei 1200 °C: a) 500fache Vergrößerung; b) 10000fache Vergrößerung.

4.3.7. Temperung des Bilayers E in Ammoniak (B: Nb₂N 1 : 10)

XRD

Temperung in Ammoniak für eine Minute

Abb. 4.3-27 zeigt ausgewählte Röntgendiffraktogramme der für eine Minute in Ammoniak getemperten Proben des Bilayers E. Abb. 4.3-28 einen Ausschnitt dieser Diffraktogramme im Winkelbereich zwischen 30° 2θ und 40° 2θ.

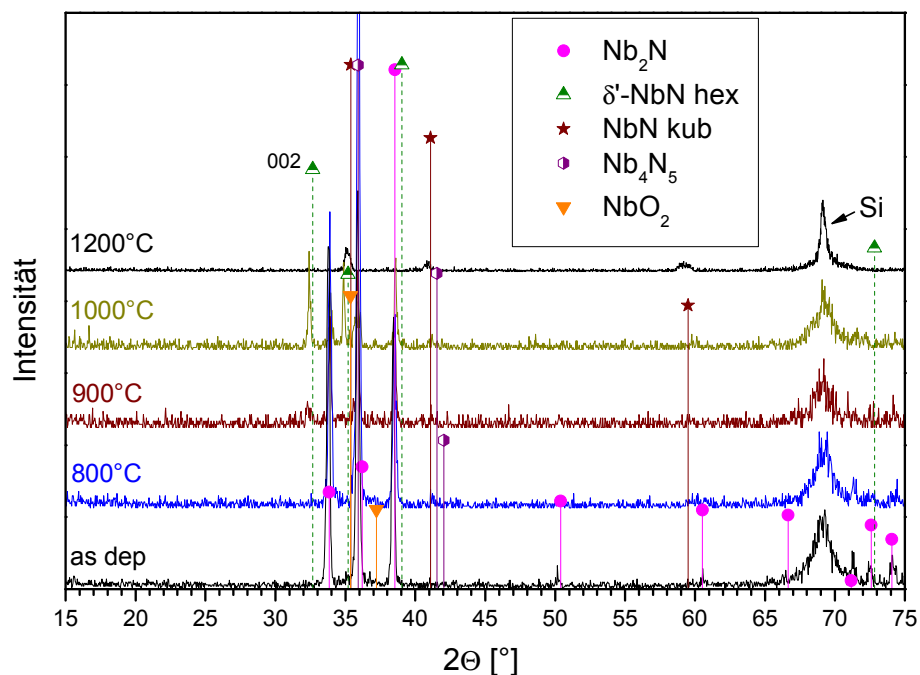


Abb. 4.3-27: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E. Eine Minute in Ammoniak.

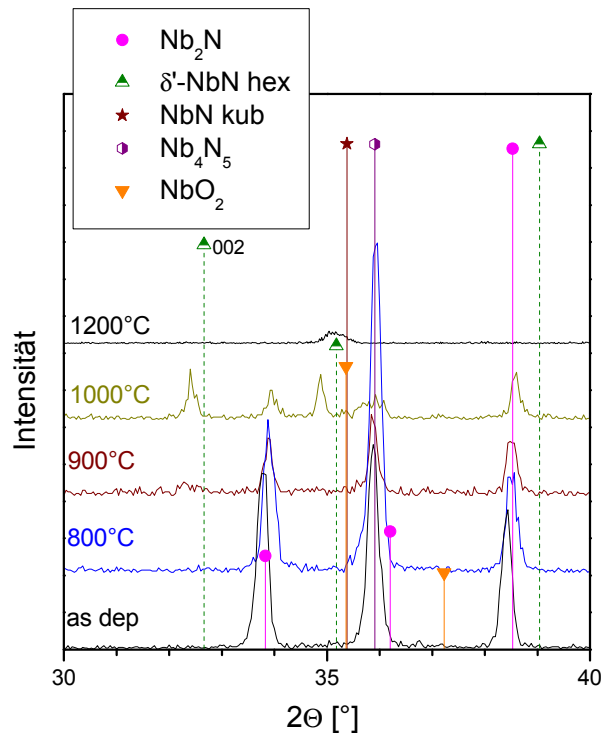


Abb. 4.3-28: Ausschnitt der in Abb. 4.3-27 gezeigten Röntgendiffraktogramme.

Die Reflexe der Nb_2N -Phase steigen durch die Temperungen bis 800 °C in ihrer Intensität an (33,8° 2θ , 36,0° 2θ , 38,6° 2θ , 50,2° 2θ , 60,6° 2θ , 71,3° 2θ , 72,4° 2θ und 74,1° 2θ). Die Ammoniaktemperungen des dickeren Bilayers E führen im Gegensatz zu Bilayer D zu einer weiteren Ausbildung der Nb_2N -Phase. Bei höheren Temperaturen sinkt ihre Intensität ab und die Reflexe sind ab 1100 °C nicht mehr detektierbar.

Das in der Ausgangsschicht vorhandene NbO_2 kann bis zu Temperaturen von 900 °C gefunden werden (35,3° 2θ und 37,2° 2θ). Dessen Reflexintensität bleibt durch diese Temperungen relativ unverändert.

Wie schon bei den Temperungen des dünneren Bilayers D ist auch bei Bilayer E ab 900 °C das hexagonale δ' -NbN detektierbar (32,4° 2θ , 34,7° 2θ , 39° 2θ und 72,8° 2θ). Die Phase durchläuft bei 1000 °C ihr Intensitätsmaximum und ist bei 1200 °C noch bei 35,0° 2θ detektierbar (Abb. 4.3-29). Die Kristallitgröße des hexagonalen δ' -NbN beträgt 60 nm nach der Temperung bei 1000 °C (berechnet über den 002 Reflex) und ist somit etwas größer als nach der entsprechenden Temperung des dünneren Bilayers D (54 nm).

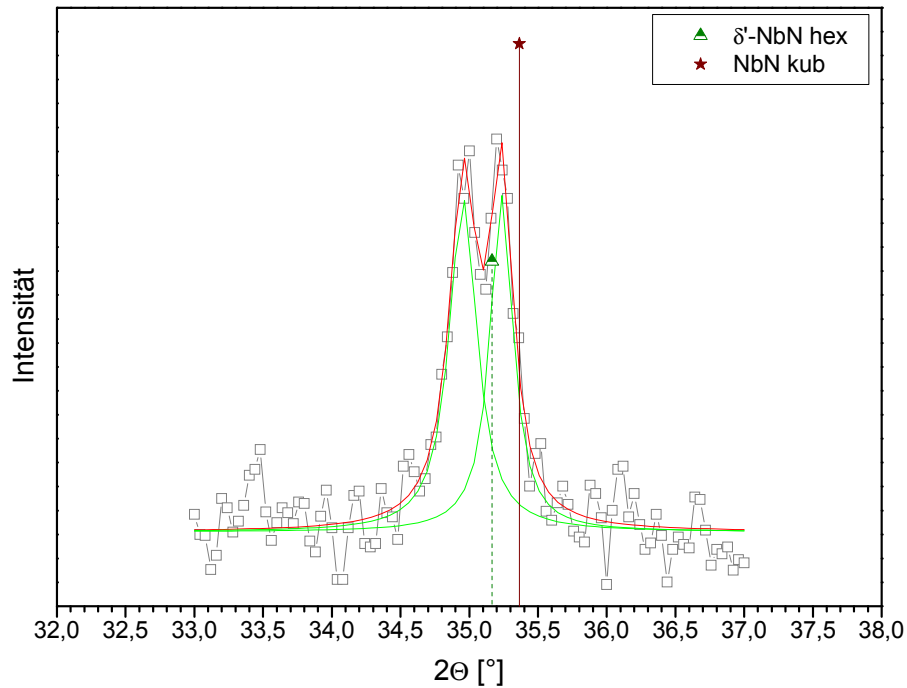


Abb. 4.3-29: Lorentz-Fit des getemperten Bilayers E (Ausschnitt). Eine Minute in Ammoniak bei 1200 °C. Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln. Grün: entfaltete Reflexe, rot: berechneter resultierender Graph, graue Kästen: gemessenes Röntgendiffraktogramm.

Bei 900 °C und 1000 °C sind neben Nb_2N , NbO_2 und der hexagonalen δ' -NbN-Phase auch schwache Reflexe der Nb_4N_5 -Phase detektierbar ($35,6^\circ 2\theta$, $41,6^\circ 2\theta$ und $41,8^\circ 2\theta$). Abb. 4.3-30 zeigt den Lorentz-Fit eines Ausschnittes des Röntgendiffraktogrammes der bei 900 °C getemperten Probe. Dort ist eine Verschiebung der Reflexe des Nb_2N und Nb_4N_5 zu kleineren Winkeln aufgrund von dilatativen Verspannungen zu sehen. Wie das SIMS-Tiefenprofil im nächsten Abschnitt bestätigt, kommt es durch Aufstauungseffekte nahe der Filmoberfläche zur Ausbildung dieser höher nitridischen Phase Nb_4N_5 . Bei Temperaturen über 1000 °C löst sich diese Aufstauung auf, so dass ab 1100 °C die hexagonale sowie die kubische NbN-Phase in Erscheinung treten (NbN kub: $35,1^\circ 2\theta$, $40,8^\circ 2\theta$, $59,3^\circ 2\theta$ und $71,1^\circ 2\theta$).

Aufgrund einer leichten Wölbung des Bruchstückes nach der Temperung kommt es im XRD zu einer verstärkten Darstellung des Silicium-Reflexes bei $70^\circ 2\theta$. Da der Substratreflex durch die Temperungen an sich unbeeinflusst bleibt, wird er verwendet um zum Vergleich der Reflexintensitäten die verschiedenen Röntgendiffraktogramme in Relation zu setzen. In Abb. 4.3-27 führt dies allerdings dazu, dass die Reflexe der gefundenen Phasen kleiner dargestellt werden als sie eigentlich sind.

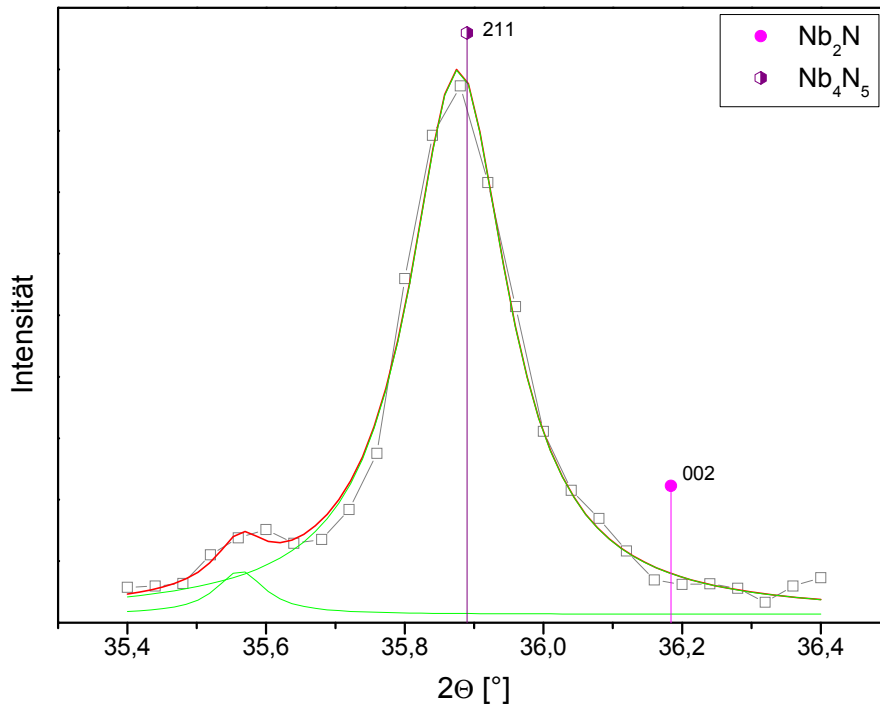


Abb. 4.3-30: Lorentz-Fit des getemperten Bilayers E (Ausschnitt). Eine Minute in Ammoniak bei 900 °C. Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln. Grün: entfaltete Reflexe, rot: berechneter resultierender Graph, graue Kästen: gemessenes Röntgendiffraktogramm.

Temperung in Ammoniak für zwei Minuten

Abb. 4.3-31 zeigt ausgewählte Röntgendiffraktogramme der zweiminütigen Ammoniaktemperungen des Bilayers E.

Verdoppelt man die Temperzeit der Temperungen des Bilayers E führt dazu, dass die Reflexe der NbO₂-Phase sind ab 100 °C tieferen Temperaturen nicht mehr detektierbar (900 °C).

Das hexagonale δ'-NbN bildet sich wieder ab 900 °C aus. Betrachtet man die Reflexintensitäten der Nb₂N- und der hexagonalen δ'-NbN-Phase nach einer zweiminütigen Temperungen bei 1000 °C, so sind diese größer als nach der einminütigen Temperung (Abb. 4.3-32). Die Verdoppelung der Temperzeit führt also zu einer besseren Ausbildung dieser Phasen. Ab 1100 °C erscheint neben dem hexagonalen δ'-NbN auch die kubische NbN-Phase.

Abb 4.3-32 zeigt ebenfalls, dass sich bei 1000 °C wieder die höhernitridische Phase Nb₄N₅ gebildet hat. Es scheint wie schon nach den einminütigen Temperungen zu einer Aufstauung von Stickstoff an der Oberfläche gekommen zu sein. Dies wird durch das SIMS-Tiefenprofil bestätigt (Abb 4.3-33).

