

Untersuchung der Nitridierung V/Al-Intermetallischer Phasen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich
Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Hartmut Berthold Lewalter
aus Oberbrechen

Frankfurt am Main 2004
(D F 1)

Vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften der
Johann Wolfgang Goethe-Universität

Dekan:

1. Gutachter:

2. Gutachter:

Datum der Disputation:

Für meine Eltern

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. B. O. Kolbesen, danke ich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes und die gute Betreuung. Des Weiteren danke ich ihm für das Interesse an meinem Arbeitsthema sowie für zahlreiche Diskussionen und Anregungen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG danke ich für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes Nr. Ko1511/3-1 (Schwerpunktprogramm „Reaktivität von Festkörpern“)

Außerdem danke ich:

- Herrn Prof. Dr. K. Röhl (Gesamthochschule Kassel) für die Bereitstellung der Sputteranlage. Herrn Dipl. Ing. K. H. Otto und Herrn Dr. A. Paetzold für die Einweisung in die Bedienung der Sputteranlage und für die tatkräftige Unterstützung bei technischen Problemen.
- Herrn Prof. Dr. F. Hofer und Herrn Dr. P. Warbichler für die TEM/EFTEM-Messungen an der Technischen Universität Graz.
- Herrn Prof. Dr. H. Oechsner, Herrn Dr. M. Kopnarski und Herrn Dr. W. Bock für die SNMS-Messungen an der Universität Kaiserslautern.
- Herrn Dr. L. Fink für die Hilfe bei der Justage des Diffraktometers und bei technischen Problemen.
- Herrn Dr. N. Münter, Herrn Dr. cand. N. Junghans und Frau D. Ceglarek für die AFM-Messungen.
- Frau Dr. S. Hohmann und Frau D. Ceglarek für die AAS-Messungen.
- Frau D. Ceglarek außerdem für die Hilfe bei den REM-Aufnahmen.
- Frau Dr. M. Mertens und C. Rittmeyer für die TXRF-Messungen.
- Frau Dr. cand. A. Schulz für die Einweisung in die Bedienung der ESCA-Apparatur.
- Frau Y. Filbrandt für das Korrekturlesen der Veröffentlichungen.

Herrn Dr. C. Angelkort und Herrn Dr. I. Galesic danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit, stete Hilfsbereitschaft und Anregungen zu meiner Arbeit. Herrn Dr. C. Angelkort danke ich des Weiteren für die Einweisung ins REM und RTP-System.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern für ihre Liebe und ihre großzügige Unterstützung.

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
AFM	Atomic Force Microscopy
ECO-Mode	Environment COnTrolled Mode
E_{Bin}	Bindungsenergie
E_{Kin}	Kinetische Energie
EFTEM	Energy Filtered Transmission Electron Microscopy
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Application (Analysis)
FWHM	Full Width at Half Maximum (Halbwertsbreite)
RBS	Rutherford Backscattering Spectroscopy
REM	Raster-Elektronen-Mikroskopie
RF	Radio Frequency
RMS	Root Mean Square
RTP	Rapid Thermal Processing
SNMS	Sekundär-Neutralteilchen-Massen-Spektrometrie
TEM	Transmission Electron Microscopy
TXRF	Total Reflection X-Ray Fluorescence
XRD	X-ray Diffraction
XRR	X-ray Reflectometry
$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{experimental}}$, $2\theta_{\text{beobachtet}}$
$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{calculated}}$, $2\theta_{\text{berechnet}}$

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	4
2.1	Das System Aluminium-Stickstoff	4
2.1.1	Die AlN-Struktur.....	4
2.2	Das System Vanadium-Stickstoff	5
2.2.1	Die V(N)-Struktur	6
2.2.2	Die V ₂ N-Struktur	7
2.2.3	Die VN-Struktur.....	9
2.3	Das System Aluminium-Vanadium	10
2.3.1	Die Al ₂₁ V ₂ ⁻ , Al ₄₅ V ₇ und Al ₂₃ V ₄ -Struktur.....	10
2.3.2	Die Al ₃ V-Struktur.....	12
2.3.3	Die V ₅ Al ₈ -Struktur	13
2.3.4	Die V ₃ Al-Struktur.....	14
2.4	XRR: Röntgen-Reflektometrie	15
2.4.1	Aufbau der XRR-Messung	15
2.4.2	Theorie der Röntgenreflektometrie.....	16
2.4.2.1	Reflexion von Röntgenstrahlung an einer Oberfläche	16
2.4.2.2	Einfluss der Rauigkeit auf die Reflektivität	19
2.4.2.3	Einfluss der Absorption auf die Reflektivität	20
2.4.2.4	Reflexion von Röntgenstrahlung an einer dünnen Schicht.....	21
2.4.2.5	Position der Maxima in der Reflektivitätskurve.....	21
2.4.2.6	Auswertung der Reflektometriekurve mittels Simulation	23
2.5	Tempern mit einem RTP-System	25
3	Experimenteller Teil	27
3.1	Das Substrat- und Sauerstoffproblem	27
3.1.1	Reduktion der Substratreflexe durch Kippung.....	30
3.2	Bildung V/Al-Intermetallischer Phasen aus V/Al-Mehrfachschichten	34
3.2.1	Sputtern von V/Al-Mehrfachschichten	34
3.2.2	Stöchiometrien der V/Al-Mehrfachschichten	35
3.2.3	TEM/EFTEM-Aufnahmen der ungetemperten V/Al-Mehrfachschicht.....	36
3.2.4	AFM-Aufnahme der ungetemperten V/Al-Mehrfachschicht.....	38
3.2.5	XRR-Aufnahme der ungetemperten V/Al-Mehrfachschicht.....	39
3.2.6	SNMS-Tiefenprofile der ungetemperten V/Al-Mehrfachschichten.....	41
3.2.7	Textur der ungetemperten V/Al-Mehrfachschichten	42

3.2.8	Interdiffusion von $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachschichten	45
3.2.9	Interdiffusion von $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschichten	46
3.2.10	Interdiffusion von $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschichten	48
3.2.11	Interdiffusion von $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschichten	50
3.2.12	Interdiffusion von $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschichten	54
3.3	Bildung von $\text{V}_{0,61}(\text{Al})_{0,39}$ durch Interdiffusion von $\text{V}_5\text{Al}_8/\text{V}$-Mehrfachschichten.	57
3.3.1	Ungetemperte $\text{V}_5\text{Al}_8/\text{V}$ -Mehrfachschichten.....	57
3.3.2	Interdiffusion von $\text{V}_5\text{Al}_8/\text{V}$ -Mehrfachschichten	61
3.4	Nitridierung V/Al-Intermetallischer Phasen (aus V/Al-Mehrfachschichten)	65
3.4.1	Nitridierung von $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ mit NH_3	65
3.4.2	Nitridierung von $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$, $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ und $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ mit NH_3	68
3.4.3	SNMS-Tiefenprofil der nitridierten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ - und $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Schicht.....	73
3.4.4	TEM/EFTEM-Aufnahme der nitridierten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Schicht	74
3.4.5	Nitridierung von $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ mit NH_3	76
3.5	Nitridierung von $\text{V}_{0,61}(\text{Al})_{0,39}$ (aus $\text{V}_5\text{Al}_8/\text{V}$-Mehrfachschichten).....	80
3.6	Direkte Nitridierung von V/Al-Mehrfachschichten	82
3.6.1	Direkte Nitridierung der $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachschicht.....	82
3.6.2	Direkte Nitridierung der $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$, $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ - und $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht	84
3.6.3	Direkte Nitridierung der $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht.....	90
3.7	Direkte Nitridierung von $\text{V}_5\text{Al}_8/\text{V}$-Mehrfachschichten	94
3.8	Direkte Nitridierung gesputterter V_5Al_8-Schichten.....	97
3.8.1	XRD-Messungen	97
3.8.2	ESCA-Messungen	99
3.8.3	ESCA-Tiefenprofil-Messungen.....	104
3.8.4	XRR- und AFM-Messungen	109
3.8.5	REM-Aufnahmen	110
4	Diskussion.....	113
5	Zusammenfassung	121
6	Literaturverzeichnis.....	123
7	Anhang	128
7.1	Reflexlisten.....	128
7.2	Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien.....	135
7.2.1	Verwendete Geräte.....	135
7.2.2	Verwendete Materialien und Chemikalien.....	135

7.3	Lebenslauf.....	136
7.4	Publikationen	136
7.5	Meine Akademischen Lehrer waren:	137
7.6	Eidesstattliche Versicherung.....	137

1 Einleitung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Reaktion von Ammoniak mit Schichten verschiedener Aluminium-Vanadium-Legierungen bei 600-1250°C. Und es sollte geprüft werden, welchen Einfluss die Zusammensetzung der Aluminium-Vanadium-Legierung auf die Reaktivität hat.

Die binären Systeme Al/V [1], Al/N [2] und V/N [3] sind bereits sehr gut untersucht. Sehr wenig weiß man jedoch über das ternäre System Al/V/N. $Al_{1-x}V_xN$ -Schichten können als verschleißfeste Überzüge für Werkstoffe verwendet werden [4] und $V_{1-x}Al_xN$ als Diffusionsbarriere in integrierten Schaltkreisen [5]. Eine technische Anwendung beinhaltet die Nitridierung Al-reicher Al-V-Legierungen mit Stickstoff bei 600-1600°C [6]. Gemäß Patentbeschreibung reagieren V/Al-Legierungen, die 0,1-30 Gew.-% an Übergangsmetall enthalten, unter diesen Bedingungen zu AlN. Ziel dieses Prozesses ist die Reduktion des zurückbleibenden unreinen Aluminiums in der Aluminiumherstellung. Nimmt man an, dass die V/Al-Legierung außer Vanadium kein weiteres Übergangsmetall enthält, so entspricht dies einem Konzentrationsbereich von 85-100 At% Al und 15-0 At% V.

Durch die Untersuchung des ternären Al/V/N-Systems lässt sich weiterhin vorhersagen, welche binären Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht nebeneinander existieren können. Solche Erkenntnisse sind wichtig für technische Anwendungen. Von technischem Interesse sind z.B. AlN/ V_xAl_y -Kontakte, denn AlN ist ein guter Isolator für metallische Leiter wie z.B. Al/V-Legierungen. Des Weiteren ist AlN ein zukünftiger Kandidat als Gate-Dielektrikum in SiC-MOS-Strukturen integrierter Schaltkreise [7]. Das Gate-Dielektrikum müsste dann auch mit einem metallischen Leiter kontaktiert werden, der nicht mit dem Gate selbst reagiert. Reines Vanadium bildet mit AlN keinen thermisch stabilen Kontakt aus, denn es bildet sich an der Grenzfläche ein Mehrschichtsystem aus AlN/V(Al)/ V_2N/V [8].

Zur Beurteilung der Frage, ob ein bestimmtes Material zu einem anderen einen thermisch stabilen Kontakt ausbildet, kann man sich auch berechneter ternärer Phasendiagramme bedienen. Auch für das System V/Al/N existiert ein solches kalkuliertes Phasendiagramm [9]. Berechnete Phasendiagramme können jedoch versagen, wenn sich unbekannte ternäre Phasen ausbilden.

Die Erstellung einer ternären Phasendiagramms soll jedoch nicht der Schwerpunkt dieser Arbeit sein, obgleich sich mittels der bei der Nitridierung gebildeten Produkte ein schematisches V/Al/N-Phasendiagramm zeichnen lassen sollte. Zunächst sollen Schichten aus V/Al-Intermetallischen Phasen bzw. aus V(Al), der festen Lösung von Al in V, präpariert werden. Drei verschiedene Präparationsmethoden (Abb. 1) werden hierfür verwendet: Interdiffusion von V/Al-Mehrfachschichten, Interdiffusion von V_5Al_8/V -Mehrfachschichten und

direktes Sputtern von V_5Al_8 -Schichten mittels eines V_5Al_8 -Sputtertargets. Der Prozess der Interdiffusion wird hauptsächlich mittels der volumensensitiven XRD analysiert, an vereinzelt Proben auch durch Tiefenprofilanalyse mittels SNMS. XRR wird ebenfalls zur Verfolgung der Interdiffusion herangezogen. Die interdiffundierten V/Al- und V_5Al_8 /V-Mehrfachschichten bzw. die direkt gesputterten V_5Al_8 -Schichten werden dann in einem speziellen Ofen, einem so genannten RTP-System, in Ammoniak bei Temperaturen von 600-1250°C getempert. Die Reaktionsprodukte der Temperung werden wieder mittels XRD bestimmt. Der Verlauf der Reaktionsfront und die Schichtdicke des sich an der Oberfläche bildenden Nitrids werden an einzelnen Proben mittels ESCA, SNMS, XRR und TEM/EFTEM analysiert. Weiterhin wird mit AFM untersucht, wie sich die Oberflächenrauigkeit durch die Temperung in NH_3 verändert.

Die V/Al- und V_5Al_8 /V-Mehrfachschichten werden auch direkt im RTP-System in Ammoniak getempert. Es soll untersucht werden, ob sich das Reaktionsverhalten der interdiffundierten und der direkt in NH_3 getemperten Mehrfachschichten unterscheidet.

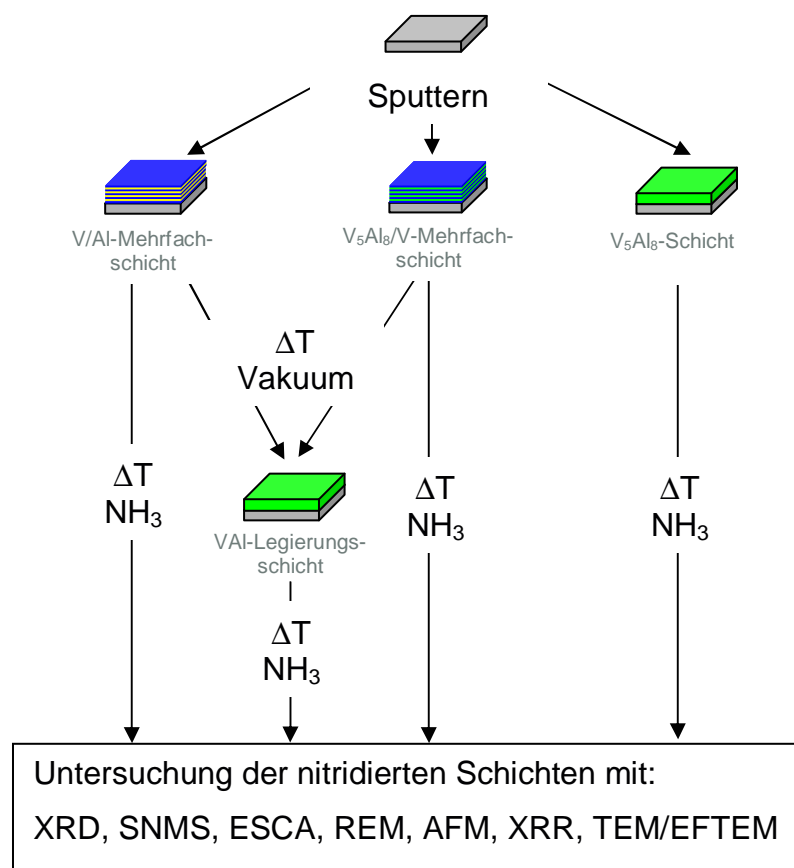


Abb. 1: Experimentelle Vorgehensweise

Im folgenden theoretischen Teil meiner Arbeit werde ich zunächst die binären Systeme Al/N, V/N und V/Al besprechen. Außerdem werde ich den apparativen Aufbau des RTP-Systems

skizzieren und die daraus folgenden Besonderheiten dieses Systems besprechen. Der theoretische Teil beinhaltet weiterhin ein Kapitel über die Analysenmethode XRR. Theorie und Aufbau der XRR werden vorgestellt sowie die physikalischen Parameter, die sich hiermit ermitteln lassen.

Im anschließenden experimentellen Teil finden sich die experimentellen Ergebnisse meiner Arbeit. Dem folgen Diskussion und Zusammenfassung.

2 Theoretischer Teil

2.1 Das System Aluminium-Stickstoff

Von dem binären System Al/N existiert lediglich ein kalkuliertes Phasendiagramm (Abb. 2) [2][10]. Aluminium bildet nur ein thermodynamisch stabiles Nitrid. Dieses Nitrid hat die Zusammensetzung AlN. Es ist ein kovalentes Nitrid (Bandlücke 6,2 eV) mit Wurtzitstruktur (siehe unten). Die Löslichkeit von Stickstoff in flüssigem Aluminium ist sehr gering [11][12]: 1×10^{-11} At% Al lösen sich beim Schmelzpunkt von Al (660°C), 2×10^{-6} At% Al bei 1000°C.

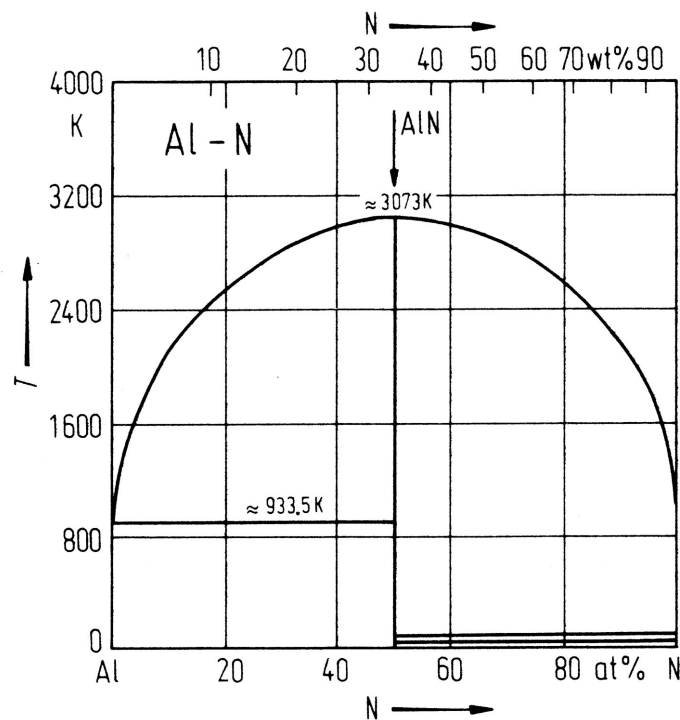


Abb. 2: berechnetes Al-N-Phasendiagramm

2.1.1 Die AlN-Struktur

AlN besitzt Wurtzit-Struktur [13], d.h. die Al-Atome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung und jede zweite Tetraderlücke ist mit einem N-Atom besetzt (Abb. 3). Sowohl die Al-Atome als auch die N-Atome sind tetraedrisch von der jeweils anderen Atomart umgeben.

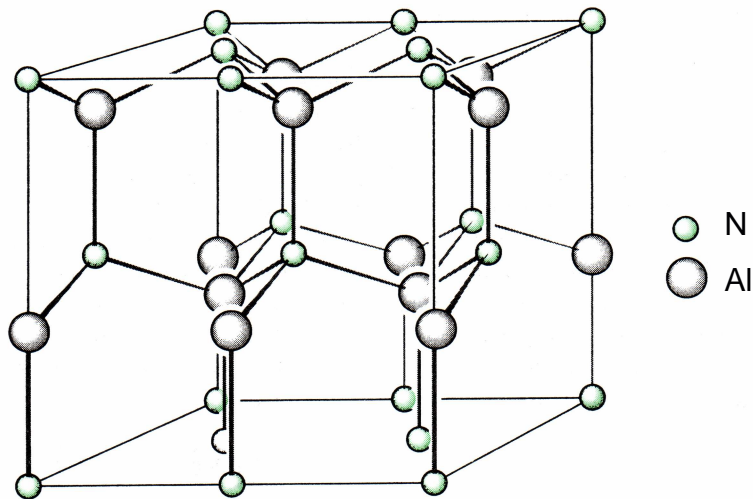


Abb. 3: AlN-Struktur

2.2 Das System Vanadium-Stickstoff

Vanadium bildet drei thermodynamisch stabile metallische Nitride (siehe Phasendiagramm Abb. 4): V(N) (feste Lösung von Stickstoff in Vanadium), V_2N (ϵ - Fe_2N -Struktur) und VN (NaCl-Struktur). Der Stickstoff ist in den metallischen Nitriden wesentlich schwächer gebunden als in den kovalenten und ionischen Nitriden. Dies macht sich in den Zersetzungsdampfdrücken von AlN und VN bemerkbar. Erhitzt man AlN unter Vakuum auf 2435°C so stellt sich ein Zersetzungsdampfdruck von 1 bar (0,1 MPa) ein [14]. Denselben Zersetzungsdampfdruck erreicht VN bereits bei 1200°C . Zwei weitere isobare Zersetzungsdampfdruckkurven bei 10 bar (1 MPa) und 100 bar (10 MPa) sind ebenfalls im V-N-Phasendiagramm eingezeichnet.

Charakteristisch für das V-N-Phasendiagramm sowie für alle metallischen Nitride ist auch die große Phasenbreite der Nitride im Vergleich zu kovalenten Nitriden.

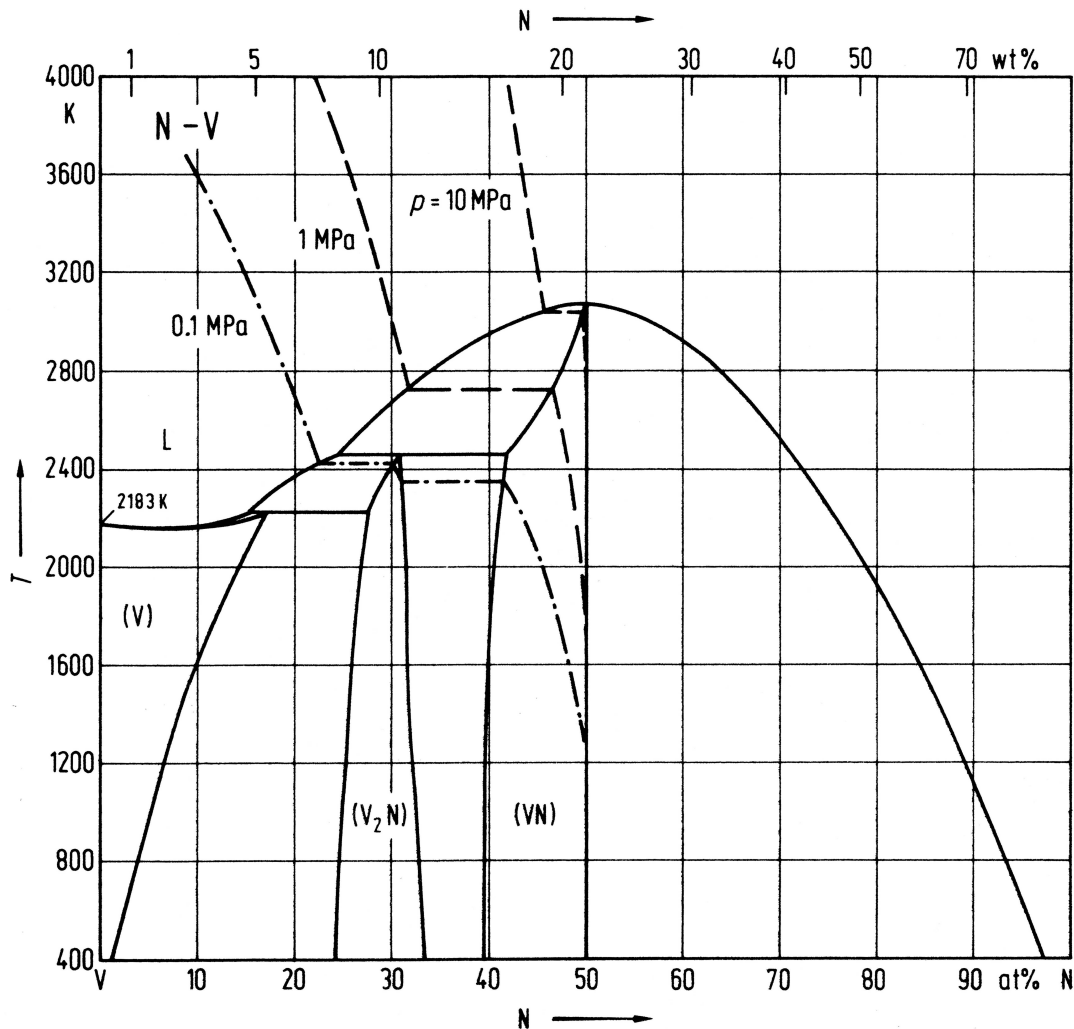


Abb. 4: V-N-Phasendiagramm

2.2.1 Die V(N)-Struktur

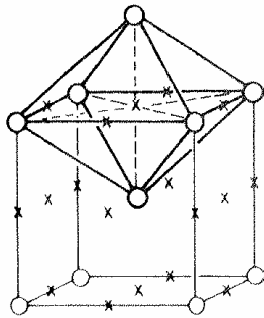
In der V(N)-Struktur besitzen die V-Atome eine kubisch-innenzentrierte Struktur und die N-Atome besetzen die verzerrt oktaedrischen Lücken zwischen den V-Atomen [15] (Abb. 5). Diese Lücken werden nur bis zu maximal 20,5% statistisch besetzt. Dies entspricht der maximalen Löslichkeit von 17 At% N bei 1900°C (siehe Phasendiagramm oben).

Die Löslichkeit von Stickstoff in Vanadium ist stark temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur lösen sich nur wenige Prozent Stickstoff in Vanadium.

Durch die N-Einlagerung wird das V-Gitter aufgeweitet. Henry et al. [16] fanden einen nahezu linearen Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter und dem Stickstoffgehalt:

$$a = 3,877 \times 10^{-3} \times c(N)[\text{At}\%] + 3,0261 \quad [\text{Å}]$$

Gl. 1

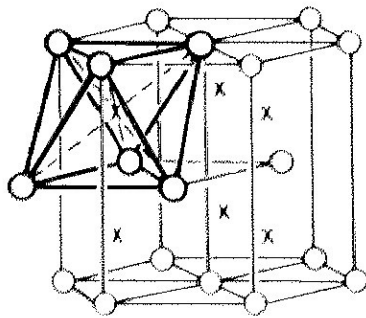


- : V-Atome
- x : verzerrt oktaedrische interstitielle Positionen der N-Atome (nur zum Teil besetzt)

Abb. 5: V(N)-Struktur

2.2.2 Die V_2N -Struktur

V_2N besitzt eine ϵ - Fe_2N -Struktur [17], das heißt die Metallatome bilden eine hexagonal dichteste Kugelpackung und die N-Atome besetzen die Hälfte der oktaedrischen Lücken (Abb. 6).



- : V-Atome
- x : oktaedrische interstitielle Positionen der N-Atome (zur Hälfte besetzt)

Abb. 6: V_2N -Struktur

Die Besetzung der oktaedrischen Lücken in der V_2N -Struktur erfolgt nicht statistisch wie in der V(N)-Struktur, sondern geordnet. Abb. 7d zeigt, wie die interstitiellen Positionen in der V_2N -Struktur mit Stickstoff besetzt sind. Neben der V_2N -Struktur sind in Abb. 7 auch verwandte Me_2X -Strukturtypen abgebildet. Auch sie besitzen eine hexagonal dichteste Kugelpackung der Metallatome, unterscheiden sich aber in der Ordnung der N- bzw. C-Atome. Bei hohen Temperaturen liegt aufgrund des steigenden Entropiefaktors möglicherweise eine statistische Verteilung der N- bzw. C-Atome vor [15].

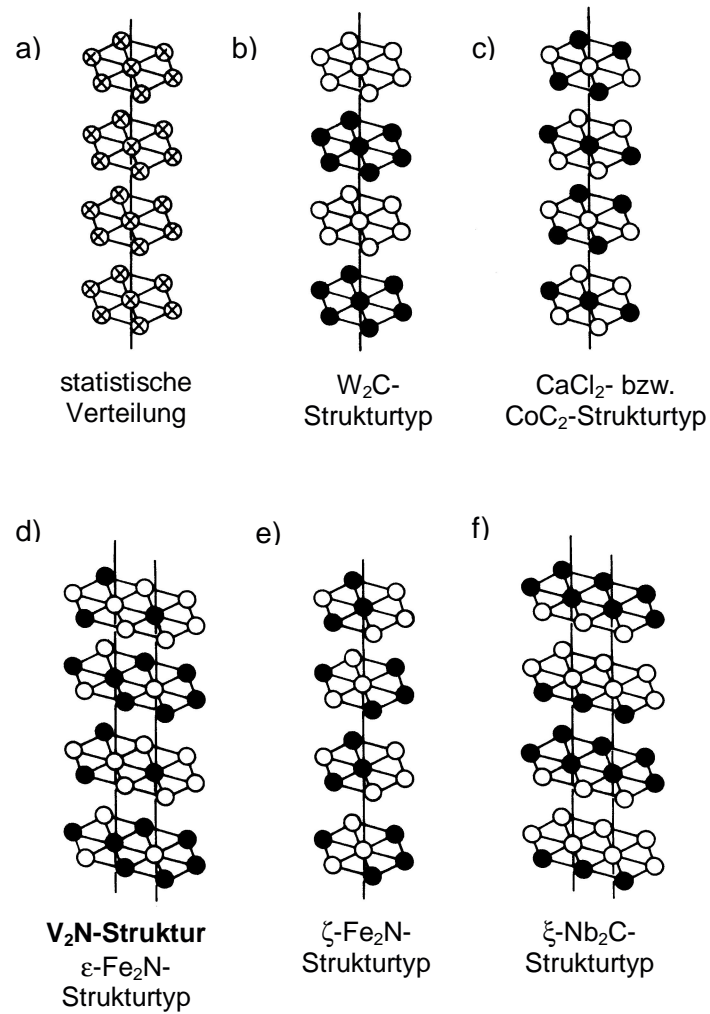


Abb. 7: Lage der N-Atome in der V_2N -Struktur und verwandten Strukturen. Nur die N-Ebenen sind zu sehen. Die hexagonal dichtest gepackten Metall-Ebenen befinden sich zwischen den N-Ebenen. \otimes interstitielle Position ist zu 50% statistisch besetzt, \bullet interstitielles Atom (N, C), \circ interstitielle Position ist nicht besetzt.

2.2.3 Die VN-Struktur

VN besitzt NaCl-Struktur (Abb. 8) [18]. Die Metallatome bilden eine kubisch dichteste Kugelpackung, und die N-Atome befinden sich in den oktaedrischen Lücken zwischen den V-Atomen. Bei der Stöchiometrie VN sind alle Lücken besetzt. Bei geringerem Stickstoffgehalt ($\text{VN} \rightarrow \text{VN}_{0,765}$) werden die oktaedrischen Lücken nicht vollständig besetzt. Lengauer [19] fand einen linearen Zusammenhang zwischen dem VN-Gitterparameter und dem Stickstoffgehalt der VN_{1-x} -Phase (Abb. 9).

○ : V-Atome

× : N-Atome

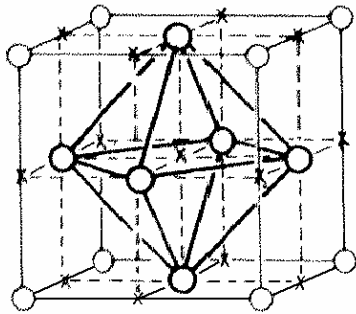


Abb. 8: VN-Struktur

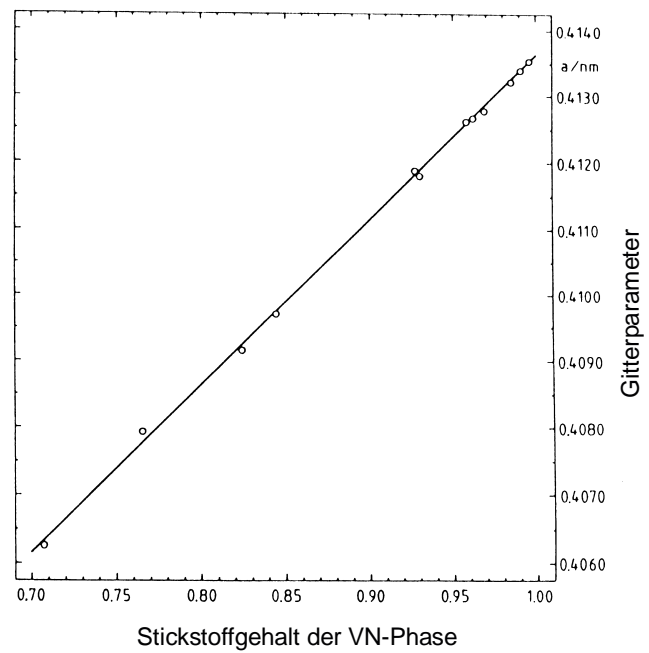


Abb. 9: Gitterparameter der VN-Phase als Funktion des Stickstoffgehaltes

2.3 Das System Aluminium-Vanadium

Abb. 10 zeigt das V-Al-Phasendiagramm [1]. Es zeichnet sich aus durch eine große Löslichkeit von Aluminium in Vanadium (bis zu 40 At% Al). Sechs verschiedene Intermetallische Phasen existieren im System V/Al: Al_{21}V_2 , Al_{45}V_7 , Al_{23}V_4 , Al_3V , V_5Al_8 und V_3Al . Die Homogenitätsbereiche dieser Intermetallischen Phasen sind mit Ausnahme von V_3Al sehr eng (Strichphasen).

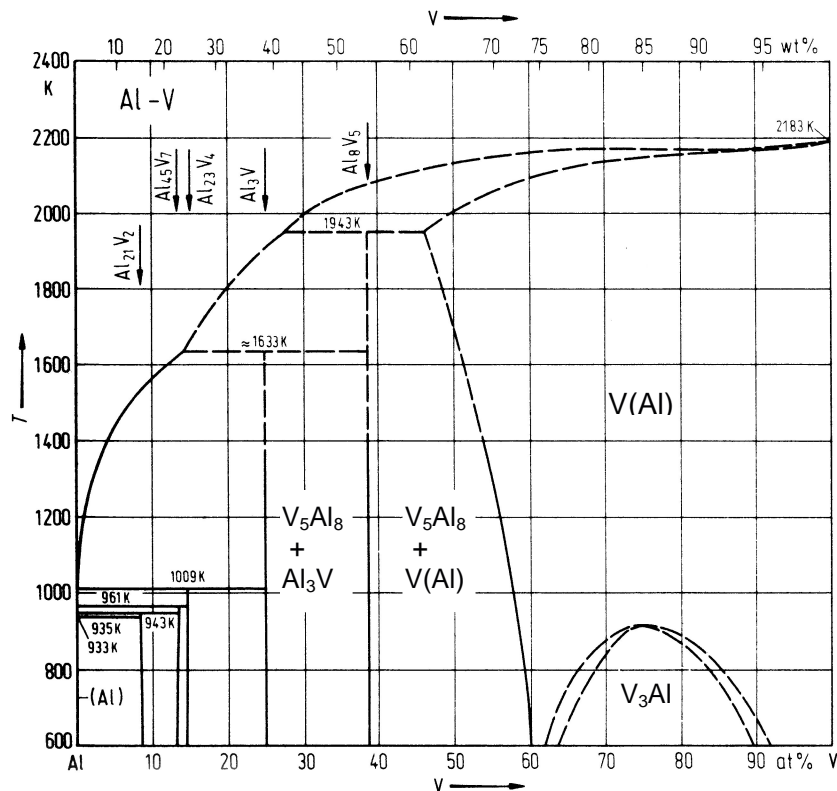


Abb. 10: V-Al-Phasendiagramm

2.3.1 Die Al_{21}V_2 -, Al_{45}V_7 und Al_{23}V_4 -Struktur

Die zentralen Baueinheiten der Al_{21}V_2 -, Al_{45}V_7 - und Al_{23}V_4 -Struktur sind Ikosaeder, in deren Zentrum ein V-Atom sitzt [20]. Während in der Al_{21}V_2 -Struktur die Ecken des Ikosaeders ausschließlich mit Al-Atomen besetzt sind (Abb. 11) [21], sind die Ecken der V-reicheren Strukturen sowohl mit Al- als auch V-Atomen besetzt [22][23]. Die Ikosaeder ihrerseits sind über gemeinsame Ecken zu Tetraedern (Abb. 12) verknüpft (Al_1 und Al_2 bezeichnen Al-Atome auf unterschiedlichen kristallographischen Lagen in der Al_{21}V_2 -Struktur, Al_1 in 96(g), Al_2 in 48(f), Raumgruppe $\text{Fd}3\text{m}$).

Die Al_{21}V_2 -, Al_{45}V_7 - und Al_{23}V_4 -Struktur unterscheiden sich in der Verknüpfung dieser Tetraederbaueinheiten. In der Al_{21}V_2 -Struktur bilden die Tetraederbaueinheiten wieder einen

Tetraeder (Abb. 13). Zusätzliche Al-Atome (Al_3) befinden sich in der Mitte der großen Tetraederflächen. Die $Al_{45}V_7$ -Struktur besteht aus eckenverknüpften Doppeltetraederbaueinheiten (Abb. 15) und die $Al_{23}V_4$ -Struktur (Abb. 16) aus Ketten von Tetraederbaueinheiten, die abwechselnd über Ecken und Flächen miteinander verknüpft sind.

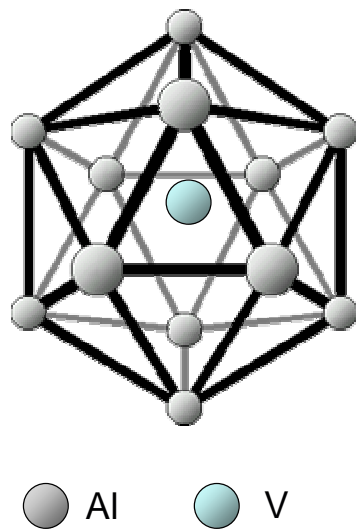
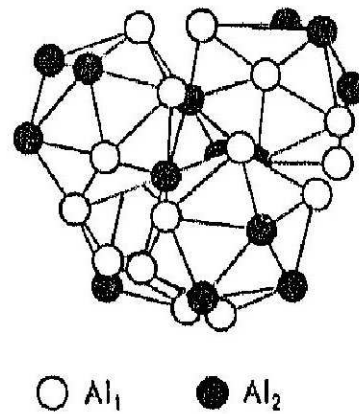
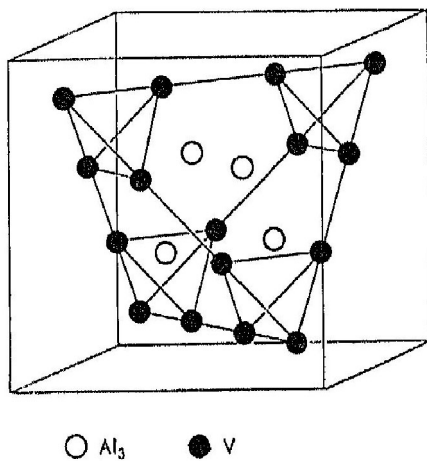
Abb. 11: Icosaeder in $Al_{21}V_2$ Abb. 12: Tetraeder aus Iksaedern in $Al_{21}V_2$ 

Abb. 13: $Al_{21}V_2$ -Struktur, Tetraeder aus Tetraedern wie in Abb. 12, die Al-Atome der Iksaeder wurden weggelassen, ● V-Atome (Zentren der Iksaeder)

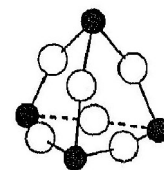


Abb. 14: Schematische Darstellung für einen Tetraeder aus Iksaedern in Abb. 15 und Abb. 16, ● V-Atome (Zentren der Iksaeder), ○ Brückenatome zweier Iksaeder

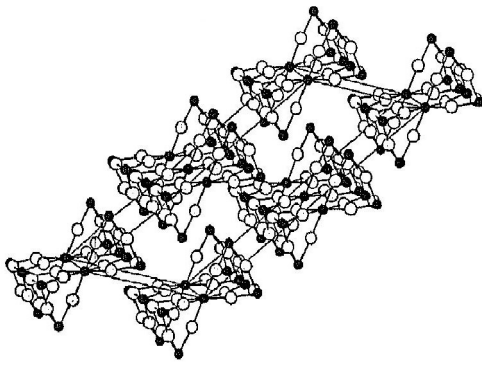


Abb. 15: Al_{45}V_7 -Struktur bestehend aus eckenverknüpften Doppeltetraederbaueinheiten (vgl. Abb. 14)

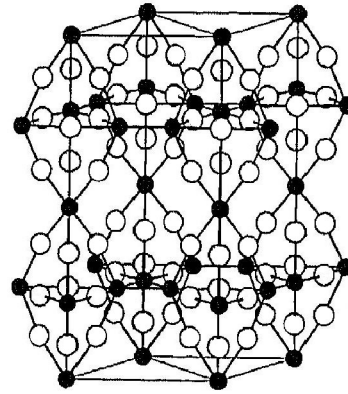
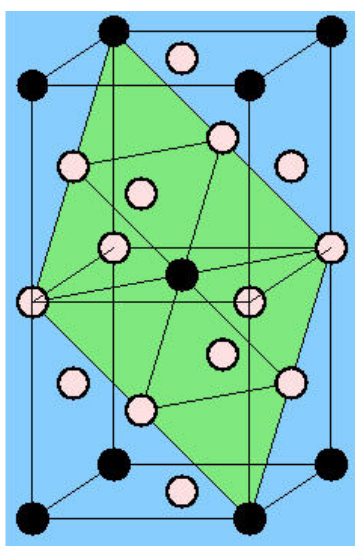


Abb. 16: Al_{23}V_4 -Struktur, Ketten aus Tetraederbaueinheiten (vgl. Abb. 14), die alternierend über Ecken und Flächen miteinander verknüpft sind

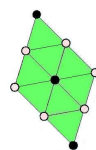
2.3.2 Die Al_3V -Struktur

Al_3V besitzt Al_3Ti -Struktur (Abb. 17) [24]. Sie lässt sich als Ordnungsstruktur der kubisch dichtesten Kugelpackung ansehen. Die Al- und V-Atome sind nicht wie bei einer festen Lösung statistisch verteilt, sondern nehmen definierte Gitterpositionen ein. Dies führt im Fall von Al_3V zu einer Verdopplung der Elementarzelle (Überstruktur), was sich im XRD durch zusätzliche Reflexe bemerkbar macht. Der grün eingefärbte Bereich in Abb. 17 zeigt die dichtest besetzte Ebene in der Al_3V -Struktur an. Durch die Verdopplung der Elementarzelle in c-Richtung ändert sich die Indizierung dieser Ebene von (111) nach (112).