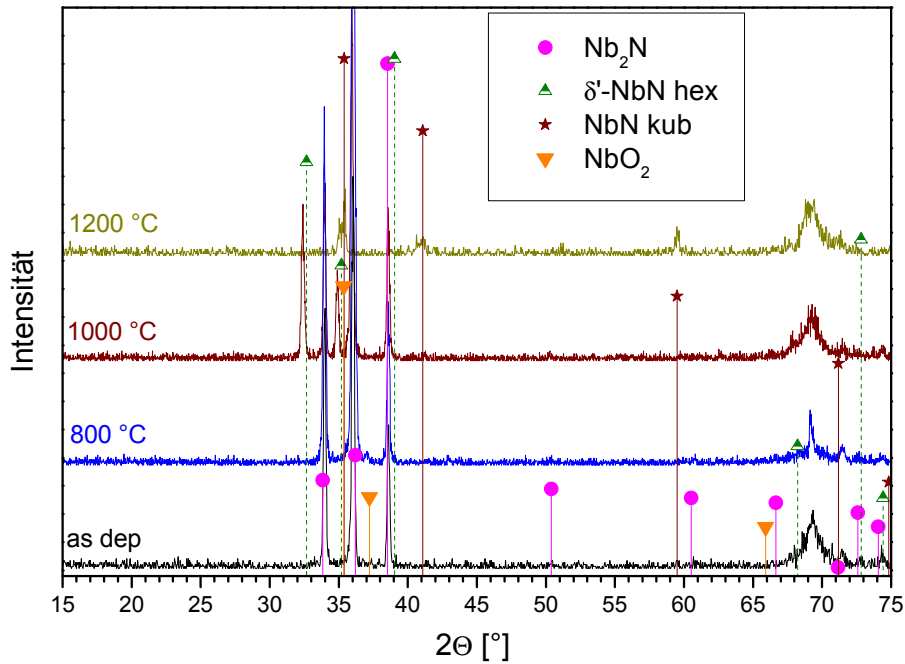


Abb. 4.3-31: Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E. Zwei Minuten in Ammoniak.

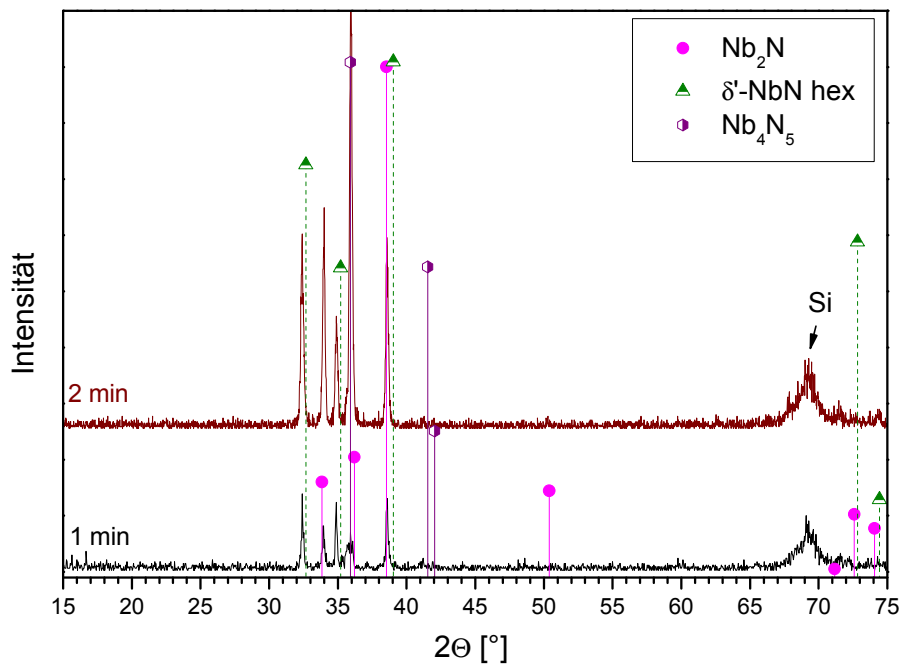


Abb. 4.3-32: Vergleich der Röntgendiffraktogramme des getemperten Bilayers E. Eine bzw. zwei Minuten in Ammoniak bei 1000 °C.

Vergleicht man die Ergebnisse mit den Temperungen des dünneren Bilayers D, so zeigt sich, dass die Bildung der NbN-Phasen nach den Temperungen beider Filme bei denselben Temperaturen stattfindet (Tab. 4.3-7). Die Nb₂N-Phase bleibt im dickeren Film allerdings bis 1000 °C erhalten, also bis zu 100 °C höheren Temperaturen. Eine Verdoppelung der Temperzeit des Bilayers E führt des weiteren zu einer besseren Ausbildung der Phasen Nb₂N und δ'-

NbN. Im dickeren Bilayer E kommt es an der Oberfläche zu einer starken Aufstauung an Stickstoff wodurch bei 900 °C bzw. 1000 °C die höhernitridische Phase Nb₄N₅ gebildet wird.

T [°C]	Bilayer E (B : Nb ₂ N 1 : 10)		Bilayer D (B : Nb ₂ N 1 : 4)
	1 min NH ₃	2 min NH ₃	1 min NH ₃
As dep.	Nb ₂ N, NbO ₂	Nb ₂ N, NbO ₂	Nb ₂ N, NbO ₂
600			
700			
800		Nb ₂ N, NbO ₂	
900	Nb ₂ N, NbO ₂ , δ'-NbN hex, Nb ₄ N ₅	Nb ₂ N, δ'-NbN hex	Nb ₂ N, NbO ₂ , δ'-NbN hex
1000	Nb ₂ N, δ'-NbN hex, Nb ₄ N ₅	Nb ₂ N, δ'-NbN hex, Nb ₄ N ₅	δ'-NbN hex
1100	δ'-NbN hex, NbN kub	δ'-NbN hex, NbN kub	δ'-NbN hex, NbN kub
1200			

Tab. 4.3-7: Variation der Temperzeit des Bilayers E. Gefundene Phasen nach den Temperungen in Ammoniak im Vergleich zu denen des Bilayers D.

SIMS

Das SIMS-Tiefenprofil des für eine Minute bei 1000 °C in Ammoniak getemperten Bilayers E zeigt, dass es in Zone II und III zur Aufstauung an Stickstoff gekommen ist (Abb. 4.3-33). Dort liegen die Zonen, die sich den Nb₄N₅- und NbN-Reflexen im XRD zuordnen lassen. Die Zone, aus der die NbN-Reflexe resultieren (Zone III), liegt dabei im Übergangsbereich zwischen der aufgestauten Nb₄N₅ (Zone II) und der verbliebenen Nb₂N-Zone der Ausgangsschicht (Zone IV).

Geringe Teile des Bors sowie des Sauerstoffes sind in die Niobnitrid-Schicht hineindiffundiert (B 7 At%, O 11 At%, Zone III). Auffallend ist jedoch, dass nach der Temperung sehr viel Bor, Sauerstoff und Wasserstoff an der Filmoberfläche verblieben ist (Zone I). Bei den SIMS-Tiefenprofilen der anderen Versuchsreihen verdampfte ein Großteil der Deckschicht als Boroxid. Mit 7 At% ist der Gehalt an Kohlenstoff innerhalb der Bor-Schicht wieder relativ gering. Es handelt sich dabei um die Kohlenstoffverunreinigungen der Ausgangsschicht.

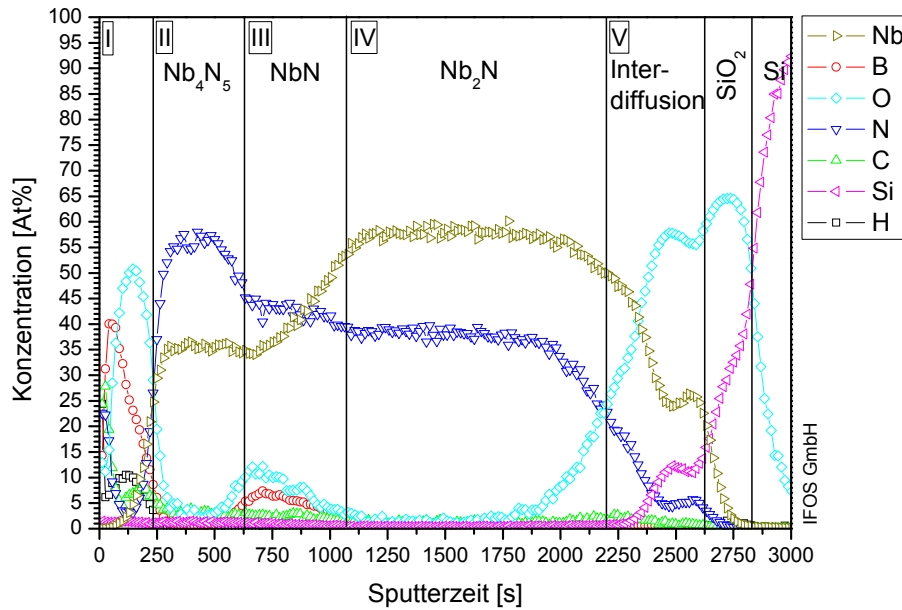


Abb. 4.3-33: SIMS-Tiefenprofil des getemperten Bilayers E.
Eine Minute in Ammoniak bei 1000 °C.

Die schon in der Ausgangsschicht vorhandene gut ausgebildete Nb_2N Schicht stellt eine relativ gute Diffusionsbarriere für die sonst vorhandenen Elemente dar. Nur Teile des Bors und des Sauerstoffes schaffen es in die Bereiche mit einzudringen, in die auch der von außen neu eindiffundierende Stickstoff diffundiert. Seine Auswirkungen auf die oberflächennahen Bereiche des Nb_2N -Kristallgitters scheinen auch Bor und Sauerstoff Diffusionswege zu ermöglichen.

Das Tiefenprofil weist wieder auf Aufschmelzungen im Bereich des Substrates hin. Entsprechend sind in den REM-Aufnahmen nervenzellartige Strukturen erkennbar. Diese Strukturen können als Transportkanäle gewirkt haben.

REM

Die REM-Aufnahmen des für eine Minute bei 1000 °C in Ammoniak getemperten Bilayers E zeigen eine aufgeraute Oberfläche auf der nervenzellartige Strukturen erkennbar sind (Abb. 4.3-34). Diese wurden auch bei den Ammoniaktemperungen der Bilayer C und D gefunden. In den SIMS-Tiefenprofilen der Probe ist eine Ausdiffusion von Silicium an der SiO_2 -Schicht feststellbar.

Nach einer einminütigen Temperung bei 1200 °C sind keine der nervenzellartigen Strukturen mehr sichtbar, dort ist die Oberfläche leicht gewellt und regelmäßig aufgeraut (Abb. 4.3-34b).

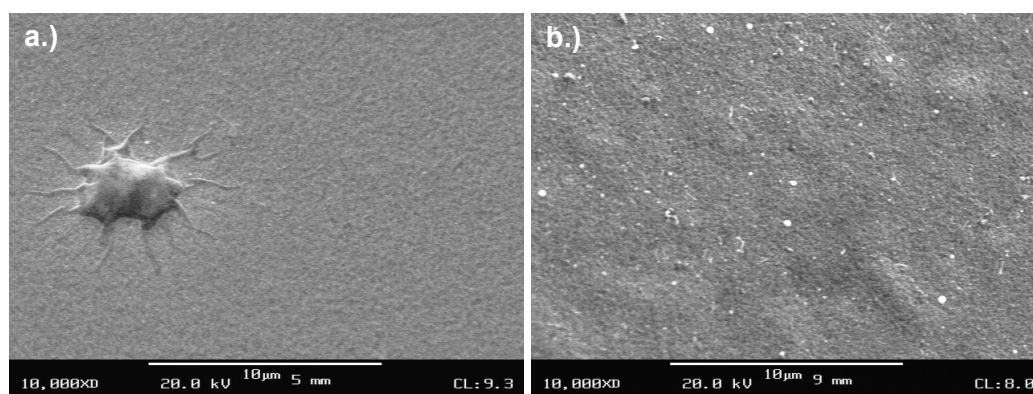


Abb. 4.3-34: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers E. Eine Minute in Ammoniak: a) bei 1000 °C; b) bei 1200 °C.

4.3.8. Zusammenfassung der Temperungen in Ammoniak

Die Ammoniaktemperungen der B/Nb-Schichtsysteme mit einem 1 : 1-Schichtdickenverhältnis (Bilayer A und der Multilayer) führen, wie nach den Argontemperungen, zur Ausbildung der NbB₂-Phase (Kap. 4.3.1 und 4.3.2). Das Bor diffundiert wieder sehr schnell auf die Zwischengitterplätze des Niobs. Bei diesen Versuchen erweist sich die NbB₂-Phase nicht nur als effektive Diffusionsbarriere gegen die schon bekannten Verunreinigungen an Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, sondern zusätzlich auch gegen Stickstoff. Eine bessere Ausbildung der NbB₂-Phase erfolgt im Bilayer A anstatt im Multilayer. Ein ähnlicher Effekt wurde auch während der Argontemperungen der beiden Filme gefunden. Die Kristallitgröße des NbB₂ nach einer 1200 °C-Temperung des Bilayers A liegt nach der Ammoniaktemperung in einem ähnlichen Bereich wie nach der Argontemperung (NH₃: 26 nm; Ar: 28 nm).

Bei B/Nb-Schichtsystemen mit einem erhöhten Niobanteil, dem Bilayer B (B : Nb 1 : 4) und C (B : Nb 1 : 10) sowie dem Trilayer, werden im Gegensatz zu den Argontemperungen keine boridischen Phasen mehr gefunden, obwohl das Bor durch den Schneepflugeffekt des eindiffundierenden Stickstoffes ins Innere der Filme geschoben wird (Kap. 4.3.3, 4.3.4 und 4.3.5). Stattdessen erscheint ab 700 °C die nitridische Phase Nb₂N. Je nach Schichtsystem und Temperzeit bildet sich ab 900 °C bzw. 1000 °C die hexagonale δ'-NbN-Phase. Beim Bilayer B mit dem dünneren Niobfilm (B : Nb 1 : 4) oder nach einer Verdoppelung der Temperzeit beim Bilayer C (B : Nb 1 : 10) kommt es zu einer verstärkten Einlagerung an Stickstoff und somit zur Bildung des hexagonalen δ'-NbN bei tieferen Temperaturen. Das kubische NbN wird ab 1000 °C bzw. 1100 °C gefunden. Die Kristallitgrößen der nitridischen Phasen sind im dickeren Bilayer C etwas größer als im dünneren Bilayer B.