● : V-Atome

○ : Al-Atome

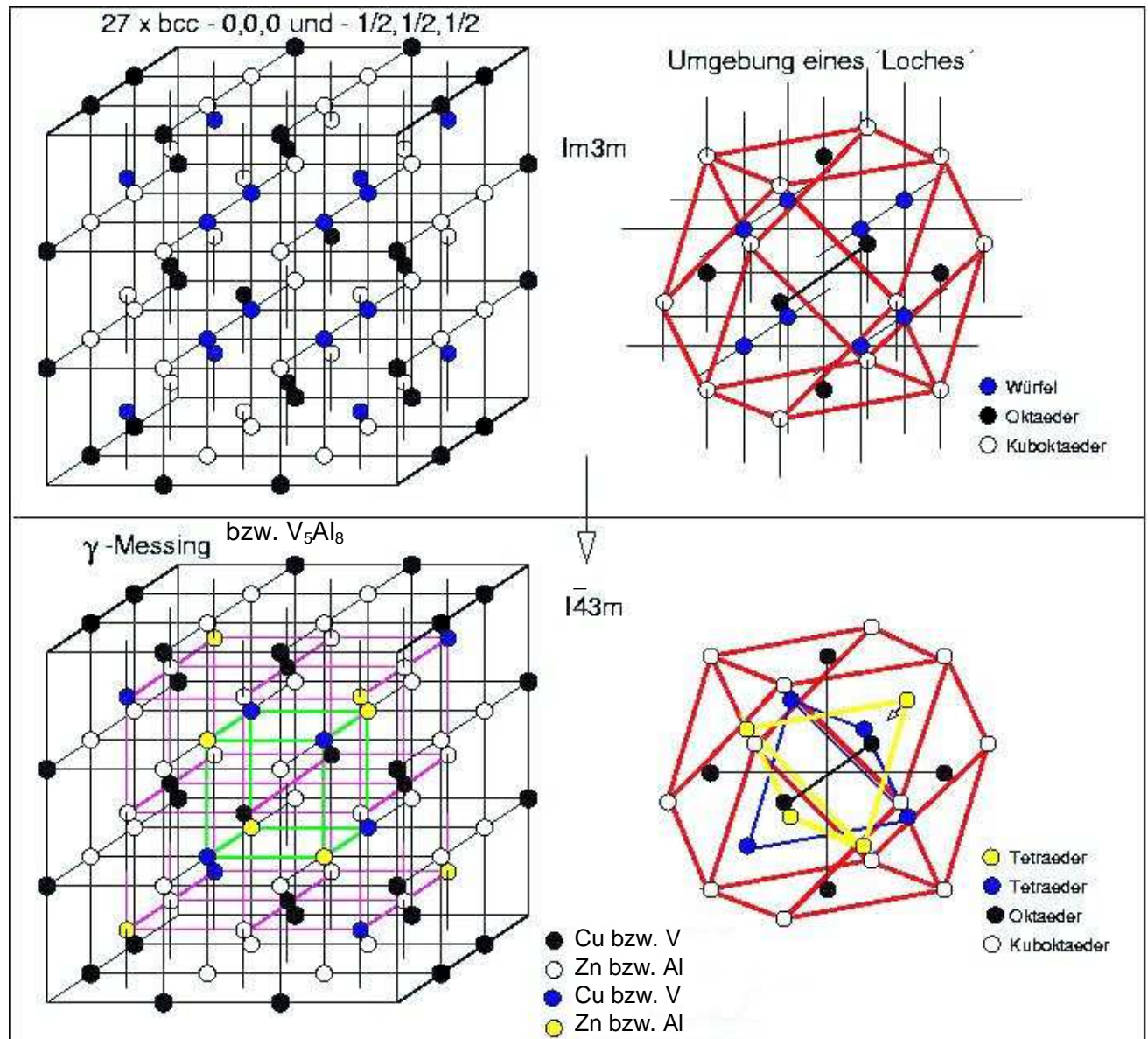


dichtest besetzte (112) Ebene

Abb. 17: Al_3V -Struktur

2.3.3 Die V_5Al_8 -Struktur

V_5Al_8 besitzt γ -Messing-Struktur (Abb. 18) [25]. Die V_5Al_8 -Struktur kann in folgender Weise als Defekt-Typ der kubisch innenzentrierten Struktur (V-Struktur) beschrieben werden. Setzt man $3 \times 3 \times 3 = 27$ kubisch innenzentrierte Elementarzellen (mit je 2 Atomen) zu einer großen kubischen Zelle mit 54 Atomen zusammen (Abb. 18 oben) und entfernt die Atome an den Würfecken (= $8/8 = 1$ Atom) und das Atom im Zentrum (1 Atom), dann verbleiben 52 Atome in der Elementarzelle.

Abb. 18: V_5Al_8 -Struktur

Dadurch ergeben sich insgesamt drei verschiedene Atomsorten, die um die entstehenden "Löcher" angeordnet sind und folgende Symmetrien besitzen: ● Würfel, ● Oktaeder und ○ Kuboktaeder.

Die Kuboktaeder füllen den Raum lückenlos. Eine Verzerrung um die Lücken führt zu einer Symmetrierniedrigung (Abb. 18 unten) von der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ zur Raumgruppe $I\bar{4}3m$. Aus dem inneren Würfel werden zwei Tetraeder (gelb und blau).

2.3.4 Die V_3Al -Struktur

V_3Al besitzt Cr_3Si -Struktur (Raumgruppe $Pm\bar{3}n$) [26]. Aluminium besetzt die Ecken und das Zentrum der kubisch primitiven Elementarzelle (Abb. 19). Je zwei V-Atome sitzen auf den sechs Flächenhalbierenden der Elementarzelle. Der Abstand zu den Kanten der Elementarzelle beträgt $\frac{1}{4}$ des Gitterparameters.

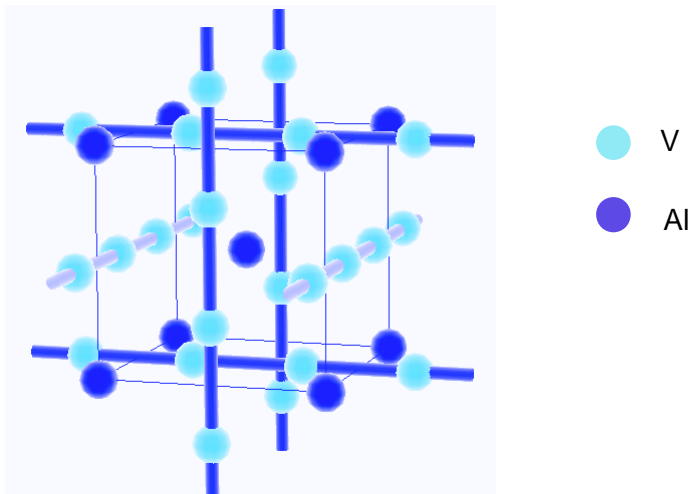


Abb. 19: V_3Al -Struktur

2.4 XRR: Röntgen-Reflektometrie

Röntgen-Reflektometrie ist eine präzise und zerstörungsfreie Methode zur Bestimmung von Schichtdicken [27]. Der Messbereich der Schichtdicke reicht von 1-200 nm, abhängig von der Dichte der Schicht, die sich ebenfalls mittels XRR bestimmen lässt. Es lassen sich nicht nur Einzelschicht-Systeme, bestehend aus Schicht und Substrat, sondern auch Multischichtsysteme analysieren. Des Weiteren können die Oberflächen- und Grenzflächenrauigkeit ermittelt werden.

2.4.1 Aufbau der XRR-Messung

Der schematische Aufbau der XRR-Messung ist in Abb. 20 zu sehen. Die von einer Röntgenröhre ausgehende Röntgenstrahlung (Primärstrahl) trifft unter sehr kleinem Winkel ($0-2^\circ$) auf die Oberfläche und wird reflektiert. Die Messung erfolgt unter Reflexionsgeometrie, d.h. der Winkel der Röntgenröhre zur Oberfläche ist gleich dem Winkel des Detektors zur Oberfläche. Während der Messung wird der Einfallswinkel und Detektorwinkel schrittweise erhöht und die Intensität der reflektierten Strahlung aufgezeichnet. Am Ende der Messung erhält man eine so genannte Reflektometriekurve, die die Abhängigkeit der Intensität der reflektierten Strahlung vom Einfallswinkel wiedergibt. Die Reflektivität (Ordinate in Abb. 21) ist definiert als der Quotient „Intensität der reflektierten Strahlung“/„Intensität der Primärstrahlung“.

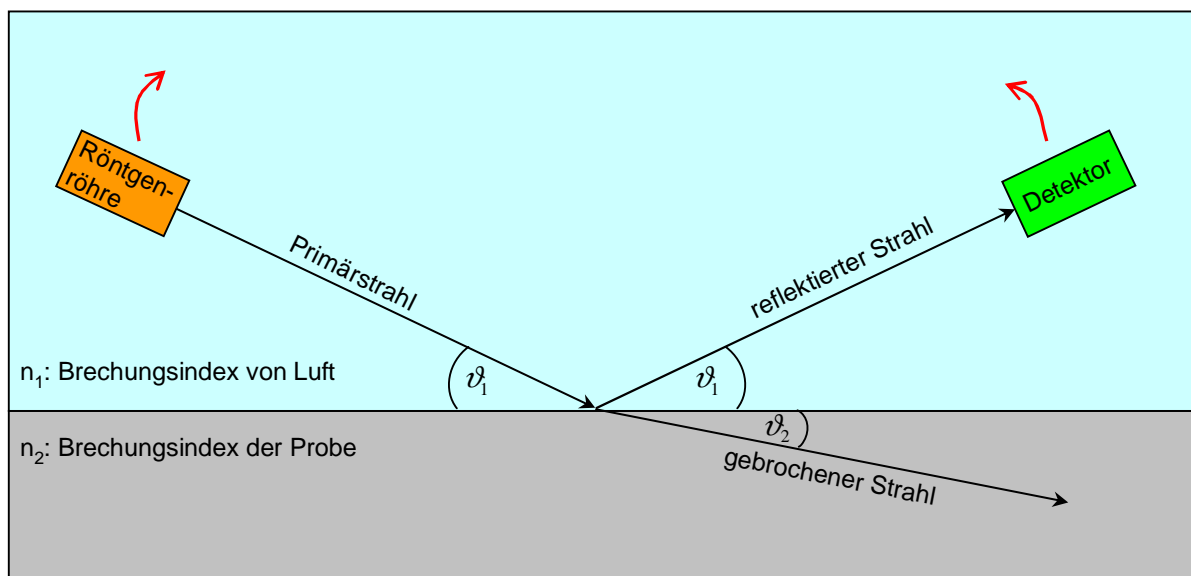


Abb. 20: Schematischer Aufbau der XRR-Messung

2.4.2 Theorie der Röntgenreflektometrie

2.4.2.1 Reflexion von Röntgenstrahlung an einer Oberfläche

Trifft Röntgenstrahlung unter sehr kleinem Winkel ($< 1^\circ$) auf eine glatte Oberfläche, so wird sie total reflektiert. Oberhalb des kritischen Winkels der Totalreflexion ϑ_c (Abb. 21) wird der Primärstrahl nur noch zu einem geringen Teil reflektiert, der größte Teil dringt in den Festkörper ein. Beim Eindringen in den Festkörper wird die Röntgenstrahlung gebrochen. Der Winkel des gebrochenen Strahls zur Oberfläche ϑ_2 ist kleiner als der Einfallswinkel ϑ_1 (Abb. 20). Dies liegt daran, dass Luft für Röntgenstrahlung geringfügig optisch dichter ist – also einen kleineren Brechungsindex besitzt - als Materie. Der Brechungsindex n des Festkörpers lässt sich wie folgt berechnen:

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad \text{Gl. 2}$$

δ : dispersiver Term ($\approx 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$)

β : absorptiver Term ($\approx 1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-7}$)

Der kritische Winkel der Totalreflexion ϑ_c lässt sich berechnen, indem man im Snelliusschen Brechungsgesetz für ϑ_2 den Wert 0° einsetzt.

$$n_1 \cos \vartheta_1 = n_2 \cos \vartheta_2 \quad \text{Gl. 3}$$

mit $n_1 \cong 1$, $\vartheta_1 \equiv \vartheta_c$, $\vartheta_2 = 0$

$$\Rightarrow \cos \vartheta_c = n_2$$

mit $n_2 \cong 1 - \delta$ wegen $\delta \gg \beta$

$$\Rightarrow \vartheta_c = \arccos(1 - \delta)$$

mit $\arccos(1 - \delta) \cong \sqrt{2\delta}$

$$\Rightarrow \boxed{\vartheta_c = \sqrt{2\delta}} \quad \text{Gl. 4}$$

Der dispersive und der absorptive Term für einen Festkörper bekannter Zusammensetzung berechnen sich wie folgt [28]:

$$\delta = \frac{N_A \cdot r_0 \cdot \lambda^2}{2\pi} \cdot \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} \cdot (Z_j + f_j')$$
Gl. 5

$$\beta = \frac{N_A \cdot r_0 \cdot \lambda^2}{2\pi} \cdot \sum_j \frac{\rho_j}{A_j} \cdot f_j'' \quad \text{Gl. 6}$$

N_A : Avogadro-Zahl

r_0 : klassischer Elektronenradius, $r_0 = 2,818 \cdot 10^{-15}$ m

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

ρ_j : Dichte des Elementes j im Festkörper

A_j : Atomgewicht des Elementes j

Z_j : Ordnungszahl des Elementes j

f_j' : Dispersionskorrektur des Atomformfaktors für das Element j

f_j'' : Absorptionskorrektur des Atomformfaktors für das Element j

Bei einem Festkörper bekannter Zusammensetzung lässt sich mittels Gl. 5 aus dem Grenzwinkel der Totalreflexion ϑ_c seine Dichte berechnen. Der komplette Verlauf der Reflektometriekurve lässt sich mittels der Fresnelgleichungen (Gl. 7) berechnen. p_2 und q_2 in Gl. 8 und Gl. 9 sind der Real- und Imaginärteil des Winkels ϑ_2 , den man durch Auflösen des Snelliusschen Brechungsgesetzes $\cos \vartheta_1 = n_2 \cos \vartheta_2$ nach ϑ_2 erhält.

$$R \equiv \frac{I}{I_0} = \left| \frac{\sin \vartheta_1 - n_2 \sin \vartheta_2}{\sin \vartheta_1 + n_2 \sin \vartheta_2} \right|^2 \cong \left| \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_1 + \vartheta_2} \right|^2 = \frac{(\vartheta_1 - p_2)^2 + q_2^2}{(\vartheta_1 + p_2)^2 + q_2^2} \quad \text{Gl. 7}$$

mit

$$p_2^2 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\vartheta_1^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} + (\vartheta_1^2 - 2\delta) \right] \quad \text{Gl. 8}$$

$$q_2^2 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\vartheta_1^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\vartheta_1^2 - 2\delta) \right] \quad \text{Gl. 9}$$

Abb. 21 zeigt die experimentelle und die mittels Gl. 7 berechnete Reflektometriekurve von Silizium. Im vorderen Bereich der Totalreflexion zeigt die experimentelle Kurve einen anderen Verlauf als die berechnete. Dies hat mehrere Ursachen. 1. der Röntgenstrahl besitzt trotz Verwendung eines Multilayer-Spiegels eine gewisse Divergenz und die Detektorblende besitzt eine Öffnung von 0,1 mm. Dies hat zur Folge, dass der Primärstrahl auch nahe dem 0-Punkt noch zu sehen ist. 2. der Röntgenstrahl ist nicht wie in der Theorie infinitesimal dünn, sondern hat eine Breite von ca. 1 mm, was dazu führt, dass die Strahlungsleistung pro

Fläche mit zunehmendem Einfallswinkel zunimmt. Dies führt dazu, dass auch die Reflektivität im Bereich vor dem kritischen Winkel der Totalreflexion ansteigt. Die bestrahlte Fläche ist zwar bei kleinerem Winkel ebenfalls größer, was den Effekt der geringeren Strahlungsleistung kompensieren würde. Wegen der über der Probe sitzenden Blende gelangt aber nur die in der Nähe der Probenmitte auftreffende Röntgenstrahlung in den Detektor.

Der kritische Winkel der Totalreflexion lässt sich am einfachsten durch Bildung der 1. Ableitung der Reflektivitätskurve bestimmen (Abb. 22). Am kritischen Winkel der Totalreflexion besitzt diese nämlich ein Minimum. Dieses Verfahren eignet sich sehr gut, um mittels eines definierten Standards wie z.B. eines Siliziumwafers die Winkeleinstellung des Reflektometers zu justieren.

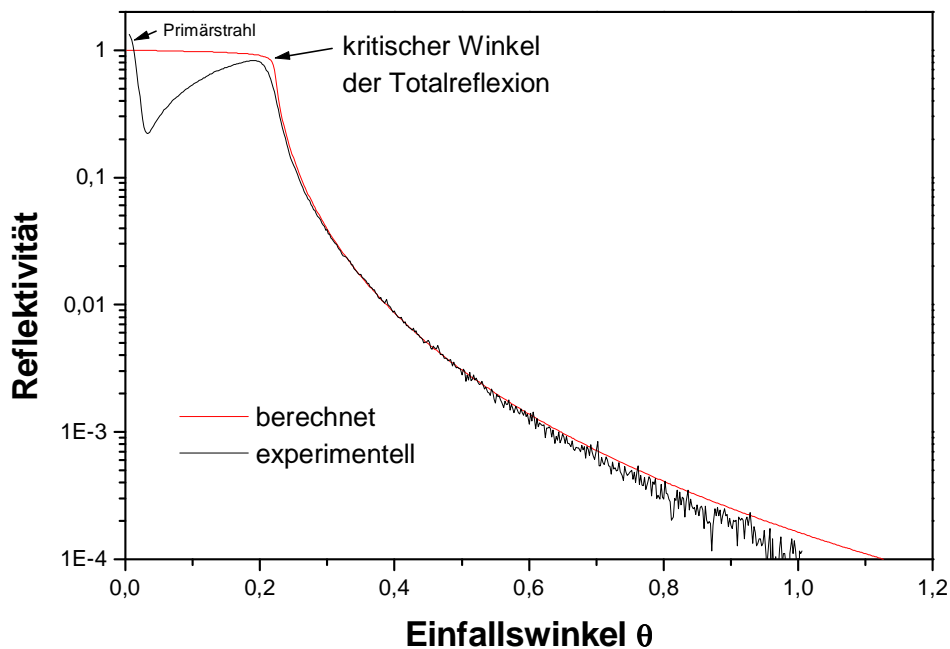


Abb. 21: Röntgen-Reflektometrie-Kurve von Silizium

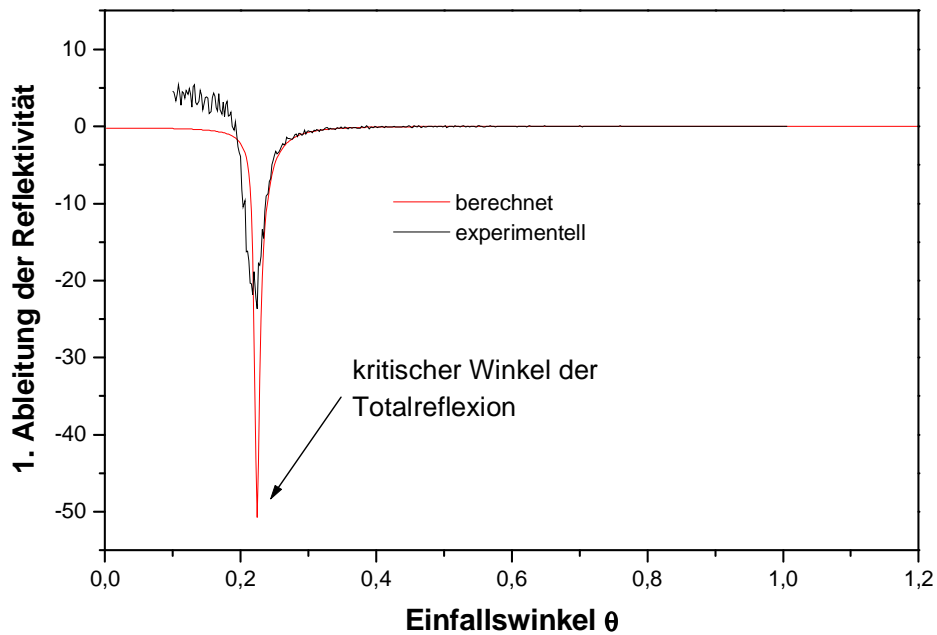


Abb. 22: 1. Ableitung der Reflektivitätskurve von Silizium

2.4.2.2 Einfluss der Rauigkeit auf die Reflektivität

Rauhe Oberflächen zeigen eine verminderte Reflektivität. Die Rauigkeit führt zu einer Dämpfung der Reflektivität, die durch Gl. 10 [29] beschrieben wird.

$$R_{\text{rauh}} = R_{\text{glatt}} \cdot e^{-4 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \vartheta_1 p_2 \sigma^2} \quad \text{Gl. 10}$$

σ : Rauigkeit der Oberfläche in [nm]

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung in [nm]

R_{glatt} : Reflektivität einer glatten Oberfläche mit $\sigma = 0$ nm, vgl. Gl. 7

Abb. 23 zeigt drei berechnete Reflektivitätskurven für Silizium mit unterschiedlicher Oberflächenrauigkeit.

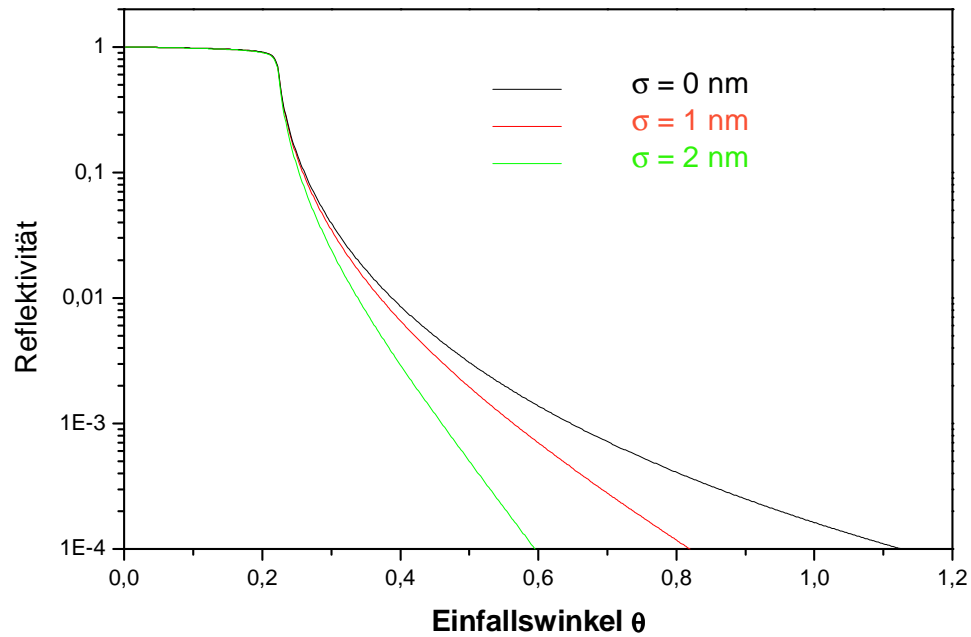


Abb. 23: Abhängigkeit der Reflektivität von der RMS-Rauhigkeit σ der Si-Oberfläche, Reflektivitätskurven berechnet mit Gl. 10

2.4.2.3 Einfluss der Absorption auf die Reflektivität

Die Absorption (vgl. Gl. 7 - Gl. 9) macht sich in der Röntgen-Reflektometrie durch bemerkbar, dass die Reflektivität bereits vor Erreichen des Grenzwinkels der Totalreflexion sinkt (Abb. 24, [30]). Der Verlauf der Reflektometrie wird bestimmt durch das Verhältnis von absorptivem Term β zu dispersivem Term δ (typischer Wert von $\beta/\delta = 0,1$).

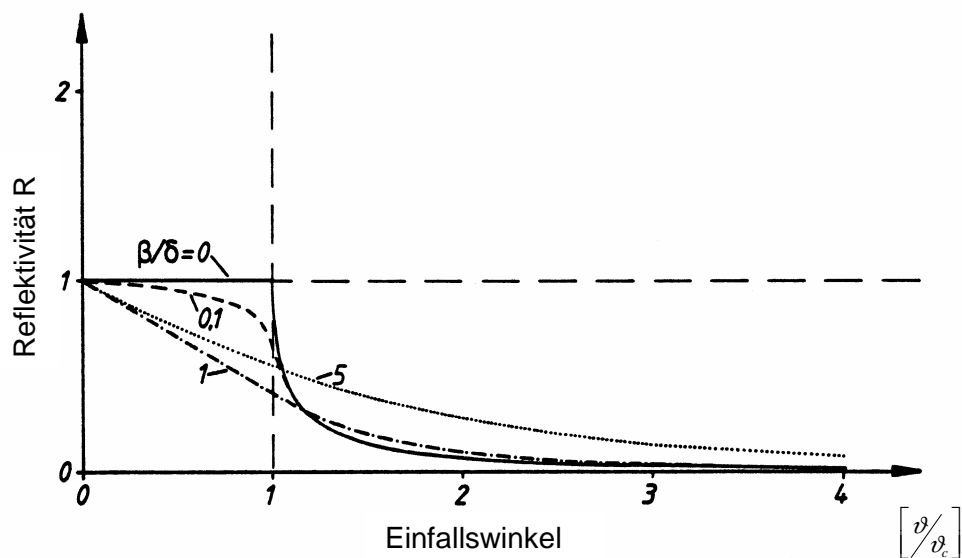


Abb. 24: Einfluss der Absorption auf die Reflektivität

2.4.2.4 Reflexion von Röntgenstrahlung an einer dünnen Schicht

Besteht die Probe aus einer dünnen Schicht (1-200 nm) auf einem Substrat, so wird der Röntgenstrahl nicht nur an der Oberfläche reflektiert, sondern auch an der Grenzfläche zwischen der Schicht und Substrat (Abb. 26). Dies führt zu einer Interferenz zwischen den an der Oberfläche reflektierten Röntgenstrahlen und den an der Grenzfläche reflektierten Röntgenstrahlen. In der Reflektivitätskurve (Abb. 25) macht sich konstruktive Interferenz durch Maxima und destruktive Interferenz durch Minima bemerkbar.

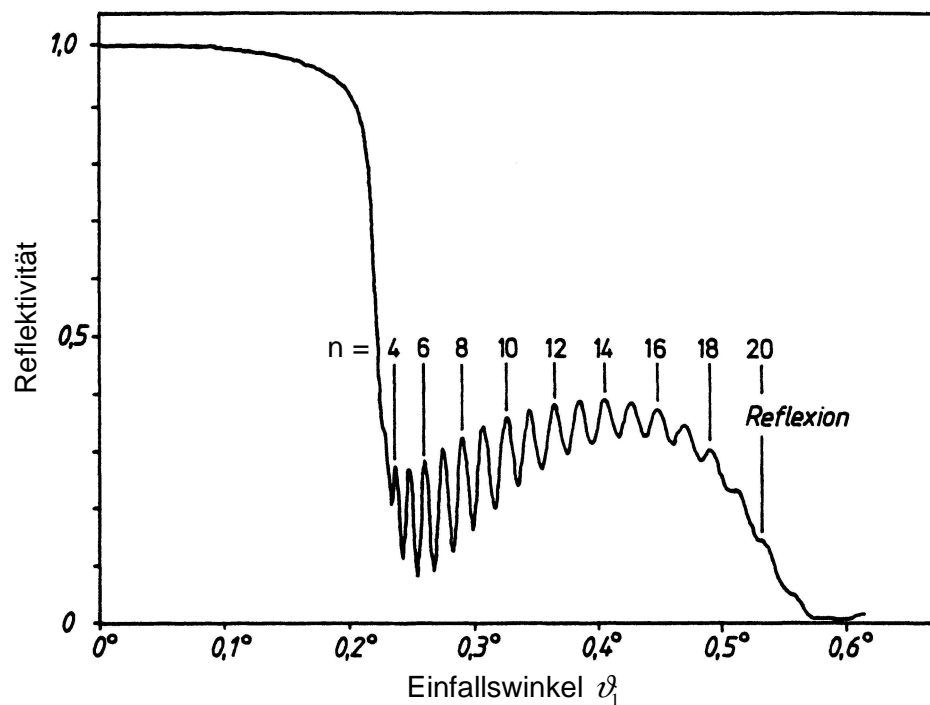


Abb. 25: Reflektivitätskurve einer 181 nm dicken Si-Schicht auf Tantal, n : Ordnung des Maximums

2.4.2.5 Position der Maxima in der Reflektivitätskurve

Die an der Grenzfläche Schicht/Substrat reflektierten Röntgenstrahlen besitzen eine längere Wegstrecke als Röntgenstrahlen, die an der Oberfläche reflektiert werden (Abb. 26). Der Unterschied in der Wegstrecke beträgt die rot markierte Strecke \overline{EFG} . Zu einer konstruktiven Interferenz zwischen den an der Oberfläche und den an der Grenzfläche reflektierten Röntgenstrahlen kommt es, wenn die Wegstreckendifferenz \overline{EFG} ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge λ beträgt (Gl. 11). Für den Fall, dass der Brechungsindex des Substrates n_3 größer ist als der der Schicht kommt es zu einem Phasensprung von π an der Grenzfläche Schicht/Substrat, und konstruktive Interferenz tritt dann bei einer Wegstreckendifferenz von $(n + \frac{1}{2}) \cdot \lambda$ auf.

$$\Delta = n \cdot \lambda = \overline{EF} + \overline{FG} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad \text{Gl. 11}$$

Die Wegstrecke \overline{EF} und \overline{FG} berechnen sich zu:

$$\overline{EF} = \overline{FG} = d \cdot \sin \vartheta_2 \quad \text{Gl. 12}$$

mit $\sin \vartheta \cong \vartheta$ für kleine Winkel

$$\Rightarrow \Delta = n \cdot \lambda \cong 2 \cdot d \cdot \vartheta_2 \quad \text{Gl. 13}$$

Der Realteil des komplexen Winkels ϑ_2 berechnet sich unter Vernachlässigung der Absorption mit Gl. 8 zu $\vartheta_2 = \sqrt{\vartheta_1^2 - 2\delta}$.

$$\Rightarrow \Delta = n \cdot \lambda \cong 2 \cdot d \cdot \sqrt{\vartheta_1^2 - 2\delta} \quad \text{Gl. 14}$$

$$\Rightarrow \vartheta_{1, \max}^2 = \frac{\lambda^2}{4d^2} \cdot n^2 + 2\delta \quad \text{Gl. 15}$$

Trägt man aus der Messung die Maxima $\vartheta_{1, \max}^2$ gegen das Quadrat der Interferenzordnung n^2 auf (Abb. 27), so erhält man aus der Steigung die Dicke der Schicht und aus dem y-Achsenabschnitt mittels Gl. 5 die Dichte der Schicht.

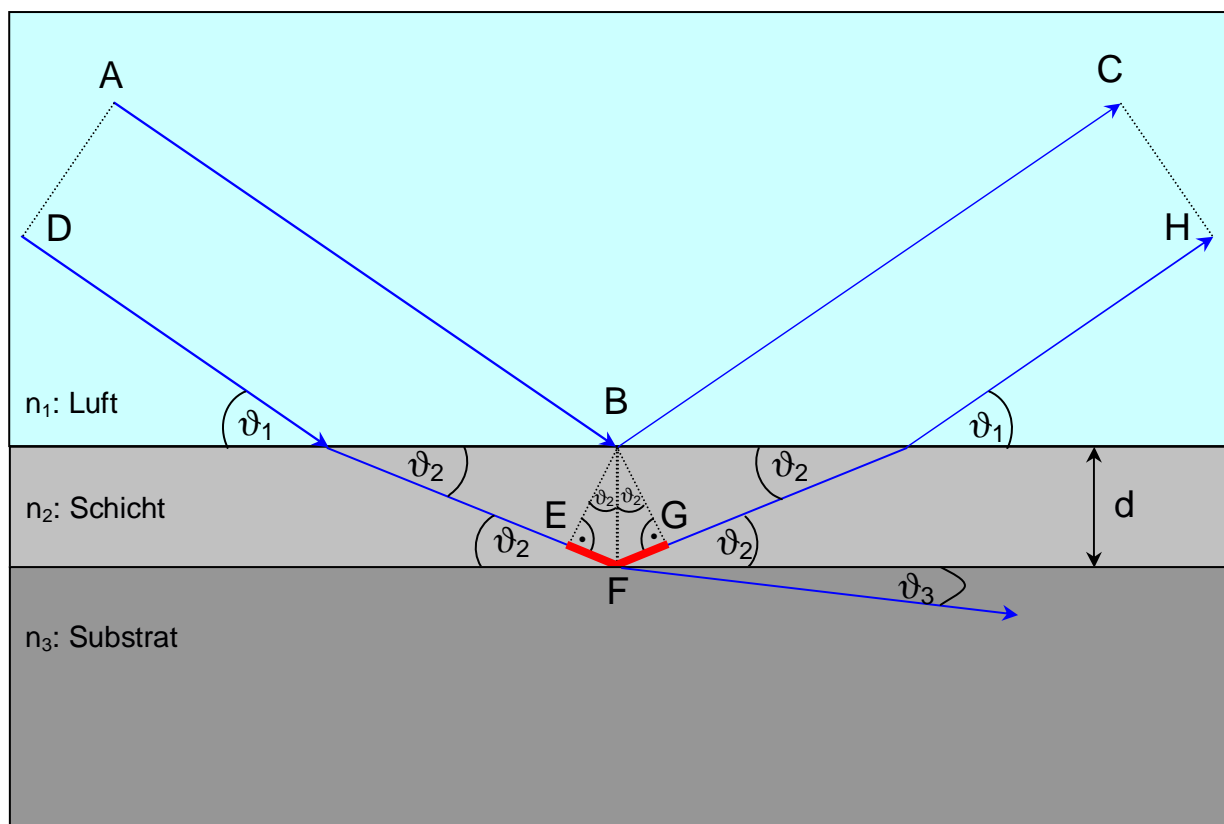


Abb. 26: Reflexion von Röntgenstrahlung an einer Schicht

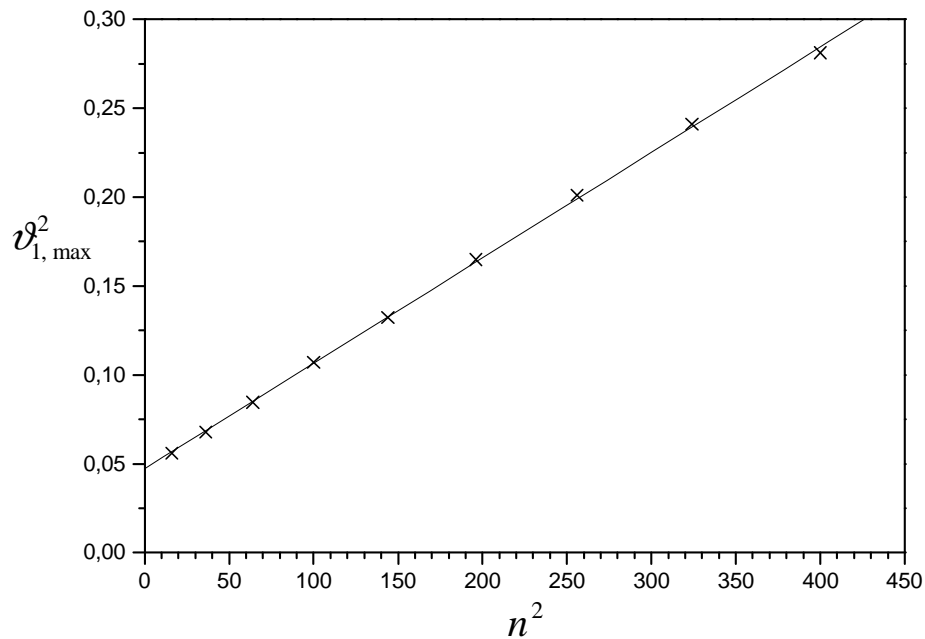


Abb. 27: Auswertung der Reflektivitätskurve in Abb. 25, n^2 : Quadrat der Interferenzordnung des Maximums, Dicke der Si-Schicht 181 nm, Dichte der Si-Schicht 2,20 g/cm³

2.4.2.6 Auswertung der Reflektometrieurve mittels Simulation

Die Reflektivität R einer Schicht auf einem Substrat berechnet sich zu [28]:

$$R = \left| \frac{r_1 + r_2 \cdot e^{2i \frac{2\pi}{\lambda} \vartheta_2 d}}{1 + r_1 \cdot r_2 \cdot e^{2i \frac{2\pi}{\lambda} \vartheta_2 d}} \right|^2 \quad \text{Gl. 16}$$

mit:

$$r_1 = \frac{A_{1, \text{refl.}}}{A_1} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta_1 + \vartheta_2} \cdot e^{-2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \vartheta_1 \vartheta_2 \sigma_1^2}$$

$$r_2 = \frac{A_{2, \text{refl.}}}{A_2} = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_3}{\vartheta_2 + \vartheta_3} \cdot e^{-2 \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \vartheta_2 \vartheta_3 \sigma_2^2}$$

$A_1, A_{1, \text{refl.}}$: Amplitude der Primärwelle bzw. der an der Oberfläche reflektierten Welle

$A_2, A_{2, \text{refl.}}$: Amplitude der gebrochenen Welle bzw. an der Grenzfläche Schicht/Substrat reflektierten Welle

σ_1, σ_2 : Rauigkeit der Oberfläche bzw. der Grenzfläche Schicht/Substrat

Der Phasenfaktor $e^{\frac{2i\pi}{\lambda}\vartheta_2 d}$ in Gl. 16 rührt vom Gangunterschied zwischen den Amplituden 1 und 2 her und verursacht die Oszillationen in der Reflektivität.

Die Auswertung der Reflektometriekurve erfolgt in der Regel mittels kommerzieller Auswertprogramme, wie z.B. WinXPow der Firma Stoe. Die Schichtdicke, Dichte und Rauigkeit wird hierbei über eine Minimierung der Fehlerquadratsumme Δ (Gl. 17) bestimmt, und anschließend wird mit diesen Werten eine theoretische Reflektometriekurve gezeichnet (Abb. 28).

$$\Delta = \sum_i (R_i^{ber} - R_i^{exp})^2 \quad \text{Gl. 17}$$

R_i^{ber} : berechnete Reflektivität

R_i^{exp} : experimentelle Reflektivität

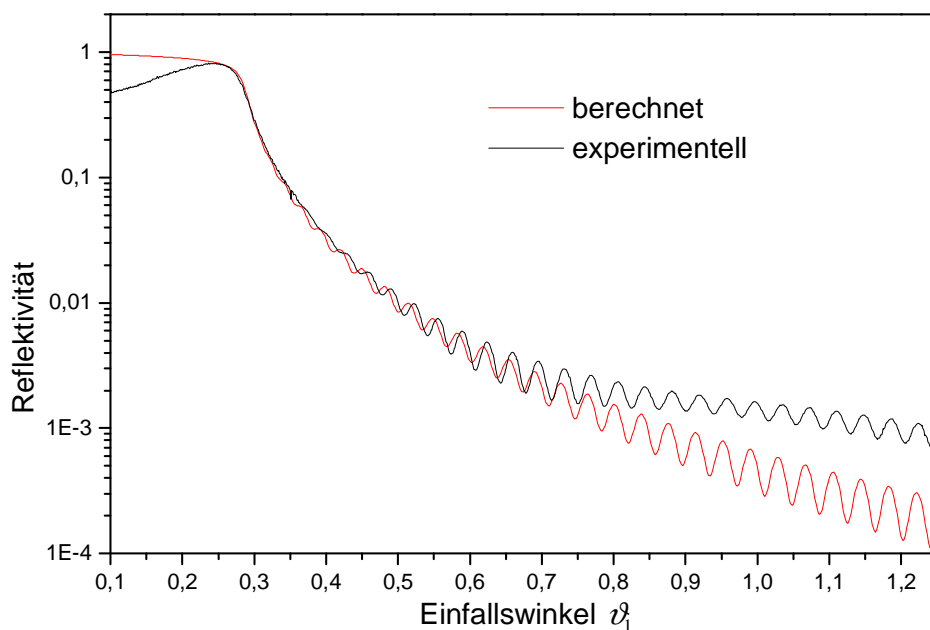


Abb. 28: Auswertung der Reflektometriekurve mittels Simulation, 110 nm dicke V_5Al_8 -Schicht, Dichte $3,97 \text{ g/cm}^3$

2.5 Tempern mit einem RTP-System

Bei einem RTP-System erfolgt die Aufheizung der Probe über Lampen (Wolfram-Halogen oder UV) bzw. Laser [31]. In dem in dieser Arbeit verwendeten RTP-System (Modell SHS 100) der Firma Mattson Technology Inc. (ehemalig Steag-AST) erfolgt die Aufheizung der Probe über Wolfram-Halogenlampen, die in Reihen oberhalb und unterhalb der Quarzkammer angeordnet sind (Abb. 29).

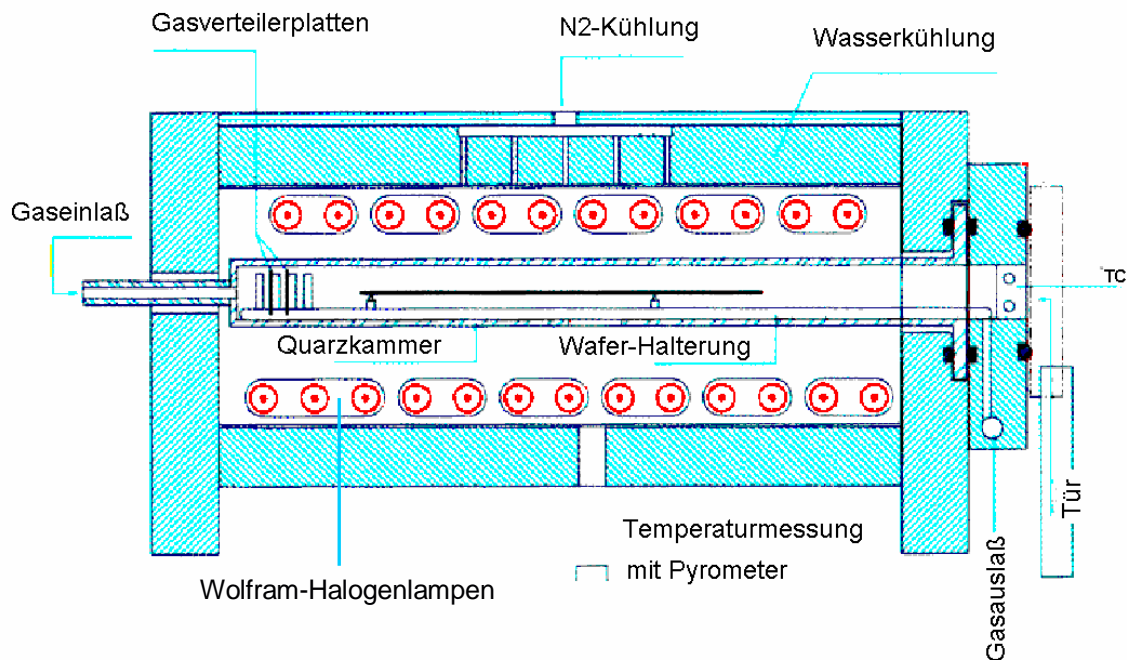


Abb. 29: Querschnitt eines RTP-Systems

Die Wellenlänge der von den Wolfram-Halogenlampen emittierten Strahlung liegt zwischen 0,4 bis 6 μm , das Intensitätsmaximum bei 1 bis 2 μm , also im Infrarotbereich. Der wenn auch geringe Anteil an UV-Strahlung hat jedoch zur Folge, dass so genannte Quanteneffekte bei der Temperung auftreten können. Das bedeutet, dass Atome oder Moleküle in elektronisch angeregte Zustände übergehen und dadurch Reaktionen bereits bei tieferen Temperaturen ablaufen [32]. Dies macht man sich bei der Chipherstellung zunutze, und zwar bei der Dotierung von Silizium mit Bor, Phosphor oder Arsen. Bei der Nitridierung von Metallen mit Stickstoff bzw. Ammoniak spielt dieser Effekt allerdings keine Rolle [33].

Ein weiterer entscheidender Vorteil des RTP-Systems gegenüber einem konventionellen Ofen ist die bessere Prozesskontrolle verbunden mit einer hohen Aufheizrate (250 K/s) und Abkühlrate (2-3 Minuten von 1000°C auf Raumtemperatur). Die Prozesskontrolle wird über die Messung der Wärmestrahlung der Probe mit einem Pyrometer gewährleistet. Nach vorheriger Kalibrierung des Pyrometers mit einem Thermoelement lässt sich so das Temperaturprofil einer Reaktion genau steuern. Die hohe Abkühlrate wird durch Kühlung der

Quarzkammer mit N_2 -Gas (10.000 l/min) erreicht. Zusätzlich wird der Metallblock, in dem die Quarzkammer eingespannt ist, mit Wasser gekühlt, was zudem den Vorteil hat, dass die Konzentration an Fremdgasatomen, die an den Wänden adsorbiert sind, gering gehalten wird.

3 Experimenteller Teil

3.1 Das Substrat- und Sauerstoffproblem

Die Bildung der V/Al-Intermetallischen Phasen durch Interdiffusion von V/Al-Mehrfachschichten (Kap. 3.2) bereitete einige Schwierigkeiten. Als Substrat für die Mehrfachschichten wurden zunächst Siliziumwafer mit einer 100 nm dicken thermisch gewachsenen SiO_2 -Schicht verwendet. Diese Wafer wurden mir von der Firma Siemens kostenlos zur Verfügung gestellt. Bei der Temperung im Ofen reagierte die SiO_2 -Schicht mit der darüberliegenden V/Al-Mehrfachschicht ab 600°C unter Bildung von VSi_2 [33]. Auf der Suche nach einem geeignetem Trägermaterial für die Metallschichten stieß ich auf die Anzeige eines Saphirwaferlieferanten. Mittels Recherche im Internet suchte ich dann nach anderen kostengünstigeren Anbietern. Die in dieser Arbeit verwendeten Saphirwafer stammen von der Firma PBT Semiconductor Materials (Zollikon, Schweiz) und kosteten 75 € pro Wafer (50 mm Durchmesser). Die Saphirwafer hatten die Orientierung [012]. Die (012) Ebene wird r-Ebene genannt. Kommerziell erhältlich sind drei verschiedene Orientierungen: c-Orientierung [001], a-Orientierung [110] und r-Orientierung [012]. Die r-Orientierung eignet sich in diesem Fall besser für XRD-Messungen, denn die r-Saphirreflexe erscheinen bei $25,577^\circ$, $52,552^\circ$ und $83,218^\circ$ 2θ [34]. Die starken Reflexe der Metalle V und Al, der V/Al-Intermetallischen Phasen und der binären Nitride überlappen nicht mit den r-Saphirreflexen. Anders dagegen bei der a- und c-Orientierung der Saphirwafer. Hier treten starke Reflexe bei $37,777^\circ$ ((110) Reflex) bzw. $41,678^\circ$ 2θ ((006) Reflex) auf.

Ein weiteres Problem stellte die Oxidation der Metallschicht während der Vakuumtemperung (1×10^{-5} mbar mittels Öldiffusionspumpe) dar, was an der Blaufärbung der Metallschicht zu erkennen war. Durch Einsatz einer Turbomolekularpumpe und Verwendung eines Quarzrohres mit einem CF-Flange (Firma Caburn, Berlin) konnte das Vakuum auf 3×10^{-8} mbar verbessert werden, und die Metallschichten färbten sich nicht mehr blau. Allerdings tritt im XRD nach der Vakuumtemperung (800°C , 30 min) einer 200 nm dicken V-Schicht auf r-Saphir ein schwacher V_2O_3 Reflexe auf (Abb. 30, Tab. 1, Tab. 2). $\beta\text{-V(O)}$ und V(O) lassen sich bereits bei der ungetemperten V-Schicht zuordnen. Sie sind jedoch nicht so stark wie bei der getemperten V-Schicht. Diese letztgenannten V-Oxide bildeten sich sicherlich durch die einwöchige Lagerung an Luft. I. Galesic [33] konnte nach fünf Tagen Lagerung an Luft ebenfalls die Bildung eines V-Oxids (V_2O_5) mittels ESCA nachweisen. Die Dicke dieser V-Oxidschicht schätzte er zu 6-7 nm ab. Weiterhin beobachtet man nach der Temperung eine um den Faktor 6 größere Intensität des V-Reflexes, eine Verschiebung zu größerem 2θ und eine geringere Halbwertsbreite. Dies zeigt eine Zunahme der Kristallinität und eine dichtere Packung der V-Atome nach der Vakuumtemperung.

Zum Vergleich der Substrate Saphir und SiO_2/Si wurde auch eine 200 nm V-Schicht auf Silizium mit einer 100 nm SiO_2 -Schicht unter identischen Bedingungen getempert (Abb. 31,

Tab. 3, Tab. 4). Auch hier taucht bei der ungetemperten Schicht neben dem (110) V-Reflex der (111) VO-Reflex im XRD auf. Nach der Temperung verschwindet der (110) V-Reflex, was auf eine Reaktion des Vanadiums mit dem SiO_2/Si -Substrat zurückgeführt werden muss. Dabei bildete sich $\beta\text{-V(O)}$ und V_3Si , ein schwacher V_2Si -Reflex lässt sich ebenfalls zuordnen. Das V_2O_3 nach der Vakuumtemperung hat sich sicherlich analog wie beim Saphirsubstrat an der Oberfläche gebildet. V_2O_3 ist (110) texturiert im Gegensatz zu $\beta\text{-V(O)}$ und V_3Si , die nicht texturiert sind. - Zwei Reflexe bei $48,300^\circ$ und $50,810^\circ$ konnten nicht zugeordnet werden.

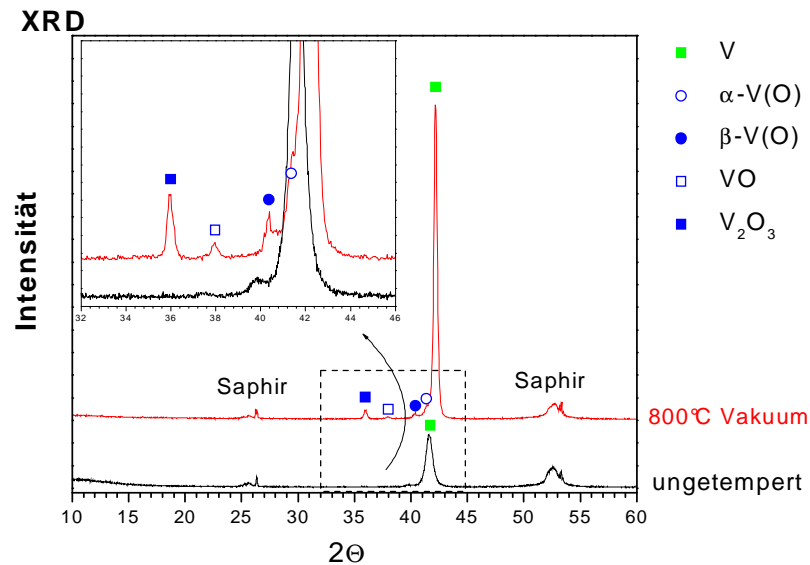


Abb. 30: XRD einer ungetemperten und einer bei 800°C (30 min) im Vakuum getemperten 200 nm V-Schicht auf Saphir

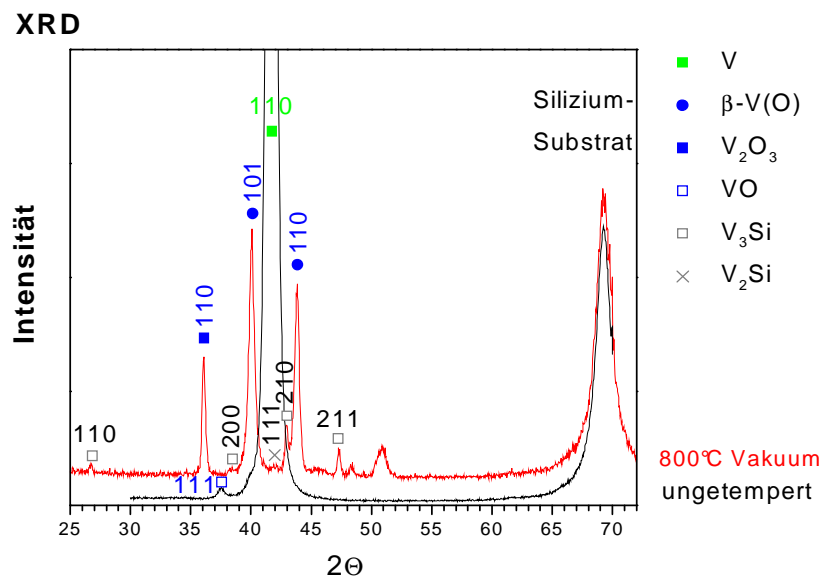


Abb. 31: XRD einer ungetemperten und einer bei 800°C (30 min) im Vakuum getemperten 200 nm V-Schicht auf SiO_2/Si

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
V	41,587	1537	0,71	1 1 0	3,06(9)	42,171	3,0274	[35]
VO	37,445	6	0,50	1 1 1	4,15(7)	37,790	4,120	[36]
β -V(O)	39,800	40	0,55	1 0 1	-	39,817-	a = 2,994-2,962	[37]
13-25% O						40,912	c = 3,271-3,505	[38]

Tab. 1: Reflexliste der ungetemperten 200 nm V-Schicht auf Saphir

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
V	42,147	9456	0,33	1 1 0	3,03(0)	42,171	3,0274	[35]
α -V(O)	41,574	677	0,82	1 1 0	3,07(0)	41,508-42,233	3,0238-3,0742	[38]
β -V(O)	40,342	113	0,40	1 0 1		39,817-40,912	a = 2,994-2,962 c = 3,271-3,505	[37] [38]
VO	37,920	53	0,30	1 1 1		37,790	4,120	[36]
V ₂ O ₃	35,942	251	0,30	1 1 0	-	35,957	a = 4,9912 c = 13,9489	[39]

Tab. 2: Reflexliste der im Vakuum bei 800°C (30 min) getemperten 200 nm V-Schicht auf Saphir

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
V	41,653	6022	0,68	1 1 0	3,06(4)	42,171	3,0274	[35]
VO	37,480	25	0,43	1 1 1	4,15(3)	37,790	4,120	[36]

Tab. 3: Reflexliste der ungetemperten 200 nm V-Schicht auf SiO₂/Si

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{ber}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{ber}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
β -V(O)	40,031	39,955	0,076	664	0,58	1 0 1	a = 2,92(2)	39,817-40,912	a = 2,994-2,962	[37]
	43,776	43,779	-0,003	561	0,45	1 1 0	c = 3,54(4)	42,674-43,158	c = 3,271-3,505	[38]
	86,175	86,204	-0,029	10	0,95	2 0 2		85,839-88,465		
V ₂ O ₃	36,062	-	-	363	0,29	1 1 0	-	35,957	a = 4,9912 c = 13,9489	[39]
V ₃ Si	26,709	26,775	-0,066	20	0,24	1 1 0	4,705(4)	26,734	4,712(3)	[40]
	38,310	38,227	0,083	9	0,36	2 0 0		38,168		
	42,938	42,949	-0,011	127	0,35	2 1 0		42,882		
	47,265	47,285	-0,020	85	0,45	2 1 1		47,210		
V ₂ Si	41,919	-	-	16	0,40	1 1 1	-	41,947	a = 4,57230 c = 6,3730(4)	[41]
nicht zuzuordnen	45,654	-	-	13	0,92	-	-	-	-	
	50,810	-	-	85	0,84	-	-	-	-	

Tab. 4: Reflexliste der im Vakuum bei 800°C (30 min) getemperten 200 nm V-Schicht auf SiO₂/Si

3.1.1 Reduktion der Substratreflexe durch Kippung

Abb. 34 zeigt das XRD des r-Saphirwafers. Neben den (012), (024) und (036) Reflexen der Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung beobachtet man auch die entsprechenden Reflexe der Cu-K $_{\beta}$ -Strahlung. Die relative Intensität der Cu-K $_{\beta}$ -Strahlung beträgt 0,2% (Tab. 5), d.h. ca. 1% der Cu-K $_{\beta}$ -Strahlung passiert den Primärmonochromator (Multilayerspiegel). Neben den (0 k 2k) Reflexen der Cu-K $_{\alpha}$ - bzw. Cu-K $_{\beta}$ -Strahlung tauchen im XRD aber noch weitere Reflexe auf (Abb. 34, Abb. 35, Tab. 5). Diese Reflexe können keiner Netzebene im Saphir zugeordnet werden. Möglicherweise stammen diese Reflexe von inelastisch gestreuter Röntgenstrahlung, die wieder an einer Netzebene des Saphirs gebeugt wurden.

Der stärkste dieser Reflexe hat, wenn die (012) Ebene exakt horizontal ausgerichtet ist, eine relative Intensität von 3,5%. Die Justierung des Wafers bzw. des Diffraktometers erfolgte mittels eines Omegascons (Abb. 32, $2\Theta = 52,552^{\circ}$; (024) Reflex).

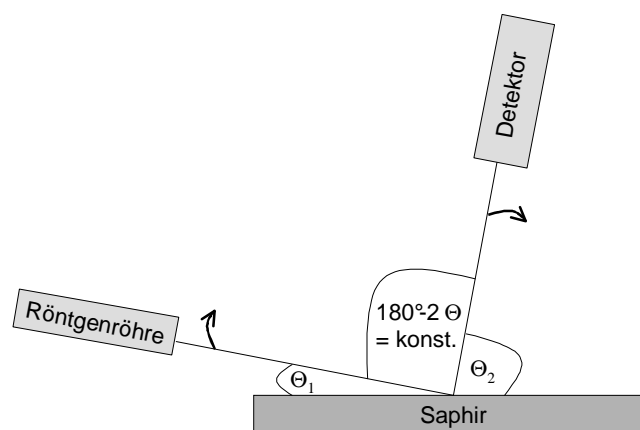


Abb. 32: Omegascan (Schemazeichnung)

Bei einem Omegascan wird Θ_1 (Omega) variiert, 2Θ und der Winkel zwischen Röntgenröhre und Detektor bleiben konstant. Während Θ_1 schrittweise erhöht wird, wird Θ_2 sukzessive verringert, und zwar mit der gleichen Schrittweite wie für Θ_1 . Aus dem Maximum des Omegascons lässt sich die Verkippung aus der horizontalen Lage bestimmen. Bei exakt horizontaler Ausrichtung des Saphirwafers ist $\Theta_1 = \Theta_2 = 2\Theta/2$. Die Abweichung von diesem Idealwert gibt die Verkippung (in Grad) von der Horizontalen an.

Die XRD-Messungen der beschichteten Saphirwafer erfolgte unter Kippung des Saphirsubstrates um $0,4^{\circ}$ im Uhrzeigersinn aus der Horizontalen (Abb. 33)¹, weil sich dadurch die Substratreflexe stark reduzieren (Abb. 35, Tab. 6). Die (0 k 2k) Bragg-Reflexe

¹ Tatsächlich wurde nicht der Wafer gekippt, sondern die 0° -Linie des Diffraktometers um $0,4^{\circ}$ gegen den Uhrzeigersinn gedreht (Erhöhung der Omega-Referenzmarke um 0,4), da eine exakte Kippung des Saphirwafers mit dem Stoe Θ/Θ -Diffraktometer nicht möglich war. Wie aus Abb. 33 hervorgeht sind beide Operationen aber äquivalent.

des Saphirs reduzieren sich um den Faktor $1/10^5$ und die nicht Bragg-Reflexe sind nach der Kippung fast verschwunden. Durch die Kippung des Saphirsubstrates erhöhen sich die Reflexpositionen (Cu-K α -Strahlung) der (0 k 2k) Reflexe des Saphirs um $0,8^\circ$ (Tab. 6), denn der ideale Einfallswinkel wird erst dann erreicht, wenn Θ_1 um $0,4^\circ$ größer ist als bei der exakt horizontalen Ausrichtung des Saphirwafers. Da bei der Messung $\Theta_1 = \Theta_2$ ist, ist 2Θ der (0 k 2k) Reflexe dann um $0,8^\circ$ größer als bei exakt horizontaler Ausrichtung. Eigentlich sollte man gar keinen Bragg-Reflex detektieren, da der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung um $0,8^\circ$ kleiner ist als der Ausfallswinkel. Die Blende am Detektor war allerdings weit geöffnet (1 mm), so dass der Detektor ein Bruchteil der gebeugten Strahlung erfassen konnte.

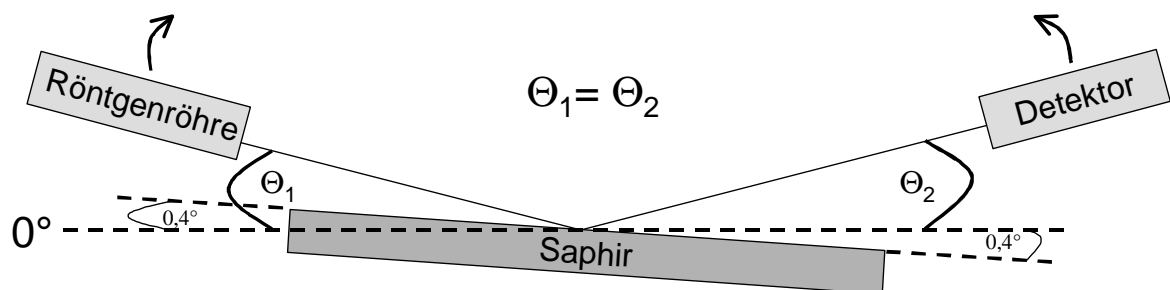


Abb. 33: Geringe Kippung des Saphirsubstrates aus der Reflexionsgeometrie (Schemazeichnung)

Die geringe Kippung hat keinen Einfluss auf die Reflexpositionen der Metall- oder Nitridschicht oberhalb des Saphirs, obgleich die Schichten texturiert sind. Denn die Standardabweichung der Textur beträgt ca. 5° , so dass sich die 2Θ -Reflexposition praktisch nicht ändert (siehe Kapitel 3.2.7).

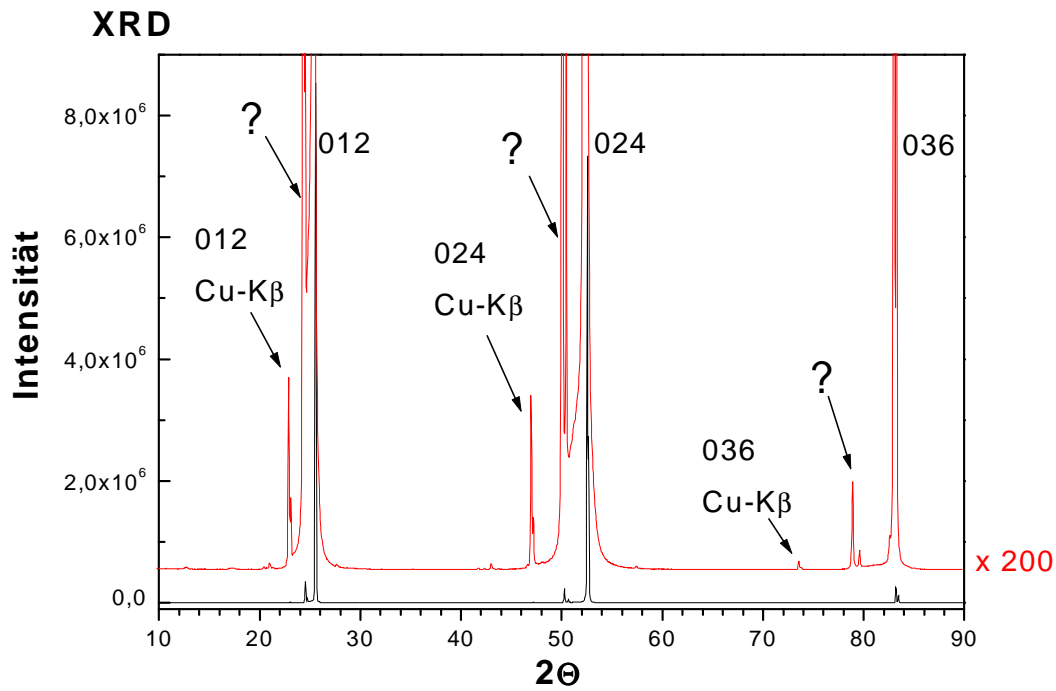


Abb. 34: XRD des r-Saphirsubstrates

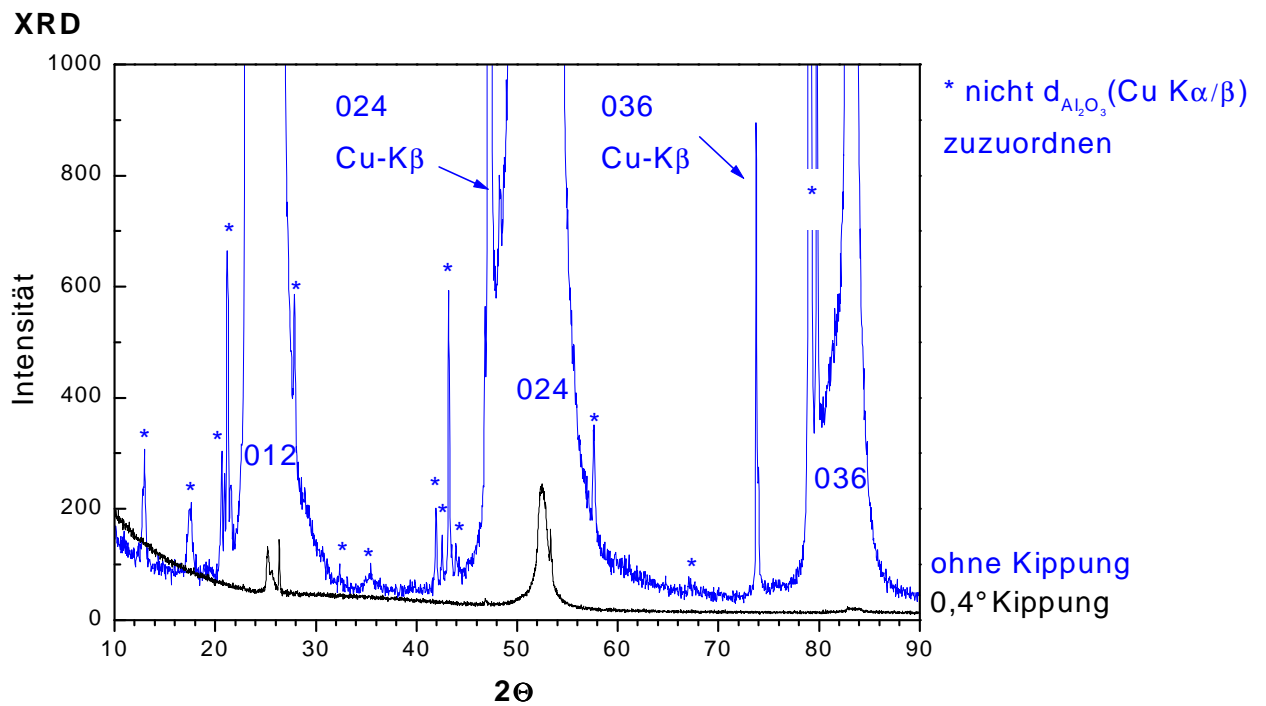


Abb. 35: Vergleich der XRDs des r-Saphirsubstrates bei unterschiedlichem Kippwinkel (Winkel der Waferoberfläche gegenüber der Horizontalen), blaue Kurve: ohne Kippung, schwarze Kurve: 0,4° Kippung im Urzeigersinn

2 θ	I _{rel}	I _{abs}	FWHM
12,970	0,01	166	0,24
17,587	0,01	128	0,24
20,638	0,01	242	0,08
20,920	0,01	178	0,04
21,218	0,01	597	0,12
21,533	0,01	145	0,12
23,093	0,21	17156	0,12
23,321	0,08	6708	0,08
24,560	3,5	282436	0,04
25,570	100	8080851	0,08
27,883	0,01	263	0,08
35,438	0,01	42	0,08
41,958	0,01	184	0,08
42,557	0,01	129	0,08
43,221	0,01	560	0,12
43,922	0,01	113	0,08
46,821	0,01	318	0,08
47,181	0,19	15080	0,08
47,395	0,05	4379	0,08
48,244	0,01	225	0,08
48,732	0,01	95	0,04
50,278	2,49	200885	0,08
50,674	0,57	46144	0,04
52,557	71,53	5779917	0,04
57,648	0,01	240	0,08
73,771	0,01	861	0,12
74,009	0,01	260	0,08
79,115	0,1	7722	0,08
79,807	0,02	1553	0,08
81,640	0,01	84	0,04
81,895	0,01	110	0,04
83,206	3,13	252852	0,08
83,462	1,4	113249	0,04
Referenz-2 θ -Werte: 25,577; 52,552; 83,218 [34]			

Tab. 5: Reflexliste des r-Saphirwafers:

blau: (012), (024) und (036)-Reflexe (Cu-K α_1 -Strahlung)

grün: (012), (024) und (036)-Reflexe (Cu-K β -Strahlung)

2 θ	I _{rel}	I _{abs}	FWHM
22,806	4,12	7	0,03
25,511	36,07	58	0,20
25,628	14,72	24	0,44
26,357	51,91	84	0,09
46,846	5,37	9	0,08
52,494	100	162	1,05
53,348	44,79	72	0,10
83,382	3,14	5	1,62

Tab. 6: Reflexliste des um 0,4° (im Uhrzeigersinn) gekippten r-Saphirwafers
blau: (012) und (024) Reflexe (Cu-K α_1 -Strahlung)

3.2 Bildung V/Al-Intermetallischer Phasen aus V/Al-Mehrfachschichten

Die Bildung der intermetallischen Phasen erfolgte durch Interdiffusion von V/Al-Mehrfachschichten im Rohrofen im Vakuum bei 3×10^{-8} mbar (Abb. 36, Schemazeichnung). Die Temperzeit bei der Endtemperatur betrug 30 Minuten, die Aufheizphase bis zur angegebenen Endtemperatur dauerte jedoch mehrere Stunden, da eine kürzere Aufheizphase einen Druckanstieg zur Folge gehabt hätte. Während der Aufheizphase desorbiert adsorbiertes H_2O von der Quarzglaswand und führt bei zu schnellem Aufheizen zu einem Druckanstieg.

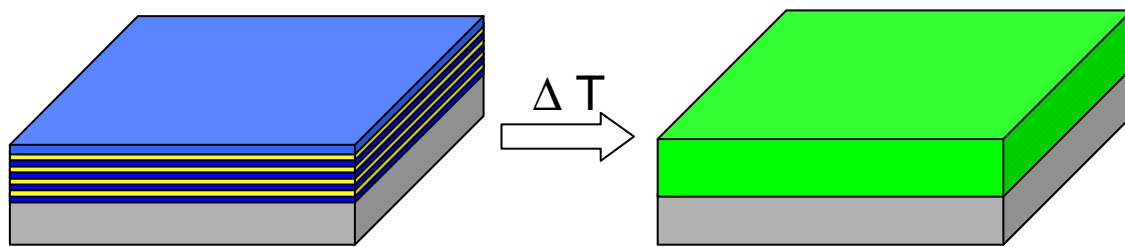


Abb. 36: Interdiffusion von V/Al-Mehrfachschichten und Bildung Intermetallischer Phasen

3.2.1 Sputtern von V/Al-Mehrfachschichten

Die V/Al-Mehrfachschichten wurden durch RF-Sputtering (Ionenzerstäubung) hergestellt, als Substrat wurden einkristalline r-plane (012) Saphirwafer verwendet (Sputterparameter in Tab. 7). Die V/Al-Mehrfachschichten bestanden aus 9 oder 10 alternierenden Metallschichten, 5 V-Schichten und 4 respektive 5 Al-Schichten. Die oberste Schicht bestand bei allen V/Al-Mehrfachschichten aus Vanadium. Über das Schichtdickenverhältnis V/Al wurde die Stöchiometrie der V/Al-Intermetallischen Phasen eingestellt. Die Schichtdickeneinstellung der V-Schicht und Al-Schicht in einer V/Al-Mehrfachschicht erfolgte über die Sputterzeit. Die Bestimmung der Sputterrate (nm/min) erfolgte durch Messung der Schichtdicken von gesputterten reinen V- bzw. Al-Schichten. Dazu wurde auf Glassubstraten mit einem Faserstift (Edding) eine Linie gezeichnet. Diese Glassubstrate wurden dann mit Vanadium bzw. Aluminium besputtert. Anschließend wurden die besputterten Glassubstrate in ein Becherglas mit Isopropanol gegeben. Die Proben wurden dann im Ultraschallbad bei 60°C für 3 min behandelt. Dabei löste sich die Metallschicht an der Stelle vom Glassubstrat, wo zuvor die Linie war; am reinen Glassubstrat bleibt die Metallschicht haften. Der gebildete Graben im Metall wurde dann mit einem Profilometer vermessen.

	DC-Potential [V]	Leistung [W]	Sputterrate [nm/min]	Druck [mbar]	Sputtergas	Argonfluss [sccm]	Basisdruck [mbar]
V-Sputtertarget	1100	132	3,45	1×10^{-2}	Argon	100	3×10^{-6}
Al-Sputtertarget	950	120	8,69	1×10^{-2}	Argon	100	3×10^{-6}

Tab. 7: Sputterparameter

3.2.2 Stöchiometrien der V/Al-Mehrfachschichten

In Tab. 8 sind die Schichtdicken und Stöchiometrien der einzelnen V/Al-Mehrfachschichten aufgelistet. Das V/Al-Verhältnis der V/Al-Mehrfachschichten wurde mittels TXRF und AAS bestimmt. Dazu wurde die ca. 1 cm^2 große V/Al-Mehrfachschicht mittels 1,5 ml halbkonzentrierter HNO_3 vom Saphirsubstrat heruntergeätzt. Anschließend wurde die Ätzlösung 1/10 verdünnt und mittels AAS der Al-Gehalt und mittels TXRF der V-Gehalt der Lösung bestimmt. (Die Bestimmung von Aluminium mittels TXRF ist durch die in unserem Arbeitskreis verwendeten TXRF nicht möglich, weil die Al K_{α} -Strahlung (1,3 keV) von Luft zu stark absorbiert wird. Die apparative Ausstattung zur quantitativen Bestimmung von Vanadium mittels AAS war nicht gegeben).

Probenbezeichnung	V-Schichtdicke [nm]	Al-Schichtdicke [nm]	Oberste Schicht	Unterste Schicht	Gesamt-schichtdicke [nm]	Stöchiometrie	Intermetallische Phasen
$\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachschicht	5 x 6,0	5 x 44,2	V	Al	251	$\text{Al}_{0,864}\text{V}_{0,136}$	54,4% Al_3V 45,6% Al
$\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschicht	5 x 10,0	4 x 27,6	V	V	160	$\text{Al}_{0,648}\text{V}_{0,352}$	75,8% V_5Al_8 24,2% Al_3V
$\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht	5 x 13,0	5 x 20,6	V	Al	168	$\text{Al}_{0,570}\text{V}_{0,430}$	78,9% V_5Al_8 21,1% V(Al)
$\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht	5 x 14,0	4 x 21,8	V	V	157	$\text{Al}_{0,510}\text{V}_{0,490}$	51,1% V_5Al_8 48,9% V(Al)
$\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht	5 x 30,8	4 x 10,8	V	V	197	$\text{Al}_{0,188}\text{V}_{0,822}$	100% $\text{V}_{3 \pm x}\text{Al}$

Tab. 8: Schichtdicken und Stöchiometrien der V/Al-Mehrfachschichten

Die mittels AAS bestimmten Al-Konzentrationen wurden mittels der Ätzlösung der V_5Al_8 -Schicht, die mit einem V_5Al_8 -Sputtertarget (vgl. Kap. 3.8) hergestellt wurde, normiert. D.h. die

gemessenen Al-Konzentrationen wurden mit 1,5 multipliziert, um die Sollkonzentration der V_5Al_8 -Schicht wiederzufinden. Somit konnte auch die ebenfalls über das Schichtdickenverhältnis bestimmte Stöchiometrie der V_5Al_8/V -Mehrfachschicht (vgl. Kap. 3.3) bestätigt werden.

Neben den Stöchiometrien sind in Tab. 8 unter der Spalte „Intermetallische Phasen“ die Mengenanteile der Intermetallische Phasen aufgelistet, die sich nach Anwendung des Hebelgesetzes im V/Al-Phasendiagramm [1] bilden sollten. Die niedrigschmelzenden Intermetallischen Phasen $Al_{21}V_2$, $Al_{45}V_7$ und $Al_{23}V_4$ wurden dabei nicht berücksichtigt (siehe Kapitel 3.2.8). Die Bezeichnung V(Al) steht für die feste Lösung von Aluminium in Vanadium und die V_3Al -Phase, die sowohl mit einem Über- als auch einem Unterschuss an Vanadium existiert, wurde als $V_{3\pm x}Al$ -Phase bezeichnet.

3.2.3 TEM/EFTEM-Aufnahmen der ungetemperten V/Al-Mehrfachschicht

In Abb. 37 und Abb. 38 sind TEM/EFTEM-Aufnahmen der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht zu sehen, hierbei handelt es sich um Querschnittsaufnahmen. Abb. 37 und Abb. 38 stammen von unterschiedlichen Bereichen der Probe. Das obere linke Bild zeigt jeweils die TEM-Aufnahme (Hellfeldabbildung, HF). Daneben und in der darunter liegenden Zeile finden sich die Elementverteilungsbilder (EFTEM) von V, Al, C, N und O. In der dritten Zeile finden sich die übereinandergelegten Elementverteilungsbilder von V+Al, V+O und Al+O. (Die schwarzen Punkte in den überlagerten Bildern rühren von einem Softwarefehler des Graphikprogrammes).

In der Hellfeldabbildung lassen sich die einzelnen V- und Al-Schichten erkennen. Die V-Schichten erscheinen wegen ihres größeren Streuvermögens dunkel in der Hellfeldabbildung (Material-Kontrast). Die Intensität des TEM-Signals variiert in der V-Schicht, was auf unterschiedliche Orientierung einzelner Kristallite zurückzuführen ist (Beugungs-Kontrast). Die Al-Schicht zeigt hingegen kaum Beugungs-Kontrast, was auf eine schlechtere Kristallinität der Al-Schicht zurückgeführt werden kann. Die einzelnen V- und Al-Schichten zeigen eine große Welligkeit. Dies ist auf die Inhomogenität der Al-Schichtdicke zurückzuführen. Stellenweise ist gar kein Aluminium vorhanden, so dass die V-Schichten sogar zusammengewachsen sind. Offensichtlich war die Sputterrate für Aluminium (8,69 nm/min) zu groß. Die Schichtdicke der V-Schicht ist dagegen ziemlich konstant (V-Sputterrate 3,45 nm/min). Für Aluminium wurde eine höhere Sputterrate gewählt, um eine Oxidation des Aluminiums zu verhindern. Dies würde eine Durchmischung der Al- und V-Schichten erschweren. Die Sauerstoffeinlagerung im Aluminium ist tatsächlich gering, sie ist sogar geringer als beim Vanadium (Abb. 37 und Abb. 38; O-Bild, V+O-Bild, Al+O-Bild), obwohl die Freie

Bildungsenthalpie ΔG für die Bildung von VO geringer ist als für Al_2O_3 : $3\text{V} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{VO}$
 $\Delta G_{\text{R}}(25^\circ\text{C}) = -1212,6 \text{ kJ/mol}$ [42], $2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$ $\Delta G_{\text{R}}(25^\circ\text{C}) = -1581,9 \text{ kJ/mol}$ [43].

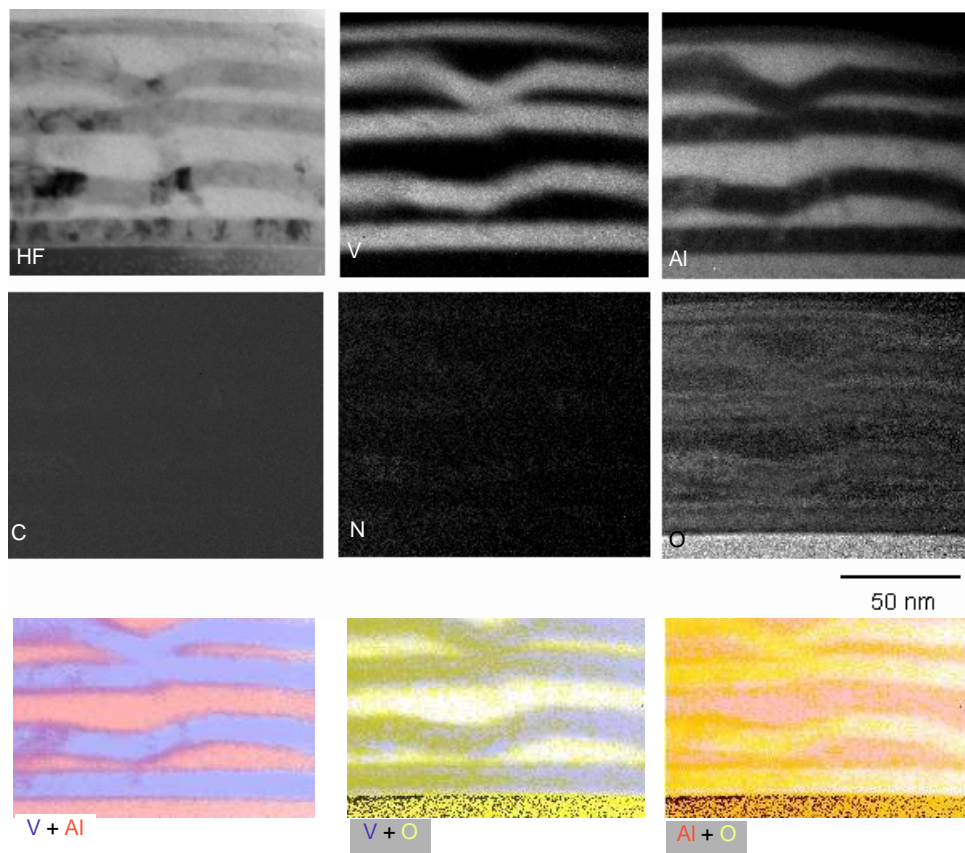


Abb. 37: TEM/EFTEM-Bilder der ungetemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht, Position 1

Die höhere Freie Bildungsenthalpie für Al_2O_3 ist offensichtlich auch der Grund dafür, dass an der Grenzfläche V/Al der Sauerstoff aus dem Vanadium ins Aluminium diffundiert, direkt an der Grenzfläche V/Al nimmt daher die O-Konzentration ab (Abb. 37, O-Bild). Die Temperatur an der Waferoberfläche sollte nicht größer als 200°C gewesen sein, denn der Wafer lag auf einem wassergekühlten Kupferblock. Direkt an der V/Al-Grenzfläche beobachtet man auch eine Diffusion von Vanadium ins Aluminium bzw. umgekehrt (Abb. 37 und Abb. 38, V+Al-Bild). Selbst an der V/Saphir-Grenzfläche beobachtet man eine Diffusion von V ins Al_2O_3 und/oder Diffusion von Al ins Vanadium. Die O-Konzentration direkt an der V/Saphir-Grenzfläche ist ebenfalls geringer als im Vanadium, was auf eine O-Diffusion aus dem Vanadium ins Saphirsubstrat schließen lässt. Möglicherweise hat sich an der V/Saphir-Grenzfläche ein ternäres Al-V-Oxid ausgebildet, was auch die gute Haftung der V/Al-Mehrfachschicht auf dem Saphirsubstrat erklärt.