Die reduzierende Atmosphäre des Ammoniaks sorgt des Weiteren dafür, dass die Oxidation des Graphitsuszeptors während der Temperung deutlich verringert wird, so dass es nur zu einer geringen Eindiffusion von Kohlenstoff aus der RTP-Kammer kommt. Gleichzeitig behindern die sich ausbildenden Nitridphasen die Einlagerung des Kohlenstoffes. Nur im Falle

des Bilayers C gelangt ungewöhnlich viel Kohlenstoff durch eine beschleunigte Diffusion entlang von Mikrorissen in die tieferen Bereiche des Filmes (Kap 4.3.4). Bei keinem Schichtsystem werden im Zuge der Ammoniaktemperung im XRD detektierbare Carbid-Phasen gefunden. Die Kohlenstoffverunreinigungen im Trilayer führen jedoch wieder zu kleinen Hillocks an der Filmoberfläche. Diese Hillocks erschienen schon während der Argontemperungen und konnten dort mittels EPMA-WDX-Untersuchungen erhöhten Kohlenstoffanteilen zugeordnet werden (Kap. 4.2.5 und 4.3.5).

Eine Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat findet auch während der Ammoniaktemperungen statt. Die Reflexe im XRD sowie die SIMS-Tiefenprofile zeigen jedoch, dass die so gebildete NbO- bzw. NbO₂-Phase deutlich geringer ausgeprägt ist als nach den Argontemperungen. Die Einflüsse der Verunreinigungen spielen insgesamt bei den Ammoniaktemperungen eine deutlich geringere Rolle.

Bei den Temperungen des Multilayers (B : Nb 1 : 1) und des Trilayers (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5) kam es wieder zum Aufschmelzen der SiO₂-Schicht des Substrates durch die Bildung von Borsilicaten und somit zu den netzartigen Strukturen auf der Filmoberfläche (Kap. 4.3.2 und 4.3.5). Bei einigen Temperungen der Bilayer B und C kommt es zu blasenartigen Aufschmelzungen (z. B. Kap. 4.3.3) bzw. nervenzellartigen Strukturen (z. B. Kap. 4.3.4). Bei diesen Proben gelangte das Bor durch die Temperungen bis an das Substrat. Ansonsten werden die Oberflächen während der Ammoniaktemperungen in der Regel sehr gleichmäßig aufgeraut.

Im Vergleich zu den Argontemperungen wird bei den Ammoniaktemperungen der B/Nb₂N-Bilayer D und E kein tetragonales Nb₄N₃ mehr gebildet. Es kommt durch die starke Eindiffusion des Stickstoffes auch bei diesen Schichtsystemen zur Bildung des hexagonalen δ'-NbN und des kubischen NbN (Kap. 4.3.6 und Kap. 4.3.7). Im dünneren Bilayer D (B : Nb₂N 1 : 4) scheint der Stickstoff gleichmäßig einzudringen. Beim Bilayer E (B : Nb₂N 1 : 10) kommt es bei 900 °C und 1000 °C zu einer schnellen Aufstauung von Stickstoff, die dazu führt, dass neben dem Nb₂N und dem hexagonalen δ'-NbN auch tetragonales Nb₄N₅ gefunden wird. Höhere Temperaturen führen wieder nur zur Ausbildung der NbN-Phasen.

Die nach einigen Argontemperungen der Bilayer B, C, D und E gefundenen körnigen, oxidischen Ausscheidungen an der Filmoberfläche werden hier nur sehr schwach bei einer einminütigen Ammoniaktemperung des Bilayers E bei 1200 °C gefunden (Kap. 4.3.7).

5. Überblick über die Bildung der Niobboride und -nitride mittels der RTP

5.1. Bildung der Niobboride

Aus der Literatur sind die Niobboride NbB_2 , Nb_3B_2 , NbB und Nb_3B_4 bekannt. Mit Ausnahme des Nb_3B_4 wurden diese Phasen in den vorgenommenen Untersuchungen gefunden.

5.1.1. Die hexagonale NbB_2 -Phase

Das RTP-System ermöglicht eine schnelle Präparation von NbB_2 -Schichten.

Die Phase wird sowohl nach Argon- als auch nach Ammoniaktemperungen des Bilayer A und des Multilayers gefunden (Kap. 4.2.1, 4.2.2, 4.3.1 und 4.3.2). In diesen Schichtsystemen mit einem B : Nb-Schichtdickenverhältnis von 1 : 1 bildet sich das NbB_2 im Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1200 °C. Es kommt zu einer Interdiffusion von Bor und Niob.

Im Falle des Bilayers A bildet sich eine klar definierte NbB_2 -Zone und die Phase ist umso besser ausgebildet je höher die Temperatur gewählt wird bzw. je länger die Temperzeit ist.

Beim Multilayer ist die erhaltene NbB_2 -Phase deutlich unregelmäßiger und die Grenzflächen der einzelnen NbB_2 -Zonen werden durch verbliebene Verunreinigungen aus den Ausgangsschichten mit Fremdatomen besetzt.

Die NbB_2 -Phase ist eine sehr gute Diffusionsbarriere gegenüber Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff sowie dem Stickstoff aus dem reaktiven Ammoniak. Sie ist damit die stabilste der während dieser Doktorarbeit gefundenen Phasen.

5.1.2. Die tetragonale Nb_3B_2 -Phase und die orthorhombische NbB -Phase

Die Darstellung von niederen Boriden im Vergleich zu NbB_2 mittels der RTP erweist sich unter den verwendeten Reaktionsbedingungen als schwierig.

Die tetragonale Nb_3B_2 -Phase wird nur bei Argontemperungen und bei der Verwendung von Schichtsystemen mit einem höheren Niob-Anteil gefunden. Dies sind die Bilayer B (B : Nb 1 : 4, Kap. 4.2.3) und Bilayer C (B : Nb 1 : 10, Kap. 4.2.4) sowie der Trilayer (Nb : B : Nb, 5 : 1 : 5 Kap. 4.2.5). Sie wird je nach Schichtsystem im Temperaturbereich von 900 °C bis 1200 °C gefunden.

Bei der Temperung dieser Filme kommt es ebenfalls zur Interdiffusion zwischen Bor und Niob, doch dringen zusätzlich Verunreinigungen (Sauerstoff und Kohlenstoff) in den Film und führen zur Ausbildung carbidischer und oxidischer Phasen. Die Verunreinigungen stammen sowohl aus den Ausgangsschichten als auch aus anderen Quellen (siehe Kap. 5.3). Eine

Verdoppelung der Temperzeit hat kaum einen Einfluss auf die Nb_3B_2 -Bildung, sondern fördert hauptsächlich die durch die Verunreinigungen gebildeten Phasen. Während der Ammoniaktemperungen tritt das Nb_3B_2 nicht in Erscheinung.

Eine deutliche Verringerung der Verunreinigungen in den Ausgangsschichten führt dazu, dass bei den Argontemperungen die orthorhombischen NbB-Phase gebildet wird. Es zeigt sich, dass bei diesen Proben mehr Bor in die tieferen Bereiche des Films eindringen kann. Die NbB-Phase wurde in den Bilayern B-1 (B : Nb 1 : 4) und C-1 (B : Nb 1 : 10) bei Temperungen ab 1000 °C bzw. 1200 °C neben dem Nb_3B_2 gefunden (Kap. 4.2.3.1 und 4.2.4.1). Bei Bilayer B-1 liegt das NbB ab 1100 °C als einzige boridische Phase vor.

Weder die Nb_3B_2 - noch die NbB-Phase stellt eine Diffusionsbarriere gegen die verschiedenen Verunreinigungen dar. Mittels der untersuchten Reaktionsbedingungen können keine reinen Borid-Schichten dieser beiden Phasen mit der RTP präpariert werden.

5.2. Bildung der Niobnitride

Das RTP-System eignet sich gut zur schnellen Präparation von Niobnitriden. Betrachtet man Ammoniaktemperungen, so findet man in der Regel eine Nitridabfolge, die ab 700 °C mit dem Nb_2N startet und dann, durch Temperungen bei höheren Temperaturen, über das hexagonale δ' -NbN ins kubische NbN übergeht. Beim Übergang zwischen den einzelnen Phasen liegen diese nebeneinander vor. Die Phasen Nb_4N_3 und Nb_4N_5 entstehen in einigen Versuchsreihen durch Aufstauungseffekte an der Grenzfläche zu anderen Nitridphasen. Weitere nitridische Phasen wie das hexagonale ε -NbN oder das Nb_5N_6 werden nicht gefunden.

5.2.1. Die NbN-Phasen

Im Vergleich zu Literaturdaten erweist sich die in dieser Doktorarbeit gefundene Abfolge der NbN-Phasen als ungewöhnlich.

Bei dem hexagonalen δ' -NbN handelt es sich um eine metastabile NbN-Phase mit den Gitterparametern $a = 2,9 \text{ \AA}$ und $c = 5,4 \text{ \AA}$. Wie die in Abb. 5.2-1 aus Literaturangaben zusammengestellte Übersicht zeigt (graue Pfeile), entsteht diese Phase aus dem kubischen NbN (δ -Phase) während Reaktionen mit molekularem Stickstoff im Temperaturbereich zwischen 1000 °C und 1230 °C.^[50] Aus dem hexagonalen δ' -NbN entsteht das ebenfalls hexagonale ε -NbN. Dieses hexagonale ε -NbN besitzt Gitterparameter von $a = 2,9 \text{ \AA}$ und $c = 11,2 \text{ \AA}$. Aus dem hexagonalen ε -NbN konnte von Brauer und Kern unter Bedingungen von 95 Torr und 1350 °C bzw. 51 Torr und 1300 °C eine Phasenumwandlung ins kubische δ -NbN beobachtet werden.^[53]

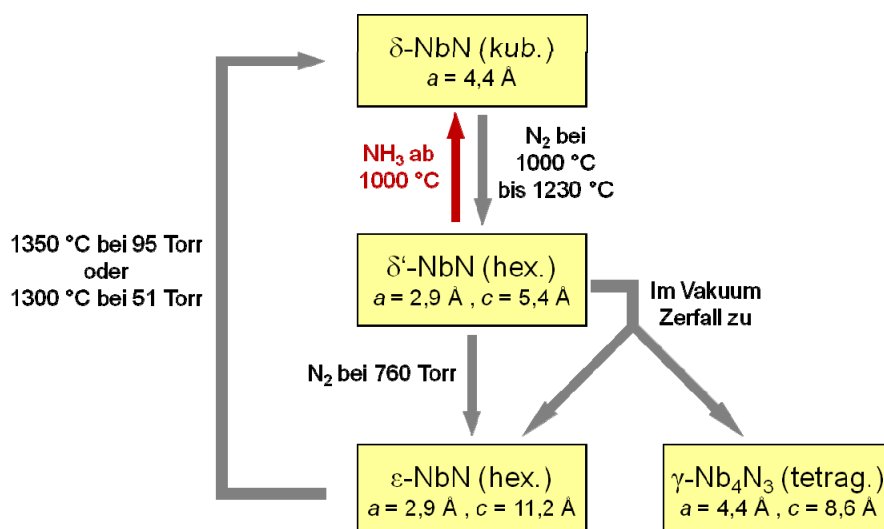


Abb. 5.2-1: Übersicht der Bildung der NbN-Phasen. Graue Pfeile: anhand von Literaturdaten^[50, 53]; Roter Pfeil: anhand der Experimenten des Kapitels 4.3.

Die in dieser Doktorarbeit vorgenommenen Ammoniaktemperaturen führen bei allen Schichtsystemen außer dem Bilayer A und dem Multilayer dazu, dass, je nach Schichtsystem ab 900 °C bzw. 1000 °C neben der hexagonalen Nb_2N -Phase das ebenfalls hexagonale δ' -NbN gebildet wird (Kap. 4.3.3 bis 4.3.7). Durch die Verwendung von dünneren Schichtsystemen bzw. durch eine Verdoppelung der Temperzeit bei dickeren Schichten kommt es zu einer Ausbildung des δ' -NbN um unteren Ende des Temperaturbereiches. Die Elementarzellen der hexagonalen Nb_2N - und δ' -NbN-Phase sind sehr ähnlich, es zeigt sich nur ein Unterschied in der Population des Stickstoffes (Kap. 2.2). Im Falle der Elementarzelle des Nb_2N wird statistisch nur die Hälfte der möglichen Stickstoffpositionen besetzt, beim δ' -NbN sind alle Positionen mit Stickstoff besetzt. Die schnelle Temperung und Abkühlung in der RTP führt zur Bildung des kinetisch bevorzugten δ' -NbN.

Temperungen bei 1000 °C bzw. 1100 °C führen zur Bildung des thermodynamisch bevorzugten, kubischen δ -NbN (roter Pfeil in Abb. 5.2-1). Eine Bildung der hexagonalen ϵ -NbN-Phase wurde bei keiner Temperung der B/Nb- bzw. B/Nb₂N-Schichtsysteme gefunden.

5.2.2. Die hexagonale Nb₂N und die tetragonale Nb₄N₃-Phase

Aus der Literatur ist bekannt, dass bei Reaktionen in einer Stickstoffatmosphäre aus dem hexagonalen β -Nb₂N das tetragonale γ -Nb₄N₃ entsteht. Diese Abfolge wurde während der Versuchsreihen nur bei den Argontemperaturen der B/Nb₂N-Bilayer D (B : Nb₂N 1 : 4) und E (B : Nb₂N 1 : 10) gefunden.

Die hexagonale Nb₂N-Phase der Bilayer D und E erweist sich während der Argontemperaturen als relativ stabile Nitridphase, die bis 1200 °C erhalten bleibt. Sie schafft es die Eindiffu-

sion von Kohlenstoff, Sauerstoff und Bor stark zu behindern (Kap. 4.2.8 und 4.2.9). An der Grenzfläche zum Bor weicht das Nb_2N dem Druck des eindiffundierenden Bors und der Verunreinigungen durch Aufstauungseffekte und der Bildung von Nb_4N_3 aus. Der Großteil der Nb_2N -Schicht bleibt dabei erhalten. Durch die Umwandlung der Nb_2N -Phase ins Nb_4N_3 an der Grenzfläche ist sie allerdings keine so effektive Diffusionsbarriere wie die NbB_2 -Phase.

Bei der Temperung der verschiedenen Schichtsysteme (außer Bilayer A und Multilayer) in Ammoniak kommt es ab etwa 700 °C zur Bildung von Nb_2N . Je nach Schichtsystem bleibt das Nb_2N bis etwa 1000 °C erhalten. Ab etwa 900 °C entsteht neben dem Nb_2N das hexagonale δ' -NbN (bei Bilayer E zusätzlich das Nb_4N_5).