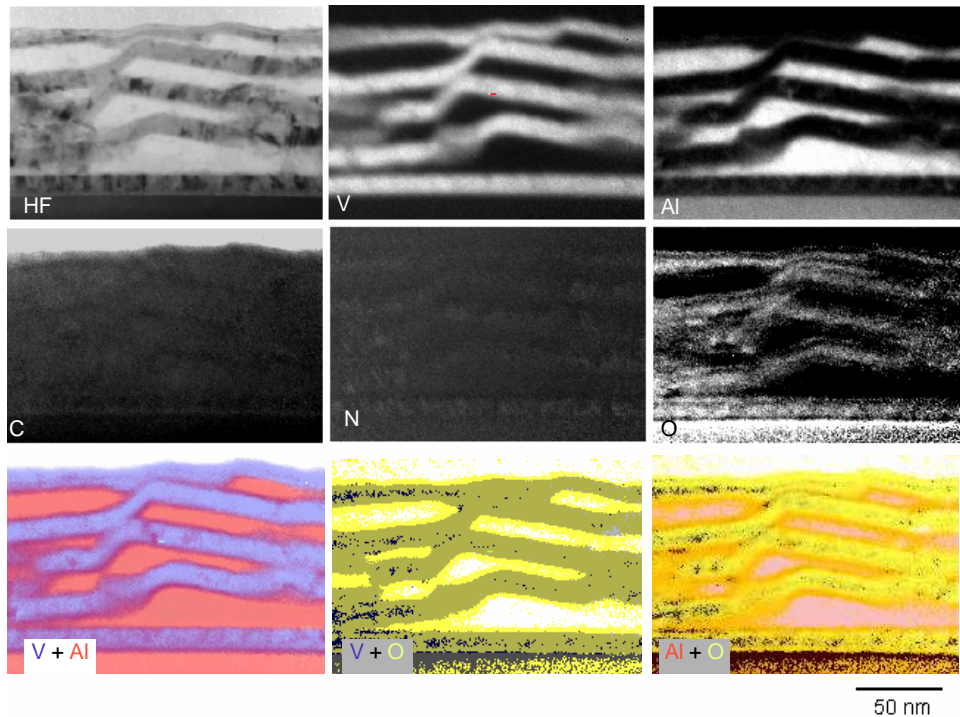


Abb. 38: TEM/EFTEM-Bilder der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht, Position 2

3.2.4 AFM-Aufnahme der ungetemperten V/Al-Mehrfachschicht

Das AFM-Linienprofil der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht ist in Abb. 39 zu sehen. Es bestätigt die TEM-Messung: Die Oberflächenrauigkeit (RMS) beträgt 6,7 nm (Messbereich: $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$, 512×512 Messpunkte) und liegt damit in derselben Größenordnung wie die Schichtdicke einer einzelnen Metallschicht. Die maximale Höhendifferenz z_{max} liegt mit 87 nm in der Größenordnung der Gesamtschichtdicke.

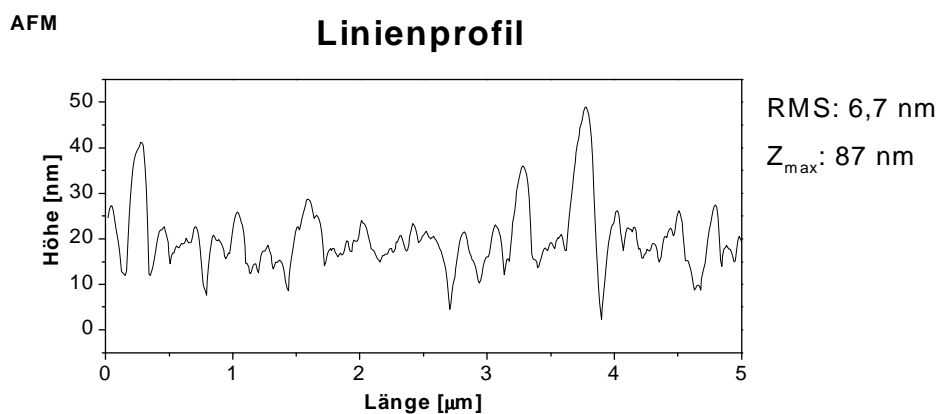


Abb. 39: AFM Linienprofil der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht

3.2.5 XRR-Aufnahme der ungetemperten V/Al-Mehrfachschicht

Mittels XRR wurde die V- und Al-Schichtdicke überprüft. In Abb. 40 ist die Reflektometrie-kurve der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht zusammen mit 5 verschiedenen Simulationen abgebildet. Die Simulationen wurden mittels des Programms WinXPOW LAYER von STOE & Cie GmbH berechnet. Die Modelle, die zur Simulation verwendet wurden, sind in Tab. 9 aufgelistet. Die Al-Schichtdicke der $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht lässt sich mittels XRR nur mit einer Genauigkeit von 22 ± 5 nm bestimmen. Verantwortlich hierfür ist die hohe Al/V- bzw. V/Al-Grenzflächenrauigkeit von 2,5 nm. Sie führt dazu, dass man die höherfrequente Oszillation nur ansatzweise bei kleinem Θ beobachtet (Simulation 2). Wie die Simulation 3 zeigt, sollte man bei einer idealen V/Al-Grenzfläche mit der Rauigkeit 0 nm eine Überlagerung zweier Oszillationen beobachten: eine niederfrequente, die von der V-Schicht herrührt (Simulation 4), und eine höherfrequente, die von der Al-Schicht stammt. Zur Simulation der Reflektometrie-kurve reicht ein Zweischichtmodell aus (Simulation 1), d.h. der Verlauf der Reflektometrie-kurve wird im wesentlichen durch die Interferenz der reflektierten Wellen an der Oberfläche und der an der 1. V/Al- und 1. Al/V-Grenzfläche bestimmt.

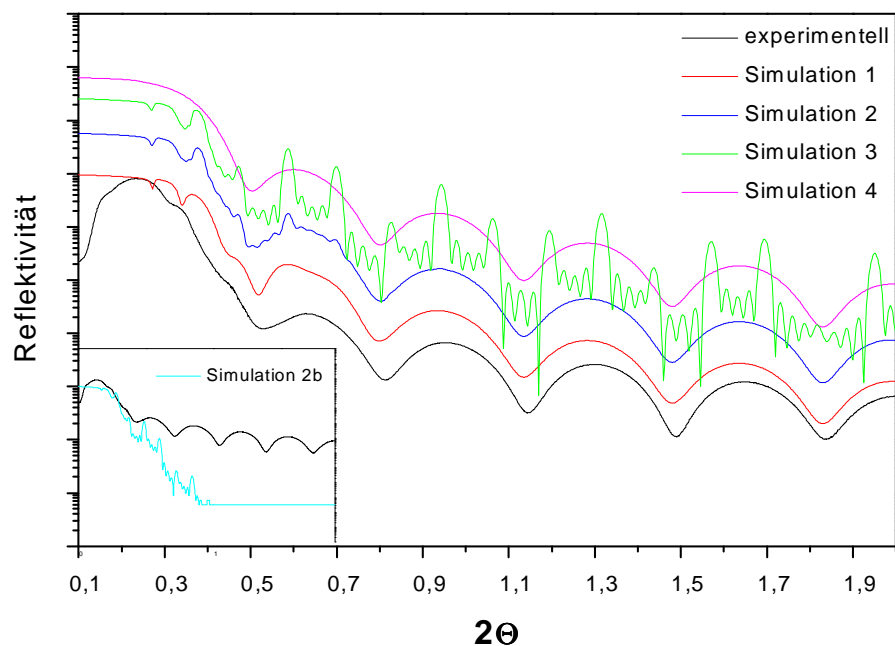

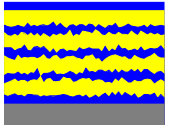
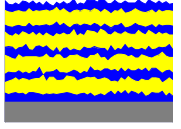
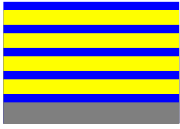



Abb. 40: Reflektometrie-kurve der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht

Die beste Übereinstimmung zwischen der Simulation und der experimentellen Reflektometrie-kurve wurde mit einer Oberflächenrauigkeit von 0 nm und einer Grenzflächenrauigkeit für die 1. V/Al-Grenzfläche von ebenfalls 0 nm erzielt. Die Simulation mit identischen Werten für die Oberflächenrauigkeit und allen V/Al- und Al/V-Grenzflächenrauigkeiten ergab eine viel schlechtere Übereinstimmung zwischen der simulierten und experimentelle Kurve (Simulation 2b). Demnach sollte die Erhöhung der Oberflächenrauigkeit zu einem

stärkeren Abfall der Reflektometrieurve und die Erhöhung der 1. V/Al-Grenzflächenrauigkeit zu einer Dämpfung der niederfrequenten Oszillation führen. Aus den AFM- und TEM-Messungen geht jedoch hervor, dass weder die Oberfläche noch die 1. V/Al-Grenzfläche eben ist (AFM-RMS 6,7 nm). Die Diskrepanz zwischen Simulation und Experiment rührt sicherlich daher, dass zur genauen Beschreibung der Rauigkeit zusätzliche Parameter notwendig sind [28].

	Simulation 1	Simulation 2	Simulation 2b	Simulation 3	Simulation 4
					
Modell Beschreibung	2 Metall-schichten V-Festkörper	9 Metall-schichten, Saphirsubstrat	9 Metall-schichten, Saphirsubstrat	9 Metall-schichten, Saphirsubstrat	1 V-Schicht Al-Substrat
V-Schichtdicke [nm]	12,3	12,3	12,3	12,3	12,3
Al-Schichtdicke [nm]	22 ± 5	22 ± 5	22 ± 5	22 ± 5	unendlich
V-Dichte [g/cm^3]	$5,5 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$	$5,5 \pm 0,5$
Al-Dichte [g/cm^3]	$2,74 \pm 0,05$	$2,74 \pm 0,05$	$2,74 \pm 0,05$	$2,74 \pm 0,05$	$2,74 \pm 0,05$
Oberflächenrauigkeit [nm]	0	0	2,5	0	0
1. V/Al-Grenzflächenrauigkeit [nm]	0	0	2,5	0	0
1.- 4. Al/V-Grenzflächenrauigkeit [nm]	$2,5 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,5$	0	0
V/Al-Grenzflächenrauigkeit [nm]	$2,5 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,5$	0	0

Tab. 9: Parameter für die Simulation der Reflektometrieurve der ungetemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrschicht

Die V-Dichte konnte mittels XRR nicht genau bestimmt werden. Die Amplitude der niederfrequenten Oszillation hängt von der V-Dichte ab. Da diese Amplitude aber auch gleichzeitig von der Grenzflächenrauigkeit abhängt lässt sich die V-Dichte nur mit einer Genauigkeit

von $5,5 \pm 0,5$ [g/cm³] bestimmen. Die Al-Dichte ($2,74 \pm 0,05$ [g/cm³]) hingegen lässt sich exakter bestimmen. Sie ergibt sich aus dem 1. Abfallen der Reflektivität im Bereich der Totalreflexion ($0,265^\circ$). Die V-Schichtdicke weicht mit 12,3 nm etwa 10% von der Sollschichtdicke (14 nm) ab. Die Abweichung kommt vielleicht dadurch zustande, dass die V-Sputterrate alleine, d.h. ohne gleichzeitig Aluminium zu sputtern, bestimmt wurde, während bei der Herstellung der V/Al-Mehrfachschichten die Plasmen sowohl für das V- als auch das Al-Sputtertarget gezündet wurden.

3.2.6 SNMS-Tiefenprofile der ungetemperten V/Al-Mehrfachschichten

Abb. 41 zeigt die SNMS-Tiefenprofile der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ - und $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht. Die einzelnen V- und Al-Schichten in den V/Al-Mehrfachschichten lassen sich mittels SNMS deutlich auflösen, allerdings ist die Auflösung bei der $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht besser als bei der $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht. Die dünnere Al-Schicht in der $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht im Vergleich zu der $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht ist der Grund für die schlechtere Auflösung der Al-Schicht. Der O-Gehalt fluktuiert in der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht zwischen 10-15% und der Kohlenstoffgehalt zwischen 2-8%. Der Vergleich zwischen TEM/EELS und SNMS und RBS hat aber gezeigt [33], dass die Messwerte der SNMS-Messungen für Sauerstoff und Kohlenstoff zu hoch liegen, wenn auch der qualitative Verlauf des Tiefenprofils richtig wiedergegeben wird. Dies liegt daran, dass gesputterte Metalloberflächen sehr reaktiv sind und mit dem Restsauerstoff und den Restkohlenwasserstoffen in der SNMS-Apparatur reagieren.

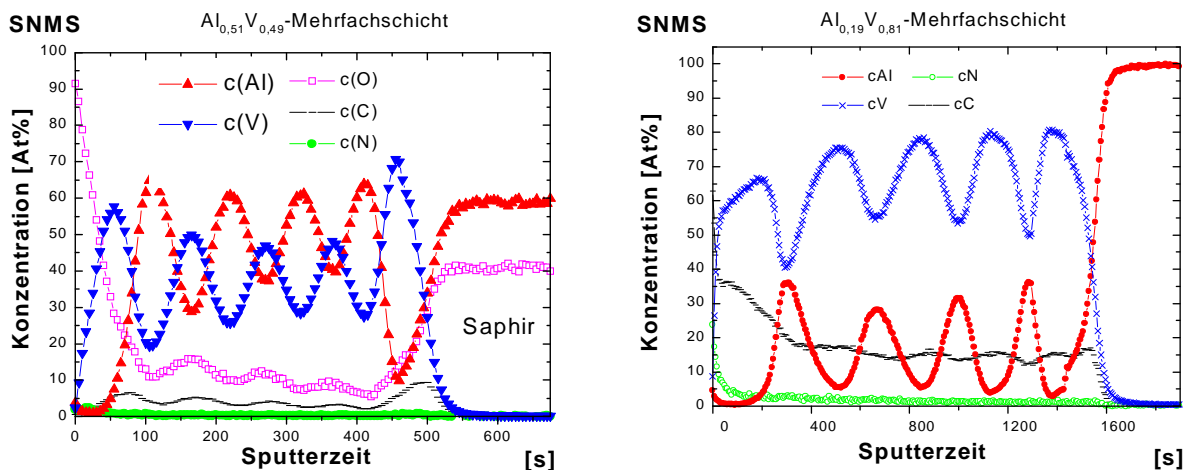


Abb. 41: SNMS-Tiefenprofile der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ - und $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht

Die SNMS-Ergebnisse bestätigen die TEM/EFTEM-Messungen der $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht. Sie zeigen, dass der O-Gehalt in den V-Schichten größer ist als in den Al-Schichten. Der O-Gehalt der $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht konnte wegen eines zu hohen O-Untergrund-

signals nicht gemessen werden. Vermutlich hatte die SNMS-Apparatur bei dieser Messung ein Leck bzw. Vakuumpblem. Dies würde auch den gegenüber der $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht deutlich höheren C-Gehalt (15-20% in der Mitte der Probe) in der $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht erklären, denn eine schlechteres Vakuum führt auch zu einer erhöhten Kohlenwasserstoffkonzentration in der SNMS-Apparatur. Der C-Gehalt nahe der Oberfläche in der $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht ist deutlich höher als im Festkörper. Eine mögliche Erklärung dieses Phänomens: Während des Sputterns in der SNMS-Apparatur erniedrigt sich durch den Gettereffekt des gesputterten Materials die Kohlenwasserstoffkonzentration und damit vermindert sich gleichzeitig die Adsorption von Kohlenwasserstoffen an der Metallschicht.

3.2.7 Textur der ungetemperten V/Al-Mehrfachschichten

Abb. 42 und Tab. 10 zeigt den Einfluss des Kippwinkels der Probe auf die XRD-Messung. Eine zunehmende Verkippung aus der Reflexionsstellung hat sowohl eine Abnahme der Reflexintensität des (024) Saphirreflexes als auch der (110) V- und (111) Al-Reflexe zur Folge. Der Effekt ist allerdings beim Saphirsubstrat wesentlich stärker. Als Substrat wurde einkristallines, (012) orientiertes Saphir verwendet, daher muss eine Verkippung aus der Reflexionsstellung zu einem starken Abfall der Reflexintensität führen.

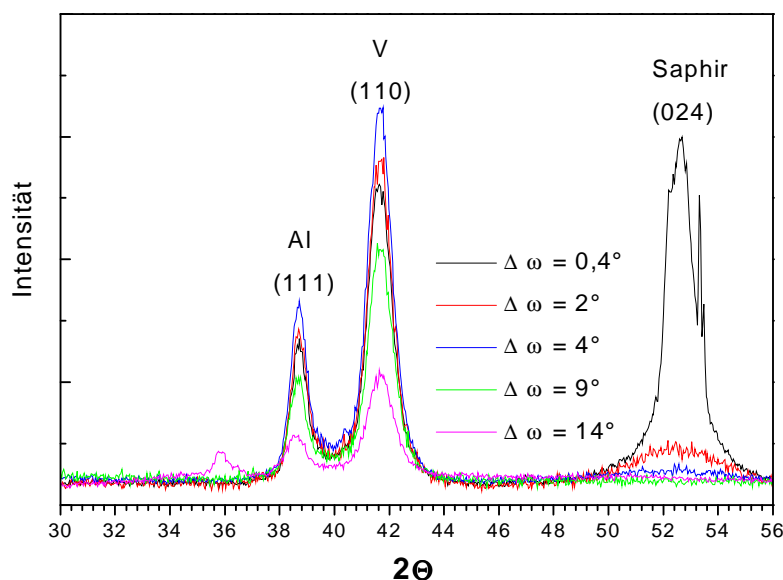


Abb. 42: XRDs der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht bei unterschiedlichem Kippwinkel

Analog ist auch aus der Abhängigkeit der Reflexintensität des (111) Al- und (110) V-Reflexes vom Einstrahlwinkel zu schließen, dass eine Vorzugsorientierung (Textur) vorliegen muss. Bei $\Delta\omega = 14^\circ$ taucht ein zusätzlicher Reflex bei $35,88^\circ$ im XRD auf, dieser Reflex kann weder dem kubisch innen-zentrierten Vanadium, dem kubisch flächen-zentrierten Aluminium noch dem Saphir zugeordnet werden. Möglicherweise haben entweder Vanadium oder Aluminium

eine andere Struktur als die Metalle in ihren Standardzuständen. Die Al/V-Mehrfachschichtstruktur scheint einen kompressiven Stress auf die Al-Schicht auszuüben, denn der Al-Gitterparameter ist um bis zu 0,6% kleiner als die für Al-Pulver (4,0494 Å [44]). Demgegenüber ist der V-Gitterparameter um 1,3% größer als für V-Pulver. Der größere V-Gitterparameter lässt sich durch den Sputterprozess erklären; gesputterte Schichten sind meist weniger dicht als kristalline Pulverproben. Die Stauchung des Al-Gitters nimmt mit zunehmender Verkippung aus der Horizontalen ab. Die Parallelität der Al- und V-Schichten ist sicherlich bei dieser Orientierung weniger stark ausgeprägt und deshalb die Stauchung infolge von Gitterfehlpassung ebenfalls schwächer.

Um die Richtung der Vorzugsorientierung zu bestimmen, wurden vier V(110)- und vier Al(111)-Omegascans durchgeführt (Abb. 43). Nach jeder Messung wurde der Wafer um 90° auf dem Proben­tisch gedreht. Die Maxima der Omegascans sind in Tab. 11 aufgelistet.

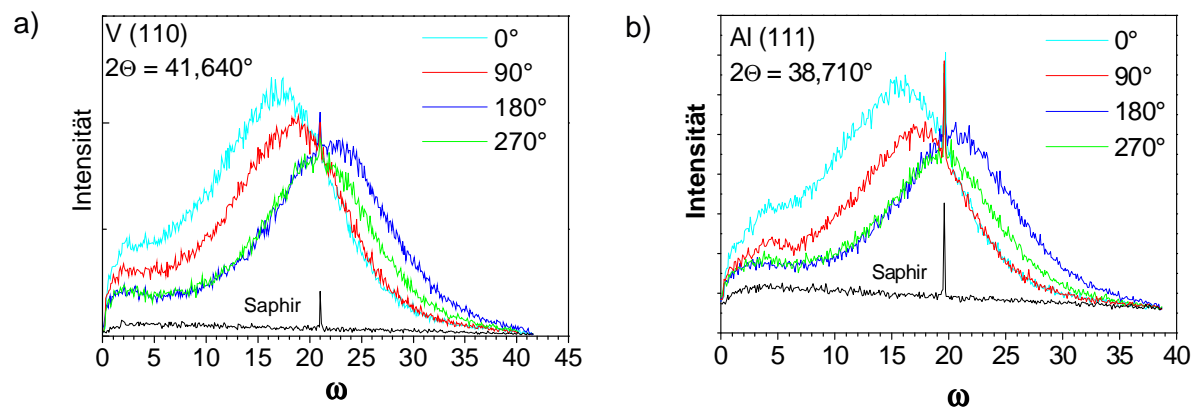


Abb. 43: Omegascans der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht,

a) V(110)-Reflex, (b) Al(111)-Reflex

Die Abweichung von der idealen V(110)-Textur bzw. Al(111)-Textur mit $\omega_{\text{ideal}} = 2\theta/2$ beträgt bis zu 3,5°. Ursache für die leichte Verkippung der V(110)-Ebene und der Al(111)-Ebene aus der Horizontalen ist möglicherweise die Gitterfehlpassung zwischen Saphir und Vanadium. Die Abweichung variiert mit Drehung des Wafers, wobei die Änderungen für Al(111) und V(110) nahezu gleich sind, d.h. die Al(111)- und V(110)-Kristallebenen sind nahezu parallel zueinander angeordnet.

Die Omegascans von Al(111) und V(110) sind überlagert von einem scharfen Reflex bei 21,0° respektive 19,7°. Diese Reflexe stammen vom Saphirsubstrat.

Aus der Halbwertsbreite des annähernd gaußförmigen Omegascans lässt sich auf die Standardabweichung der Vorzugsorientierung schließen. Sie beträgt für Vanadium ca. 5° und für Aluminium ca. 4°.

$\Delta\omega$	2Θ Al(111)	Inten- sität	Al Gitter- parameter [Å]	2Θ V(110)	Intensität	V-Gitter- parameter [Å]
0,4°	38,708	676	4,0259	41,624	1295	3,0660
2°	38,716	715	4,0251	41,628	1400	3,0657
4°	38,699	841	4,0268	41,624	1615	3,0660
9°	38,666	522	4,0301	41,645	1039	3,0645
14°	38,575	279	4,0393	41,644	523	3,0646

Tab. 10: Reflexpositionen und Reflexintensitäten der Al (111) und V (110) Reflexe der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht in Abhängigkeit vom Kippwinkel der Probe $\Delta\omega$

Drehung	ω_{\max} V(110)	$\omega_{\max} - \omega_{\text{ideal}}$ V(110)	FWHM V(110)	ω_{\max} (111) Al	FWHM Al(111)	$\omega_{\max} - \omega_{\text{ideal}}$ Al(111).
0°	17,3°	-3,5°	9,8°	16,0	8,1	-3,5°
90°	18,2°	-2,6°	9,6°	17,1	8,0	-2,4°
180°	22,1°	1,3°	10,2°	20,8	9,0	1,4°
270°	20,9°	0,1°	9,4°	19,3	7,9	0,1°

Tab. 11: Lage der Maxima der Omegascans ω_{\max} der V (110) und Al (111) Reflexe der ungetemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht (Drehung des Saphirwafers in 90°Schritten auf dem Probenträger)

3.2.8 Interdiffusion von $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachschichten

Die ungetemperte $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachschicht zeigt eine (111) Textur der Al-Schichten und eine (110) Textur der V-Schichten (Abb. 44). (Die Textur ist bei den V-reicheren Al/V-Mehrfachschichten, wo die unterste Metallschicht Vanadium ist noch wesentlich stärker ausgeprägt). Die (111) Ebene im Aluminium und die (110) Ebene im Vanadium (W-Strukturtyp) sind die dichtest besetzten Ebenen in der jeweiligen Struktur, d.h. die Schichten sind so orientiert, dass eine größtmögliche Wechselwirkung zwischen den V- und Al-Schichten resultiert.

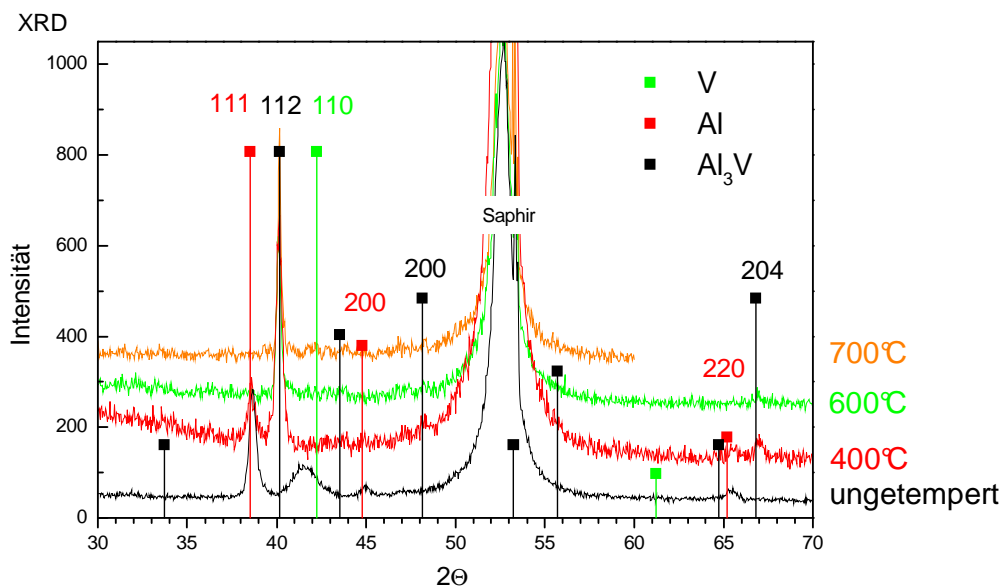


Abb. 44: XRDs der ungetemperten und der im Vakuum getemperten $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachschichten

Der V-Reflex ($41,552^\circ$) ist um $0,62^\circ$ gegenüber der Referenzposition ($42,171^\circ$ [45]) zu kleinerem 2θ verschoben. Dies entspricht einer Gitteraufweitung um 1,4% von $3,0274 \text{ \AA}$ auf $3,0710 \text{ \AA}$. Der größere V-Gitterparameter bedeutet, dass die V-Atome in der Schicht weniger dicht gepackt sind, ein Effekt, den man häufig bei gesputterten Schichten beobachtet.

Die (110) Ebenen in den verschiedenen V-Schichten müssen annähernd parallel orientiert sein, andernfalls könnte man die 6 nm V-Schichten im XRD nicht detektieren. Die geringe V-Schichtdicke macht sich auch in der im Vergleich zu Aluminium größeren Reflexbreite bemerkbar. Die Al-Reflexe sind leicht zu größeren 2θ verschoben, der Al-Gitterparameter erniedrigt sich um 0,4% von $4,0494 \text{ \AA}$ auf $4,033 \text{ \AA}$. Die alternierenden V/Al-Schichten erzeugen möglicherweise einen höheren Druck in der Schicht und dadurch kommt es zur Kompression des Al-Gitters.

Bereits bei 400°C beobachtet man die Bildung von Al_3V . Die Al_3V -Phase ist (112) texturiert. Die (112) Ebene in Al_3V ist die dichtest besetzte Ebene analog zu Aluminium und Vanadium.

Nach der 400°C Temperung ist der V-Reflex komplett verschwunden, nicht umgesetztes Aluminium ist jedoch noch vorhanden. Al-reichere Intermetallische Al/V-Phasen als Al_3V konnten in den Interdiffusionsexperimenten nicht gefunden werden. In der Literatur [46][47][48] sind jedoch noch drei weitere Al/V Intermetallische Phasen (Abb. 10) aufgeführt: Al_{21}V_2 , Al_{45}V_7 , Al_{23}V_4 . Dass diese Phasen in dünnen Schichten nicht auftreten, liegt eventuell an Grenzflächeneffekten. Die Schmelzpunkte dieser sich peritektisch zersetzenden Intermetallischen Phasen (Al_{21}V_2 670°C, Al_{45}V_7 688°C, Al_{23}V_4 736°C) liegen nur knapp oberhalb des Schmelzpunktes von Aluminium ($T_{\text{Schm}} = 660^\circ\text{C}$). Daher sollten die Bildungsenthalpien dieser Intermetallischen Phasen wesentlich geringer sein als die von Al_3V (-27,6 kJ/mol [49]), dessen Schmelzpunkt (1360°C) 700°C höher ist als der von Aluminium. Unterschiede in den Grenzflächenenergien (Saphir/Intermetallische Phase, Intermetallische Phase/Vakuum) könnten die bei der Bildung der niedrig schmelzenden V/Al-Intermetallischen Phasen freiwerdende Energie kompensieren, so dass es nicht zur Bildung der niedrigschmelzenden V/Al-Intermetallischen Phasen kommt.

Bei 600°C und 700°C verschwindet die Al-Phase im XR D, Restsauerstoff in der Atmosphäre führte womöglich zur Oxidation des Aluminiums zu röntgenamorphem Aluminiumoxid. Denkbar ist auch eine Reaktion des Aluminiums mit dem Saphirsubstrat, wobei Sauerstoff aus dem Saphirsubstrat ausdiffundiert und mit Aluminium in der Schicht zu Aluminiumoxid reagiert. Die Grenzfläche Al_3V /Saphir scheint jedoch annähernd stabil zu sein, was man aus der Konstanz der Intensität des Al_3V -Reflexes mit steigender Temperatur schließen kann.

3.2.9 Interdiffusion von $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschichten

Abb. 49 zeigt die XRDs der im Vakuum getemperten $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschichten. Bei der 400°C Temperung beobachtet man zunächst die Bildung von Al_3V . Mittels XRD lässt sich nicht klären, wie stark Aluminium ins Vanadium bei 400°C diffundiert ist. Die Einlagerung von Aluminium ins V-Gitter sollte zwar zu einer V-Gitteraufweitung führen (3,033 Å (0% Al) → 3,065 Å (40% Al) [50]), bei der Vakuumtemperung kommt es jedoch gleichzeitig zu einer Verdichtung der gesputterten Schicht (siehe Kap. 3.2.8). Die Abnahme des $\text{Al}_3\text{V}(112)$ -Reflexes bei 600°C lässt darauf schließen, dass Al ins V-Gitter diffundiert ist und sich V(Al) gebildet hat. V(Al) bezeichnet die feste Lösung von Aluminium in Vanadium.

Ab 700°C bildet sich V_5Al_8 , was man anhand des (110) V_5Al_8 -Reflexes im XRD erkennt. Das sich bildende V_5Al_8 ist wie Vanadium (110) texturiert. Die (110) Ebene im V_5Al_8 ist wie im Vanadium die dichtest besetzte Ebene, V_5Al_8 besitzt eine 3 x 3 Überstruktur des Vanadiums. Bei 800°C nimmt die Intensität des (110) Reflexes von V_5Al_8 weiter zu und die des (112) von Al_3V nimmt weiter ab.

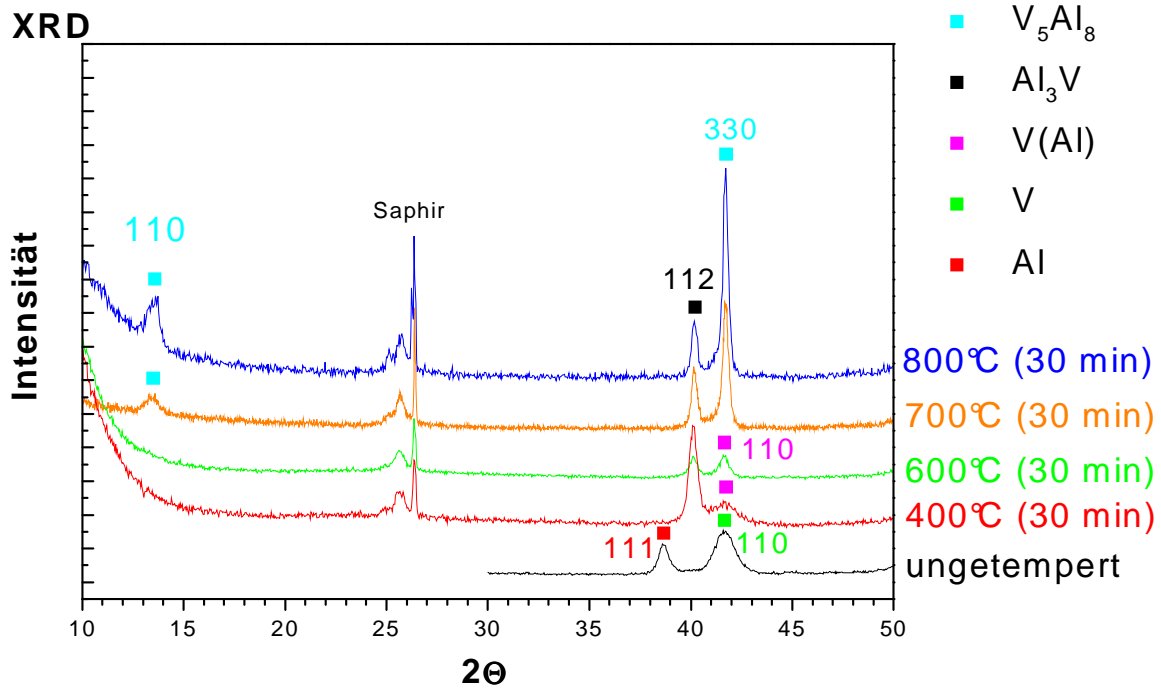


Abb. 45: XRDs der ungetemperten und der im Vakuum getemperten $Al_{0,65}V_{0,35}$ -Mehrschichten

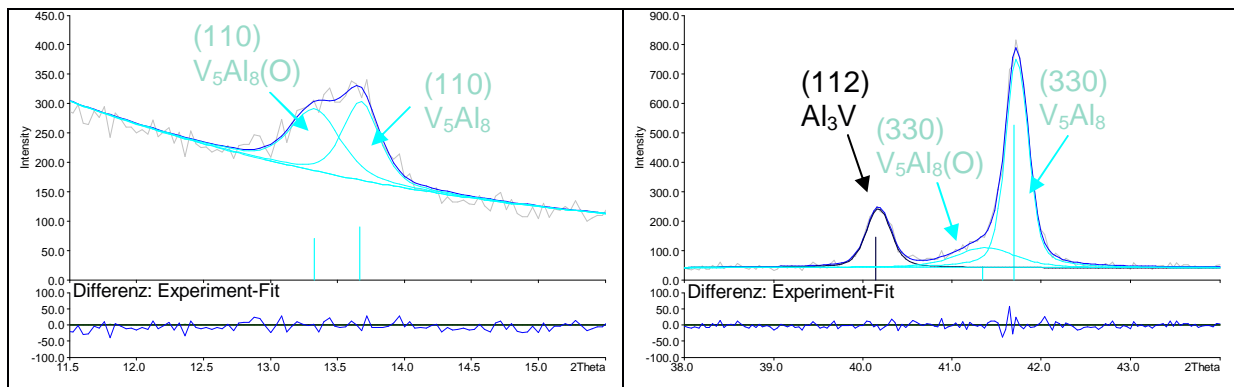


Abb. 46: XRD mit LeBail-Fit der im Vakuum getemperten $Al_{0,65}V_{0,35}$ -Mehrschicht (800°C, 30 min), graue Linie: experimentelles XRD, farbige Linien: Fit

Der (110) V_5Al_8 -Reflex zeigt eine deutliche Asymmetrie, und lässt sich besser mit zwei Reflexen fitten (LeBail-Fit, Abb. 46, Tab. 12). Dazu wurde das Programm PATTERN FITTING in WinX^{POW} von STOE & CIE GmbH verwendet. Analog ist beim (330) V_5Al_8 -Reflex eine Schulter bei kleinerem 2θ zu sehen. Die zusätzlichen Reflexe lassen sich mit einer O-Einlagerung in die V_5Al_8 -Phase während der Vakuumtemperung erklären. Die zusätzliche Phase wurde daher mit $V_5Al_8(O)$ bezeichnet. Eine O-Einlagerung in ein Metall-Gitter führt nämlich zu einer Gitteraufweitung und damit zu zusätzlichen Reflexen bei kleinerem 2θ . In der Literatur fand ich 3 Angaben zum V_5Al_8 -Gitterparameter: 9,205 Å, 9,207 Å und 9,234 Å (Tab. 12). Die höchste der drei V_5Al_8 -Gitterparameter ist womöglich auch auf O-Einlagerung zurückzuführen.

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Refe- renz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Refe- renz
$V_5Al_8(O)$	13,323	13,497	-0,174	71	0,44	1 1 0	9,2(7)	13,550	9,234(5) (V_5Al_8)	[51]
	41,339	41,284	0,055	46	0,77	3 3 0		41,454		
V_5Al_8	13,665	13,629	0,036	90	0,32	1 1 0	9,18(1)	-	9,207	[52]
	41,693	41,704	-0,011	527	0,27	3 3 0		41,663	9,205	[53]
Al_3V	40,144	-	-	145	0,30	1 1 2	-	40,226	a = 3,775 c = 8,32	[54]

Tab. 12: Reflexliste der im Vakuum getemperten $Al_{0,65}V_{0,35}$ -Mehrfachschicht (800°C, 30 min)

3.2.10 Interdiffusion von $Al_{0,57}V_{0,43}$ -Mehrfachschichten

Die XRDs (Abb. 47) der im Vakuum getemperten $Al_{0,57}V_{0,43}$ -Mehrfachschichten und $Al_{0,65}V_{0,35}$ -Mehrfachschichten unterscheiden sich qualitativ nicht. Der V-Reflex der ungetemperten $Al_{0,57}V_{0,43}$ -Mehrfachschicht ist wegen des größeren V-Anteils größer als in der $Al_{0,65}V_{0,35}$ -Mehrfachschicht. Der größere V-Anteil macht sich auch im kleineren $Al_3V/V(Al)$ -Intensitätsverhältnis bei 400°C bemerkbar.

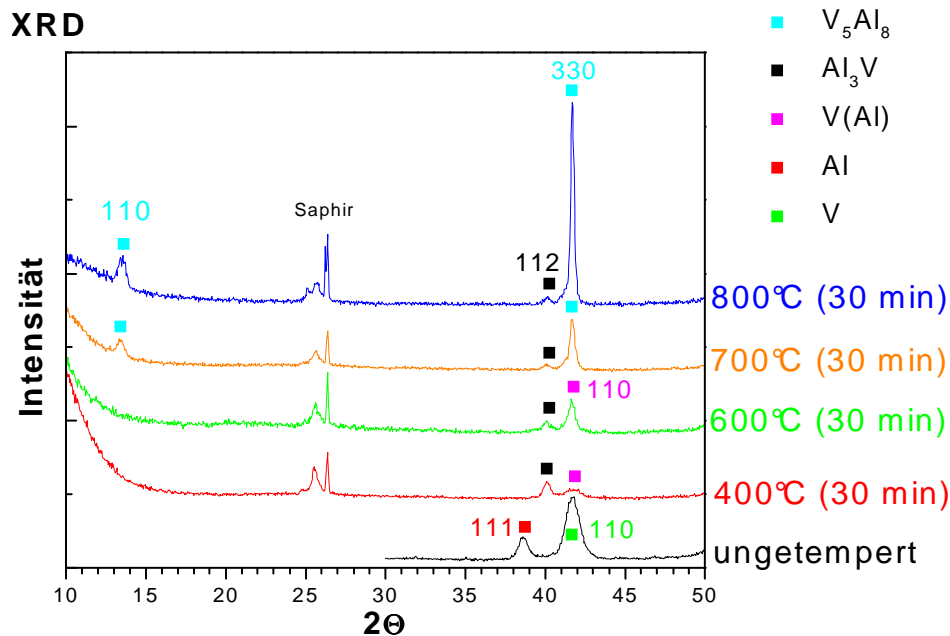


Abb. 47: XRDs der ungetemperten und der im Vakuum getemperten $Al_{0,57}V_{0,43}$ -Mehrfachschichten

Die V_5Al_8 -Reflexe lassen sich auch hier durch zwei Reflexe fitten, die sich V_5Al_8 und $V_5Al_8(O)$ zuordnen lassen. Am (110) V_5Al_8 -Reflex erkennt man, dass der $V_5Al_8(O)$ -Anteil höher ist als bei der Al-reicheren $Al_{0,65}V_{0,35}$ -Mehrfachschicht.

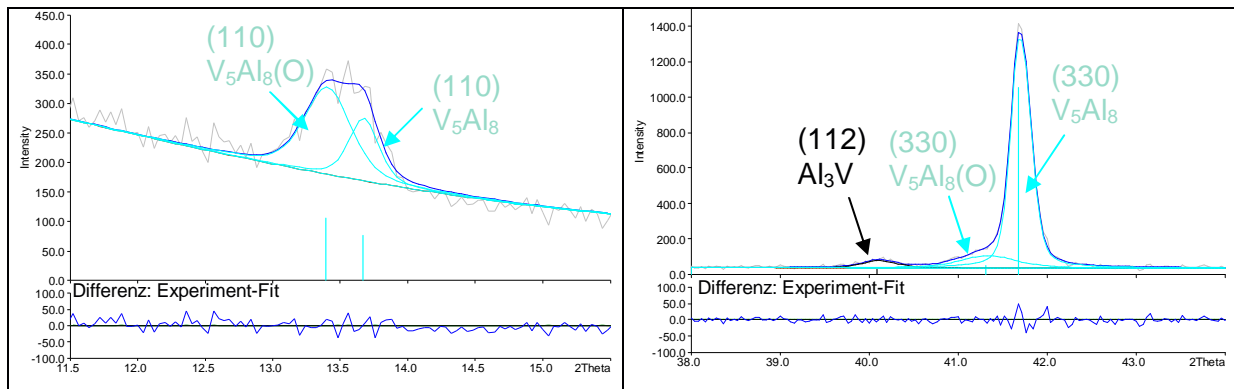


Abb. 48: XRD mit LeBail-Fit der im Vakuum getemperten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht (800°C, 30 min), graue Linie: experimentelles XRD, farbige Linien: Fit

Die Durchmischung der V- und Al-Schichten scheint selbst bei 800°C (Tab. 6) nicht vollständig zu sein, denn laut Stöchiometrie sollten sich nur die beiden Phasen V_5Al_8 (79%) und $\text{V}(\text{Al})$ (21%) bilden. - Unter dem (330) V_5Al_8 -Reflex in Abb. 48 befindet sich möglicherweise ein (110) $\text{V}(\text{Al})_{\text{max}}$ -Reflex. Da die Reflexpositionen dieser beiden Phasen aber dicht beieinander liegen, lässt sich dies nicht mit Sicherheit sagen.

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Refe- renz	Referenz- Gitterkon- stante [Å]	Refe- renz
$\text{V}_5\text{Al}_8(\text{O})$	13,395	13,494	-0,099	105	0,41	1 1 0	9,27(2)	13,550	9,234(5) (V_5Al_8)	[51]
	41,307	41,276	0,032	50	0,74	3 3 0		41,454		
V_5Al_8	13,666	13,625	0,041	76	0,26	1 1 0	9,18(4)	-	9,207	[52]
	41,679	41,692	-0,013	1055	0,23	3 3 0		41,663	9,205	[53]
Al_3V	40,085	-	-	27	0,39	1 1 2	-	40,226	$a = 3,775$ $c = 8,32$	[54]

Tab. 13: Reflexliste der im Vakuum getemperten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht (800°C, 30 min)

3.2.11 Interdiffusion von $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschichten

In den XRDs der bei 700 und 800°C im Vakuum getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschichten erkennt man im Gegensatz zu der $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ - und $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht sogar den (220) V_5Al_8 -Reflex (Abb. 49, Tab. 15). Dies liegt daran, dass der V-Reflex bei dieser Mehrfachschicht um den Faktor 10 ($\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht) bzw. 3 ($\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschicht) stärker ist, was auf die unterschiedliche Schichtabfolge zurückgeführt werden kann. Bei der $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht ist die unterste Schicht Aluminium bei der $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht hingegen Vanadium. Die Welligkeit der primären Al-Schicht (siehe Kapitel 3.2.3) führt wohl dazu, dass die Textur bei der $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht weniger stark ausgeprägt ist.

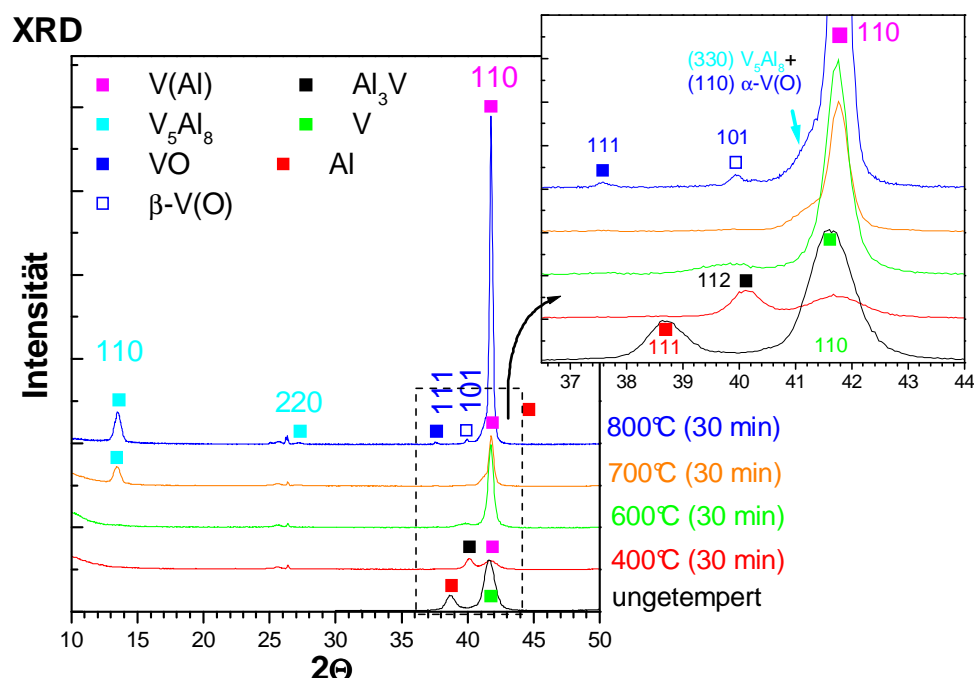


Abb. 49: XRDs der ungetemperten und der im Vakuum getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschichten

Der Reflex bei $13,503^\circ$ zeigt keine Asymmetrie (Abb. 50) und lässt sich mit nur einem Reflex fitten. Dieser Reflex lässt sich $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{O})$ zuordnen. Ein (110) V_5Al_8 -Reflex lässt sich nicht zuordnen, d.h. es existiert kein V_5Al_8 , in das kein Sauerstoff eingelagert wurde. Die Reaktivität gegenüber Sauerstoff nimmt also mit steigendem V-Anteil der Intermetallischen Phase zu (siehe oben). Dies zeigt sich auch in der Bildung von V-Oxiden. VO, $\beta\text{-V(O)}$ und $\alpha\text{-V(O)}$ (überlagert von $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{O})$) lassen sich im XRD zuordnen. Bei den entsprechenden Kristallebenen handelt es sich ebenfalls um die dichtest besetzten Ebenen in der jeweiligen Struktur. $\alpha\text{-V(O)}$ ist die feste Lösung von Sauerstoff in Vanadium. Der Sauerstoff belegt die verzerrt oktaedrischen Zwischengitterplätze. Die Struktur von $\beta\text{-V(O)}$ ist eine tetragonale Verzerrung von $\alpha\text{-V(O)}$, VO hat NaCl-Struktur.

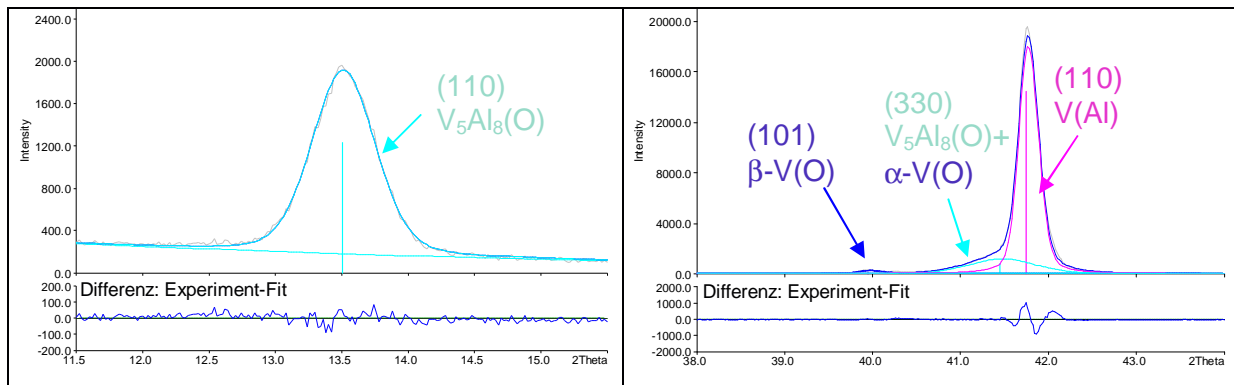


Abb. 50: XRD mit LeBail-Fit der im Vakuum (800°C, 30 min) getemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht, graue Linie: experimentelles XRD, farbige Linien: Fit

Der Hauptreflex nach der Vakuumtemperung bei 800°C ist gegenüber der Al-reicheren $Al_{0,65}V_{0,35}$ - und $Al_{0,57}V_{0,43}$ -Mehrfachschicht leicht zu größerem 2Θ verschoben und V(Al) zuzurechnen. Das $(330)V_5Al_8(O)/(110)V(Al)$ -Intensitätsverhältnis deutet daraufhin, dass die V(Al)-Phase deutlich überwiegt. Möglicherweise ist das Zweiphasengebiet V(Al) + V_5Al_8 im V/Al-Phasendiagramm (Abb. 10) enger bzw. die Al-Sättigungskonzentration in Vanadium höher. Denn bei einer Al-Sättigungskonzentration von 40% sollten die molaren Anteile von V_5Al_8 und V(Al) ungefähr gleich sein.

Abb. 51 zeigt das SNMS-Tiefenprofil der bei 700°C im Vakuum getemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht. Die Fluktuationen in der V- und Al-Konzentration, wie sie in der ungetemperten Schicht zu sehen sind, sind überwiegend verschwunden. Daraus kann man schließen, dass sich die einzelnen V- und Al-Schichten größtenteils durchmischen haben. Lediglich die erste V und Al-Schicht sind noch ansatzweise zu erkennen.

Weiterhin erkennt man, dass sich nahe der Oberfläche sehr viel Kohlenstoff eingelagert. Da Sauerstoff gegenüber Metallen sehr viel reaktionsfreudiger ist, ist davon auszugehen, dass sich auch Sauerstoff nahe der Oberfläche in die V- und Al-Schicht eingelagert hat. Die β -V(O)- und VO-Reflexe im XRD (Abb. 49) bei 700 und 800°C bestätigen dies auch. Die C- und O-Einlagerung führen nun dazu, dass die Beweglichkeit der V- und Al-Atome stark herabgesetzt wird und sich die obersten Schichten nicht vollständig durchmischen. - Die N-Konzentration in den ersten zehn Nanometern ist auch sehr hoch (bis zu 10%). Möglicherweise hatte die SNMS-Apparatur ein kleines Leck.

Der Verlauf der Al- und V-Konzentration im SNMS-Tiefenprofil ist entgegengesetzt. Aluminium diffundiert zur Oberfläche und Vanadium in Richtung Saphirsubstrat. Der Grund für diese entgegengesetzte Diffusion ist, dass der Gradient des chemischen Potentials für Aluminium größer ist als für Vanadium. Verantwortlich für diesen Gradienten des chemischen Potentials ist der Restsauerstoff in der Atmosphäre, und die Freie Bildungsenthalpie ΔG_f von

Al_2O_3 [43] ist größer als die der Vanadiumoxide [42]. Die Freien Bildungsenthalpien bei 25, 400, 600, 700 und 800°C sind in Tab. 14 aufgelistet.

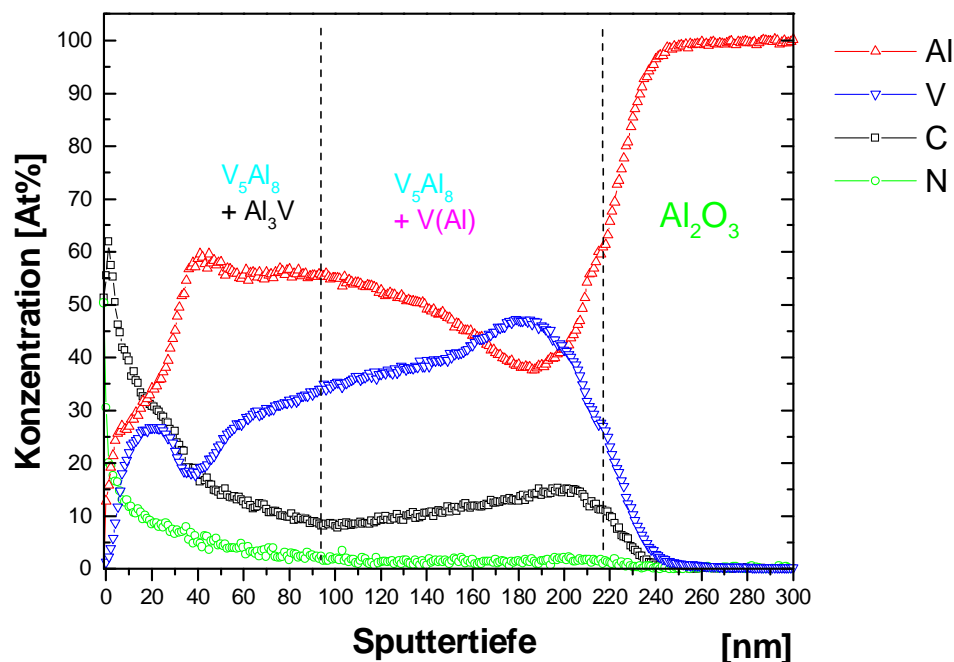


Abb. 51: SNMS der im Vakuum (700°C, 30 min) getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht

Die Al/V-Stöchiometrie im vorderen Teil der Probe liegt im Zweiphasengebiet von Al_3V und V_5Al_8 . Im XRD kann man allerdings kein Al_3V detektieren. Die Menge an Al_3V ist entweder zu gering, um sie mittels XRD nachweisen zu können und/oder im oberflächennahen Bereich liegt ebenfalls röntgenamorphes Al-Oxid vor.

	Al_2O_3	VO	V_2O_3	V_2O_5
ΔG_f (25°C) [kJ/mol]	-1581,9	-404,2	-1139,1	-1419,4
ΔG_f (400°C) [kJ/mol]	-1463,9	-370,9	-1041,8	-1257,9
ΔG_f (600°C) [kJ/mol]	-1401,4	-354,1	-992,1	-1174,8
ΔG_f (700°C) [kJ/mol]	-1369,4	-345,9	-967,7	-1135,9
ΔG_f (800°C) [kJ/mol]	-1336,0	-337,8	-943,6	-1102,2

Tab. 14: Freie Bildungsenthalpien von Al_2O_3 , VO, V_2O_3 und V_2O_5 bei verschiedenen Temperaturen

Abb. 52 zeigt das AFM-Linienprofil der $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht nach der Vakuumtemperung bei 700°C. Die Rauigkeit (RMS 9,1 nm, z_{max} 91,1 nm) der Oberfläche hat durch die Vakuumtemperung nur leicht zugenommen. Daraus lässt sich schließen, dass die Schicht nicht aufgeschmolzen ist. Wie aus den XRD-Messungen hervorgeht, bildet sich Al_3V ($T_{\text{Schm}} = 1360^\circ\text{C}$) schon bei 400°C, und deshalb kommt es nicht zum Aufschmelzen der Schicht.

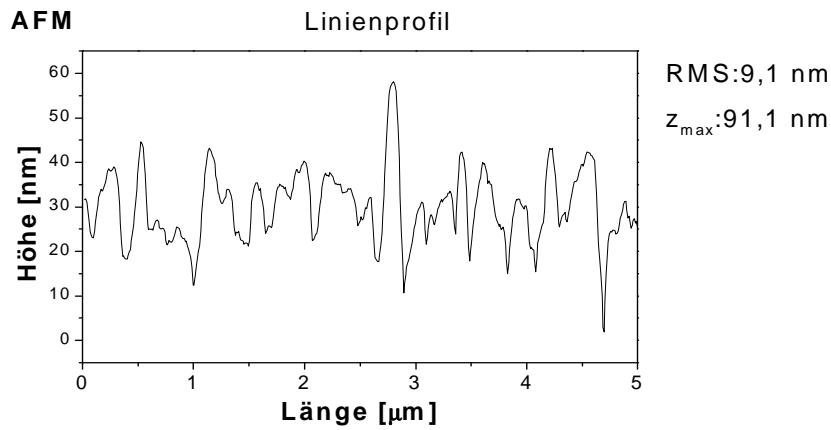


Abb. 52: AFM-Linienprofil der bei im Vakuum (700°C , 30 min) getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
$\text{V}_5\text{Al}_8(\text{O})$	13,503	13,496	0,007	1234	0,56	1 1 0	9,2712(2)	13,550	9,234(5) (V_5Al_8)	[51]
	27,212	27,183	0,029	49	0,55	2 2 0		27,294		
	(41,490)	-	-	(962)	(0,90)	3 3 0		41,454		
	89,652	89,659	-0,007	25	1,13	6 6 0				
V(Al)	41,744	41,725	0,019	14101	0,23	1 1 0	3,059	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	90,831	90,838	-0,007	394	0,41	2 2 0		90,194-91,836		
α -V(O) At% O 0-10%	(41,490)	-	-	(962)	(0,90)	1 1 0	3,07(6)	41,508-42,233	3,0238- 3,0742	[38]
β -V(O) At% O 13-25%	39,945	-	-	170	0,33	1 0 1	-	39,817-40,912	a = 2,994- 2,962 c = 3,271- 3,505	[37] [38]
VO	37,569	-	-	77	0,25	1 1 1	4,14(3)			[36]

Tab. 15: Reflexliste der im Vakuum (800°C , 30 min) getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht

3.2.12 Interdiffusion von $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschichten

Wegen der geringeren Al-Schichtdicke (10,8 nm) in der $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht beobachtet man im XRD (Abb. 53) nur einen schwachen (111) Al-Reflex. Der (110) V-Reflex hingegen ist deutlich zu sehen. Wie bei den anderen ungetemperten V/Al-Mehrfachschichten beobachtet man auch hier eine Verschiebung des V-Reflexes zu kleinerem 2θ . Bei der Temperung verschiebt sich der (110) V-Reflex wieder zu größerem 2θ und die Halbwertsbreite verringert sich. Beide Phänomene lassen sich mit einer zunehmenden Kristallinität erklären. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt ab 700°C . Die Beweglichkeit der V-Atome steigt offensichtlich in diesem Temperaturbereich stark an. Dies führt auch dazu, dass man ab 700°C eine verstärkte Oxidation des Vanadiums beobachtet. Vier verschiedene V-Oxidphasen können zugeordnet werden: β -V(O), VO (NaCl-Struktur), V_2O_3 (Korund-Struktur) und VO_2 (Rutil-Struktur).

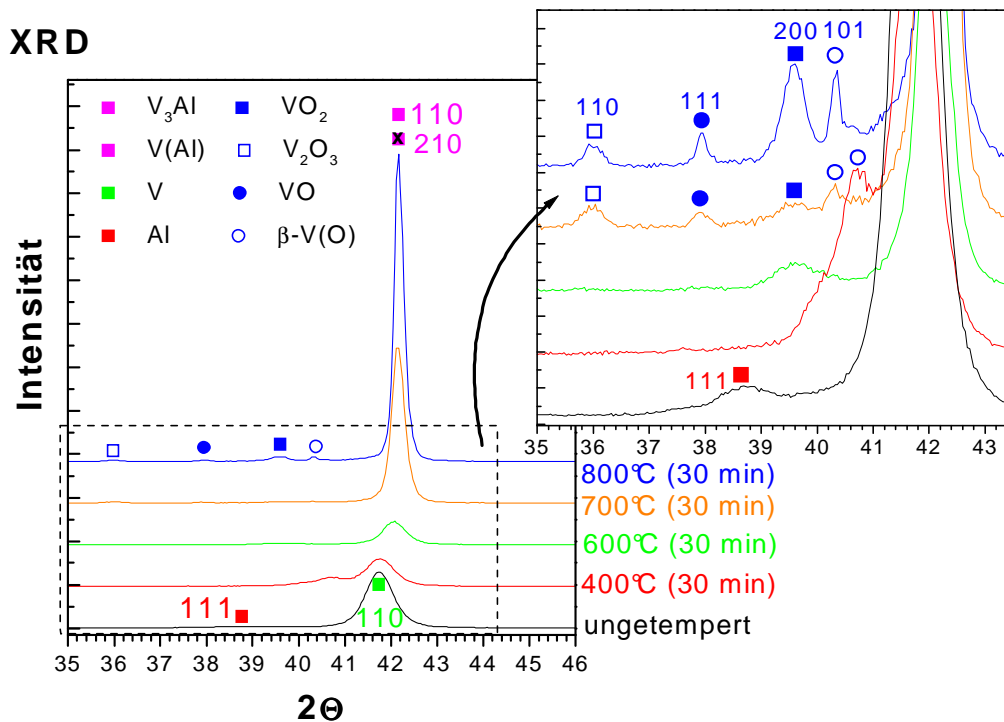


Abb. 53: XRDs der ungetemperten und der im Vakuum getemperten $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschichten

In Tab. 16 sind die Reflexpositionen sämtlicher bei 800°C auftretenden Phasen aufgelistet. Ob sich nach der Vakuumtemperung bei 700 bzw. 800°C V(Al) oder $V_3\text{Al}$ gebildet hat, lässt sich nicht mit Sicherheit sagen, weil die Reflexpositionen überlappen. Laut Phasendiagramm sollte sich bei 700 bzw. 800°C V(Al) bilden, das bei ca. 600°C in $V_3\text{Al}$ übergeht. Möglicherweise hat sich die $V_3\text{Al}$ -Phase während des Abkühlens auf Raumtemperatur (2-3 Minuten) gebildet. Es kann aber auch sein, dass durch die schnelle Abkühlung die V(Al)-Struktur eingefroren wurde.

Die $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschichten zeigt eine stärkere Reaktivität gegenüber Sauerstoff als die Al-reicheren V/Al-Mehrfachschichten. Bereits bei 400°C beobachtet man die Bildung von β -V(O), bei den Al-reicheren V/Al-Mehrfachschichten sieht man entweder keine V-Oxidation oder sie tritt wie bei $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschichten erst ab 700°C auf. Die Schulter im Bereich des β -V(O)-Reflexes bei 400°C lässt darauf schließen, dass auch hier die Interdiffusion von V und Al über die Bildung von Al_3V verläuft.

Phase	$2\Theta_{exp}$	$2\Theta_{calc}$	$2\Theta_{exp} - 2\Theta_{calc}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
V(Al)/ V ₃ Al	42,140	42,119	0,021	15938	0,21	1 1 0 2 1 0	3,0316 4,7933	41.483-42.099 42,173 40,959	3.033-3.076 4,829 4,926	[50] [56] [26]
V(Al)/ V ₃ Al	91,883	91,891	-0,008	511	0,33	2 2 0 4 2 0		90.194-91.836 91,020 88,814		
V ₂ O ₃	35,965	-	-	50	0,35	1 1 0	a = 4,9902 c: -	35,957	a = 4,9912 c = 13,9489	[39]
VO	37,911	-	-	81	0,17	1 1 1	4,1073	37,790	4,120	[36]
VO ₂	39,545	-	-	224	0,44	2 0 0	a: 4,5541 c: -	39,560	a = 4,5540 c = 2,8557	[57]
β -V(O) O-At% 13-25%	40,324	-	-	149	0,33	1 0 1	-	39,817-40,912	a = 2,994- 2,962 c = 3,271- 3,505	[37] [38]

Tab. 16: Reflexliste der im Vakuum getemperten $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschichten (800°C, 30 min)

Das SNMS-Tiefenprofil der in Vakuum bei 700°C (30 min) getemperten $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht ist in Abb. 54 zu sehen. Auch hier beobachtet man analog zu der $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht, dass sich die einzelnen V- und Al-Schichten in der Tiefe vollständig durchmischen haben. Mit zunehmender Nähe zur Oberfläche macht sich auch hier die C- und O-Einlagerung bemerkbar, die die Durchmischung der Metalle erschwert, so dass hier die Durchmischung nur unvollständig ist.

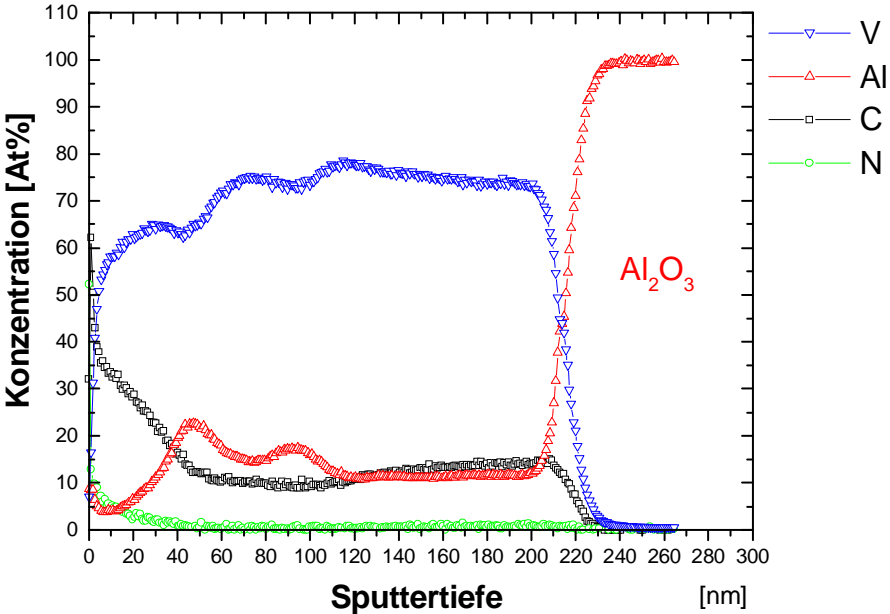


Abb. 54: SNMS-Tiefenprofil der im Vakuum (700°C, 30 min) getemperten Al_{0,19}V_{0,81}-Mehrfachschicht

3.3 Bildung von $V_{0,61}(Al)_{0,39}$ durch Interdiffusion von V_5Al_8/V -Mehrfachschichten

3.3.1 Ungetemperte V_5Al_8/V -Mehrfachschichten

V_5Al_8/V Mehrfachschichten wurden durch alternierendes Sputtern von V- und V_5Al_8 -Schichten (siehe Kapitel 3.8) hergestellt, r-Saphir (012) diente als Substrat. Die Schichtparameter sind in Tab. 17 und die Sputterparameter in Tab. 18 zusammengestellt.

Probenbezeichnung	V_5Al_8 -Schichtdicke [nm]	V-Schichtdicke [nm]	Oberste Schicht	Unterste Schicht	Gesamt-schichtdicke [nm]	Stöchiometrie	Phase bei vollständiger Durchmischung
V_5Al_8/V -Mehrfachschicht	5 x 40,0	5 x 21,3	V_5Al_8	V	307	$V_{0,61}Al_{0,39}$	V(Al) mit 39% Al

Tab. 17: Schichtdicken und Stöchiometrie der V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

	DC-Potential [V]	Leistung [W]	Sputterrate [nm/min]	Druck [mbar]	Sputtergas	Argonfluss [sccm]	Basisdruck [mbar]
V-Sputtertarget	1100	132	3,45	1×10^{-2}	Argon	100	3×10^{-6}
V_5Al_8 -Sputtertarget	1000	120	3,72	1×10^{-2}	Argon	100	3×10^{-6}

Tab. 18: Sputterparameter

Abb. 55 und Abb. 56 zeigen das XRD der ungetemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht, Tab. 15 die zugehörige Reflexliste. Sowohl V_5Al_8 - als auch V-Reflexe lassen sich im XRD zuordnen. Der (330) V_5Al_8 - und der (110) V-Reflex fallen allerdings zusammen, lassen sich aber mittels LeBail-Fit auflösen. Sowohl die V_5Al_8 -Schichten als auch die V-Schichten sind (110) texturiert, was man daran erkennt, dass fast nur (hh0) Reflexe im XRD erscheinen; der (211) V-Reflex ist wesentlich schwächer als bei Pulverproben ($I(110)/I(211) = 100/19$ [45]).

Der Reflex bei $37,200^\circ$ konnte nicht zugeordnet werden. Möglicherweise bildete sich an der Grenzfläche V_5Al_8/V aufgrund der Gitterfehlانpassung zwischen V_5Al_8 und V eine zusätzliche Phase aus, die man im Festkörper nicht beobachtet. Die Gitterparameter der V_5Al_8 - und V-Phase sind um 1,3% respektive 1,5% größer als die der Pulverproben. Dies erklärt sich durch den Sputterprozess, gesputterte Schichten sind weniger dicht als durch metallurgische Prozesse gewonnene Metalle und Legierungen.

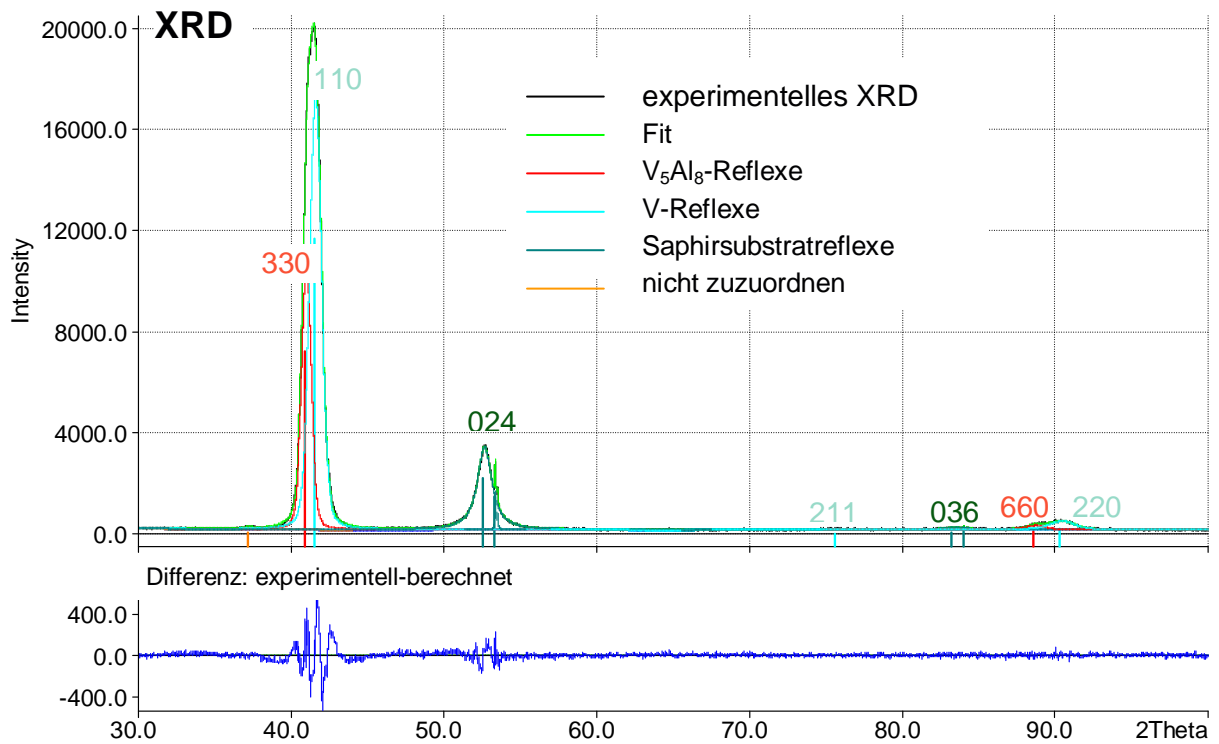


Abb. 55: XRD mit LeBail-Fit der ungetemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

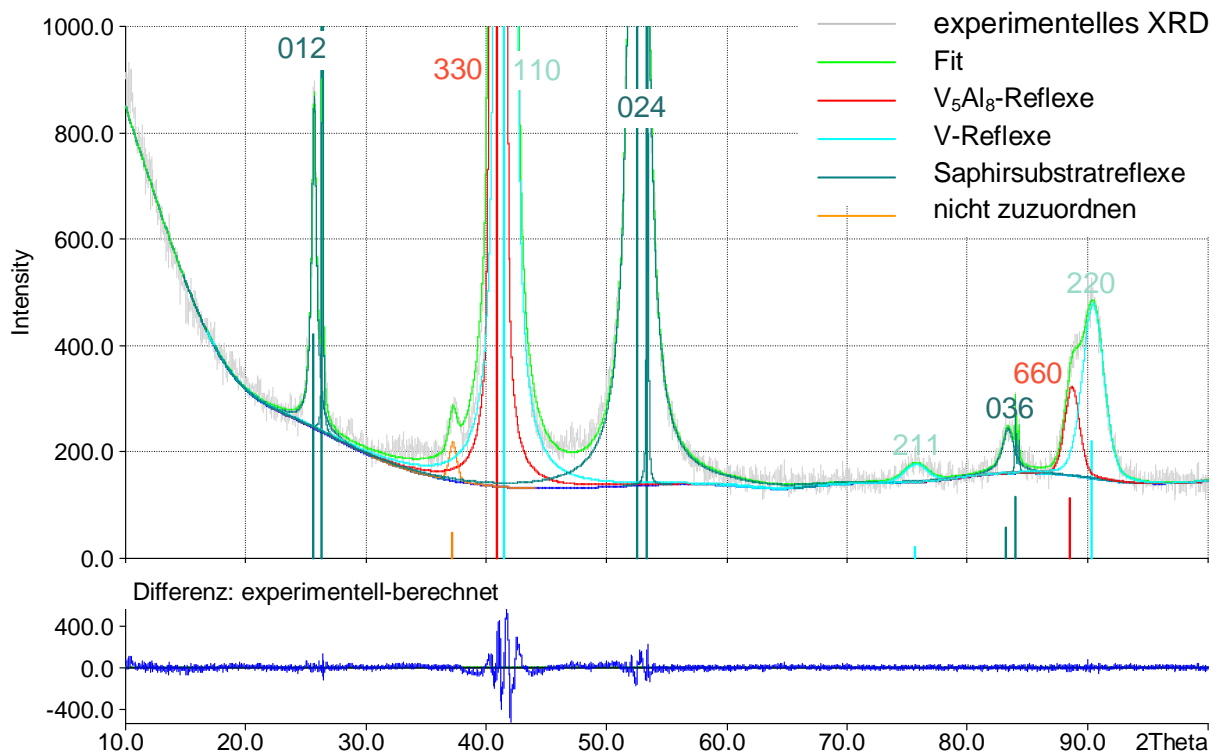


Abb. 56: XRD mit LeBail-Fit der ungetemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht (schwache Reflexe)

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterparameter [Å]	Referenz
V_5Al_8	40,961	40,899	0,062	3619	0,73	3 3 0	9,3540	41,454	9.234(5)	[51]
	88,632	88,656	-0,024	108	1,40	6 6 0		-		
V	41,556	41,526	0,030	5843	0,91	1 1 0	3,0729	42,171	3.0274	[45]
	75,657	75,762	-0,105	12	2,21	2 1 1		77,079		
	90,379	90,309	0,070	111	2,08	2 2 0		92,046		
nicht zuzuordnen	37,200	-	-	25	0,72	-	-	-	-	-

Tab. 19: Reflexliste der ungetemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

Die Schichtdicken der V_5Al_8/V -Mehrfachschicht wurden mittels XRR überprüft (Abb. 57, Tab. 20). Die Sollschichtdicken liegen innerhalb des Fehlerbereiches der XRR-Messung. Die V_5Al_8/V -Grenzflächenrauigkeit ist mit 0,8 nm deutlich kleiner als die V/Al -Grenzflächenrauigkeit der V/Al -Mehrfachschichten. Die Ursache für die niedrigere Grenzflächenrauigkeit bei der V_5Al_8/V -Mehrfachschicht ist die vergleichsweise niedrigere Rauigkeit der V_5Al_8 -Schicht gegenüber der Al -Schicht in der V/Al -Mehrfachschicht. So betrug die mittels AFM bestimmte RMS-Rauigkeit einer reinen 200 nm Al -Schicht 33 nm, die einer reinen 115 nm V_5Al_8 -Schicht hingegen nur 1,4 nm. Die niedrigere Grenzflächenrauigkeit in der V_5Al_8 -Mehrfachschicht hat zur Folge, dass der Verlauf der Reflektometriekurve nicht wie bei der V/Al -Mehrfachschicht bereits durch eine Simulation mit nur einer Metallschicht recht gut wiedergegeben werden kann, sondern man benötigt mindestens ein Modell mit einer V_5Al_8 und einer V -Schicht (Abb. 57, Simulation 2). Eine noch bessere Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment erhält man, wenn man alle 10 Metallschichten einsetzt, auch wenn zusätzliche hochfrequente Oszillationen nicht aufgelöst werden können. Hier ist folglich die Interferenz der Röntgenwellen an tiefer gelegenen Grenzflächen noch so stark, dass man sie auch experimentell beobachten kann im Gegensatz zu der V/Al -Mehrfachschicht. Die V -Dichte konnte wie bei der V/Al -Mehrfachschicht nur abgeschätzt werden, zur Simulation wurde die V -Festkörperdichte eingesetzt.

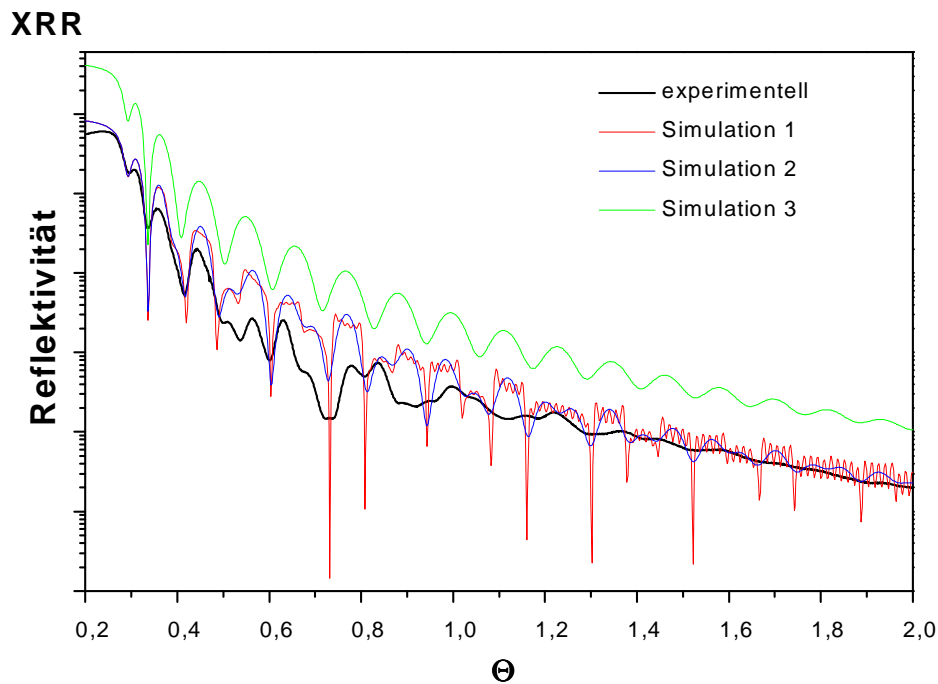


Abb. 57: Reflektometrieurve der ungetemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

	Simulation 1	Simulation 2	Simulation 3
Modell Beschreibung	5 V_5Al_8 - und 5 V-Schichten Saphirsubstrat	2 Metallschichten (V_5Al_8+V) V_5Al_8 -Substrat	V_5Al_8 Schicht V-Substrat
V_5Al_8 -Schichtdicke [nm]	$39,6 \pm 0,5$	$39,6 \pm 0,5$	$39,6 \pm 0,5$
V-Schichtdicke [nm]	$21,5 \pm 0,5$	$21,5 \pm 0,5$	-
V_5Al_8 -Dichte [g/cm^3]	$3,9 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$
V-Dichte [g/cm^3]	(6,110)	(6,110)	(6,110)
Oberflächenrauigkeit [nm]	0	0	0
V_5Al_8/V , V/V_5Al_8 -Grenzflächenrauigkeit [nm]	0,8	0,8	0,8

Tab. 20: Parameter für die Simulation der Reflektometrieurve der ungetemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

3.3.2 Interdiffusion von V_5Al_8/V -Mehrfachschichten

Die V_5Al_8/V -Mehrfachschichten wurden im Rohrofen bei 600, 700 und 900°C im Vakuum getempert. Die Temperzeit und Bedingungen der bei 600 und 700°C getemperten (30 min) V_5Al_8/V -Mehrfachschichten entsprechen denen der Al/V-Mehrfachschichten (vgl. Kap. 3.2). Bei der Temperung bei 900°C (5 Minuten) wurde das Quarzrohr vorher ausgeheizt, und zwar bei 900°C für mehrere Stunden unter Vakuum. Das Quarzrohr wurde dabei zu 2/3 in den Rohrofen geschoben, die V_5Al_8/V -Mehrfachschicht befand sich im nicht beheizten Teil des Quarzrohres ($T < 50^\circ\text{C}$). Durch das Ausheizen des Quarzrohres sollte das an der Quarzwand adsorbierte Wasser und andere Verunreinigungen entfernt werden. Vor der eigentlichen Temperung wurde dann das Quarzrohr aus dem Rohrofen gezogen und gekippt, so dass die V_5Al_8/V -Mehrfachschicht nach vorne in die beheizte Zone rutschte. Nachdem ich das Quarzrohr wieder in den Rohrofen hineingeschoben hatte, stieg der Druck von 3×10^{-8} mbar auf 1×10^{-6} mbar an. Verantwortlich für diesen Druckanstieg ist Desorption des adsorbierten Wasser des 1 cm^2 großen Waferbruchstückes. Das Vakuum verbesserte sich innerhalb der fünfminütigen Temperung auf 1×10^{-7} mbar. Danach wurde das Quarzrohr wieder aus dem Ofen gezogen, und nach ca. 1 Stunde war es auf Raumtemperatur abgekühlt.