Die Bildung von Nb_4N_3 erfolgt nicht während der Ammoniaktemperungen. Wie frühere Arbeiten zeigten, wird diese Phase vor allem bei Temperungen von Niobfilmen in einer Stickstoffatmosphäre gefunden.^[22, 23]

5.2.3. Die tetragonale Nb_4N_5 -Phase

Die tetragonale Nb_4N_5 -Phase tritt während der Ammoniaktemperungen des B/ Nb_2N -Bilayers E auf (Kap. 4.3.7). Diese Phase entsteht bei 900 °C und 1000 °C durch eine Aufstauungen von Stickstoff an der Grenzfläche zur NbN-Schicht. In den anderen Schichtsystemen wurde die Nb_4N_5 -Phase nicht gefunden.

5.3. Auswirkungen der Verunreinigungen

Die größte Kohlenstoffquelle, die die Bildung der Phasen Nb_2C und Nb_6C_5 bei den Argontemperungen hervorruft, bildet der Graphitsuszeptor der RTP (Kap. 4.2.6 und 4.2.7). Dieser Suszeptor dient dem RTP-System als Ablagefläche für die Proben sowie zur Temperaturkontrolle mittels des Pyrometers. Bei Anwesenheit von Spuren an Sauerstoff in der Kammer kommt es zur Oxidation am Suszeptor und zur Bildung von CO. Über das CO wird dann Kohlenstoff in den Film eingetragen.

Das Phänomen, dass während Temperungen in nicht reduzierenden Atmosphären, aus der Probenkammer Kohlenstoff in die Oberfläche von Filmen eindiffundieren kann ist aus früheren Arbeiten mit der RTP bekannt.^[23] Bei den dort untersuchten Nitridierungen in einer Stickstoffatmosphäre kam es allerdings zu keiner im XRD detektierbaren Ausbildung von carbidischen Phasen.

Bei den Argontemperungen aller Schichtsysteme (außer Bilayer A und dem Multilayer) führt der eindiffundierende Kohlenstoff zur Ausbildung von Nb_2C und Nb_6C_5 an der Filmoberfläche. An der Oberfläche können carbidischen Phasen wie z. B. beim Trilayer zur Entstehung von Hillocks führen (Abb. 5.3-1).

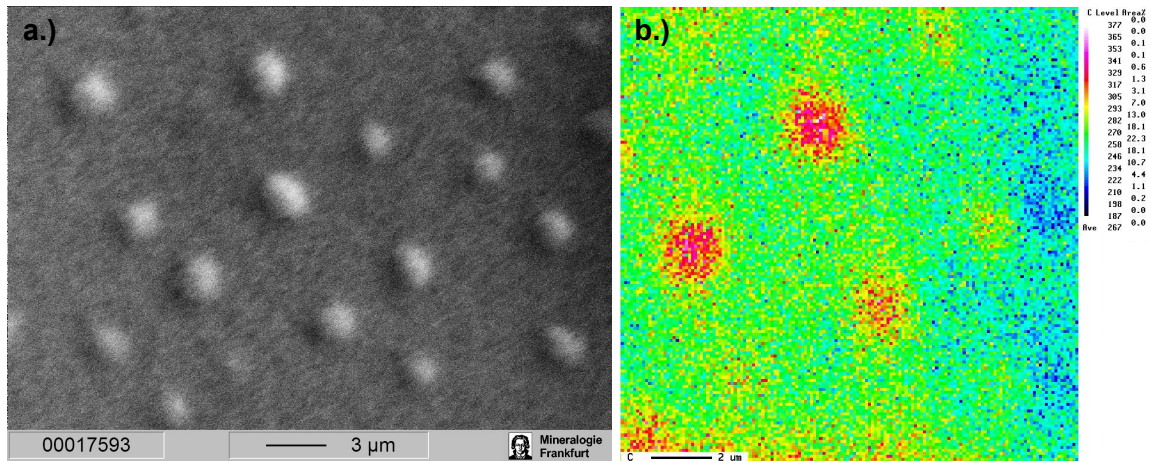


Abb. 5.3-1: Oberfläche des für eine Minute in Argon getemperten Trilayers: a.) Sekundärelektronenbild; b.) Kohlenstoff-Map.

Während der Ammoniaktemperungen kommt es nicht zur Bildung der carbidischen Phasen Nb_2C und Nb_6C_5 . Als Beispiel ist hier der Vergleich der Argon- bzw. Ammoniaktemperung des Trilayers gezeigt (Tab. 5.3-1). Die reduzierende Atmosphäre des Ammoniaks verringert deutlich die CO-Bildung in der RTP-Kammer. Nur bei der 1200 °C-Ammoniaktemperung des Trilayers bilden sich weiterhin die kleinen Hillocks aus. Bei dieser Probe scheint der Kohlenstoff aus der Bor-Schicht in Richtung Oberfläche diffundiert zu sein. Carbidische Phasen sind nicht im XRD detektierbar.

T [°C]	Trilayer (Nb : B : Nb 5 : 1 : 5)	
	1 min Ar	1 min NH_3
As dep.	Nb	Nb
600	Nb	Nb, NbO
700	Nb, Nb_2C , NbO	Nb_2N , NbO, NbO_2
800	(außer Nb nur schwach)	
900	Nb, Nb_2C , NbO Nb_3B_2 (schwach)	Nb_2N , NbO, NbN hex
1000	Nb, Nb_2C , NbO, Nb_3B_2 (schwach), Nb_6C_5	Nb_2N , NbO,
1100	Nb_2C , NbO, Nb_3B_2 , Nb_6C_5	NbN hex, NbN kub
1200	Nb_2C (schwach), NbO, Nb_3B_2 , Nb_6C_5	NbN kub

Tab. 5.3-1: Vergleich der Temperungen des Trilayers in Argon bzw. Ammoniak. Im XRD detektierte Phasen nach den einminütigen Temperungen.

Bei den Argontemperungen der Bilayern D und E, aber in abgeschwächter Form auch bei denen der Biler B und C, waren körnige Ausscheidungen erkennbar. Wie EPMA-WDX-Untersuchungen zeigten stehen die körnigen Ausscheidungen im Zusammenhang mit Sau-

erstoff an der Filmoberfläche. Eine genaue Feststellung um welche oxidische Phase es sich dabei handelt konnte nicht eindeutig getroffen werden, doch zeigen sich in einigen Proben Reflexe einer B_6O -Phase. Die ansonsten in den Filmen detektierten oxidischen Phasen NbO bzw. NbO_2 liegen an der Grenzfläche zum Substrat (siehe weiter unten) und scheinen daher nicht in Zusammenhang mit den körnigen Ausscheidungen zu stehen.

Die Ausscheidungen werden nach entsprechenden Ammoniaktemperungen nicht gefunden. Abb. 5.3-2 zeigt einen Vergleich der Oberflächen des bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Bilayer E. Wie SIMS-Tiefenprofile zeigen führt der eindiffundierende Stickstoff zur Bildung von nitridischen Phasen an der Filmoberfläche und verhindert dadurch die Ausbildung der Ausscheidungen. Nur nach einer einminütigen Ammoniaktemperung des Bilayers C bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ wurden einige körnige Ausscheidungen gefunden (Abb. 5.3-3).

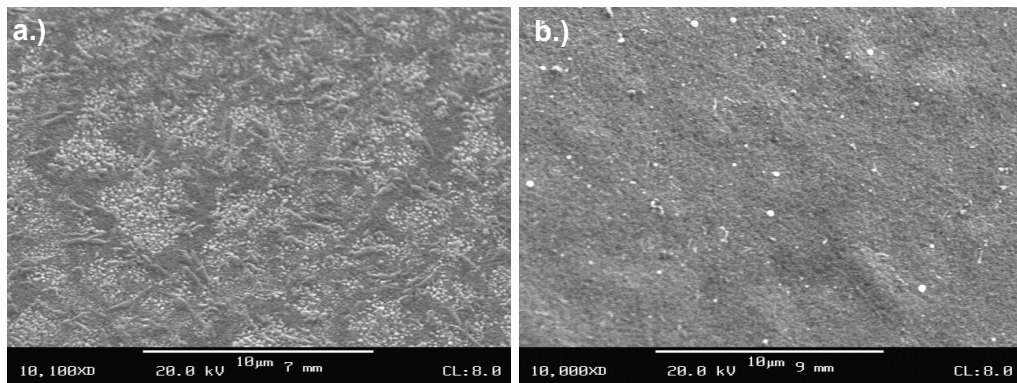


Abb. 5.3-2: REM-Aufnahmen des bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ getemperten Bilayers E:
a.) 1 min Argon; b.) 1 min Ammoniak

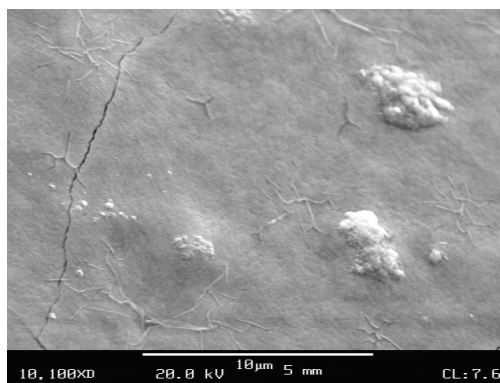


Abb. 5.3-3: REM-Aufnahmen des getemperten Bilayers C. Eine Minute in Ammoniak bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Während der Temperungen kommt es zur Ausdiffusion von Sauerstoff aus der SiO_2 -Schicht des Substrates. Dies führt zur Ausbildung oxidischer Phasen an der Grenzfläche des Substrates. Im Falle der B/Nb-Schichtsysteme ist dies die Phase NbO , im Falle der B/ Nb_2N -Bilayer die Phase NbO_2 . Eine Ausnahme bilden die Temperungen des Bilayers A und des Multilayers, in deren Röntgendiffraktogrammen keine Nioboxide gefunden werden. Bei die-

sem Filmen wird sehr schnell die stabile NbB_2 -Phase gebildet (Kap. 4.2.1, 4.2.2, 4.3.1 und 4.3.2). Es kommt nur zu einer sehr geringen Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat.

Wie der Vergleich der einminütigen Temperung des Trilayers in Argon bzw. Ammoniak bei 1000 °C zeigt, sind nach den Ammoniaktemperaturen die Reflexe des NbO von deutlich geringerer Intensität (Abb. 5.3-4). Die sich ausbildenden Nitride behindern die Ausdiffusion des Sauerstoffes.

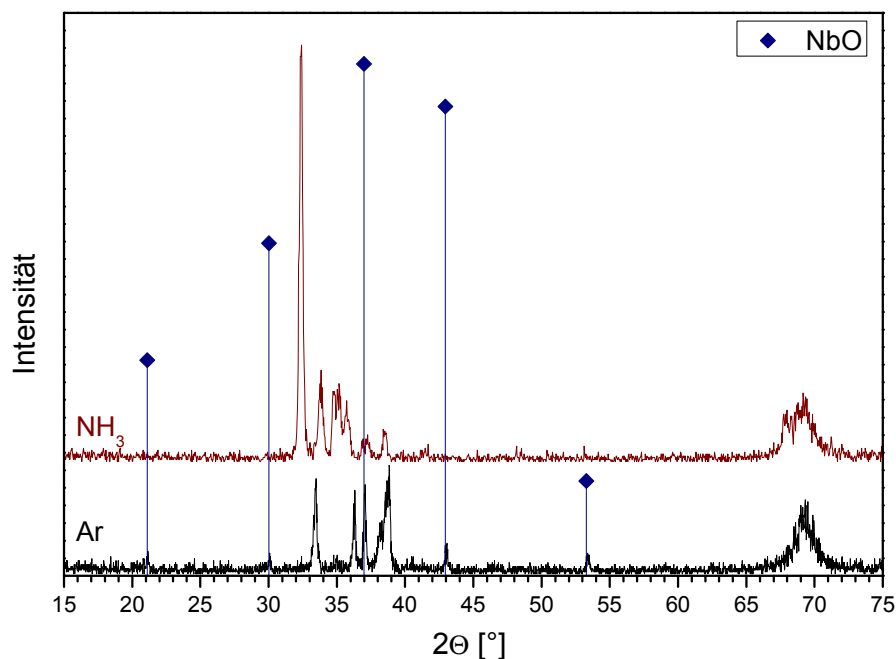


Abb. 5.3-4: Röntgendiffraktogramme des bei 1000 °C getemperten Trilayers. Eine Minute in Argon bzw. Ammoniak Markierung der NbO-Reflexe.

Gelangt das Bor bis an das Substrat so kann es zu Phänomenen kommen die auf den Oberflächen der Proben sichtbar sind. Dies passiert vor allem bei Filmen deren Ausgangsschichten eine innenliegende Bor-Schicht besitzen, d. h. beim Trilayer und dem Multilayer. Abb. 5.3-5 zeigt REM-Aufnahmen des getemperten Multilayers. Wie EPMA-WDX-Untersuchungen und SIMS-Tiefenprofile des getemperten Trilayers zeigten, kommt es zu einer Aufschmelzung im Bereich der SiO_2 -Schicht, welche vermutlich hervorgerufen wird durch die Bildung von leicht schmelzenden, glasartigen Borsilicaten. Durch diese Aufschmelzung schwimmt der darüber liegende Film, wie bei der Plattentektonik der Erde, auf und führt bei den getemperten Proben des Multilayers und des Trilayers zu netzartigen Strukturen auf der Oberfläche.

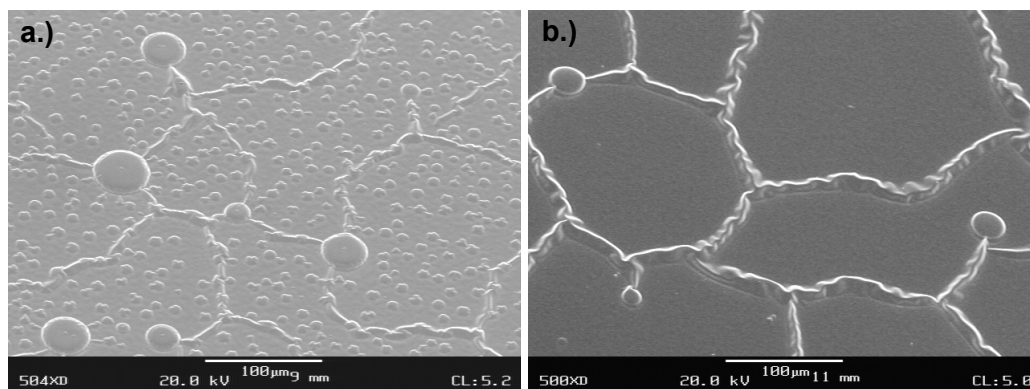


Abb. 5.3-5: REM-Aufnahme des bei 1000 °C getemperten Multilayers:
a.) 1 min Argon; b.) 1 min Ammoniak.

Ein weiteres substratbedingtes Phänomen ist der in einigen Versuchsreihen auftretende SiO_x -Reflex. Dieser Reflex erscheint bei $28^\circ 2\theta$ in den Röntgendiffraktogrammen. Eine systematische Bildung ist dabei kaum feststellbar. Er entsteht im Zuge der Argontemperaturen und wurde nur bei Temperaturen bis maximal 800 °C gefunden. Unterhalb von 800 °C tritt er allerdings in einzelnen Proben unterschiedlicher Schichtsysteme bei verschiedenen Temperaturen sowie Temperzeiten auf. Wie in Kap. 4.2.1 näher untersucht, scheint es bei den Proben mit dem SiO_x -Reflex an den Bruchkanten der Probestücke zu einer Reaktion im Substrat zu kommen, bei der sich SiO bildet. Über die Gasphase gelangt das SiO an die Filmoberfläche und führt zur Eindiffusion von Silicium in den Film. Die reduzierende Atmosphäre des Ammoniaks scheint diese Reaktion zu unterdrücken.

5.4. Fazit

Das RTP-System in Kombination mit den untersuchten Schichtsystemen bietet die Möglichkeit zur schnellen Darstellung des NbB_2 sowie des Nb_2N , des metastabilen, hexagonalen δ' - NbN und des kubischen NbN .

Die gebildete NbB_2 -Schicht stellt eine effektive Diffusionsbarriere dar. Die Nb_2N -Schicht der B/ Nb_2N -Bilayer behindert ebenfalls stark die Eindiffusion der vorhandenen Elemente, muss dem dabei entstehenden Druck allerdings durch Aufstauungseffekte an der Grenzfläche ausweichen, wodurch sie sich als weniger stabil wie die NbB_2 -Phase erweist.

Mittels der RTP bilden sich ebenfalls die niederen Boride Nb_3B_2 und NbB , doch sind diese Phasen stark verunreinigt. Die nitridischen Phasen Nb_4N_3 und Nb_4N_5 werden durch Aufstauungseffekte an der Grenzfläche anderer Nitridschichten erhalten.

Vergleicht man die Nitridbildung der B/Nb-Bilayer B und C zu denen entsprechend RTP-getemperter reiner Niobfilme gleicher Niob-Schichtdicke, wie sie im Rahmen der Doktorarbeit von O. Brunkahl^[22] untersucht wurden, so ergeben sich durch das in den Film mit

hineindiffundierende Bor andere Aufstauungseffekte. Dies führt zu einer anderen Phasenabfolge. In den Bilayern B und C kommt es zur Phasenabfolge $\text{Nb}_2\text{N} \rightarrow$ hexagonales δ' -NbN \rightarrow kubisches NbN. O. Brunkahl findet eine Phasenabfolge von Nb_2N ins hexagonale ϵ -NbN, neben dem die Phasen Nb_4N_3 und Nb_4N_5 ab etwa 1000 °C gebildet werden. Es zeigt sich, dass durch die Verwendung der untersuchten Schichtsysteme im Vergleich zu reinen Niobfilmen andere Nitridphasen erzeugt werden können. Es ergibt sich somit eine breitere Varianz an Nitridphasen die mittels der RTP darstellbar sind.

Temperungen an dünneren Filmen bzw. eine Verdoppelung der Temperzeit bei dickeren Filmen führen in der Regel zu einer besseren Ausbildung von Phasen bzw. zu deren Bildung bei niedrigeren Temperaturen.

Temperungen von Schichtsystemen mit dem gleichen Nb/B-Gesamtschichtdickenverhältnis aber einer dabei anderen Schichtabfolge, d. h. Bilayer A im Vergleich zum Multilayer bzw. Bilayer C im Vergleich zum Trilayer, führen zu ähnlichen Phasenabfolgen. Allerdings kommt es beim Multilayer und dem Trilayer zu starken Aufschmelzungen die nachfolgende Untersuchungen erschweren.

Die während dieser Doktorarbeit verwendeten Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung zur Herstellung der Ausgangsschichten haben einen Einfluss auf die Reinheit der Ausgangsschichten. Es ist bekannt, dass gesputterte Niob-Schichten in der Regel geringere Mengen an Verunreinigungen aufweisen als aufgedampfte.^[22] Dementsprechend wurden die in dieser Doktorarbeit verwendeten Niob-Schichten aufgesputtert. Zu den Bor-Schichten liegen bisher keine Erfahrungswerte vor. Aufgedampfte Bor-Schichten zeigen im Vergleich zu gesputterten Schichten größere Anteile an Kohlenstoff. Die Einlagerung von Sauerstoff in den ersten gesputterten Filmen war relativ hoch, doch konnte diese in den neupräparierten Bilayern B-1, C-1 sowie dem Trilayer-1 deutlich verringert werden, so dass die so präparierten Bor-Schichten insgesamt weniger Verunreinigungen enthielten als die aufgedampften Schichten.

Die Auswirkungen der verschiedenen Verunreinigungen zeigen einen größeren Einfluss bei den Argontemperungen, vor allem in den Schichtsystemen deren Temperung zur Ausbildung der Nb_3B_2 - und NbB-Phasen führt. Um die Ausbildung dieser Boride mittels der RTP zu verbessern erweist es sich als nötig andere Suszeptoren oder Substrate zu testen. Auch in Bezug auf die Ammoniaktemperungen könnten sich dadurch Verbesserungen ergeben. Einige Vorschläge für entsprechende Änderungen werden im Ausblick (Kap 6) gegeben.

6. Ausblick

In Bezug auf die Untersuchungen dieser Doktorarbeit bietet speziell die Präparation der niederen Boride wie Nb_3B_2 und NbB noch Potential für Verbesserungen in den Reaktionsbedingungen. Für weiterführende Arbeiten sollten daher die in den folgende Abschnitten aufgeführten Änderungen in Betracht gezogen werden.

Die SiO_2 -Schicht des Si/SiO_2 -Substrates neigt zur Ausdiffusion von Sauerstoff. Es kam des Weiteren bei einigen Proben zur Eindiffusion von Silicium in den Film. Es sollte daher auf andere Trägermaterialien zurückgegriffen werden. Ein Beispiel dafür wären einkristalline Saphir-Substrate, welche chemisch stabiler sind als die Si/SiO_2 -Substrate, allerdings auch erheblich teurer. Die einkristallinen Saphir-Substrate beeinflussen durch ihre spezifische Oberflächenorientierung das Aufwachsen des darauf aufgebrachtten Filmes, wodurch texturierte Filme erhalten werden. Es kann dadurch zu einem anderen Diffusionsverhalten der untersuchten Elemente und zu veränderten Aufstauungseffekten kommen.^[96] Diese Aufstauungseffekte könnten auch für die Präparation der niederen Boride von Interesse sein.

Auf den Si/SiO_2 -Substraten führten Schichtsysteme mit innen gelegener Bor-Schicht (Multilayer, Trilayer), durch ihre Tendenz zur Bildung von Borsilicaten zum Aufschmelzen der Filme. Diese Aufschmelzungen erschweren anschließende analytische Untersuchungen. In Verbindung mit einem Saphir-Substrat kann es nicht mehr zur Bildung von Borsilicaten kommen, d. h. das Aufschmelzen sollte verhindert werden.

Als eine Kohlenstoffquelle hat sich während der Argontemperaturen der Graphitsuszeptor der RTP-Kammer erwiesen. Eine Möglichkeit diese Verunreinigung zu verhindern wäre die Verwendung anderer Suszeptormaterialien. Andere gängig verwendete Suszeptoren zur Temperaturkontrolle sind aus Silicium oder Siliciumcarbid. Unbehandelte Silicium-Wafer führen während der Temperung dazu, dass die verwendeten Si/SiO_2 -Substrate an ihnen haften bleiben und kamen daher für diese Doktorarbeit nicht in Frage. Im Zuge weiterer Arbeiten des Arbeitskreises wurde ein Silicium-Wafer nitridiert und die RTP dann auf diesen Siliciumnitrid-Wafer kalibriert. Es zeigte sich allerdings, dass dieser Suszeptor zur Abgabe von Stickstoff während der Temperprozesse neigt und zur Eindiffusion von Stickstoff in die Filme führt.^[104] Der Test weiterer Suszeptoren ist nötig, auch deren Haftverhalten in Bezug auf die zu verwendeten Trägersubstrate muss überprüft werden.

Diese Optimierungen in den Reaktionsbedingungen sollten einerseits zur Darstellung reinerer Ausgangsschichten führen und andererseits die Eindiffusion von Verunreinigungen während der Temperung möglichst niedrig halten. Dadurch sollte es möglich sein niedere Boride als NbB_2 in besserer Qualität zu präparieren.

Die Präparation der Nitride wird durch die vorhandenen Verunreinigungen in einem deutlich geringeren Ausmaß beeinflusst als die Präparation der Boride. Im Vergleich zur Nitridierung reiner Niobfilme ergibt sich durch die Verwendung der verschiedenen Schichtsysteme eine breitere Varianz in den Reaktionsbedingungen, die möglich sind um bestimmte Nitridphasen zu erzeugen. Doch können auch die Ergebnisse der Ammoniaktemperungen durch die Verwendung reinerer Ausgangsschichten oder anderer Trägermaterialien weiter verbessert werden.

Nach Umsetzung dieser Optimierungen kann es von Interesse sein auch Boride und Nitride anderer Übergangsmetalle zu präparieren.

7. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Niobboride und -nitride mittels der RTP hergestellt. Die Erzeugung der dazu nötigen Ausgangsschichten erfolgte durch Magnetronspütern bzw. Elektronenstrahlverdampfung auf einem Si/SiO₂-Substrat. Die entstandenen B/Nb- bzw. B/Nb₂N-Schichtsysteme wurden in Argon bzw. Ammoniak im Temperaturbereich von 600 °C bis 1200 °C getempert. Zur Charakterisierung der Proben dienten verschiedene Analyseverfahren (XRD, LM, REM, AFM, SIMS, EPMA-WDX).

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass es unter Verwendung des RTP-Systems möglich ist Niobboride sowie -nitride innerhalb weniger Minuten darzustellen. Dies gilt vor allem für die hexagonalen Phasen NbB₂, Nb₂N und das metastabile, hexagonale δ'-NbN sowie für das kubische NbN. Das tetragonale Nb₃B₂ und das orthorhombische NbB werden ebenfalls gefunden, doch sind diese Phasen stark verunreinigt. Die tetragonalen Phasen Nb₄N₃ und Nb₄N₅ werden durch Aufstauungseffekte an der Grenzfläche anderer Nitridschichten gebildet. Die aus der Literatur bekannten Phasen Nb₃B₄ (orthorhombisch), ε-NbN (hexagonal) und Nb₅N₆ (hexagonal) werden nicht gefunden.

Die NbB₂-Phase wird bei Argon- sowie Ammoniaktemperaturen in B/Nb-Schichtsystemen mit einem 1 : 1-Schichtdickenverhältnis gefunden (Bilayer A, Multilayer). Sie bildet sich im Temperaturbereich von 900 °C bis 1200 °C. Das NbB₂ erweist sich unter den untersuchten Reaktionsbedingungen als effektive Diffusionsbarriere gegenüber Sauerstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff (Kap. 4.2.1, 4.2.2, 4.3.1 und 4.3.2). Im Multilayer, dessen Ausgangsschicht eine dreifache Schichtabfolge besitzt, entstehen drei NbB₂-Bereiche, deren Grenzflächen durch dazwischenliegende, eingeschlossene Verunreinigungen gestört werden.

Die weiteren boridischen Phasen werden nur bei Argontemperaturen gefunden. Das Nb₃B₂ entsteht in Schichtsystemen mit einem B : Nb-Verhältnis von 1 : 4 (Bilayer B) und 1 : 10 (Bilayer C) sowie mit einem Nb : B : Nb-Verhältnis von 5 : 1 : 5 (Trilayer). Sie bildet sich je nach Schichtsystem im Temperaturbereich von 900 °C bis 1200 °C (Kap. 4.2.3, 4.2.4, 4.2.5). Die Nb₃B₂-Phase wird durch Kohlenstoff und Sauerstoff verunreinigt. Durch eine Änderung der Sputter-Methode konnten die in den Ausgangsschichten vorhandenen Verunreinigungen deutlich reduziert werden. In neupräparierten Schichtsystemen mit einem B : Nb-Verhältnis von 1 : 4 (Bilayer B-1) und 1 : 10 (Bilayer C-1) führt dies bei den Argontemperaturen zur Ausbildung des NbB neben dem Nb₃B₂. Weder die Nb₃B₂- noch die NbB-Phase stellt eine Diffusionsbarriere gegen die verschiedenen Verunreinigungen dar.

Die Bildung der Nitride erfolgt bei den Ammoniaktemperaturen der verwendeten Schichtsysteme (außer Bilayer A, Multilayer) im Temperaturbereich von 700 °C bis 1200 °C. Es zeigt sich die Phasenabfolge Nb₂N → hexagonales δ'-NbN → kubisches NbN (Kap. 4.3.3 bis

4.3.7). Beim Übergang zwischen den einzelnen Phasen liegen diese nebeneinander vor. Durch die schnellen Aufheiz- und Abkühlraten des RTP-Systems, bildet sich je nach Schichtsystem ab 900 °C neben dem Nb₂N das kinetisch bevorzugte, metastabile δ'-NbN (Kap. 5.2.1). Die Bildung der δ'-NbN-Phase wird unterstützt durch die Ähnlichkeit der beiden Elementarzellen. Das thermodynamisch bevorzugte, kubische NbN wird ab etwa 1000 °C gefunden.