Während man bei der ungetemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht im XRD die beiden Phasen V und V_5Al_8 zuordnen kann (vgl. Kap 3.3.1), tritt nach Temperung bei 600°C nur eine Phase auf (Abb. 58, Tab. 22). Es muss folglich zur Interdiffusion der V_5Al_8 - und V-Schichten gekommen sein und sich V(Al) gebildet haben. Neben den V(Al)-Reflexen bei 600°C beobachtet man drei weitere kleine Reflexe, die man AlV_2O_4 , VO und β -V(O) zuordnen kann (Tab. 22). Den Reflex bei 36,029 könnte man statt AlV_2O_4 auch V_2O_3 zuordnen. Ich halte die Bildung eines ternären Al/V-Oxides aber für wahrscheinlicher, da die oberste Schicht vor der Interdiffusion V_5Al_8 war und somit Al enthält, und die Gesamtzusammensetzung der V_5Al_8/V -Mehrfachschicht $V_{0,61}Al_{0,39}$ entspricht. Die V- bzw. V/Al-Oxide können sich aber auch an der Grenzfläche Metall/Saphir gebildet haben, denn bei der direkten Temperung der V_5Al_8/V -Mehrfachschicht in NH_3 konnten ebenfalls V- und V/Al-Oxide zugeordnet werden.

Bei 700°C steigt die Reflexintensität der V(Al)-Reflexe um den Faktor 3 an und die Halbwertsbreite der Reflexe ist um ca. 1/3 geringer. Dies lässt auf eine zunehmende Kristallinität der V(Al)-Phase schließen. Der Gitterparameter der V(Al)-Phase bei 600°C ist um ca. 0,3% größer als bei 700°C. Vermutlich war der Prozess der Verdichtung der gesputterten Schichten bei 600°C noch nicht abgeschlossen.

Bei 700 und 900°C beobachtet man noch einen Rest an $V_5Al_8(O)$. Der Gitterparameter der V_5Al_8 -Phase deutet auf eine O-Einlagerung in V_5Al_8 hin (vgl. Kap. 3.2.9-3.2.11). Bei vollständiger Durchmischung der Schichten sollte man eigentlich kein V_5Al_8 bzw. $V_5Al_8(O)$

mehr beobachten. Vermutlich verhindert auch hier die Sauerstoffeinlagerung wie im Fall der V/Al-Mehrfachschichten die komplette Durchmischung der Schichten vor allem im oberflächennahen Bereich. Sicherlich sind auch bei 600°C noch Reste der V_5Al_8 -Phase vorhanden, mittels XRD kann man es jedoch nicht nachweisen, da die Kristallinität dieser Probe wesentlich geringer ist und daher die V_5Al_8 -Reflexe zu schwach sind.

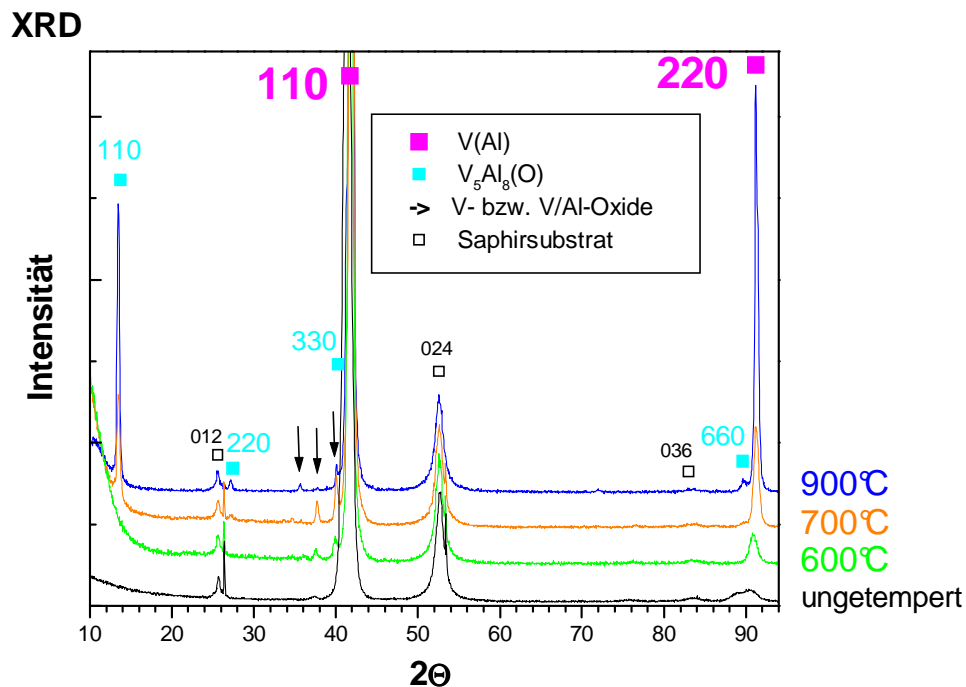


Abb. 58: XRDs der ungetemperten und der im Vakuum getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschichten

Die XRR-Messung (Abb. 59, Tab. 21) der bei 900°C getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht zeigt, dass sich auf der V(Al)-Schicht eine Deckschicht mit geringerer Dichte ausgebildet hat. Mittels XRR lässt sich zwar nicht die Zusammensetzung dieser Deckschicht bestimmen. Aus der berechneten Dichte ($3,7 \text{ g/cm}^3$) lässt sich jedoch schließen, dass es sich hierbei entweder um amorphes Aluminiumoxid oder ein ternäres V/Al-Oxid handelt, denn die Dichten der binären Vanadiumoxide liegen höher.

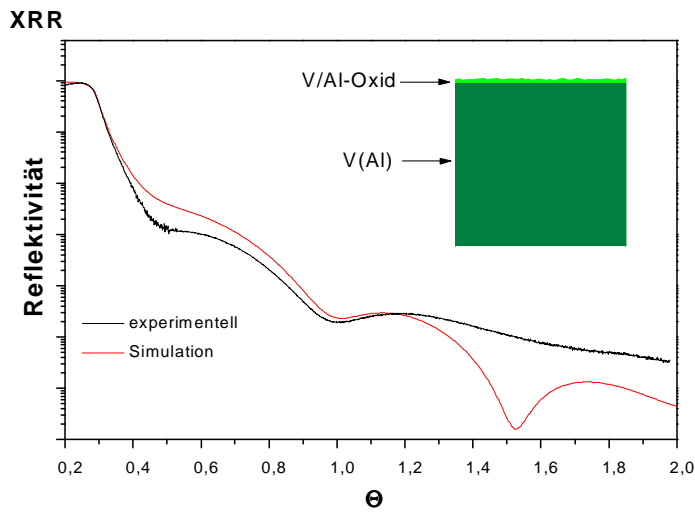


Abb. 59: Reflektometrieurve der bei 900°C (5 min) getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

Modell Beschreibung	V/Al-Oxid-Schicht auf V(Al)
V/Al-Oxid-Schichtdicke	$7,6 \pm 0,2$ nm
V/Al-Oxid-Dichte	$3,7 \pm 0,2$ [g/cm ³]
V(Al)-Dichte [g/cm ³]	$4,5 \pm 0,2$ [g/cm ³]
Oberflächen- rauhigkeit	1 nm
Grenzflächen- rauhigkeit	0 nm

Tab. 21: Parameter für die Simulation der Reflektometrieurve der bei 900°C (5 min) getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{exp}$	$2\theta_{calc}$	$2\theta_{exp} - 2\theta_{calc}$	Inten- sität	FW HM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
V(Al)	41,710	41,711	-0,001	10465	0,46	1 1 0	3,0599	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	76,133	76,142	-0,009	10	0,83	2 1 1		75,673-76,940		
	90,809	90,801	0,008	190	1,06	2 2 0		90,194-91,836		
Al[Al,V] ₂ O ₄	36,029	-	-	17	0,54	3 1 1	8,2611	35,318-36,343	8,192-8,422	[58] [59]
VO	37,505	-	-	57	0,37	1 1 1	3,9140	-	-	[36]
β -V(O) At% O 10- 20%	39,861	-	-	92	0,28	1 0 1	-	39,817-40,912	a = 2,994-	[37] [38]
									2,962	
									c = 3,271- 3,505	

Tab. 22: Reflexliste der bei 600°C (30 min) im Vakuum getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FW HM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2 Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
V(Al)	41,845	41,852	-0,007	30487	0,32	1 1 0	3,050(1)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	76,449	76,431	0,018	9	0,46	2 1 1		75,673-76,940		
	91,163	91,175	-0,012	772	0,61	2 2 0		90,194-91,836		
$V_5Al_8(O)$	13,498	13,506	-0,008	713	0,40	1 1 0	9,264(2)	13.550	9.234(5)	[51]
	27,218	27,204	0,014	30	0,63	2 2 0		27.294		
	41,327	43,313	0,014	286	0,40	3 3 0		41.454		
	89,738	89,745	0,007	18	0,75	6 6 0		-		
VO	37,677	-	-	161	0,30	1 1 1	4,13(2)	-	-	[36]
β -V(O) At% O 13-25%	40,011	-	-	276	0,27	1 0 1	-	39,817-40,912	a = 2,994- 2,962 c = 3,271- 3,505	[37] [38]

Tab. 23: Reflexliste der bei 700°C (30 min) im Vakuum getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FW HM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2 Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
V(Al)	41,843	41,855	-0,012	10487 2	0,22	1 1 0	3,049(8)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	91,189	91,185	0,004	3434	0,37	2 2 0		90,194-91,836		
$V_5Al_8(O)$	13,473	13,496	-0,023	1864	0,34	1 1 0	9,270(7)	13.550	9.234(5)	[51]
	27,146	27,185	-0,039	64	0,41	2 2 0		27.294		
	41,334	41,283	0,051	1448	0,43	3 3 0		41.454		
	71,937	71,964	-0,027	16	0,76	5 5 0		72,293		
	89,678	89,665	0,013	85	0,60	6 6 0		-		
$Al[Al,V]_2O_4$	35,618	-	-	51	0,39	3 1 1	8,35(3)	35,318-36,343	8,192-8,422	[58] [59]
VO	37,565	-	-	11	0,67	1 1 1	4,14(4)	-	-	[36]
β -V(O) At% O \approx 13-25%	40,057	-	-	118	0,25	1 0 1	-	39,817-40,912	a = 2,994- 2,962 c = 3,271- 3,505	[37] [38]

Tab. 24: Reflexliste der bei 900°C (5 min) im Vakuum getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

3.4 Nitridierung V/Al-Intermetallischer Phasen (aus V/Al-Mehrfachschichten)

Die durch Interdiffusion von V/Al-Mehrfachschichten gewonnenen V/Al-Intermetallische Phasen (Kapitel 3.2) wurden im RTP-System bei (700), 900 und 1100°C mit NH_3 nitridiert.

3.4.1 Nitridierung von $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ mit NH_3

Abb. 60 zeigt das XRD der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 900°C bzw. 1100°C (1 min) in NH_3 getemperten $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachschichten, in Tab. 15 und Tab. 12 sind die zugehörigen Reflexlisten.

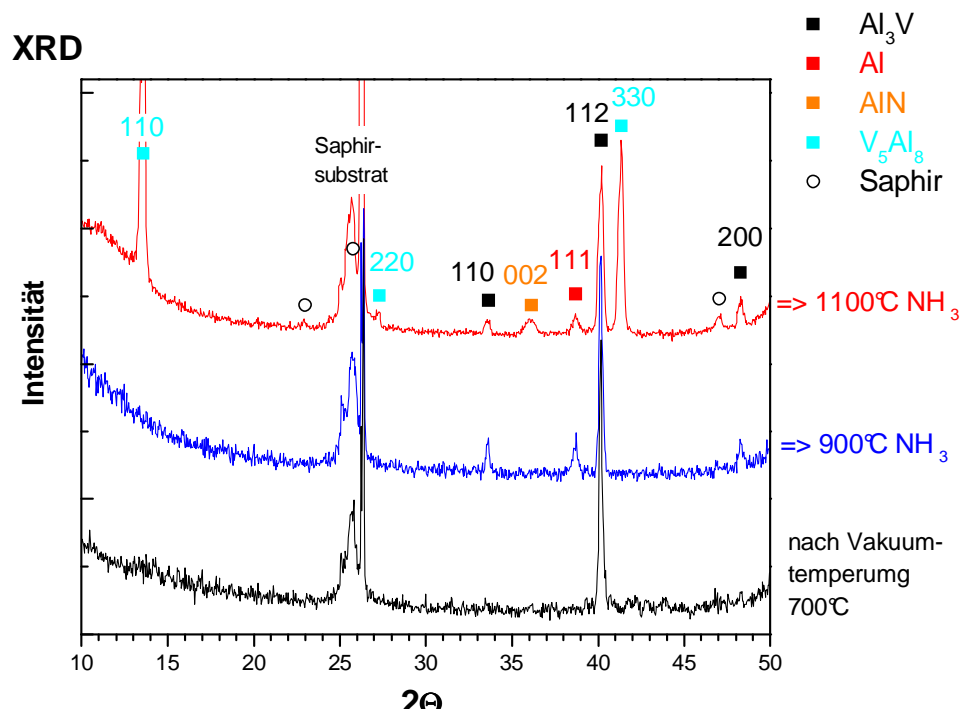


Abb. 60: XRDs der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 900°C bzw. 1100°C (1 min) in NH_3 getemperten $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachschichten

Nach der Temperung bei 900°C in NH_3 taucht der (111) Al-Reflex im XRD auf. Der Ammoniak oder exakter der sich bei seiner Zersetzung bildende Wasserstoff muss folglich das sich nach der Vakuumtemperatur gebildete röntgenamorphe Aluminiumoxid reduziert haben. Nach der 900°C Temperung lässt sich im XRD noch keine Nitridphase nachweisen. Das bedeutet, dass der Wasserstoff aufgrund seines größeren Diffusionskoeffizienten wesentlich tiefer in die Metallschicht hineindiffundiert ist als der Stickstoff. Nach der Temperung bei 1100°C in NH_3 lässt sich im XRD (001) texturiertes AlN nachweisen. D.h. die dichtest besetzte Ebene im AlN ((001)) ist wie die dichtest besetzte Ebene in Al_3V ((112)) parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Auch bei 900°C hat sich sicherlich bereits eine dünne AlN-Schicht auf der Oberfläche ausgebildet. Mittels XRR (Abb. 61, Tab. 25) lässt sich

nämlich eine ca. 16 nm dicke Deckschicht nachweisen. Als Modell für die Simulation wurde eine AlN-Deckschicht auf Al_3V^2 verwendet. Die über die Simulation bestimmte AlN-Dichte ($2,3 \text{ g/cm}^3$) ist deutlich kleiner als die Röntgendichte von AlN ($3,261 \text{ g/cm}^3$ [60]). Die geringe Dichte des AlN lässt auf eine eher amorphe AlN-Schicht schließen.

Bei der 1100°C Temperung beobachtet man neben der AlN-Bildung die Bildung von (110) texturiertem $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})$ und Aluminium. $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})$ bezeichnet die feste Lösung von Stickstoff in V_5Al_8 . In Analogie zu $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{O})$ (vgl. Kapitel 3.2) ist davon auszugehen, dass die V_5Al_8 -Gitteraufweitung durch die N-Einlagerung während der NH_3 -Temperung hervorgerufen wurde. Die beiden Phasen Al und V_5Al_8 müssen sich in unterschiedlicher Tiefe der Schicht befinden, denn Al und V_5Al_8 sollten gemäß V/Al-Phasendiagramm zu Al_3V reagieren.

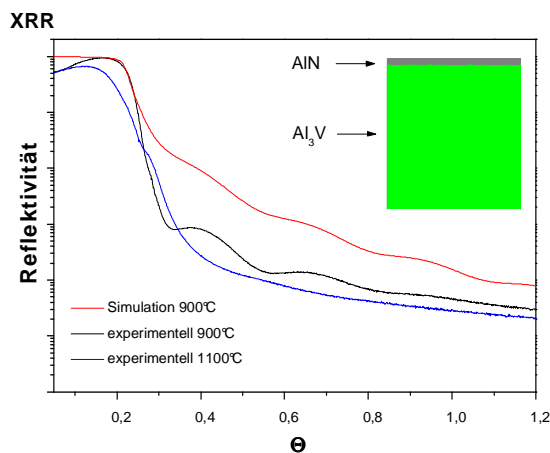


Abb. 61 Reflektometrieurve der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei $900^\circ\text{C}/1100^\circ\text{C}$ (1 min) in NH_3 getemperten $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachschicht

Modell Beschreibung	AlN-Schicht auf Al_3V
AlN-Schichtdicke	$15,7 \pm 0,5 \text{ nm}$
AlN-Dichte	$2,3 \pm 0,2 \text{ [g/cm}^3\text{]}$
Al_3V -Dichte $[\text{g/cm}^3]$	$2,5 \pm 0,2 \text{ [g/cm}^3\text{]}$
Oberflächenrauigkeit	0 nm
Grenzflächenrauigkeit	0,4 nm

Tab. 25: Parameter für die Simulation der Reflektometrieurve der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 900°C (1 min) in NH_3 getemperten $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachschicht

² Die über die Simulation bestimmte Dichte von Al_3V ($2,5 \text{ g/cm}^3$) spricht eher für eine reine Al-Schicht, die Reflektometrieurve für reines Al wäre allerdings im Bereich des Grenzwinkels der Totalreflexion stärker gekrümmt wegen der schwächeren Absorption bei Aluminium im Vergleich zu Al_3V .

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Referenz
Al	38,652	-	-	74	0,31	1 1 1	4,03(2)	38,472	4,0494	[44]
Al ₃ V	33,567	33,591	-0,024	90	0,19	1 1 0	a = 3,770 c = 8,329	33,666	a = 3,775 c = 8,32	[54]
	40,130	40,130	0,000	604	0,19	1 1 2		40,103		
	48,255	48,239	0,016	68	0,26	2 0 0		48,103		

Tab. 26: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 900°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,86}V_{0,14}-Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Referenz
AlN	36,037	-	-	41	0,74	0 0 2	4,98(1)	36,040	c = 4,9792	[60]
Al	38,668	-	-	44	0,53	1 1 1	4,03(0)	38,472	4,0494	[44]
Al ₃ V	33,537	33,553	-0,016	39	0,33	1 1 0	a = 3,774(2) c = 8,314	33,666	a = 3,775 c = 8,32	[54]
	40,130	40,120	0,010	441	0,28	1 1 2		40,103		
	48,245	48,183	0,062	71	0,26	2 0 0		48,103		
	66,930	66,918	0,012	12	0,59	2 0 4		66,761		
	70,492	70,518	-0,026	65	0,31	2 2 0		70,783		
	86,612	86,629	-0,017	18	0,30	2 2 4		86,586		
V ₅ Al ₈ (N)	13,534	13,493	0,040	722	0,28	1 1 0	9,272(7)	13,550	9,234(5)	[51]
	27,172	27,179	-0,007	35	0,36	2 2 0		27,294		
	41,296	41,274	0,022	509	0,29	3 3 0		41,454		
	89,629	89,640	-0,011	41	0,30	6 6 0		-		

Tab. 27: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 1100°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,86}V_{0,14}-Mehrfachschicht

3.4.2 Nitridierung von $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$, $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ und $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ mit NH_3

Die interdiffundierten V/Al-Mehrfachsichten $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$, $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ und $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ weisen eine ähnliche Reaktivität gegenüber Ammoniak auf. Daher wurden deren Nitridierungsexperimente zu einem Kapitel zusammengefasst. Bei der einminütigen Temperung mit NH_3 bei 700°C beobachtet man keine signifikante Änderung im XRD gegenüber der Vakuumtemperung bei 700°C (Abb. 62, Abb. 64, Abb. 66). Ab 900°C lässt sich im XRD von $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ und $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ (001) texturiertes AlN nachweisen (Abb. 62, Abb. 66, Tab. 47, Tab. 51 Anhang). Dagegen beobachtet man im XRD von $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ (Abb. 64) keinen AlN-Reflex. Dies ist sicherlich auf die schlechtere Textur der ungetemperten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachsicht zurückzuführen. Bei dieser V/Al-Mehrfachsicht ist Aluminium die unterste Schicht, bei den beiden anderen Vanadium (vgl. Kapitel 3.2.2). Die Reflexposition des (002) AlN-Reflexes (Tab. 47, Tab. 52) bei 900°C ist $0,23$ bzw. $0,24^\circ$ zu größerem 2θ gegenüber der Referenzreflexposition [60] verschoben. Dies entspricht einer Stauchung des c-Gitterparameters um $0,6\%$. Ursache hierfür ist, dass sich bei 900°C kein reines AlN bildet hat, sondern ein $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ (vgl. TEM/EFTEM-Aufnahme Kap. 3.4.4). Bei 900°C beobachtet man neben der Bildung von AlN das Verschwinden des Al_3V -Reflexes. Durch die Bildung von AlN verarmt die Intermetallische Phase an Aluminium und die Gesamtstöchiometrie der Intermetallischen Phase(n) verschiebt sich in Richtung der V-reicheren Intermetallischen Phase(n). Dies lässt sich durch Reflexentfaltung des Hauptreflexes bei ca. $41,7^\circ$ zeigen (Abb. 63). Bei 700°C lässt er sich durch zwei Reflexe und bei 900°C und 1100°C durch 3 Reflexe fitten, die $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N},\text{O})$, V_5Al_8 und $\text{V}(\text{Al})$ zugeordnet werden können. Dagegen scheint sich die Gesamtstöchiometrie der Intermetallischen Phasen der $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachsicht durch die Nitridierung in Richtung der Al-reicheren Intermetallischen Phasen zu verschieben, denn das Intensitätsverhältnis $(330)\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})/(110)\text{V}(\text{Al})$ nimmt deutlich zu und der (330) $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})$ -Reflex ist ab 900°C zu erkennen (Abb. 66, Abb. 67). Verantwortlich für diesen Effekt ist die nur unvollständige Durchmischung der V- und Al-Schichten nach der Vakuumtemperung vor allem im oberflächennahen Bereich (vgl. Kap. 3.2.11). Des Weiteren ist die Halbwertsbreite der V_5Al_8 -Reflexe bei 900°C (Tab. 52) nur etwa $1/3$ so groß wie bei 700°C (Tab. 51), was ebenfalls auf eine starke Zunahme der Kristallinität der V_5Al_8 -Phase hindeutet. Dagegen bleiben die Halbwertsbreiten der $\text{V}(\text{Al})$ -Reflexe nahezu unverändert.

Bei 1100°C beobachtet man eine deutliche Erhöhung der Reflexintensität aller Phasen³, was auf eine Zunahme der Kristallinität hindeutet. Der (110) $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})$ -Reflexe zeigen wie bei 700 und 900°C eine deutliche Asymmetrie. Das kann jedoch bei der $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Schicht nicht dadurch erklärt werden, dass zwei Phasen, nämlich V_5Al_8 und $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})$ nebeneinander

³ Die XRDs (Abb. 62, Abb. 64, Abb. 66) sind auf die Saphirsubstrat-Reflexe normiert worden. Dasselbe gilt für die Reflexlisten.

vorliegen, denn der $V_5Al_8(N,O)$ -Reflex bei 900°C zeigt keine Asymmetrie (Abb. 67). Bei 1100°C sollte dann die V_5Al_8 -Phase auch an Stickstoff gesättigt sein und folglich der (110) V_5Al_8 -Reflex keine Asymmetrie aufweisen. Die Reflexasymmetrie bei 1100°C kann daher kommen, dass die Sekundärblende weiter geöffnet war als über die Software eingestellt. Das Diffraktometer wurde vor der Messung der bei 1100°C nitridierten Proben neu justiert. Nach einer Justage des Stoe Θ/Θ -Diffraktometers müssen die Blendenreferenzmarken angesteuert werden. Dies wurde vielleicht vergessen und daher können die Blenden weiter als 1 mm geöffnet gewesen sein. Dafür spricht auch, dass ein zusätzlicher Substratreflex bei ca. 47° auftaucht.

Die (002) AlN-Reflexpositionen bei 1100°C stimmen im Rahmen der Messungenauigkeit mit der Referenzposition überein (Abb. 60-Abb. 62, Tab. 48, Tab. 50, Tab. 53). Daher sollte das AlN bei 1100°C nahezu frei von Sauerstoff sein. Dann ist auch davon auszugehen, dass wegen der reduzierenden Wirkung des NH_3 bei 1100°C kein Sauerstoff, sondern lediglich Stickstoff in V_5Al_8 ($V_5Al_8(N)$) eingelagert wurde. Neben den intermetallischen Phasen und AlN können noch V_2N und VN zugeordnet werden. Eine Zuordnung zu VO und β -V(O) wäre ebenfalls möglich, was jedoch bei den Al-reicheren intermetallischen Phasen ($Al_{0,65}V_{0,35}$, $Al_{0,57}V_{0,43}$), wo nach der Vakuumtemperatur keine Vanadiumoxide beobachtet werden können, wenig sinnvoll erscheint, zumal I. Galesic [33] bei der Nitridierung von reinen Vanadiumschichten unter den gleichen Bedingungen die vollständige Umsetzung zu VN beobachtete. Anders jedoch bei der Nitridierung von $Al_{0,51}V_{0,49}$: Hier kann man nach der Vakuumtemperatur zwei Reflexe der VO- und der β -V(O) Phase zuordnen. Mittels XRD lässt sich daher nicht sicher sagen, ob nach der Temperung in NH_3 bei 700 bzw. 900°C die Vanadiumoxide vollständig zu Vanadiumnitriden umgesetzt wurden. Ab 1100°C beobachtet man aber bei $Al_{0,51}V_{0,49}$ eine deutliche Zunahme der relativen Reflexintensität des (002) V_2N -Reflexes (Abb. 66, Tab. 53) gegenüber der 900°C Temperatur. Diese starke Zunahme kann nicht durch eine Umwandlung der Vanadiumoxide in Vanadiumnitride oder Vanadiumcarbonitride erklärt werden, vielmehr muss der Großteil des V_2N aus der Reaktion des Ammoniaks mit den V/Al-Intermetallischen Phasen hervorgegangen sein (vgl. Kapitel 3.5).

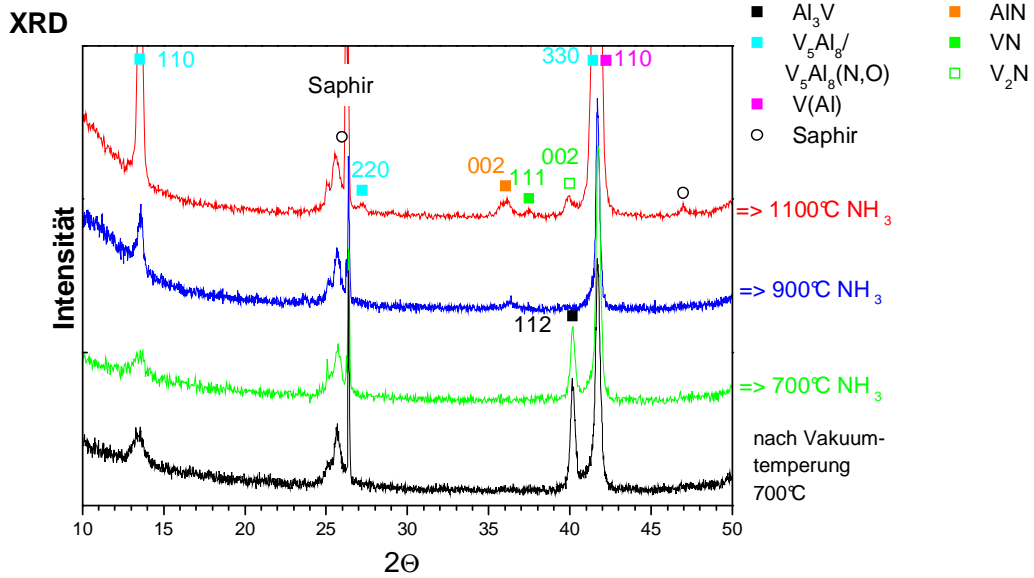


Abb. 62: XRDs der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 700, 900 bzw. 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschichten

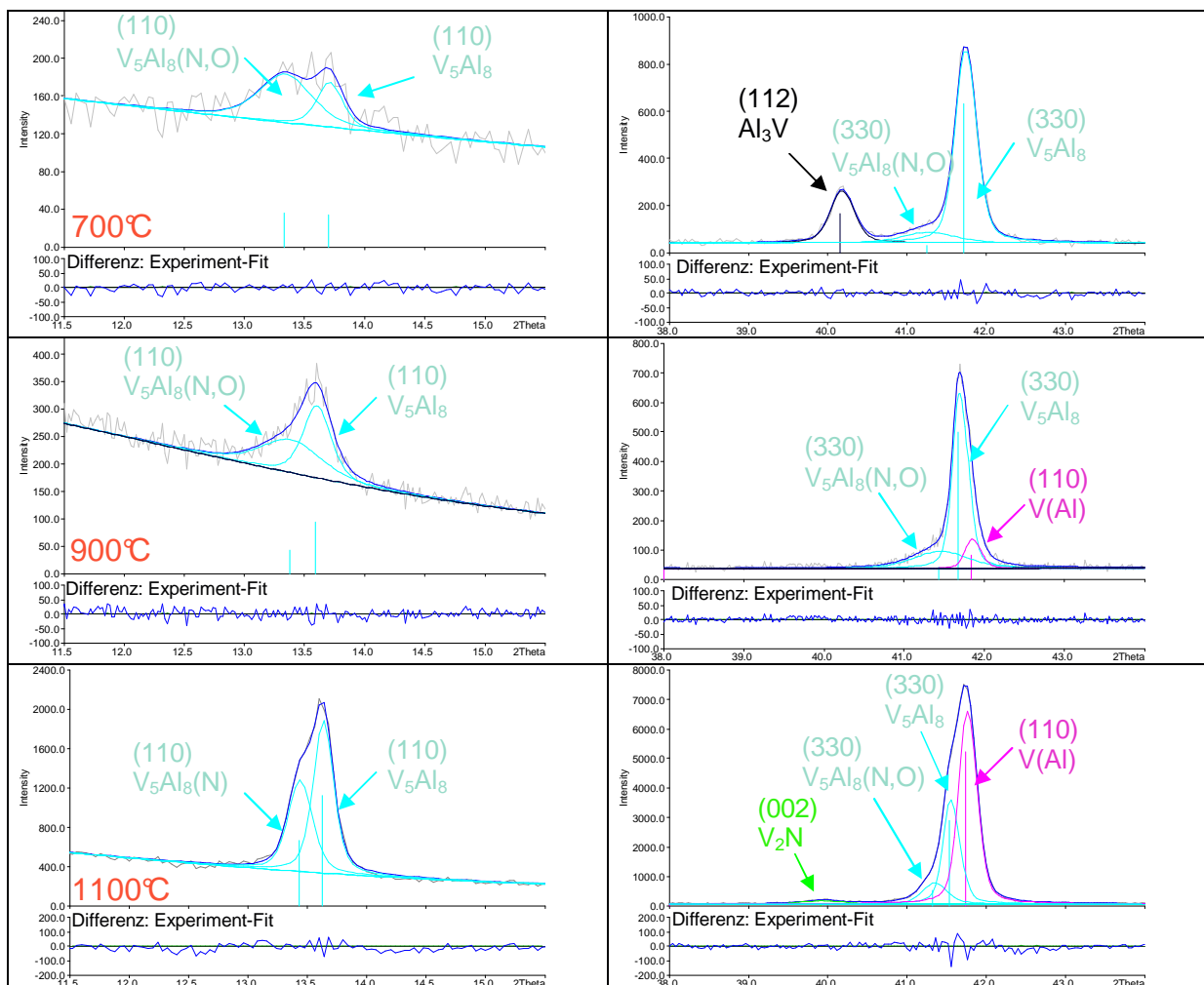


Abb. 63: XRDs mit LeBail-Fit der im Vakuum bei 700°C getemperten und anschließend bei 700, 900 bzw. 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschichten

XRD

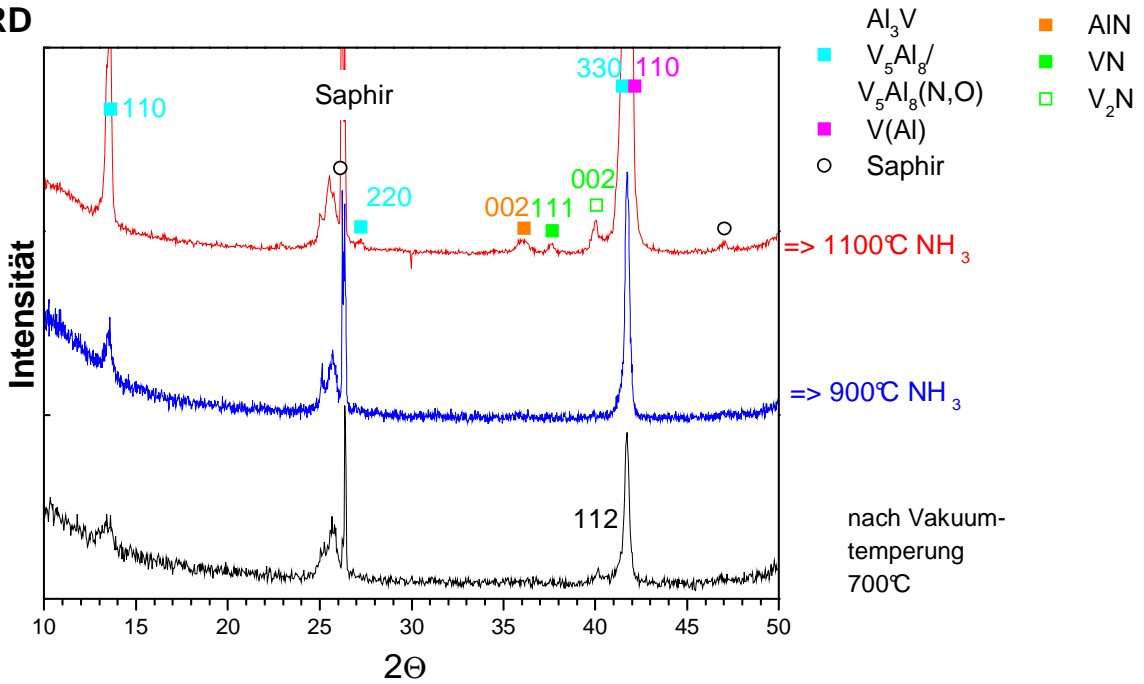


Abb. 64: XRDs der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 900 bzw. 1100°C (1 min) in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrschichten

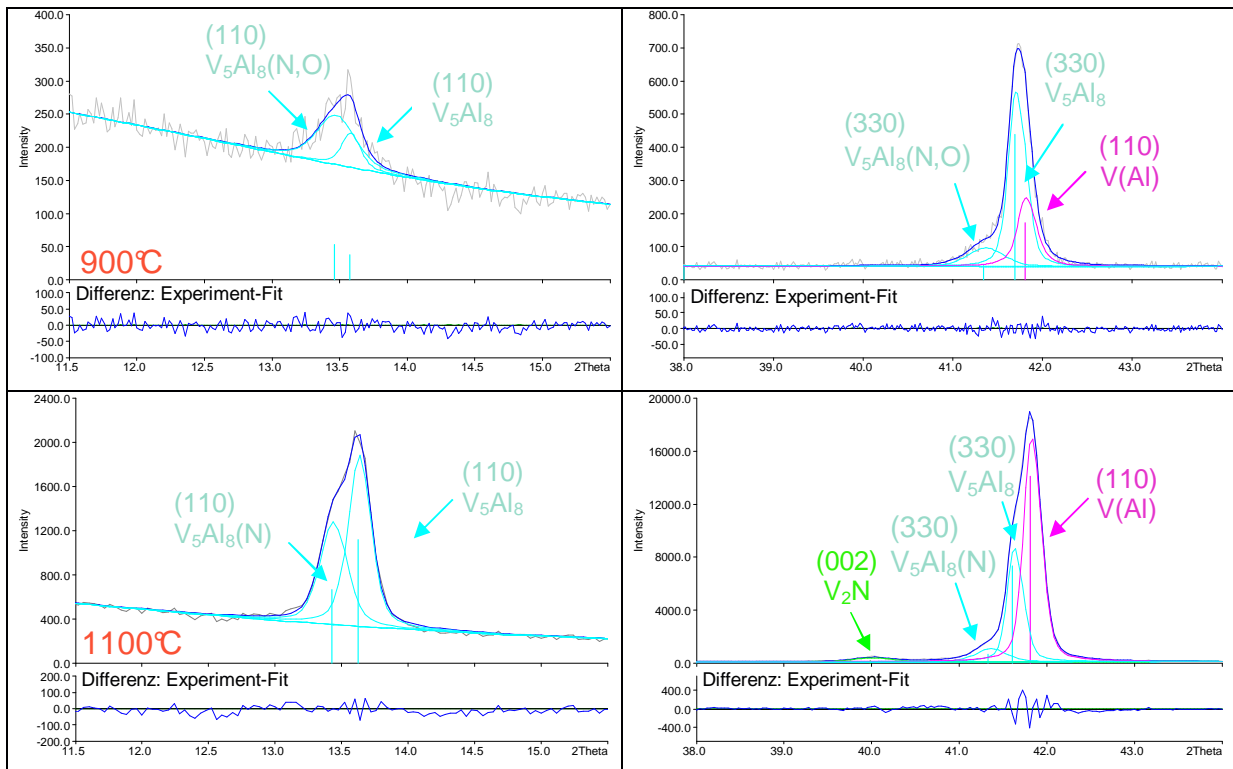


Abb. 65: XRDs mit LeBail-Fit der im Vakuum bei 700°C getemperten und anschließend bei 900 bzw. 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrschichten

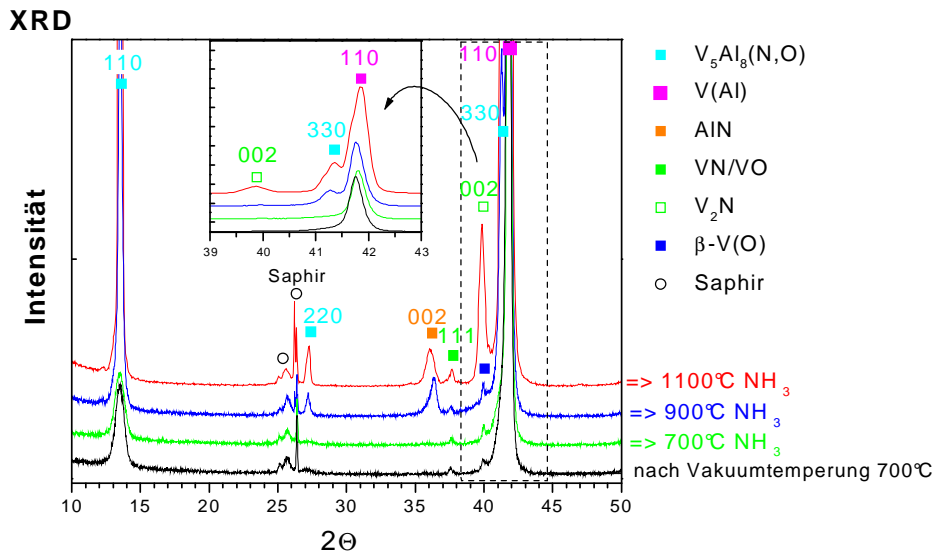


Abb. 66: XRD der bei 700°C im Vakuum und anschließend d bei 700, 900 bzw. 1100°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,51}V_{0,49}-Mehrschichten

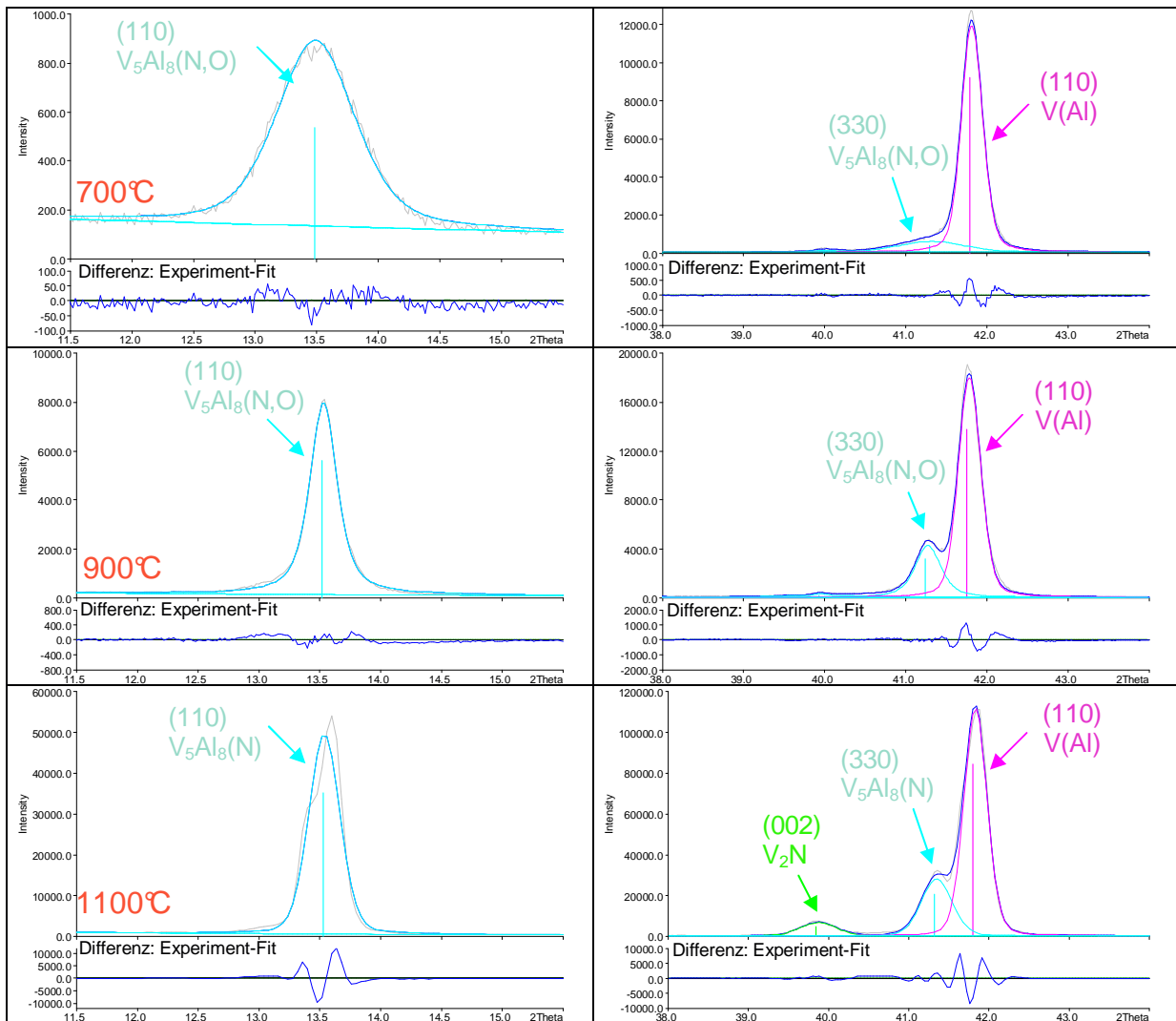


Abb. 67: XRDs mit LeBail-Fit der im Vakuum bei 700°C getemperten und anschließend bei 700, 900 bzw. 1100°C in NH₃ (1 min) getemperten Al_{0,51}V_{0,49}-Mehrschichten

3.4.3 SNMS-Tiefenprofil der nitridierten $Al_{0,57}V_{0,43}$ - und $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Schicht

In den SNMS-Tiefenprofilen (Abb. 68, Abb. 69) ist deutlich die Segregation von Al an der Oberfläche nach der NH_3 -Temperung bei $900^\circ C$ zu sehen. In dem Bereich nahe der Oberfläche, wo sich Aluminium segregiert hat, findet man eine N-Konzentration von ca. 25%, was deutlich unter dem Wert für reines AlN liegt. Leider konnte auch hier mittels SNMS die O-Konzentration wegen eines zu hohen Untergrundsignals nicht gemessen werden. Die TEM/EFTEM-Aufnahmen (siehe unten) zeigen allerdings, dass sich in dem oberflächennahen Bereich, wo es zur Segregation von Al gekommen ist, auch Sauerstoff befindet. Es hat sich also ein Aluminiumoxinitrid in der Nähe der Oberfläche gebildet, dessen c-Gitterparameter 0,6% kleiner ist als die von reinem AlN (siehe oben).