Die hexagonale Nb₂N-Phase der B/Nb₂N-Bilayer D (B : Nb₂N 1 : 4) und E (B : Nb₂N 1 : 10) behindert im Zuge der Argontemperungen stark die Eindiffusion des Bors und der Verunreinigungen (Kap. 4.2.8, 4.2.9). Ein Teil der Nb₂N-Schicht weicht dem Druck dieser Eindiffusion durch Aufstauungseffekte und daraus resultierender Nb₄N₃-Bildung an der Grenzfläche aus. Damit ist das Nb₂N eine relativ stabile Phase, die allerdings keine so effektive Diffusionsbarriere darstellt wie die NbB₂-Phase. Im Zuge der Ammoniaktemperung gehen Teile der Nb₂N-Schicht an der Grenzfläche in die NbN-Phasen über (Kap. 4.3.6, 4.3.7). Bei Bilayer E kommt es zusätzlich zur Bildung von Nb₄N₅.

Temperungen an dünneren Filmen bzw. eine Verdoppelung der Temperzeit bei dickeren Filmen führen in den meisten Fällen zu einer besseren Ausbildung von Phasen und/oder zum Entstehen der Phasen bei niedrigeren Temperaturen.

Die vorhandenen Verunreinigungen zeigen verschiedene Auswirkungen während der Temperungen (Kap. 5.3). Diese beeinflussen vor allem Schichtsysteme deren Temperung zur Ausbildung der Nb₃B₂- und NbB-Phase führt. Die Verunreinigungen stammen einerseits aus den Bor-Schichten der Ausgangsmaterialien. Andererseits kommt es während der Temperungen durch das Substrat und die RTP-Kammer zur Eintragung von Verunreinigungen in die Filme. Dies führt vor allem bei den Argontemperungen zu verschiedenen Oberflächenphänomenen und zur Ausbildung carbidischer und oxidischer Phasen. Im Zuge der Ammoniaktemperungen spielen die Verunreinigungen eine deutlich geringere Rolle.

Mit den in dieser Doktorarbeit verwendeten Methoden können verschiedene Niobboride und -nitride dargestellt werden. Jedoch bietet die Präparation der niederen Boride wie Nb₃B₂ und NbB noch Potential für Verbesserungen in den Reaktionsbedingungen. Auch die Ergebnisse der Ammoniaktemperungen können durch die Verwendung reinerer Ausgangsschichten oder anderer Trägermaterialien weiter verbessert werden.

Vergleicht man die hier vorgestellten Nitridierungen der B/Nb-Schichtsysteme mit denen reiner Niobfilme^[22] so kommt es zur Ausbildung anderer Nitridphasen (Kap. 5.4). Es ergibt sich somit eine breitere Varianz an Nitridphasen die mittels der RTP darstellbar sind.

8. Anhang

8.1. Kristalldefekt-Ätzungen

Um festzustellen ob der SiO_x -Reflex durch Phänomene im Silicium-Substrat entsteht wurden einige Proben mit der Secco-Ätze^[97-98] behandelt und weiter untersucht. Hierzu wurde wie folgt vorgegangen.

Die Probengröße betrug etwa $0,5 \text{ cm}^2$. Zuerst wurde die SiO_2 -Schicht mit Hilfe von 50 %iger Flußsäure aufgelöst. Dadurch verliert der auf der SiO_2 -Schicht aufgebrauchte Film seine Haftung und es liegt nur noch das Silicium-Substrat vor. Das Substrat wird dann in einer Probenhalterung in die Secco-Ätze eingetaucht. Die Zusammensetzung der Ätzlösung war 2,2 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 50 ml H_2O (Millipore), 100 ml HF (50 %ig). Die Ätzzeit betrug 6:30 Minuten. Der Abtrag betrug $5 \mu\text{m}$. Nach dem Ätzen wird das Substrat mit Millipore-Wasser abgespült und unter Stickstoff trocken geblasen. Die Ätzungen wurden von Maren Pellowska durchgeführt.

8.2. Metallarme Boride

Die metallärmeren Boride bilden dreidimensionale Netzwerke aus Boratomen. So besitzen die Boratome in Verbindungen des Typs MeB_4 eine tetragonale Struktur die in *c*-Richtung aus Ketten von B_6 -Oktaedern besteht, welche zusätzlich durch B_2 -Paare verknüpft sind. Die dabei in *c*-Richtung entstehenden Kanäle werden durch die Metallatome besetzt. Der Radius der Metallplätze beträgt 185-200 pm. Typische Metalle in diesem Strukturtyp der Boride sind Calcium, Yttrium, Molybdän, Holmium, Erbium, Thulium, Lutetium, Wolfram und Thorium.

Verbindungen der Summenformel MeB_6 besitzen eine kubische Struktur des CsCl-Typs, wobei hier die Positionen der Chloratome durch B_6 -Oktaeder besetzt werden (Abb. 8.2-1). Die Metallplätze sind dabei von 24 Boratomen umgeben. Der Radius dieser Metallplätze beträgt 215-225 pm. Typische Metalle für diesen Strukturtyp sind Calcium, Strontium, Barium, Europium(II), Ytterbium(II), Lanthan, Lanthanoide und Thorium. Hexaboride aus der Gruppe der Lanthanoide sind hervorragende thermische Elektronenemitter und weisen, wie auch die Dodecaboride, eine interessante Farbigkeit auf, die zwischen purpurrot und blau variiert.

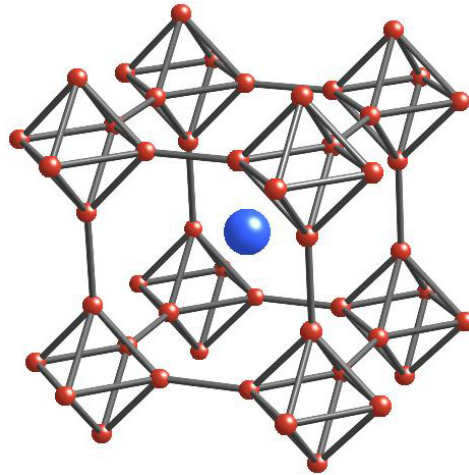


Abb. 8.2-1: Struktur eines Borides des Typs MeB_6

Die Struktur der Boride des Typs MeB_{12} leitet sich von der des NaCl 's ab, wobei hier die Chloratome durch B_{12} -Kuboktaeder ersetzt werden. Scandium, Yttrium, Zirconium sowie die Lanthanoide und Actinoide können diese Stöchiometrie annehmen. Yttrium kann außerdem noch die Summenformel MeB_{66} annehmen, dessen Struktur dem des β -rhomboedrischen Bors ähnelt. Das YB_{66} aus dem die Kristallstruktur gelöst wurde, wurde 1969 eher zufällig bei Versuchsreihen mit Schmelzen von Yttrium und Bor gefunden.^[95]

8.3. XRD-Basisdaten der gefundenen Phasen

8.3.1. Niob

Nb (kubisch)		
ICDD: 00-034-0370	ICSD:	Z: 2
Gitterkonstanten [Å]		
a: 3,303	b:	c:
2Θ	Intensität	hkl
38,507	100	110
55,590	18	200
69,678	28	211
82,541	8	220
95,023	11	310
107,776	3	222
121,469	13	321
137,748	2	400
Literatur: <i>Natl. Bur. Stand. (U. S.) Monogr.</i> 25, 1982, 19, 67		

Tab. 8.3-1: XRD-Basisdaten des Niobs.

8.3.2. Niobboride

Nb₃B₂ (tetragonal)					
ICDD: 00-012-0111		ICSD: 107319		Z: 2	
Gitterkonstanten [Å]					
a: 6,178		b:		c: 3,280	
2θ	Intensität	hkl	2θ	Intensität	hkl
20,305	10	110	61,845	40	410
27,250	10	001	63,834	5	330
28,938	1	200	66,229	30	212
32,400	50	210	66,926	30	401
34,183	40	111	67,805	50	420
40,059	100	201	68,883	70	411
41,285	30	220	70,724	100	331
42,760	70	211	71,906	30	222
46,485	50	310	74,473	10	421
50,108	1	221	75,656	100	312
56,066	30	002	79,001	10	510
60,198	1	112			
Literatur: Nowotny, Wittmann, <i>Monatsh. Chem.</i> , 1958 , 89, 220					

Tab. 8.3-2: XRD-Basisdaten des Nb₃B₂.

NbB₂ (hexagonal)		
ICDD:	ICSD:	Z:
00-075-0965	030328	1
Gitterkonstanten [Å]		
a: 3,086	b:	c: 3,306
2θ	Intensität	hkl
26,948	421	001
33,504	826	100
43,508	999	101
55,550	78	002
59,897	176	110
66,450	158	102
66,860	134	111
70,403	63	200
76,890	120	201
86,144	91	112
88,694	8	003
Literatur: J. T. Norton, H. Blumenthal, S. J. Sindeband, <i>Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.</i> , 1949 , 185, 749		

Tab. 8.3-3: XRD-Basisdaten des NbB₂.

NbB (orthorhombisch)					
ICDD: 00-065-2479		ICSD:		Z: 4	
Gitterkonstanten[Å]					
a: 3,298		b: 8,724		c: 3,166	
2 θ	Intensität	hkl	2 θ	Intensität	Hkl
20,343	96	020	96,657	139	081
28,919	583	110	97,024	103	330
34,991	987	021	97,349	56	023
40,808	999	111	99,177	61	242
41,361	939	130	100,967	54	113
41,361	939	040	103,926	15	331
50,790	259	131	108,360	26	133
50,790	259	041	108,360	26	043
55,696	153	200	110,287	76	172
58,236	131	002	111,845	4	350
59,920	11	220	111,845	4	190
59,920	11	150	115,744	6	280
62,351	7	022	118,120	54	262
63,981	37	060	118,120	54	082
66,314	83	112	119,351	108	351
67,500	452	221	119,351	108	191
67,500	452	151	123,555	45	281
71,320	65	061	124,004	31	0 10 0
71,694	78	240	124,365	106	223
73,920	252	132	124,365	106	153
73,920	252	042	126,574	57	332
78,714	52	241	128,820	18	063
82,712	73	170	132,660	2	0 10 1
84,836	71	202	138,244	50	400
88,416	6	222	138,244	50	370
88,416	6	152	138,716	20	243
89,515	4	171	143,907	1	420
89,872	43	260	147,745	7	352
89,872	43	080	147,745	7	192
92,000	23	062	149,812	2	371
96,657	139	311			

Literatur: L. Andersson, *Acta Chem. Scand.*, **1950**, 4, 160

Tab. 8.3-4: XRD-Basisdaten des NbB.

8.3.3. Niobnitride

Nb₂N (hexagonal)					
ICDD: 00-075-1616		ICSD: 031165		Z: 1	
a: 3,058		Gitterkonstanten [Å] b:		c: 4,961	
2θ	Intensität	hkl	2θ	Intensität	hkl
17,865	1	001	66,620	140	103
33,819	184	100	71,145	15	200
36,184	232	002	72,572	121	112
38,503	999	101	74,040	94	201
50,363	167	102	76,791	20	004
55,526	1	003	82,513	25	202
60,502	150	110	86,600	15	104
63,630	1	111	86,600	15	113
Literatur: G. Brauer, <i>Z. Elektrochem.</i> , 1940 , 46, 397					

Tab. 8.3-5: XRD-Basisdaten des Nb₂N.

Nb₄N₃ (tetragonal)		
ICDD: 00-020-0803	ICSD: 76389	Z: 2
a: 4,382	b:	c: 8,632
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
Literatur: A. Chevjakov, V. Somenkov, Ya. Umanskij, S. Shil'shtejn, V. Yanchur, <i>Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.</i> , 1971 , 14, 140		

Tab. 8.3-6: XRD-Basisdaten des Nb₄N₃.

NbN (hexagonal)					
ICDD: 00-014-0547		ICSD:		Z: 2	
a: 2,942		Gitterkonstanten [Å] b:		c: 5,548	
2 θ	Intensität	hkl	2 θ	Intensität	hkl
32,655	80	002	94,618	40	203
35,165	60	100	99,669	75	114
39,011	100	101	105,767	15	210
48,596	80	102	108,024	65	
62,399	75	103	110,413	15	204
63,012	75	110	115,264	40	212
68,198	25		125,619	20	
72,805	65	112	129,980	80	300
74,404	15	200	133,943	40	205
76,590	60	201	141,068	65	
79,001	20		151,931	35	
83,395	35	202	159,332	75	116
Literatur: Brauer, Esselborn, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> , 1961 , 309, 151					

Tab. 8.3-7: XRD-Basisdaten des hexagonalen NbN.

NbN (kubisch)		
ICDD: 00-038-1155	ICSD:	Z: 4
Gitterkonstanten [Å]		
a: 4,3927	b:	c:
2 θ	Intensität	hkl
35,365	100	111
41,069	86	200
59,472	54	220
71,154	41	311
74,817	18	222
89,103	9	400
99,669	21	331
103,334	30	420
118,353	32	422
131,454	36	511
164,940	63	
Literatur: W. Lengauer, P. Ettmayer, <i>Monatsh. Chem.</i> , 1986 , 117, 275		

Tab. 8.3-8: XRD-Basisdaten des kubischen NbN.

Nb₄N₅ (tetragonal)					
ICDD: 00-074-0606		ICSD: 026251		Z: 2	
Gitterkonstanten [Å]					
a: 6,873		b:		c: 4,298	
2θ	Intensität	hkl	2θ	Intensität	hkl
18,240	299	110	60,161	156	420
24,407	269	101	60,540	301	132
25,906	113	200	66,628	9	103
35,890	999	211	69,707	8	150
36,963	40	220	70,057	8	402
41,515	602	130	72,079	177	341
42,009	283	002	72,769	90	213
44,793	41	301	76,078	122	422
46,149	37	112	78,041	11	251
50,018	28	202	78,713	7	440
52,471	46	321	78,713	7	303
53,270	11	400	81,614	4	530
56,784	9	330	84,535	10	323
57,176	17	222	84,844	10	152
59,424	30	411	89,643	6	161

Literatur: N. Terao, *J. Less-Common Met.*, **1971**, 23, 159

 Tab. 8.3-9: XRD-Basisdaten des Nb₄N₅.

Nb₅N₆ (hexagonal)					
ICDD: 00-074-0607		ICSD: 026252		Z: 2	
Gitterkonstanten [Å]					
a: 5,193		b:		c: 10,380	
2θ	Intensität	hkl	2θ	Intensität	hkl
17,071	147	002	64,693	169	116
19,725	300	100	65,604	25	214
26,199	270	102	68,359	10	206
34,536	334	110	72,801	187	304
34,536	334	004	72,801	187	008
35,614	453	111	73,448	71	221
38,747	999	112	73,448	71	117
40,084	107	200	75,414	89	222
40,084	107	104	76,277	18	310
43,544	522	113	76,277	18	108
43,843	69	202	78,652	56	223
49,628	27	114	78,862	52	312
52,880	5	006	78,862	52	216
53,894	76	210	83,126	3	224

53,894	76	204	83,126	3	118
56,728	197	115	85,675	5	306
56,960	80	212	86,502	14	314
56,960	80	106	86,502	14	208
61,840	248	300	88,823	36	225
64,693	169	302			
Literatur: N. Terao, <i>J. Less-Common Met.</i> , 1971 , 23, 159					

 Tab. 8.3-10: XRD-Basisdaten des Nb₅N₆.

8.3.4. Nioboxide

NbO (kubisch)		
ICDD: 00-071-2146	ICSD: 014338	Z: 3
Gitterkonstanten [Å]		
a: 4,210	b:	c:
2θ	Intensität	hkl
21,085	420	100
29,992	649	110
36,952	999	111
42,930	916	200
48,299	140	210
53,253	184	211
62,329	452	220
66,582	56	221
70,702	61	310
74,721	265	311
78,663	122	222
82,552	21	320
86,407	58	321
Literatur: A. L. Bowman, T. C. Wallace, J. L. Farnell, R.G. Wenzel, <i>Acta Crystallogr.</i> , 1966 , 21, 843		

Tab. 8.3-11: XRD-Basisdaten des NbO.

NbO₂ (tetragonal)					
ICDD: 00-074-2387		ICSD: 028500		Z: 32	
Gitterkonstanten [Å]					
a: 13,660		b:		c: 5,964	
2 θ	Intensität	hkl	2 θ	Intensität	hkl
12,951	1	200	64,783	13	671
16,204	7	101	65,573	3	633
18,355	1	220	65,881	93	662
20,798	8	211	66,384	2	581
24,578	29	301	66,677	1	752
26,072	999	400	68,628	39	404
27,876	40	231	68,628	39	860
29,214	1	240	69,037	5	482
30,849	2	411	69,529	3	941
31,370	1	112	70,210	1	2 10 0
32,743	1	202	71,077	1	1 10 1
35,347	559	222	71,833	7	563
36,134	21	341	72,493	1	154
36,587	2	312	72,893	1	932
37,204	151	440	73,361	3	813
38,538	3	251	74,132	2	10 3 1
40,112	53	402	74,772	13	444
41,230	1	332	74,772	13	10 4 0
41,789	8	620	75,642	5	781
42,324	1	422	75,919	3	772
43,003	1	611	76,382	1	383
45,099	2	541	76,670	1	10 0 2
45,477	1	152	77,142	2	961
46,103	10	103	77,773	1	264
47,122	8	631	78,163	46	2 10 2
48,093	19	123	78,633	4	11 0 1
49,080	15	701	78,907	3	592
49,435	1	532	79,285	24	880
50,022	3	303	80,116	7	2 11 1
50,982	26	271	80,843	10	923
51,899	10	233	81,478	1	714
52,255	377	262	82,316	7	853
53,632	132	800	82,600	4	4 10 2
53,729	77	413	83,761	2	305
54,642	1	651	84,529	5	11 4 1
55,422	1	280	84,799	3	11 1 2
56,410	17	741	85,171	19	12 0 0

56,732	2	712	85,171	19	493
57,267	12	503	86,609	24	804
58,983	16	523	86,609	24	12 2 0
59,843	3	381	87,452	1	981
60,154	2	372	87,722	2	3 11 2
60,580	96	480	88,068	1	284
62,213	27	004	88,910	3	10 7 1
62,328	17	163	89,604	6	345
62,644	1	802	89,604	6	10 3 3
63,161	2	901	89,908	37	10 6 2
63,961	12	453			
Literatur:					
R. Pynn, J. D. Axe, R. Thomas, <i>Phys. Rev. B: Solid State.</i> , 1976 , 13, 2965					

 Tab. 8.3-12: XRD-Basisdaten des NbO₂.

8.3.5. Niobcarbide

Nb₂C (orthorhombisch)					
ICDD: 00-019-0870		ICSD:		Z: 16	
Gitterkonstanten					
a: 12,360		b: 10,895		c: 4,968	
2 θ	Intensität	hkl	2 θ	Intensität	hkl
20,885	10	111	81,255	10	314
24,165	10	021	85,856	10	391
32,902	10	040	86,140	15	762
33,369	40	420	93,913	20	781
36,191	30	002	95,095	40	624
37,670	50	041	96,937	5	970
38,050	100	421	97,956	5	634
49,670	15	042	98,869	5	933
49,845	30	422	99,804	30	4101
58,888	30	460	100,486	25	962
59,726	15	800	101,686	30	673
65,965	20	043	104,532	40	193
66,229	40	423	105,284	15	3102
68,825	10	910	109,132	10	3111
69,820	10	840	110,395	10	1161
71,030	30	462	111,284	30	045
71,716	30	911	113,919	5	515
72,739	30	841	115,165	5	844
76,517	15	931	115,863	10	525
80,272	10	912			
Literatur: B. V. Haenko, O. P. Sivak, <i>Kristallografiya</i> , 1990 , 35, 1110					

 Tab. 8.3-13: XRD-Basisdaten des Nb₂C.

Nb₆C₅ (monoklin)					
ICDD: 00-077-0566		ICSD: 039297		Z: 2	
Gitterkonstanten					
a: 5,447		b: 9,435		c: 5,447	
2 θ	Intensität	hkl	2 θ	Intensität	hkl
17,253	9	001	63,467	1	311
18,795	6	020	63,467	1	113
19,666	8	110	67,560	1	043
22,078	3	-111	67,560	1	-243
25,620	3	021	70,119	299	331
29,925	1	111	70,119	299	-204
33,383	1	130	72,137	2	-351
33,383	1	-201	72,137	2	-153
34,913	999	-131	72,439	2	170
34,913	999	200	72,439	2	-421
38,122	1	040	73,335	3	-171
38,585	2	-221	73,335	3	-224
40,533	681	131	73,735	110	-262
40,533	681	-202	73,735	110	004
42,123	1	041	74,826	2	350
44,355	1	-132	74,826	2	-352
44,355	1	201	76,405	2	203
45,034	1	-222	76,405	2	-134
45,437	1	112	76,892	1	171
48,570	1	221	76,892	1	420
51,194	1	-113	77,191	1	312
51,194	1	-311	77,191	1	-314
51,559	1	150	79,531	1	223
51,559	1	-241	79,531	1	-423
52,647	4	240	81,558	1	080
52,647	4	042	81,851	1	-441
53,484	4	132	82,718	1	-353
53,484	4	-203	82,718	1	-244
54,431	4	310	83,391	2	332
54,431	4	-312	83,391	2	-334
56,857	2	151	84,160	1	081
56,857	2	-242	84,160	1	114
57,201	3	023	86,172	1	440
57,201	3	-223	86,172	1	044
58,665	376	-331	86,460	1	172
58,665	376	-133	86,460	1	421
59,885	1	-152	87,701	48	262

59,885	1	241	87,701	48	-404
61,637	1	330	88,755	1	-443
61,637	1	-332	88,755	1	-154
62,179	1	222			
Literatur: B. V. Haenko, O. P. Sivak, <i>Kristallografiya</i> , 1990, 35, 1110					

Tab. 8.3-14: XRD-Basisdaten des Nb₆C₅.

8.4. Dampfdrücke verschiedener Boroxide

Verbindung	Dampfdruck	Temperaturbereich
B ₂ O ₃ ^[99]	$\log p_{(\text{atm.})} = 7,771 - 87.000 / 4,575 T$	1414 °K bis 1621 °K
B ₂ O ₃ ^[100]	$\log p_{(\text{atm.})} = 6,742 - 16.960 / T$	1331 °K bis 1808 °K
(BO) _x ^[101]	$\log p_{(\text{atm.})} = 6,609 - 72.400 / 4,575 T$	1294 °K bis 1457 °K
B ₄ O ₆ ^[102]	$\log p_{(\text{atm.})} = 6,591 - 77.600 / 4,5757 T$	1330 °K bis 1640 °K

Tab. 8.4-1: Dampfdrücke verschiedener Boroxide.

8.5. Geräte und Chemikalien

RTP

Firma: Mattson (früher: Steag a.s.t.)

Modell: SHS 100

Spülgas: N₂ (10 l/min)

Reaktionsgasfluss: 1,5 l/min

Reinheit verwendeter Gase: 99,999 %

XRD (Bragg-Brentano-Diffraktometer):

Firma: STOE

Theta/Theta-Diffraktometer

Messparameter: Cu-K_α-Strahlung

Leistung: 1,2 kW

Spannung: 40 kV

Emissionsstrom: 30 mA

Verwendung eines 1:1-Scans, d. h. die Röntgenröhre und der Detektor werden symmetrisch schrittweise von kleineren zu größeren Winkeln bewegt, wobei gilt $\Delta\Theta_1 = \Delta\Theta_2$ (Abb. 8.5-1). Θ_1 ist dabei der eingestellte Winkel der Röntgenröhre und Θ_2 der des Detektors. Zur Minimierung des störenden Einflusses der Substratreflexe wird die Geometrie der Anordnung um $0,4^\circ 2\Theta$ verkippt. Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme wurden dann mit Pulverdaten aus

der kristallographischen Datenbank (ICDD DDView 4.9.3.2 Release 2009 RDB 2.0902) verglichen.

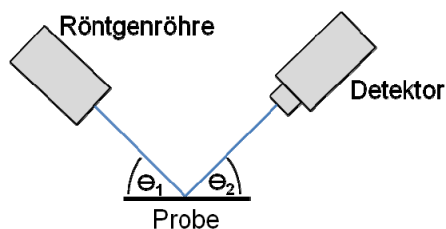


Abb. 8.5-1: XRD-Messung im 1 : 1-Scan (schematische Darstellung);
 Θ_1 = Winkeleinstellung der Röhre
 Θ_2 = Winkeleinstellung des Zählers.

LM:

Firma: Reichert Univar

Umgerüstet mit einer Kamera der Firma Leica, Modell DFC 280

REM:

Firma: Atomika AMRAY

1920 ECO Environment Controlled SEM

Detektor: Si(Li)-Detektor (Firma: Oxford)

AFM:

Firma: Veeco (ehem. Digital Instruments)

Modell: Dimension 3100™

Controller: Nanoscope III A SPM

Messparameter: tapping mode, Si-Spitze (Ultralever)

Cantilever spring constant: 42 N/m

SIMS:

Institut für Oberflächen- und Schichtanalytik (IFOS), Universität Kaiserslautern

Firma: Cameca

Modell: Cameca IMS 4f

Cs⁺-Ionen: 5,5 keV (Energie); 0,19 mA cm⁻² (Stromdichte)

Winkel zur Probennormalen: 42°

Analysefläche: 125 μm²

60 μm² bei Proben mit großen Aufschmelzungen (z. B. Multilayer)

Zur Quantifizierung dienten relative Sensitivitätsfaktoren (RSF) aus der Literatur^[88], welche auf das Silicium bezogen wurden. Für NbCs/SiCs wurde der RSF aus den Daten der Interfa-

ceregion der zu bestimmenden Proben ermittelt. In erster Näherung wurde des Weiteren angenommen, dass die RSF's von NCs⁺ und OCs⁺ linear von der Sauerstoffkonzentration abhängen.

EPMA-WDX:

Prof. Dr. Brey, Abteilung Petrologie und Geochemie, Universität Frankfurt am Main

Firma: Joel

Modell: Superprobe JXA-8900

Die Proben wurden zuerst, in Bezug auf die zu erwarteten Elemente, qualitativ untersucht. Dadurch wurden die Wellenlängen ermittelt, die sich am besten zur Erstellung der gewünschten Maps eignen. Auf diese wurde dann das Spektrometer eingestellt.

Messbedingungen zur Erstellung der Maps:

Stage Scan bzw. Beam Scan

5 kV; $2,9 \times 10^{-8}$ A

Messzeit pro Messpunkt 100 ms

Analysatorkristall	PETH	LDE C	LDE 1	LDE B	TAP
Element	Nb	C	O, N	B	Si

Magnetron-Sputteranlage (B/Nb- und B/Nb₂N-Schichtsysteme):

Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Darmstadt

Firma: BOC Edwards

Startdruck: 10^{-5} mbar

Sputterdruck: 10^{-3} mbar

Sputterleistung: ~ 200 W

Abstand: 60 mm

Sputterrate: Niob 50 nm min^{-1}

Bor 20 nm min^{-1} bzw. $4,8 \text{ nm min}^{-1}$

Magnetron-Sputteranlage (200 nm und 500 nm Niobfilm):

Prof. Dr. Röhl, Universität Kassel

Firma: Leybold Haraeus, Z 700

Startdruck: 10^{-3} Pa

Argondruck: 1 Pa

Sputterrate: Niob 28 nm min^{-1}

Elektronenstrahlverdampfer (Bor-Schichten des Bilayers A und des Multilayers):

Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI), Darmstadt

Firma: BOC Edwards

Modell: Auto 306 / Elektronenstrahlkanone (EB3)

Startdruck: 5×10^{-6} bis 1×10^{-5} mbar

Emission: 105 - 115 mA

Spannung: 4,95 kV

Abstand: 120 mm

Sputterrate: Bor 20 nm min^{-1}

Verwendung eines Schwingquarzes zur Bestimmung der Sputterrate

Chemikalien:

Argon (Ar): Reinheit 5.0; Linde

Ammoniak (NH₃): Reinheit 5.0; Linde

Stickstoff (N₂): Reinheit 5.0; Air Liquide

Niob-Targets (Nb): MaTeck
PK 75, Superconductive Components, Inc.