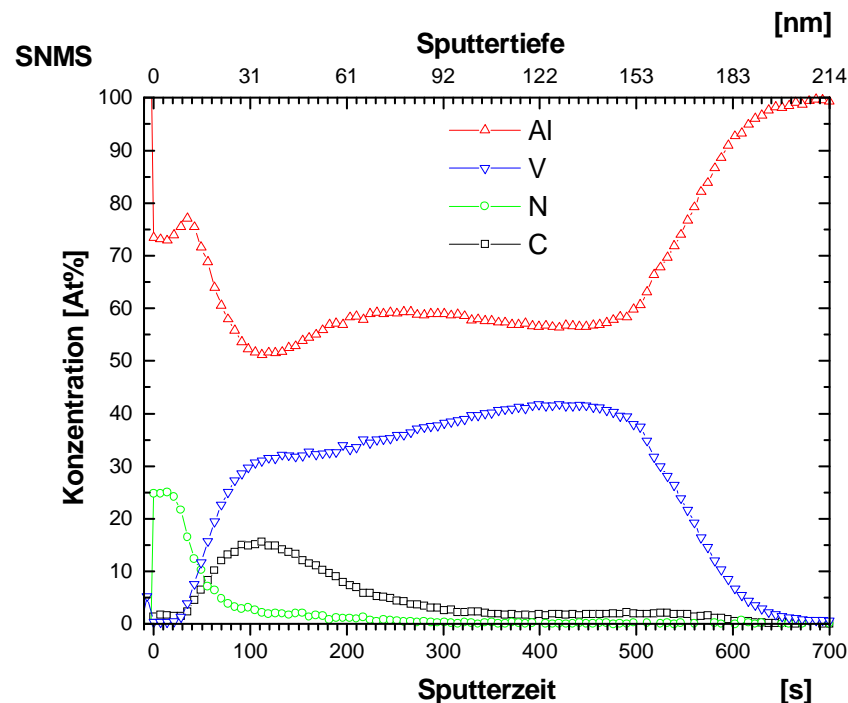


Abb. 68: SNMS-Tiefenprofil der bei $700^\circ C$ (30 min) im Vakuum und anschließend bei $900^\circ C$ in NH_3 (1 min) getemperten $Al_{0,57}V_{0,43}$ -Mehrschicht

Die Dicke der Aluminiumoxinitrid-Schicht wurde zu 10-15 nm abgeschätzt, indem ich die Sputterzeit für die gesamte Metallschicht proportional zur ursprünglichen Gesamtschichtdicke setzte. An die Aluminiumoxinitrid-Schicht schließt sich ein ca. 30 nm dicker Bereich an, in dem laut SNMS 20% Kohlenstoff eingelagert ist. Aus dem SNMS-Tiefenprofil (Abb. 69) von der in NH_3 bei $900^\circ C$ getemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Schicht lässt sich schließen, dass der Kohlenstoff im Vanadium eingelagert ist, denn der Verlauf der C-Konzentration entspricht dem der V-Konzentration. Die oszillierende V-Konzentration nahe der Oberfläche rührt von der unvollständigen Durchmischung nach der Vakuumtemperung. In dem Bereich, wo sich

Kohlenstoff eingelagert hat, findet man auch Stickstoff. Die N-Konzentration ist allerdings mit 3-5% bei $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ bzw. 5-10% bei $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ deutlich zu niedrig für reines VN. Addiert man die N- und die C-Konzentration, so erkennt man, dass die Bildung von $\text{V}(\text{N,C})$ und $\text{V}(\text{N,C})_2$ möglich ist.

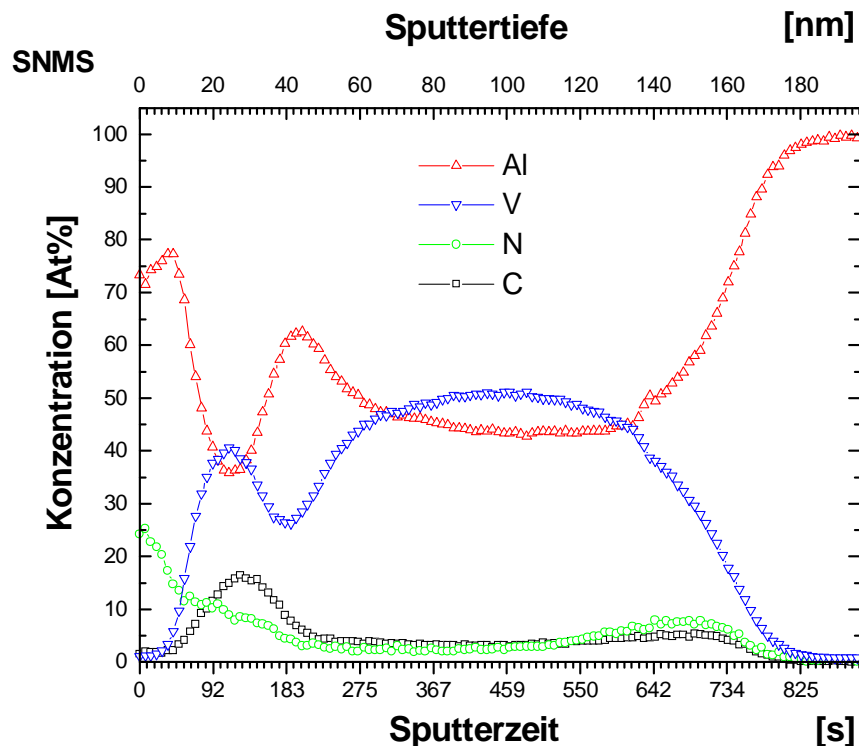


Abb. 69: SNMS-Tiefenprofil der bei 700°C (30 min) im Vakuum und anschließend bei 900°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrschicht

3.4.4 TEM/EFTEM-Aufnahme der nitrierten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Schicht

Die Al-EFTEM-Aufnahme (Abb. 70) und das Al+V-EFTEM-Bild zeigen wie das SNMS-Tiefenprofil (Abb. 69) die Segregation von Al an der Oberfläche. Im Al+V-EFTEM-Bild erkennt man auch, dass sich die V- und Al-Schichten im oberflächennahen Bereich nicht vollständig durchmischen haben. Das an die Oberfläche segregierte Aluminium ist sowohl oxidiert (O-EFTEM-Aufnahme) als auch nitriert worden (N-EFTEM-Aufnahme). Die Dicke dieser Aluminiumoxinitridschicht beträgt ca. 10 nm und stimmt mit der Abschätzung aus dem SNMS-Tiefenprofil überein. Sauerstoff findet man nicht nur direkt an der Oberfläche, sondern auch an der Grenzfläche der ursprünglich obersten V- zu der darunter liegenden Al-Schicht, die sich jetzt teilweise mit dem darunter liegendem Vanadium durchmischt hat. Aus prozesstechnischen Gründen musste der Sputterprozess bei der Herstellung der V/Al-Mehrschichten mit 5 V- und 5 Al-Schichten an dieser Stelle für ungefähr eine Minute angehalten werden (Die Al- und V-Sputtertargets wurden beide ausgeschaltet und

dann das V-Plasma alleine wieder gezündet; Druck 1×10^{-2} mbar). Der O-Restpartialdruck in der Ar-Atmosphäre war also hoch genug, um das Aluminium an seiner Oberfläche innerhalb einer Minute zur oxidieren, was zur Folge hatte, dass die darüberliegende V-Schicht schlechter haftete. An der durch einen roten Pfeil gekennzeichneten Stelle im TEM-Bild (Hellfeld-Aufnahme) kam es offensichtlich zu einer teilweisen Delamination der obersten V-Schicht, in die sowohl Stickstoff (N-EFTEM-Aufnahme) als auch Kohlenstoff (C-EFTEM-Aufnahme) eingelagert wurde, wobei sich offensichtlich Vanadiumcarbonitride gebildet haben (VN bildet mit VC eine lückenlose Mischkristallreihe [62]). An der durch einen grünen Pfeil gekennzeichneten Stelle ist der Kohlenstoff sogar bis an die Grenzfläche zum Saphir diffundiert. Die Diffusion erfolgte vermutlich über Korngrenzen.

Mittels der TEM/EFTEM-Aufnahme lässt sich zeigen, dass selbst Saphir mit der Metallschicht reagiert hat. Besonders deutlich ist dies im V-EFTEM-Bild zu sehen. Zwischen dem Saphir und der Metallschicht hat sich eine ca. 10 nm dicke Grenzschicht ausgebildet.

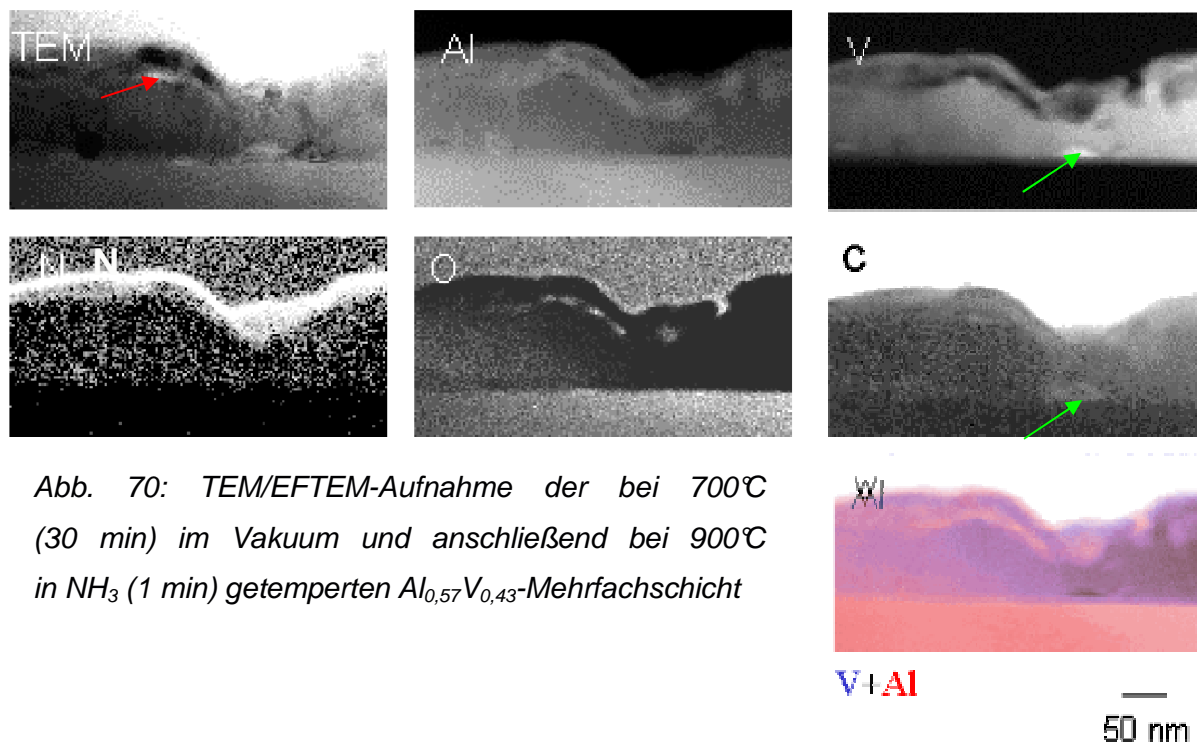


Abb. 70: TEM/EFTEM-Aufnahme der bei 700°C (30 min) im Vakuum und anschließend bei 900°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht

3.4.5 Nitridierung von $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ mit NH_3

Die erste sich bei der Nitridierung von $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ bildende Nitridphase ist nicht wie bei den Al-reicheren Intermetallischen Phasen AlN , sondern V_2N und VN (Abb. 71, Abb. 72, 700°C , Tab. 28). Der stärkste Reflex bei der Nitridierung bei 700°C lässt sich keiner bekannten binären Nitridphase im System V/Al/N zuordnen. Der Vergleich mit der Temperung reiner V-Schichten [33] und der direkten Nitridierung der $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,18}$ -Mehrfachschicht (Abb. 71) zeigt jedoch, dass es sich hierbei wohl um $\text{V}(\text{Al})(\text{N})$ handelt. $\text{V}(\text{Al})(\text{N})$ soll die feste Lösung von Aluminium und Stickstoff in Vanadium bezeichnen.

XRD

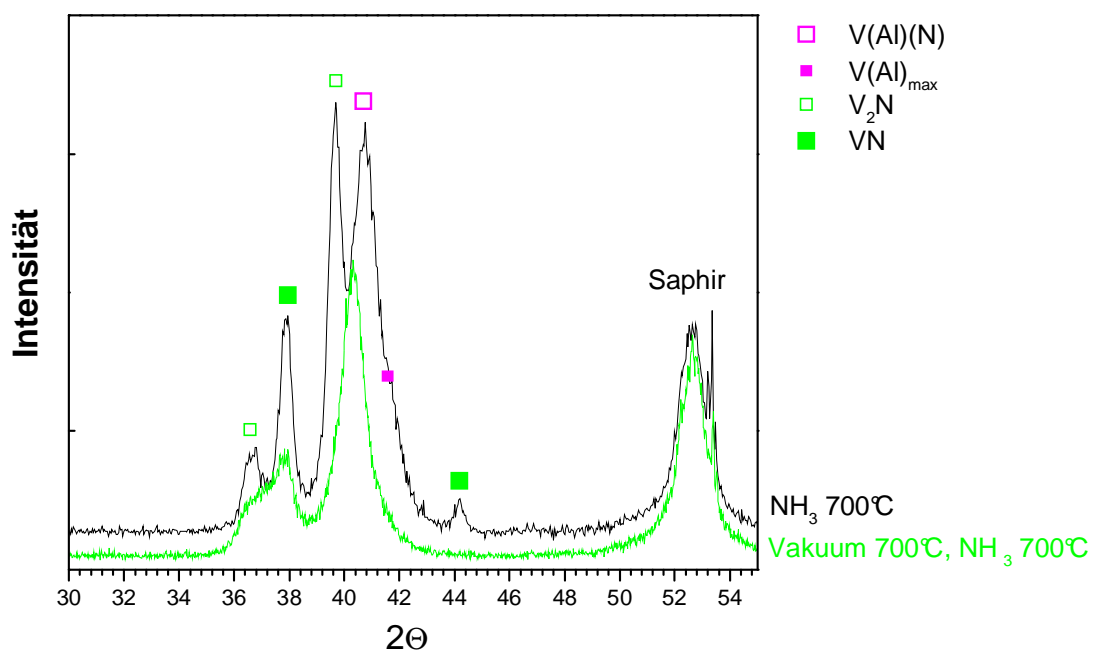


Abb. 71: Vergleich der XRDs der direkt bei 700°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht und der zuerst im Vakuum bei 700°C (30 min) und anschließend bei 700°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht

I. Galesic [33] beobachtete bei der Nitridierung von reinen V-Schichten bei Temperaturen $\leq 600^\circ\text{C}$ eine Verschiebung des (110) V-Reflexes zu kleinerem 2θ , was eine Aufweitung des V-Gitters bedeutet. Die Aufweitung des V-Gitters kommt hierbei durch die Einlagerung von Stickstoff ins Vanadium zustande, und diese sich bildende feste Lösung von Stickstoff im Vanadium bezeichnet man als $\text{V}(\text{N})$. Bei der Nitridierung von $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ beobachtet man bei 700°C ebenfalls eine Verschiebung des Hauptreflexes des $\text{V}(\text{Al})$ - bzw. V_3Al -Reflexes (Reflexpositionen überlappen) zu kleinerem 2θ . Analog kann man folgern, dass es durch die Einlagerung von Stickstoff in die $\text{V}(\text{Al})$ - bzw. V_3Al -Struktur zu einer Gitteraufweitung gekommen ist. Diese Gitteraufweitung ist größer als bei der direkten Nitridierung der

$Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht (Abb. 71, Tab. 28). Bei der zuvor im Vakuum getemperten Schicht liegt wahrscheinlich eine Übersättigung der V(Al)-Phase mit Stickstoff vor, denn die V(Al)-Phase bei der direkten Nitridierung sollte bereits an Stickstoff gesättigt sein, da sich VN und V_2N gebildet haben. Der Grund für die Übersättigung der V(Al)-Phase bei der Nitridierung der interdiffundierten Mehrfachschichten ist wohl der, dass bei 700°C die Umwandlung der V(Al)(N)- in die V_2N -Phase zum einen nur langsam verläuft, denn auch bei der Nitridierung von reinem Vanadium beobachtet man erst ab 700°C schwach die Bildung von V_2N aus V(N), zum anderen sind die interdiffundierten V/Al-Mehrfachschichten kristalliner und stärker texturiert als die ungetemperte V/Al-Mehrfachschichten. Texturierte Schichten besitzen eine größere thermische Stabilität als nicht oder nur schwach texturierte Schichten. So liegt z.B. die Umwandlungstemperatur von metastabilem (111) texturiertem $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ (NaCl-Struktur) auf MgO(001) Substrat mit $540\text{-}560^\circ\text{C}$ ca. 50°C höher als auf SiO_2 [63].

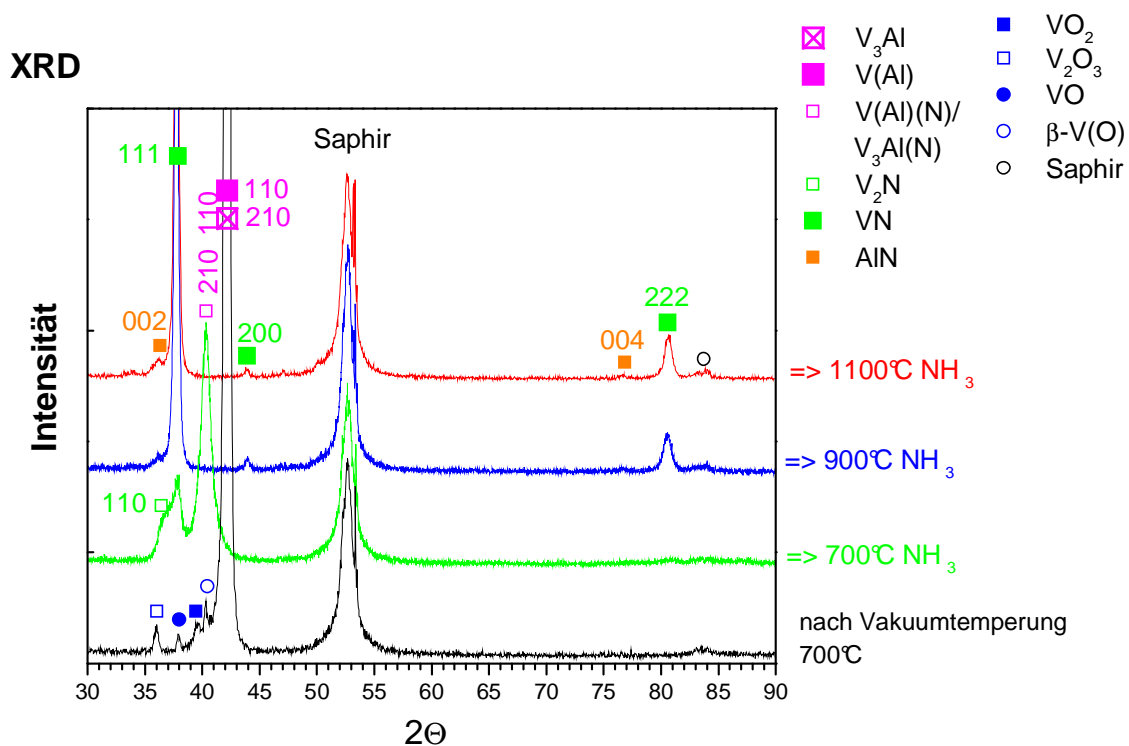


Abb. 72: XRDs der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 700 , 900 bzw. 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschichten

Ab einer Nitridierungstemperatur von 900°C beobachtet man im XRD die Bildung von (001) texturiertem AlN. Die Reflexposition des (002) AlN-Reflexes überlappt mit der Reflexposition des (110) V_2O_3 -Reflexes, das sich nach der Vakuumtemperatur gebildet hatte. Da sich nach der Nitridierung der $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Schicht aber auch kein $\beta\text{-V(O)}$ und VO_2 mehr nachweisen

lassen, - diese V-Oxide hatten sich ebenfalls bei der Vakuumtemperatur gebildet-, ist davon auszugehen, dass durch die Temperung in NH_3 die Vanadiumoxide reduziert wurden.

Das XRD der bei 1100°C in NH_3 getemperten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Schicht unterscheidet sich nicht signifikant von dem bei 900°C . Man beobachtet auch hier die Bildung von AlN und VN .

Die Intensität der Reflexe nach der Nitridierung der $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Schicht ist deutlich geringer als nach der Vakuumtemperatur. Hierfür sind zwei Effekte verantwortlich zu machen: Zum einen die Abnahme der Kristallinität bei der N-Einlagerung in $\text{V}(\text{Al})$. Man beobachtet nämlich bei der Temperung in NH_3 bei 700°C (1 min), dass die Halbwertsbreite des (1 10) $\text{V}(\text{Al})$ -Reflexes von 0,3 auf 1,2 bei $\text{V}(\text{Al})(\text{N})$ ansteigt. Zum anderen scheint auch die Textur nach der Temperung in NH_3 nicht mehr so stark zu sein wie nach der Vakuumtemperatur, denn neben den (hhh) VN -Reflexen ist noch der (200) VN -Reflex im XRD zu erkennen. Bei der interdiffundierten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht treten nur (hh0) $\text{V}(\text{Al})$ -Reflexe auf. Für die Abnahme der Textur könnten die durch die N-Einlagerung bedingte Aufweitung des Metallgitters und die dadurch bedingten Spannungen verantwortlich sein.

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
VN	37,739	-	-	205	1,10	1 1 1	4,12(5)	37,637-38,355	4,0615-4,1361	[19]
V_2N	36,622	-	-	113	0,98	1 1 0	a = 4,90(4)	36,680	a = 4,898 c = 4,525	[61]
$\text{V}(\text{Al})(\text{N})$ $\text{V}_3\text{Al}(\text{N})$	40,285	-	-	627	1,22	1 1 0 2 1 0	3,16(4)	-	-	-

Tab. 28: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 700°C (1 min) in NH_3 getemperten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
AlN	36,125	36,106	0,020	27	0,40	0 0 2	c = 4,97(1)	36,040	c = 4,9792	[60]
	76,593	76,601	-0,008	8	0,45	0 0 4		76,627		
VN	37,700	37,700	0,000	1525	0,43	1 1 1	4,129(4)	37,637-38,355	4,0615-4,1361	[19]
	43,895	43,811	0,084	28	0,36	2 0 0		43,737-44,583		
	80,470	80,510	-0,039	101	0,81	2 2 2		80,353-82,143		

Tab. 29: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 900°C (1 min) in NH_3 getemperten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterparameter [Å]	Ref.
AlN	36,095	36,094	0,001	40	0,43	0 0 2	4,97(2)	36,040	c = 4,9792	[60]
	76,573	76,574	-0,001	10	0,50	0 0 4		76,627		
VN	37,716	37,720	-0,004	1635	0,44	1 1 1	4,127(4)	37,637-38,355	4,0615-4,1361	[19]
	43,838	43,834	0,004	24	0,40	2 0 0		43,737-44,583		
	80,557	80,558	-0,001	133	0,71	2 2 2		80,353-82,143		
nicht zuzu- ordnen	33,915	-	-	13	0,38	-	-	-	-	-

Tab. 30: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 1100°C (1 min) in NH_3 getemperten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht

3.5 Nitridierung von $V_{0,61}(Al)_{0,39}$ (aus V_5Al_8/V -Mehrfachschichten)

Bei der Nitridierung der zuvor im Vakuum bei 700°C getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschichten (V(Al) mit 39 At% Al bei vollständiger Interdiffusion) in NH_3 bei 1250°C (1 min) beobachtet man im XRD (Abb. 73) zum einen, dass sich die Interdiffusion der V_5Al_8 und V-Schichten vervollständigt, denn der (110) V_5Al_8 -Reflex verschwindet, zum anderen die Bildung von V_2N , denn im XRD treten starke (00l) V_2N -Reflexe auf, V_2N ist also (001) texturiert. Der (110) V_2N -Reflex tritt zwar ebenfalls auf (Tab. 31), er hat jedoch nur eine sehr geringe Intensität. Sie liegt unterhalb 1% der des (002) V_2N -Reflexes. Ohne Textureffekte sollten die Reflexintensitäten ungefähr gleich sein [61]. Die Umsetzung von V(Al) zu V_2N war allerdings selbst bei 1250°C nur partiell. V(Al) ist nach der Temperung in NH_3 immer noch die Hauptphase. Im Gegensatz dazu: Bei der Nitridierung reiner V-Schichten [33] und V(Al)-Schichten mit 19 At% Al (vgl. Kap. 3.4.5) bildet sich ab 900°C VN bzw. VN und AlN. Und man beobachtet eine deutliche Aufweitung des V- bzw. V(Al)-Gitters (4,3%) bei Temperaturen $\leq 700^\circ C$. Bei der Nitridierung von V(Al) mit 39% Al findet man hingegen nur eine sehr geringe nicht signifikante Gitteraufweitung von 3,05(0) auf 3,05(1). Daraus lässt sich folgern, dass auch die Löslichkeit von Stickstoff in V(Al) mit 39% Al gering sein sollte.

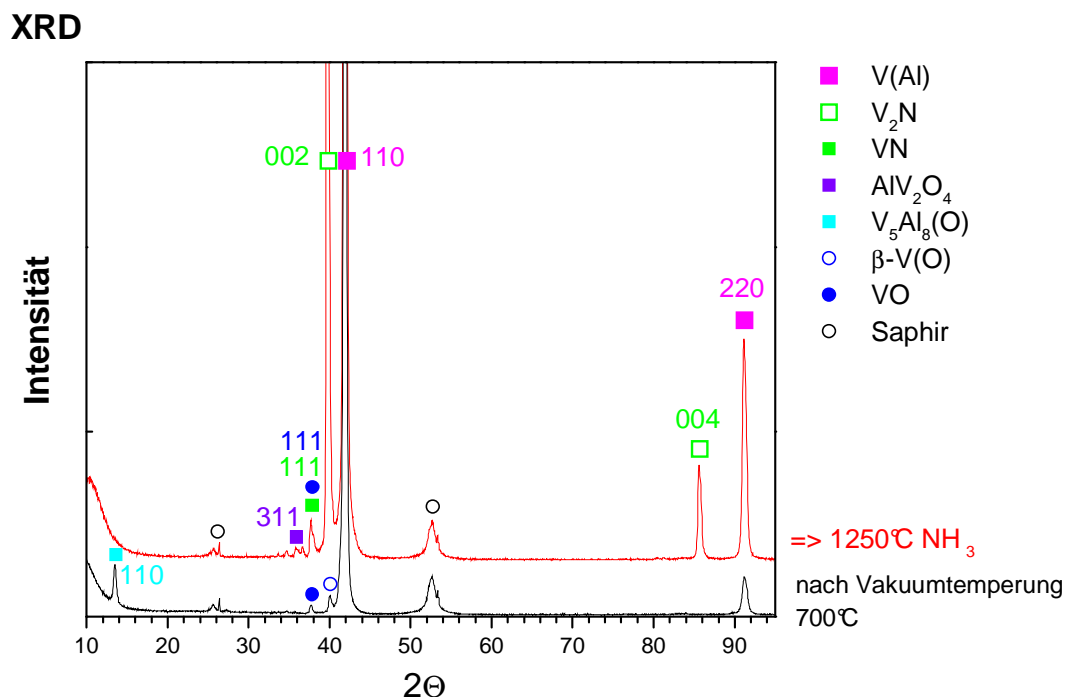


Abb. 73: XRD der bei 700°C (30 min) im Vakuum und anschließend bei 1250°C (1 min) in NH_3 getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

Neben den starken V_2N - und V(Al)-Reflexen treten im XRD noch eine Reihe schwacher Reflexe (Tab. 31) auf, deren Intensitäten unter 0,5% des (110) V(Al)-Reflexes liegen. Zwei dicht beieinander liegende Reflexe bei 37,62° und 37,92° lassen sich VN und VO zuordnen.

Ob das VN aus V(Al) oder aus VO, das sich bei der Vakuumtemperatur gebildet hatte, entstanden ist, lässt sich mittels XRD nicht entscheiden. Ein schwacher Reflex bei $35,93^\circ$ lässt sich wie bei der Vakuumtemperatur der V_5Al_8/V -Mehrfachschicht AlV_2O_4 zuordnen. Zwei der schwachen Reflexe konnten nicht zugeordnet werden. Sie stammen möglicherweise ebenfalls von VAl-Oxiden, die sich an der Grenzfläche Metall/Saphir gebildet haben (vgl. TEM/EFTEM-Aufnahmen Kap. 3.4.4).

Phase	$2\theta_{exp}$	$2\theta_{calc}$	$2\theta_{exp} - 2\theta_{calc}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
V_2N	36,625	36,625	0,000	171	0,25	1 1 0	a = 4,90(3) c = 4,53(5)	36,680	a = 4,898 c = 4,525	[61]
	39,741	39,724	0,017	29321	0,27	0 0 2		39,654		
	85,604	85,610	-0,006	2241	0,35	0 0 4		-		
V(Al)	41,845	41,836	0,009	152051	0,27	1 1 0	3,05(1)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	91,129	91,133	-0,004	4891	0,46	2 2 0		90,194-91,836		
VN	37,623	37,647	-0,024	609	0,20	1 1 1	4,13(5)	37,637-38,355	4,0615-4,1361	[19]
	80,388	80,378	0,010	24	0,25	2 2 2		80,353-82,143		
VO	37,922	37,971	-0,049	346	0,39	1 1 1	4,10(1)	37,790	4,120	[36]
	81,202	81,182	0,020	24	0,21	2 2 2		80,732		
$Al[Al,V]_2O_4$	35,925	-	-	142	0,51	3 1 1	4,99(6)	36,040		[58] [59]
nicht zuzuordnen	33,649	-	-	41	0,56	-	-	-	-	
	34,646	-	-	114	0,35	-	-	-	-	

Tab. 31: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum (30 min) und anschließend bei 1250°C in NH_3 (1 min) getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

3.6 Direkte Nitridierung von V/Al-Mehrfachschichten

3.6.1 Direkte Nitridierung der $Al_{0,86}V_{0,14}$ -Mehrfachschicht

Das Hauptprodukt bei der Nitridierung der $Al_{0,86}V_{0,14}$ -Mehrfachschicht in NH_3 bei 900 und 1100°C ist Al_3V (XRD, Abb. 74, Tab. 31, Tab. 33). Bei 900°C lässt sich zusätzlich $Al_{21}V_2$ anhand des (12 0 0) Reflexes nachweisen. Der (12 0 0) Reflex von $Al_{21}V_2$ überlappt zwar mit dem (311) Al-Reflex, für $Al_{21}V_2$ spricht jedoch zum einen das nicht der Pulver-XRD-Datenbank (ICDD-No. 4-787) entsprechende Reflexintensitätsverhältnis des vermeintlichen (311) Al-Reflexes zum (111) Al-Reflex, das nicht 5 zu 1, sondern 1 zu 4 sein sollte und zum anderen die (100) Textur von $Al_{21}V_2$, denn auch bei den anderen Temperaturen bildete sich bevorzugt eine Textur aus, bei der eine niedrig indizierte Fläche (110, 111, 001) parallel zur Oberfläche bzw. Substrat liegt.

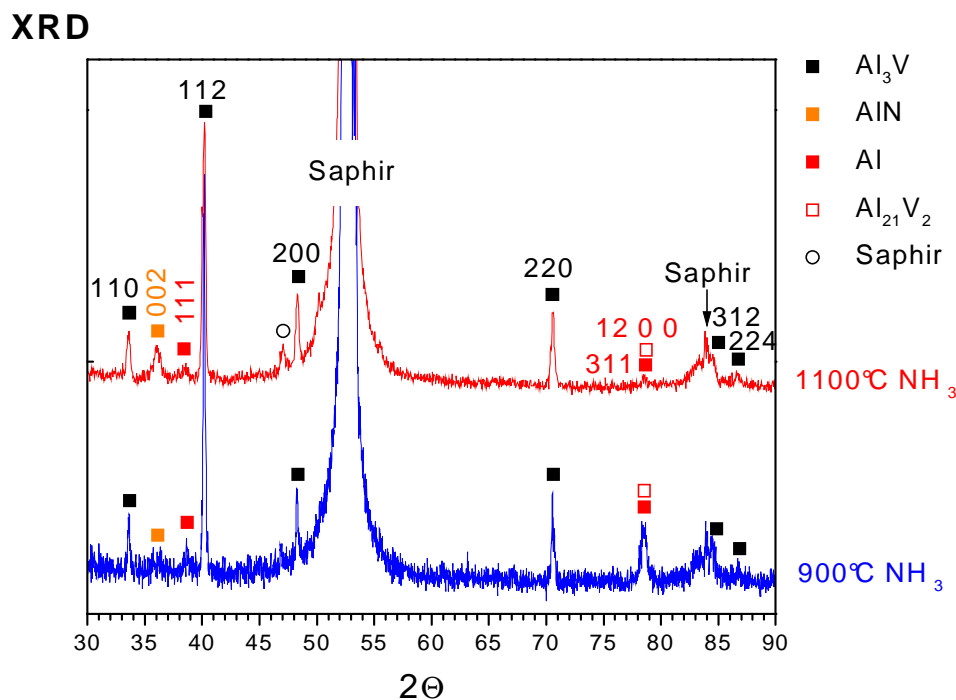


Abb. 74: XRD der bei 900 bzw. 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $Al_{0,86}V_{0,14}$ -Mehrfachschicht

Das $Al_{21}V_2$ bildete sich vermutlich in einer peritektischen Reaktion während des Abkühlens aus Al_3V , das sich wohl schon während der Aufheizphase gebildet hatte (vgl. Kapitel 3.2.8), und aufgeschmolzenem Al, dass bei 900°C nur sehr wenig gelöstes V (ca. 1% [1]) enthält. Laut Phasendiagramm sollte sich aus geschmolzenem Al und Al_3V bei einer Gesamtstöchiometrie von 86% Al und 14% V die Intermetallische Phase $Al_{23}V_4$ bilden. Dass dies nicht passiert, liegt womöglich an der hohen Abkühlrate im RTP System. Innerhalb weniger Minuten ist die Probe von der Prozessstemperatur auf Raumtemperatur abgekühlt, so dass der Probe nicht genügend Zeit verbleibt, ins thermodynamische Gleichgewicht überzugehen.

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	35,894	-	-	3	0,87	0 0 2	$c = 5,00(0)$	36,040	$c = 4,9792$	[60]
Al ₃ V	33,568	33,560	0,008	39	0,16	1 1 0	$a = 3,773(4)$ $c = 8,33(5)$	33,666	$a = 3,775$ $c = 8,32$	[54]
	40,141	40,094	0,047	284	0,17	1 1 2		40,103		
	48,254	48,193	0,061	57	0,16	2 0 0		48,103		
	70,518	70,534	-0,016	68	0,17	2 2 0		70,783		
	84,335	84,363	-0,028	14	0,63	3 1 2		84,105		
	86,553	86,564	-0,011	5	1,14	2 2 4		86,586		
Al ₂₁ V ₂ Al	78,443	-	-	37	0,55	12 0 0	14,61(9)	78,534- 79,257	14,568-14,493	[64]
	78,443	78,445	-0,001			3 1 1	4,04(0)			[65]
Al	38,568	38,565	0,003	7	0,40	1 1 1	4,04(0)	38,472	4,0494	[44]

Tab. 32: Reflexliste der bei 900°C in NH₃ (1 min) getemperten Al_{0,86}V_{0,14}-Mehrfachsicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,034	-	-	21	0,78	0 0 2	4,98(1)	36,040	$c = 4,9792$	[60]
Al ₃ V	33,547	33,561	-0,014	32	0,30	1 1 0	$a=3,773(3)$ $c=8,32(0)$	33,666	$a = 3,775$ $c = 8,32$	[54]
	40,129	40,118	0,011	185	0,29	1 1 2		40,103		
	48,251	48,195	0,056	52	0,28	2 0 0		48,103		
	70,514	70,537	-0,022	58	0,27	2 2 0		70,783		
	84,372	84,380	-0,008	14	0,74	3 1 2		84,105		
	86,622	86,624	-0,002	10	0,31	2 2 4		86,586		
Al ₂₁ V ₂ Al	78,451	-	-	7	0,19	12 0 0	14,61(7)	78,534-79,257	14,568-14,493	[64]
	78,451	78,383	0,068			3 1 1	4,04(3)			[65]
Al	38,381	38,538	-0,157	7	0,90	1 1 1	4,04(3)	38,472	4,0494	[44]

Tab. 33: Reflexliste der bei 1100°C in NH₃ (1 min) getemperten Al_{0,86}V_{0,14}-Mehrfachsicht

Die einzige Nitridphase, die man bei der direkten Nitridierung der Al_{0,86}V_{0,14}-Mehrfachsicht in NH₃ beobachtet, ist AlN. Bei 900°C ist der (002) AlN-Reflex schwach, bei 1100°C dagegen deutlich zu erkennen. Das XRD der direkten Nitridierung der Al_{0,86}V_{0,14}-Mehrfachsicht bei 900°C unterscheidet sich nur geringfügig von dem der zuvor im Vakuum und dann bei 900°C in NH₃ getemperten Al_{0,86}V_{0,14}-Mehrfachsicht. In diesem Fall konnte man noch keinen (002) AlN-Reflex erkennen. Der Unterschied zwischen der direkten Nitridierung bei 1100°C und der zuvor im Vakuum getemperten Probe ist dagegen größer. Bei der zuvor im Vakuum getemperten Probe tritt ein starker (330) V₅Al₈(N)-Reflex auf (Kapitel 3.4.1), bei der direkten Nitridierung jedoch nicht. Dies lässt sich folgendermaßen erklären: In beiden Fällen kommt es durch die AlN-Bildung in NH₃ zu einer Verminderung der Al-Konzentration der Intermetallischen Phasen. Bei der zuvor im Vakuum getemperten Probe wird die Al-Konzentration durch die Bildung von röntgenamorphem Aluminiumoxid jedoch noch

stärker herabgesetzt, und die Stöchiometrie der Intermetallischen Phasen liegt dann im Zweiphasengebiet $\text{Al}_3\text{V} + \text{V}_5\text{Al}_8$, auch wenn ein Teil des Aluminiumoxids in NH_3 wieder zu Aluminium reduziert wird.