Bor-Targets (B): MaTeck
Lesker

Flußsäure (HF): 50 %ig; BASF VLSI Selectipur

Wasser (H₂O): deionisiert, Halbleiterqualität, Milipore

Kaliumdichromat (K₂Cr₂O₇): Riedel-de Haen, reinst

Literaturverzeichnis

- [1] N. E. Brese, M. O'Keeffe; *In Structure and Bonding* 79; **1992**, Springer-Verlag Berlin; Heidelberg; Germany
- [2] S. T. Oyama; *The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides*; **1996**, Blackie Academic & Professional; Glasgow
- [3] F. J. DiSalvo, S. J. Clarke; *Solid State & Material Science*; **1996**, 1 (2), 241
- [4] A. Weimer; *Carbide, Nitride and Boride. Materials Synthesis and Processing*; **1996**, Chapman & Hall; London
- [5] Wendell S. Williams; *JOM*, **1997**, 49 (3), 38-42.
- [6] Christian Mitterer; *Journal of solid state chemistry*, **1997**, 133, 279-291.
- [7] K. H Min, K. C. Chun, K.B. Kim; *J. Vac. Sci. Techn.* **1996**, B14, 3263
- [8] A. E. Kaloyeros, X. Chen, T. Stark et al.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 170
- [9] T. Tsuchida, T. Kakuta; *J. Alloys Compd.*, **2005**, 398, 67-73.
- [10] S. Otani, M. M. Korsukova, T. Mitsuhashi; *J. Crystal Growth*, **1998**, 194, 430-433.
- [11] K. S. Havey, J. S. Zabinski, S. D. Walck; *Thin Solid Films* **1997**, 303, 238.
- [12] D. R. Lide (ed); *CRC handbook of chemistry and physics, 82nd edn.* CRC Press LLC, Boca Raton, FL, **2001**, 12-85.
- [13] H. Takeya, A. Matsumoto, K. Hirata, Y. S. Sung, K. Togano; *Physica C*, **2004**, 412-414, 111-114.
- [14] A. Yamamoto, C. Takao, T. Masui, M. Izumi, S. Tajima; *Physica C*, **2002**, 383, 197-206.
- [15] M. Usta, I. Ozbekb, C. Bindalb, A. Ucisikc, S. Ingoled, H. Liang; *Vacuum*, **2006**, 80, 1321-1325.
- M. Riehle, E. Simmchen; *Grundlagen der Werkstofftechnik*, **2000**, 2. Aktualisierte Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Stuttgart.
- [16] G. P. Brauer, J. R. Weidlein; *Angew. Chem.*, **1965**, 77, 218.
- [17] M. Lerch, E. Fueglein, J. Wrba; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1996**, 622, 367.
- [18] R. Marchand, F. Tessier, F. J. DiSalvo; *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 297.
- [19] M. Leskel, M. Ritala; *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5706-5713.
- [20] T. Novet, D. C. Johnson; *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 3398
- [21] V. Matylitskaya; *Untersuchung möglicher Wege zur Präparation von Nioboxynitriden mittels thermischer Kurzzeitprozesse*, **2008**, Dissertation, Frankfurt am Main.
- [22] O. Brunkahl; *Präparation von Oxynitrid-Dünnschichten des Niobs durch Rapid Thermal Processing (RTP)*, **2009**, Dissertation, Frankfurt am Main.
- [23] R. Mertens; *Nitridierung von Niob mittels thermischer Kurzzeitprozesse. Präparation und Charakterisierung*, **2004**, Diplomarbeit, Frankfurt am Main.
- [24] F. Fairbrother; *The chemistry of niobium and tantalum*, **1967**, Amsterdam-London-New York, 179.
- [25] R. Kiefer, F. Benesovsky; *Hartstoffe*, **1963**, Wien.

- [26] R. Kiefer, H. Braun; *Vanadium-Niob-Tantal*, Berlin-Göttingen-Heidelberg, **1963**.
- [27] H. Nowotny, F. Benesovsky, R. Kiefer; *Z. Metallk.*, **1959**, 50, 417-423.
- [28] G. Findeisen; **1957**, Dissertation, T. H. Graz.
- [29] A. V. Seybolt; *Trans. AM. Soc. Metals*, **1960**, 52, 971.
- [30] Erwin Riedel; *Anorganische Chemie (3.Auflage)*, **1994**, Walter de Gruyter, Berlin – New York.
- [31] H. Nowotny, A. Wittmann; *Monatsh. Chemie*, **1958**, 89, 220.
- [32] P. Schwarzkopf, F. W. Glaser; *Z. Metallk.*, **1953**, 44, 353.
- [33] L. H. Anderson, R. Kiessling; *Acta Chem. Scand.*, **1950**, 4, 160.
- [34] G. K. Gaulé, O. Adlhart, R. L. Ross; (in R. O. Davies; *Proc. 8th Intern. Conf. Low Temp. Phys.*, London, **1963**, 162).
- [35] O. H. Krikorian; *UCRL-2888*, **1955**, 1/36, 49, 64.
- [36] F. W. Glaser; *J. Metals*, **1952**, 4, *Trans.* 194, 391.
- [37] A. N. Minkevich; *Rev. Met. [Paris]*, **1963**, 60, 807.
- [38] H. Nowotny, F. Benesovsky, E. Rudy, A. Wittmann; *Monatsh. Chemie*, **1960**, 91, 975.
- [39] E. Rudy, F. Benesovsky, L. Toth; *Z. Metallk.*, **1963**, 54, 345.
- [40] Yu.V. Levinskii, S. E. Salibekov, M. K. Levinskaya; *Poroshkovaya Met. Akad. Nauk Ukr.SSR*, **1965**, 11, 66.
- [41] H. Blumenthal; *Powder Met. Bull.*, **1956**, 7, 79.
- [42] J. T. Norton, H. Blumenthal, S. J. Sindeband; *J. Metals*, **1950**, 1, *Trans.* 749
- [43] L. Brewer, H. Haraldsen; *J. Electrochem. Soc.*, **1955**, 102, 399.
- [44] L. Kaufmann, E. V. Clougherty; *RTD-TDR-63-4096 (Pt.1)*, **1963**.
- [45] G. V. Samsonov, V. S. Neshpor; *Zh. Fiz. Khim.*, **1955**, 29, 839.
- [46] S. J. Sindeband, P. Schwarzkopf; *Powder Met. Bull.*, **1950**, 5 Nr. 3, 42.
- [47] R. T. Dolloff, J. T. Meers; *J. Metals.*, **1962**, 14, 351.
- [48] B. Aronsson, in: H. H. Hausner; *Modern Materials .*, **1960**, Band 2, 143, New York.
- [49] G. Brauer, J. Jander; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1952**, 270, 160-178.
- [50] G. Brauer, R. Esselborn; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1961**, 309, 151.
- [51] G. Brauer, H. Kirner; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1964**, 328, 34
- [52] G. Brauer, W. Kern; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1983**, 507, 127.
- [53] G. Brauer, W. Kern; *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1984**, 512, 7.
- [54] N. Terao; *J. Less-Common Met.*, **1971**, 23, 159
- [55] Gmelin; *Handbuch der Anorg. Chemie, "Niob" Teil B1*, **1970**, VCH Weinheim.
- [56] G. Oya, Y. Onodera; *J. Appl. Phys.*, **1974**, 45 (3), 1389
- [57] W. Lengauer, P. Ettmayer; *Monatsh. Chem.*, **1986**, 117, 275
- [58] R. Berger, W. Lengauer, P. Ettmayer; *J. Alloys Compd.*, **1997**, 259, L9.

- [59] M. Joguet, W. Lengauer, M. Bohn, J. Bauer; *J. Alloys Compd.*, **1998**, 269, 233.
- [60] W. Lengauer, M. Bohn, B. Wollein, K. Lisak; *Acta Mater.*, **2000**, 48, 2633
- [61] Landolt-Börnstein; *New Series III-V*, Springer Verlag.
- [62] N. Schönberg; *Acta Chem. Scand.*, **1954**, 8, 208.
- [63] R. W. Guard, J. W. Savage, D. G. Swarthout; *Trans. AIME*, **1967**, 239, 643.
- [64] N. Terao, *Japan. J. Appl. Phys.*, **1965**, 4, 353.
- [65] A. Yu. Cheryakov, V. A. Somenkov, Ya. S. Umanskii, S. Sh. Shil`stein, V. P. Yanchur, *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.; Tsvetn. Metall.*, **1971**, 14, 140.
- [66] H. Bilz; *Z. Physik*, **1958/59**, 153, 338.
- [67] G. V. Samsonov; *Zh. Strukt. Khim.*, **1960**, 1, 447.
- [68] G. V. Samsonov; *J. Struct. Chem.[USSR]*, **1960**, 1, 415.
- [69] G. Brauer; *Z. Electrochem.*, **1940**, 46, 400 (Fußnote 1).
- [70] U. Patel et al.; *Applied Physics Letters*, **2007**, 91, 162508
- [71] C. Zener; *Diffusion – Imperfections in Nearly Perfect Crystals*, **1950**, John Wiley and Sons; Inc. New York.
- [72] A. Ferro; *J. Appl. Phys.*, **1957**, 28 (8), 895.
- [73] A. L. Greer; *Applied Surface Science*, **1995**, 86, 329-337.
- [74] G.B. Stephenson; *Acta Metall.* **1988**, 36, 2663
- [75] A. Guinier, R. Jullien, W. J. Duffin; *The solid state: From superconductors to superalloys*, **1989**, Oxford University Press.
- [76] W. F. Tsang, B. Zhang, D. Scott, S. S. Lau, A. Christou, B. R. Wilkins; *IEEE Electron Device Letters*, **1983**, EDL-4, 207.
- [77] W. T. Anderson, A. Christou, J. E. Davey; *Thin Solid Films*, **1984**, 104, 57.
- [78] R. B. Fair (ed.); „*Rapid Thermal Processing – Science and Technology*“, **1993**, Academic Press, New York.
- [79] Z. Q. Jin, J. P. Liu; *Journal of physics D: Applied physics*, **2006**, 39, R227 – R244.
- [80] R. Singh, R. Sharangpani; *Solid State Technology*, **1997**, 40, 193.
- [81] H. Krischner; „*Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*“, **1994**, Vieweg.
- [82] W. Massa; „*Kristallstrukturbestimmung*“, **2002**, 3. Auflage, B.G. Teubner GmbH, Stuttgart / Leipzig / Wiesbaden.
- [83] R. Allmann, „*Röntgenpulverdiffraktometrie*“, **2003**, 2. Auflage, Springer Verlag.
- [84] C. W. Magee, W. L. Harrington, E. M. Botnick; *Int. J. of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **1990**, 103, 45.
- [85] H. Gnaser, H. Oechsner; *Surface and Interface Analysis*, **1991**, 17, 646.
- [86] Y. Gao; *J. Appl. Phys*, **1988**, 64 (7), 3760.
- [87] M. A. Ray, J. E. Baker, C. M. Loxton, J. E. Greene; *J. Vac. Sci. Technol.*, **1988**, A 6 (1), 44.

- [88] Y. Homma, Y. Higashi, T. Maruo, C. Maekawa, S. Ochiai in: A. Benninghoven, Y. Nihei, R. Shimizu, H. W. Werner (eds); *Secondary ion mass spectrometry SIMS IX*, **1994**, 398, Wiley, New York.
- [89] Schmidt; *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, **1994**, Expert Verlag.
- [90] D. A. Skoog, J. J. Leary; *Instrumentelle Analytik*, **1996**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [91] P. Scherrer; *Göttinger Nachrichten*, **1918**, 2, 98.
- [92] ICDD DDView 4.9.3.2 Release 2009 RDB 2.0902
- [93] G. Kuz'micheva, V. Murashov; A. Mitin, E. Khlybov; *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Trans.)*, **1993**, 18, 149.
- [94] G. Will, K. Kossobutzki; *J. Less-Common Met.*, **1976**, 47, 33
- [95] S. M. Richards, J. S. Kasper; *Acta Cryst. B*, **1969**, 25, 237.
- [96] O. Brunkahl, R. Mertens, W. Bock, K. Thoma, B. O. Kolbesen; *Microchim. Acta*, **2006**, 156, 39.
- [97] A. F. Bogenschütz; *Ätzpraxis für Halbleiter*, **1967**, Hanser Verlag München.
- [98] F. Secco d'Aragona; *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, **1972**, 119 (7), 948.
- [99] M. D. Scheer; *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 1184.
- [100] J. R. Soulen, P. Sthapitanonda, J. L. Margrave; *J. Phys. Chem.*, **1955**, 59, 132.
- [101] M. D. Scheer; *J. Phys. Chem.*, **1958**, 62, 490.
- [102] R. Speiser, S. Naiditch, H. L. Johnston; *J. Am. Chem. Soc.*, **1950**, 72, 2578.
- [103] P. Rogl, H. Klesnar, P. Fischer; *J. Am. Ceram. Soc.*, **1988**, 71(10), C 450.
- [104] O. Matylitskaya: persönliche Mitteilung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Regina Mertens, Diplom-Chemikerin
geboren in Frankfurt am Main

Berufliche Tätigkeiten

01/2005 – 07/2010 **Wissenschaftliche Mitarbeiterin** am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität Frankfurt am Main, Arbeitskreis Prof. Dr. B. O. Kolbesen

01/1999 – 12/2004 **Studentische Aushilfskraft** bei der Claudia Korenke Public Relations GmbH

Hochschulbildung

Seit 01/2005 **Promotion** an der Goethe Universität Frankfurt am Main
Thema der Dissertation:
„Darstellung von Niobboriden und -nitriden mittels Rapid Thermal Processing. Präparation und Charakterisierung.“

10/1997 – 11/2004 **Studium der Chemie** an der Goethe Universität Frankfurt am Main

Abschluss:
Diplom-Chemikerin

Diplomarbeit:
„Nitridierung von Niob mittels thermischer Kurzzeitprozesse. Präparation und Charakterisierung.“

Schulbildung

1987 – 1997 Carl-Schurz-Schule, Gymnasium in Frankfurt am Main
Allgemeine Hochschulreife

1983 – 1987 Minna-Specht-Schule, Grundschule in Frankfurt am Main

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich die vorgelegte Dissertation „*Darstellung von Niobboriden und -nitriden mittels Rapid Thermal Processing. Präparation und Charakterisierung.*“ selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass alle Entlehnungen aus anderen Schriften mit Angabe der betreffenden Schrift gekennzeichnet sind.

Ich versichere, nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsvermittlung in Anspruch genommen zu haben.

Frankfurt am Main, den _____

Regina Mertens