3.6.2 Direkte Nitridierung der $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$, $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ - und $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht

Die Hauptprodukte bei der Temperung der $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ - und $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht in NH_3 bei 900°C sind die metallischen Phasen $\text{V}(\text{Al})$, V_5Al_8 und $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})$ (Abb. 75 - Abb. 78, Tab. 54 - Tab. 56 Anhang). Die metallischen Phasen sind alle (110) texturiert. $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})$ bezeichnet die feste Lösung von Stickstoff in V_5Al_8 . Die Asymmetrie des (110) V_5Al_8 -Reflexes (Abb. 76, Abb. 78) deutet auf eine geringe N-Einlagerung in V_5Al_8 hin, denn eine Stickstoffeinlagerung führt zu einer Gitteraufweitung. Die nahezu identischen Reflexpositionen von $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})$, V_5Al_8 und $\text{V}(\text{Al})$ ließen sich mittels eines LeBail-Fits bestimmen (Abb. 76 - Abb. 78). Das $\text{V}_5\text{Al}_8/\text{V}(\text{Al})$ -Reflexintensitätsverhältnis ist wider Erwarten bei der $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschicht kleiner als bei der Al-ärmeren $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht. Bei der Interdiffusion der V- und Al-Schichten im Vakuum (Kapitel 3.2.9 und 3.2.10) war es entsprechend dem V/Al-Phasendiagramm umgekehrt. Es kann sein, dass das Saphirsubstrat der $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht durch die unterste Al-Schicht angegriffen wurde, - die Reaktionstemperatur liegt oberhalb der Schmelztemperatur von Al - und sich das Al_2O_3 teilweise im Al aufgelöst hat. Im Gegensatz dazu besteht die unterste Metallschicht bei der $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschicht aus Vanadium. Allerdings reagiert Saphir auch mit Vanadium, wie der Vergleich der SNMS-Tiefenprofile (Abb. 82 und Abb. 83) der bei 700°C und 900°C getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschichten (unterste Schicht: V) zeigt. Der V-Konzentrationsverlauf an der Grenzfläche Metall/Saphir ist bei 700°C wesentlich steiler als bei 900°C .

Neben den metallischen Phasen lässt sich auch (111) texturiertes VN im XRD zuordnen. Das SNMS-Tiefenprofil (Abb. 81) zeigt, dass sich VN aus der obersten V-Schicht bildete und die VN-Schichtdicke 10-20 nm beträgt. Die anderen Einzelschichten sind nach der Temperung bei 900°C nicht mehr zu erkennen. Die Schichten haben sich also durchmischt, wobei sich V_5Al_8 und $\text{V}(\text{Al})$ bildete. Die V-reichere $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht zeigt eine höhere Reaktivität gegenüber Ammoniak. Bei 900°C erkennt man einen starken (002) V_2N -Reflex sowie einen starken (002) AlN-Reflex (Abb. 79). Sowohl V_2N als auch AlN sind (001) texturiert. Ferner beobachtet man im SNMS-Tiefenprofil (vgl. Abb. 81 mit Abb. 83) zusammen mit der stärkeren N-Einlagerung auch einen stärkeren Al- und V-Konzentrationsgradienten. Aluminium diffundiert zur Oberfläche und Vanadium zur Grenzfläche Metall/Saphir. An der äußersten VN-Schicht kommt es zu einer Aufstauung der Al-Atome. VN wirkt offensichtlich als Diffusionsbarriere für Al. Bei 700°C durchdringt nur sehr wenig Aluminium die VN-

Diffusionsbarriere (Abb. 82, Abb. 83). Eine leicht stärkere Diffusion durch die VN-Schicht beobachtet man bei 900°C.

Bei 700°C ist die VN- und AlN-Bildung (XRD, Abb. 79) gering. Die Nitridbildung beobachtet man nahe der Oberfläche, wobei VN sich aus der obersten V-Schicht und AlN sich aus der darunter liegenden Al-Schicht gebildet hat (SNMS, Abb. 82)⁴. Die höhere Reaktivität der V-reicheren $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht zeigt sich auch darin, dass die V_5Al_8 -Phase bereits bei 700°C mit Stickstoff gesättigt ist, denn der (110) V_5Al_8 -Reflex zeigt keine Asymmetrie (Abb. 80). Es liegen also nicht V_5Al_8 und $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})$ nebeneinander vor, sondern nur $\text{V}_5\text{Al}_8(\text{N})$. In die V(Al)-Phase hat sich womöglich ebenfalls Stickstoff eingelagert, denn der Gitterparameter der V(Al)-Phase ist größer als bei den Al-reicheren V/Al-Mehrfachschichten (Tab. 54 - Tab. 60). Diese Abweichung kann aber auch durch die Unsicherheit des LeBail-Fits bedingt sein.

Bei 1100°C erkennt man bei der $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschicht (Abb. 75) die Bildung von AlN und V_2N . Dagegen beobachtet bei der $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht (Abb. 77) fast ausschließlich die Bildung von AlN. Eigentlich sollte man bei der $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht wegen des größeren V-Anteils der Mehrfachschicht einen stärkeren V_2N -Reflex erwarten als bei der $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschicht. Die scheinbar höhere Al-Konzentration der $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschicht lässt sich durch Herauslösen von Aluminium aus dem Saphirsubstrat durch die unterste Al-Schicht erklären (siehe oben). Die reaktivere $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht wird bei 1100°C vollständig zu VN ((111) texturiert) und AlN ((001) texturiert) nitridiert (Abb. 79). Es treten ebenfalls drei sehr schwache Reflexe auf (relative Intensität < 0,5%, Tab. 60), die sich keiner binären Nitridphase zuordnen lassen. Hierbei handelt es sich womöglich um Al/V-Oxide, die durch die Reaktion des Vanadiums mit dem Saphir entstanden sind. Einer der drei schwachen Reflexe lässt sich AlVO_4 zuordnen.

⁴ Das gemessene N/Al-Verhältnis ist wie bei allen SNMS-Messungen zu gering für AlN. Oxidation des AlN während des SNMS-Sputterns wegen einer zu hohen Sauerstoffpartialdruckes ist möglicherweise die Ursache für die Diskrepanz zwischen SNMS und XRD.

XRD

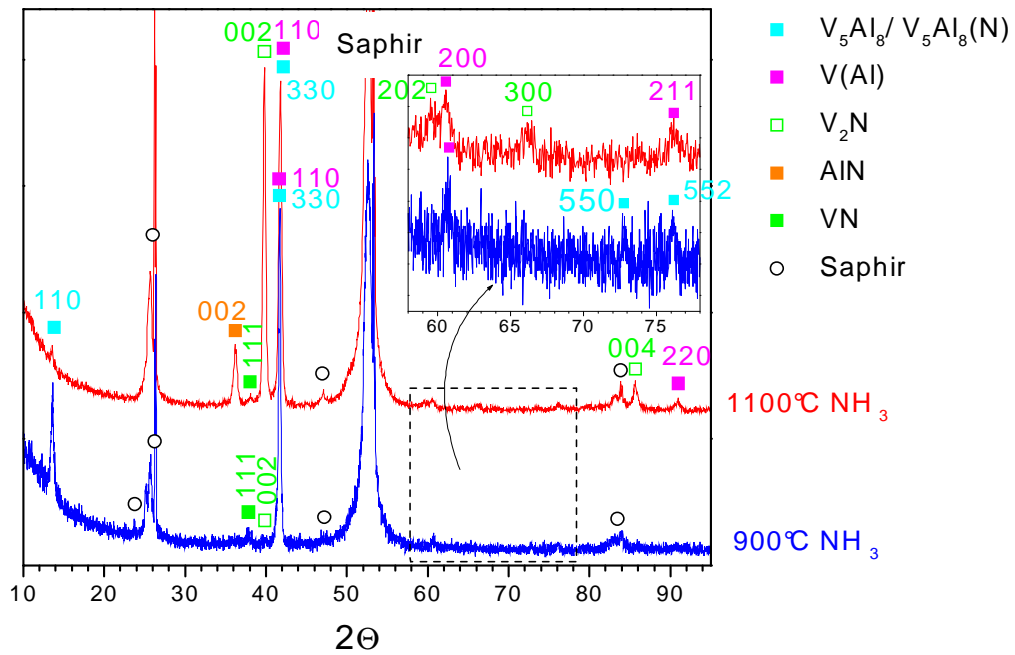


Abb. 75: XRDs der bei 900 bzw. 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschichten

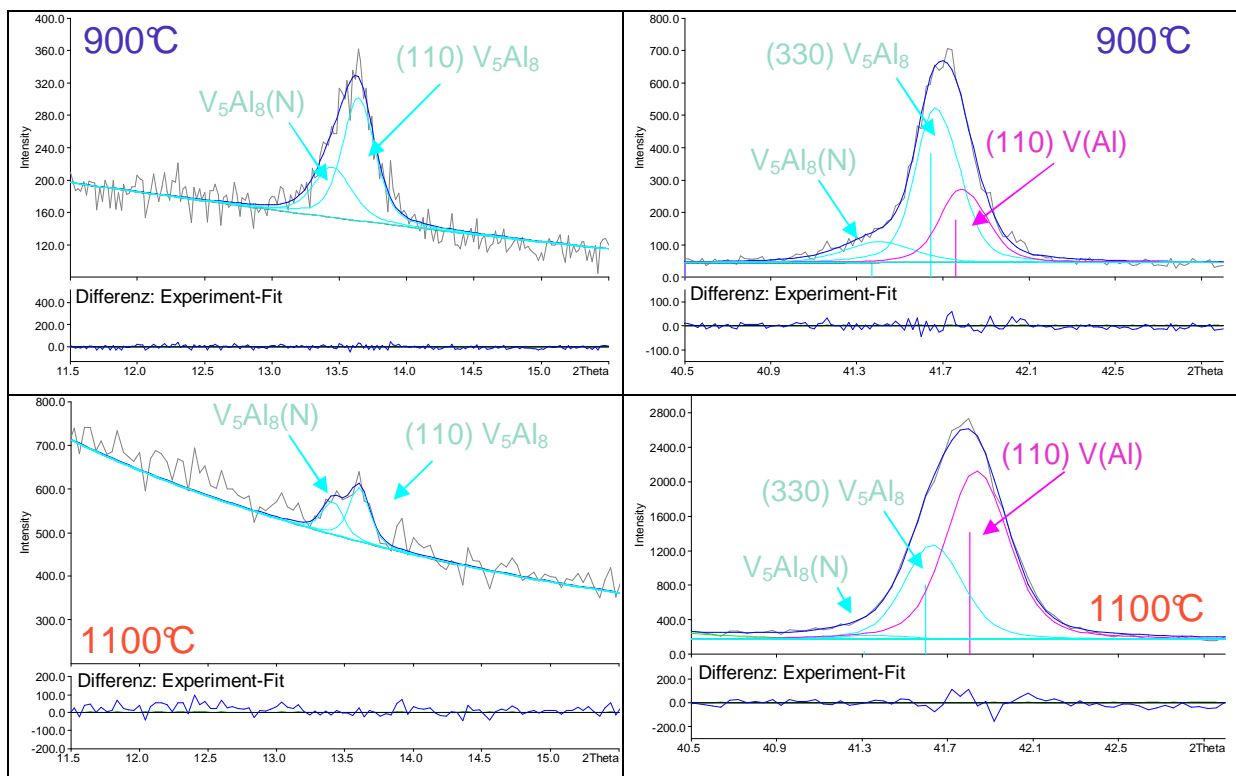


Abb. 76: XRDs mit LeBail-Fit des (110) V_5Al_8 -Reflexes (links) und des (330) V_5Al_8 - und (110) $\text{V}(\text{Al})$ -Reflexes (rechts) der bei 900 bzw. 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschichten

XRD

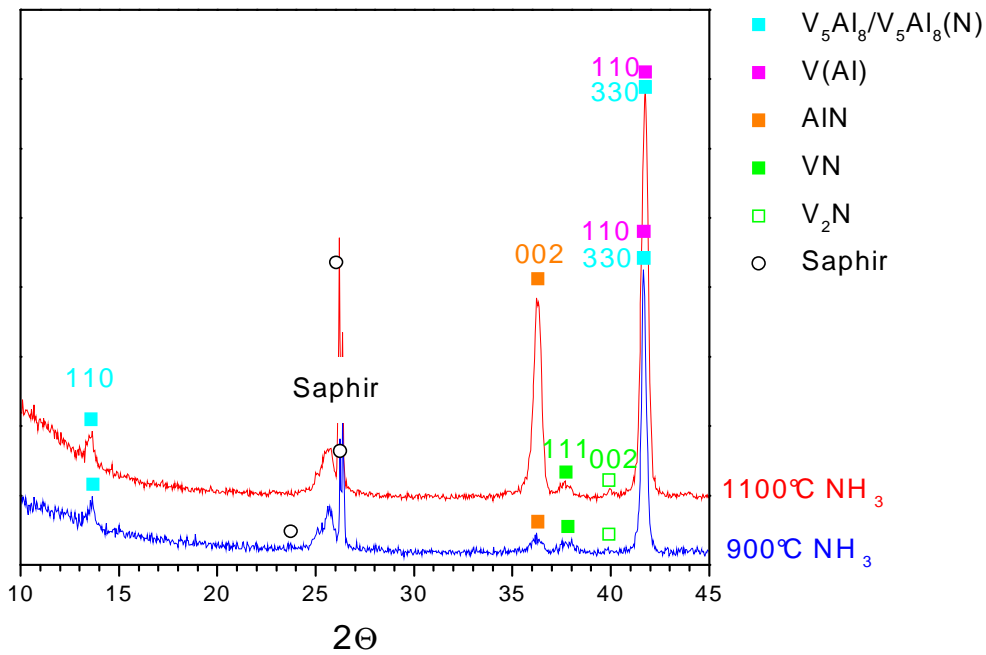


Abb. 77: XRDs der bei 900 bzw. 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschichten

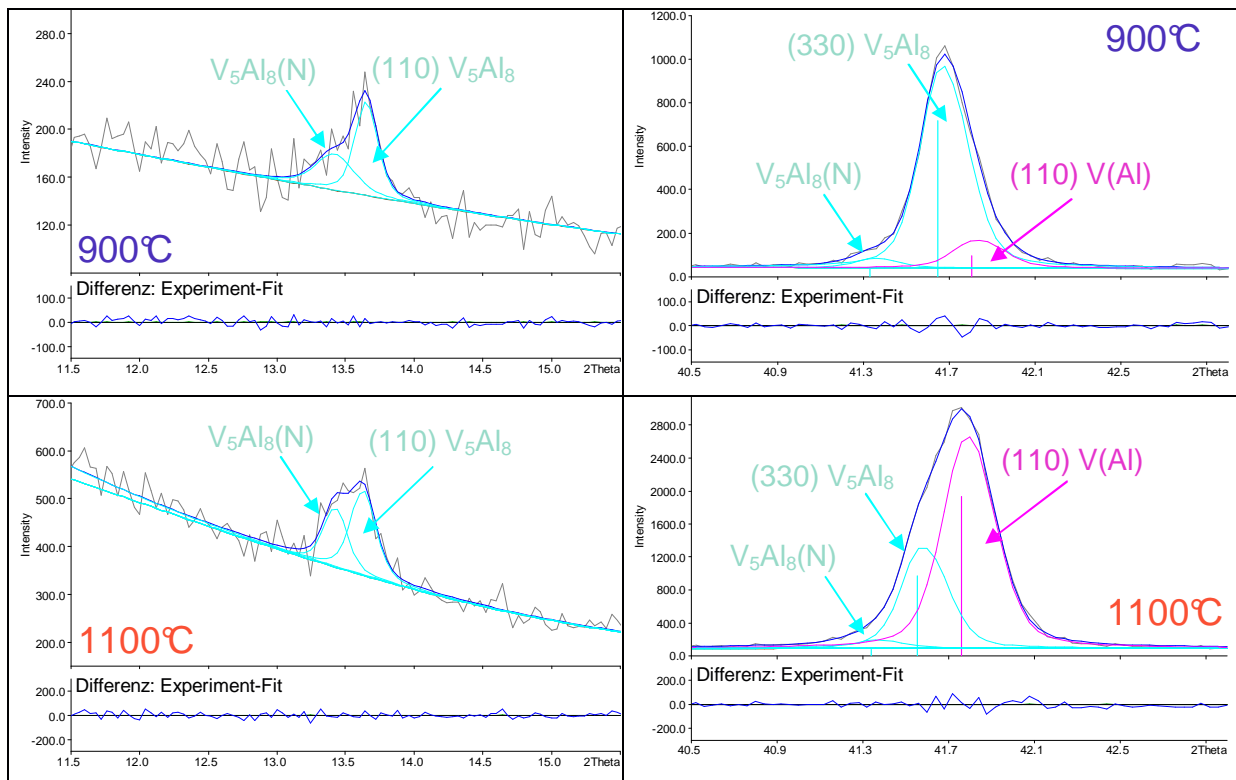


Abb. 78: XRDs mit LeBail-Fit des (110) V_5Al_8 -Reflexes (links) und des (330) V_5Al_8 - und (110) $\text{V}(\text{Al})$ -Reflexes (rechts) der bei 900 bzw. 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Mehrfachschichten

XRD

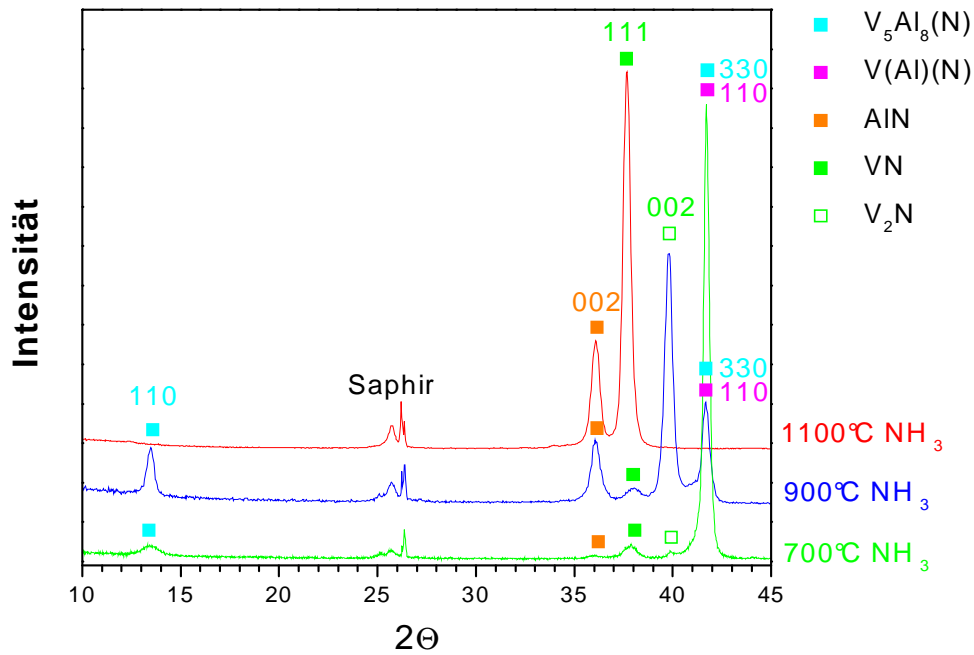


Abb. 79: XRDs der bei 700, 900 bzw. 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschichten

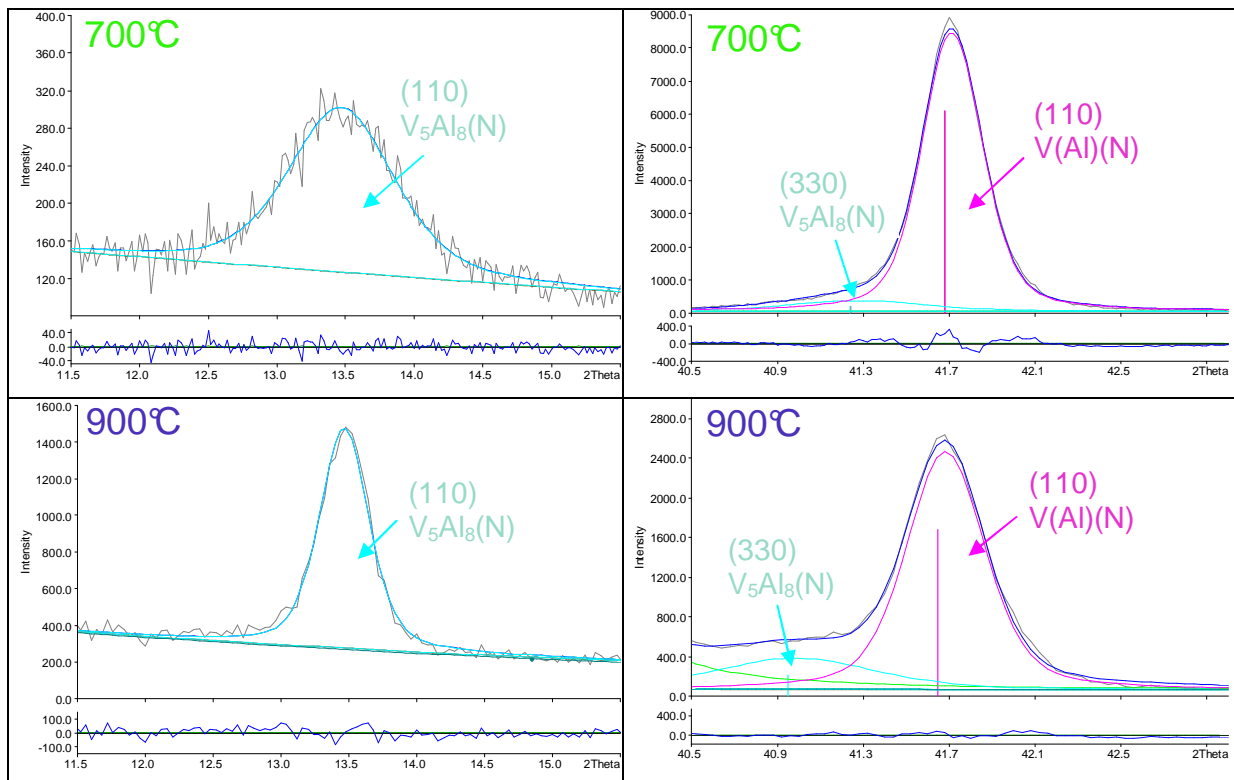


Abb. 80: XRDs mit LeBail-Fit des (110) V_5Al_8 -Reflexes (links) und des (330) V_5Al_8 - und (110) $\text{V}(\text{Al})$ -Reflexes (rechts) der bei 700 bzw. 900°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschichten

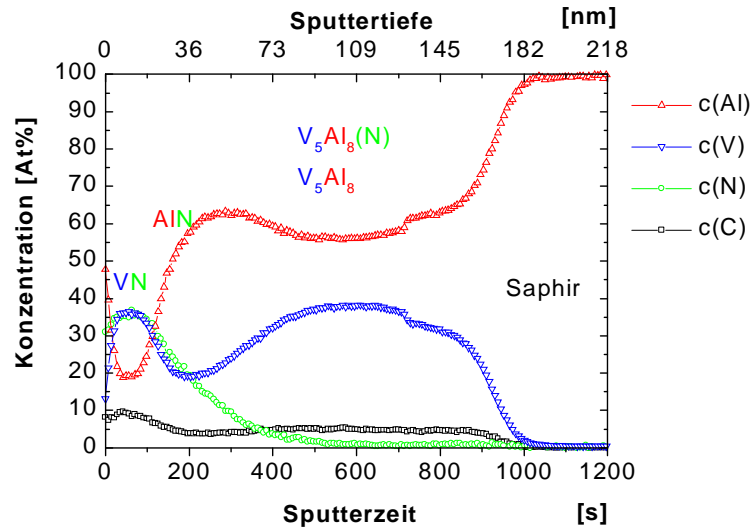


Abb. 81: SNMS-Tiefenprofil der bei 900°C in NH_3 (1 min) getemperten $Al_{0,57}V_{0,43}$ -Mehrfachschicht

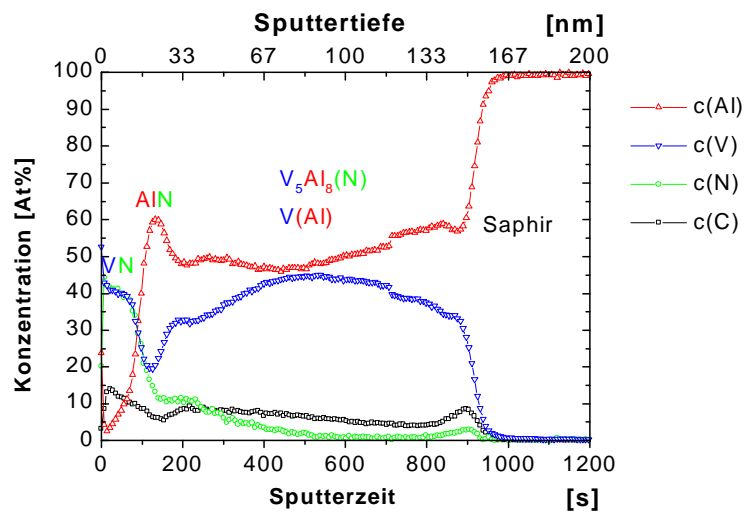


Abb. 82: SNMS-Tiefenprofil der bei 700°C in NH_3 (1 min) getemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht

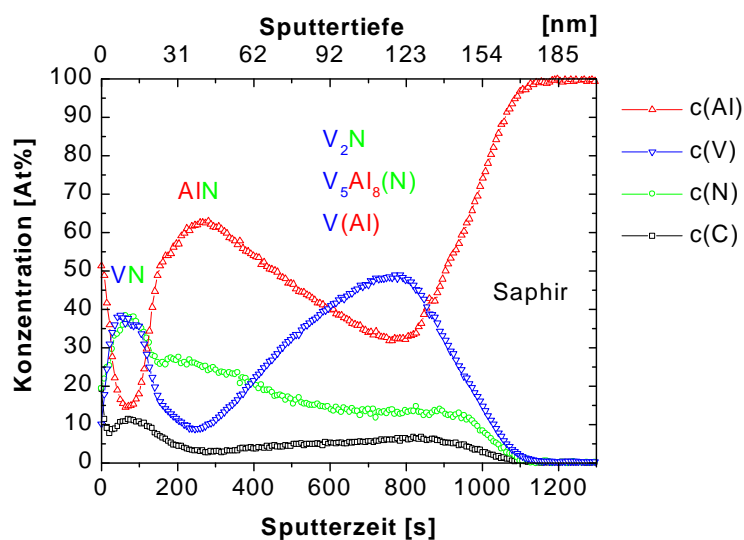


Abb. 83: SNMS-Tiefenprofil der bei 900°C in NH_3 (1 min) getemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht

3.6.3 Direkte Nitridierung der $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht

Die Reaktivität der direkt in NH_3 getemperten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht unterscheidet sich nur geringfügig von der zuvor im Vakuum bei 700°C (30 min) getemperten Probe gleicher Zusammensetzung. Eine leicht höhere Reaktivität zeigt sich bei der direkten Nitridierung. Die VN- und V_2N -Reflexe bei 700°C sind stärker als bei der zuvor im Vakuum getemperten Probe (vgl. Kapitel 3.4.5).

Der a- und c-Gitterparameter von V_2N der direkt bei 700°C nitridierten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht (Tab. 34) weichen nur geringfügig von den von A. Christensen [61] bestimmten Werten ab. Dies deutet daraufhin, dass Aluminium praktisch unlöslich in V_2N sein sollte. Bestätigt wird dies indirekt durch den (110) $\text{V}(\text{Al})_{\text{max}}$ -Reflex (Abb. 84), den man als Schulter des $\text{V}(\text{Al})(\text{N})$ -Reflexes erkennt (vgl. Kap. 3.4.5). Die Reflexposition dieses Reflexes stimmt mit der Reflexposition des (110) $\text{V}(\text{Al})_{\text{max}}$ -Reflexes überein, der neben dem (330) V_5Al_8 -Reflex in den Interdiffusionsexperimenten (Kapitel 3.2.10 und 3.2.11) der $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ - und $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschichten auftrat. Das bedeutet die $\text{V}(\text{Al})$ -Phase sollte an Aluminium gesättigt sein. Daraus kann man schließen, dass sich bei der Bildung von V_2N die $\text{V}(\text{Al})$ -Phase an Aluminium anreichert, da Al in V_2N nicht löslich ist. Ferner ist auch zu erwarten, dass die Löslichkeit von N in der $\text{V}(\text{Al})$ -Phase mit steigender Al-Konzentration abnimmt, da in Al und Al_3V kein Stickstoff löslich ist und die aus der Gitteraufweitung abgeschätzte Löslichkeit von N in V_5Al_8 auch nur max. 2% betragen sollte.

Bei der Nitridierung bei 900 und 1100°C findet man im XRD keinen Unterschied zwischen mit und ohne Vakuumtemperatur. In beiden Fällen lassen sich die Reflexe VN und AlN zuordnen (Abb. 85, Tab. 35, Tab. 36). Mittels SNMS (Abb. 86) lässt sich zeigen, dass bei 900°C die N-Diffusion in diese V-reiche $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht schneller ist als die Interdiffusion der einzelnen V- und Al-Schichten, denn die Lagen der ursprünglichen V- und Al-Schichten lassen nach der Nitridierung noch lokalisieren. Die V-Schichten wurden zu VN und die Al-Schichten zu AlN umgesetzt. Die Durchmischung der Schichten nimmt jedoch mit zunehmender Tiefe zu, was man an der geringeren Fluktuation der V- und Al-Konzentration erkennt.

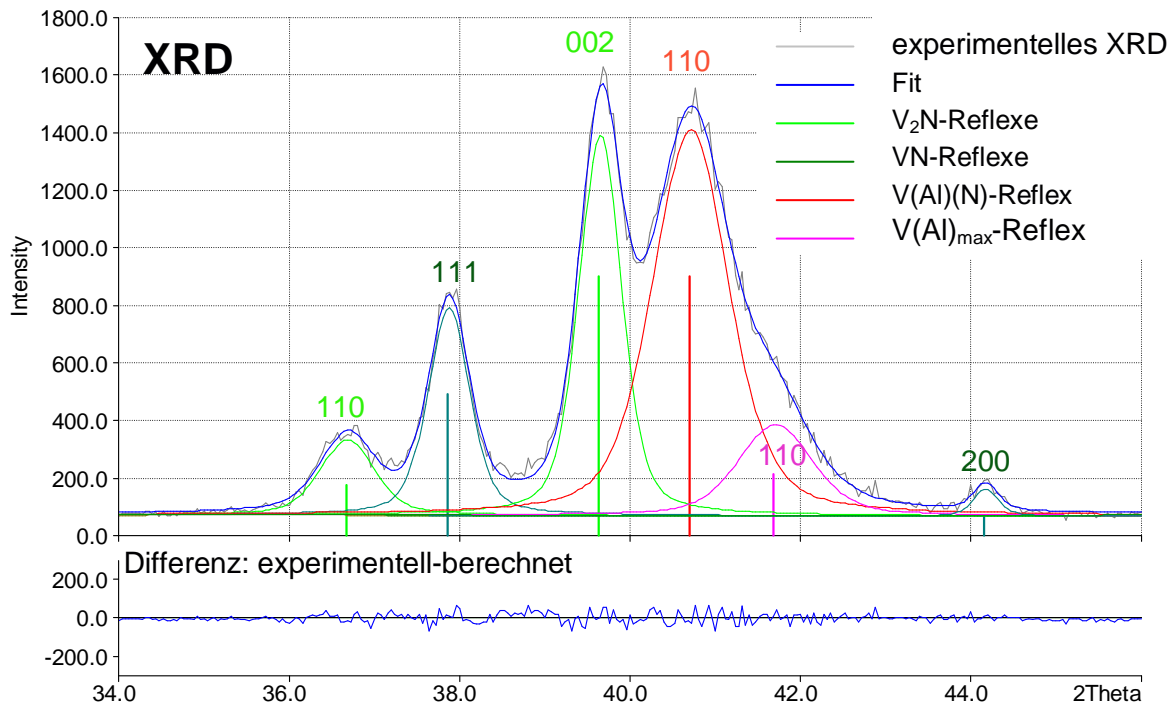


Abb. 84: XRD mit LeBail-Fit der bei 700°C in NH₃ (1 min) getemperten Al_{0,19}V_{0,81}-Mehrfachschicht

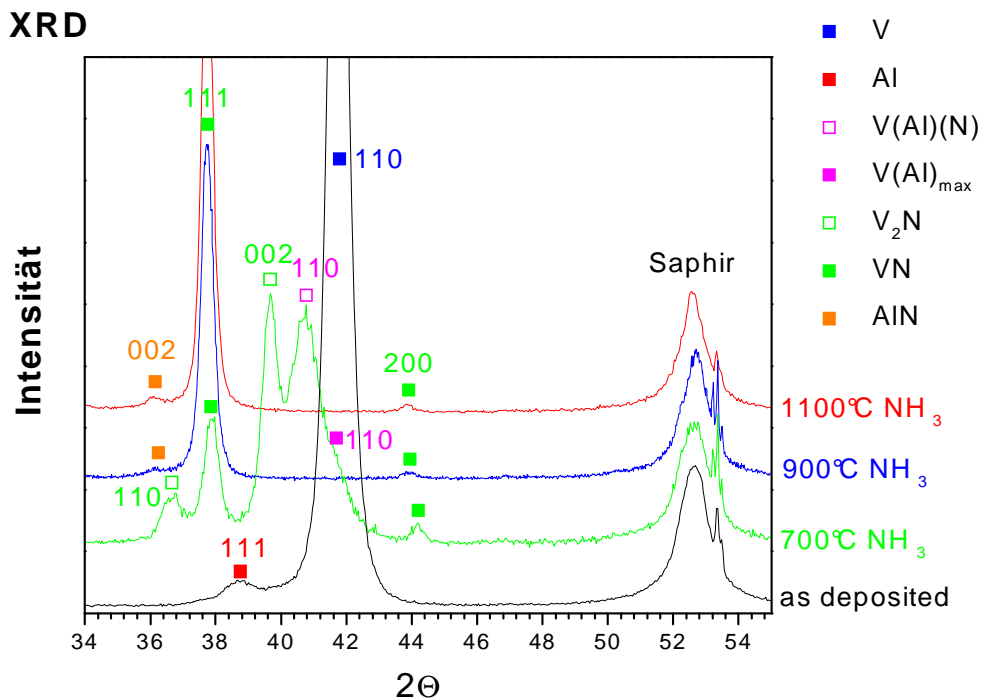


Abb. 85: XRDs der bei 700, 900 bzw. 1100°C in NH₃ (1 min) getemperten Al_{0,19}V_{0,81}-Mehrfachschichten

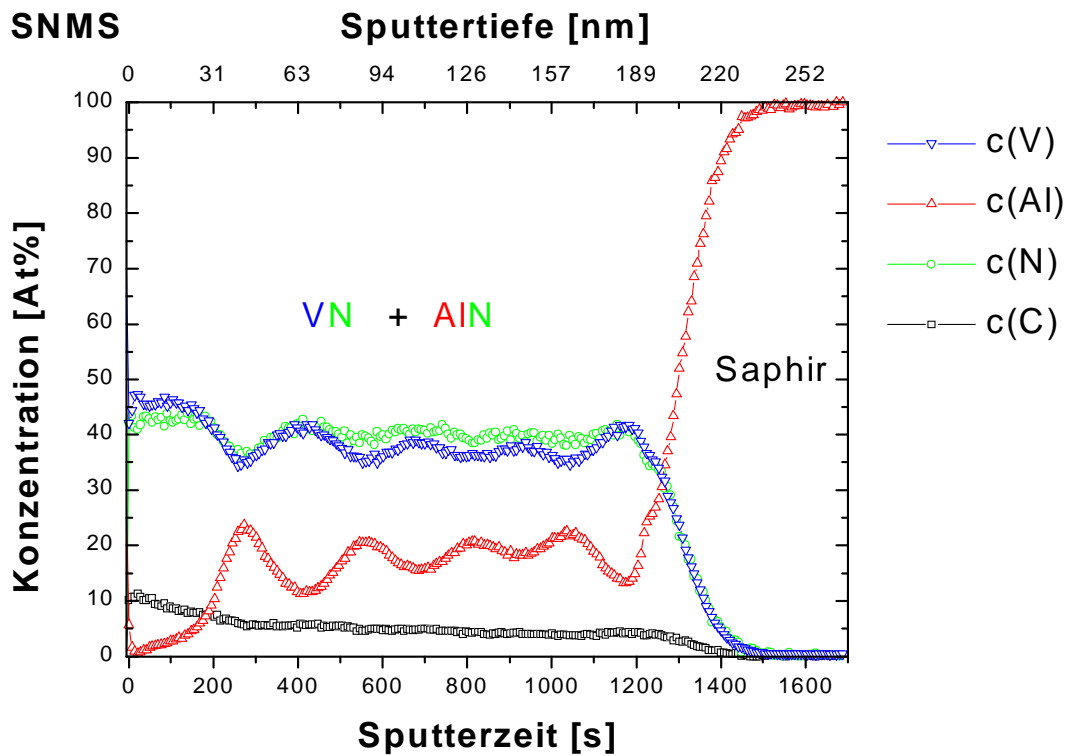


Abb. 86: SNMS-Tiefenprofil der bei 900°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
VN	37,843	37,924	-0,080	490	0,57	1 1 1	4,10(6)	37,637-38,355	4,0615- 4,1361	[19]
	44,143	44,074	0,069	67	0,32	2 0 0		43,737-44,583		
V_2N	36,653	-	-	176	0,75	1 1 0	a = 4,90(0)	36,680	a = 4,898	[61]
	39,619	-	-	901	0,58	0 0 2	c = 4,54(6)	39,654	c = 4,525	
V(Al)(N)	40,678	-	-	899	1,05	1 1 0	3,13(4)	-	-	-
V(Al) _{max}	41,672	-	-	213	1,02	1 1 0	3,06(3)	-	-	Kap. 3.2.11

Tab. 34: Reflexliste der bei 700°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,125	36,095	0,030	42	0,40	0 0 2	4,97(3)	36,040	c = 4,9792	[60]
	76,562	76,574	-0,012	8	0,52	0 0 4		76,627		
VN	37,710	37,707	0,003	1861	0,44	1 1 1	4,1287(2)	37,637-38,355	4,0615- 4,1361	[19]
	43,872	43,819	0,053	30	0,43	2 0 0		43,737-44,583		
	80,500	80,526	-0,026	121	0,86	2 2 2		80,353-82,143		
nicht zuzuord- nen	33,980	-	-	10	0,27	-	-	-	-	-

Tab. 35: Reflexliste der bei 900°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,096	36,059	0,037	49	0,71	0 0 2	4,97(8)	36,040	c = 4,9792	[60]
	76,474	76,489	-0,015	5	0,63	0 0 4		76,627		
VN	37,709	37,717	-0,008	2800	0,40	1 1 1	4,1277(6)	37,637-38,355	4,0615- 4,1361	[19]
	43,820	43,830	-0,010	42	0,39	2 0 0		43,737-44,583		
	80,559	80,551	0,008	203	0,65	2 2 2		80,353-82,143		
nicht zuzuord- nen	33,987	-	-	14	0,50	-	-	-	-	-

Tab. 36: Reflexliste der bei 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschicht

3.7 Direkte Nitridierung von V_5Al_8/V -Mehrfachschichten

Die Interdiffusion der V_5Al_8 - und V-Schichten verläuft bei 900°C schneller als deren Nitridierung, denn man beobachtet im Wesentlichen die Bildung von V(Al) (Abb. 87, Tab. 37). Reste der V_5Al_8 -Phase sind allerdings noch zu erkennen. Der Gitterparameter der V_5Al_8 -Phase deutet daraufhin, dass sich Stickstoff in die V_5Al_8 -Phase eingelagert hat ($V_5Al_8(N)$). Die Nitridbildung ist bei 900°C erst schwach, ein schwacher (002) V_2N -Reflex und ein schwacher (111) VN-Reflex tauchen im XRD auf. Nach der Temperung bei 1100°C in NH_3 hat die Intensität des (002) V_2N -Reflexes sehr stark zugenommen (Abb. 87, Tab. 38). Eine weitere Temperatursteigerung auf 1250°C (Tab. 39) führte nicht dazu, dass die relative Intensität der V_2N oder VN-Reflexe weiter zunahm oder sich eine andere Nitridphase bildete. Man erkennt keinen Unterschied zu der V_5Al_8/V -Mehrfachschicht, die zunächst im Vakuum bei 700°C (30 min) getempert wurde und dann bei 1250°C in NH_3 (vgl. Kap. 3.5). Alle Phasen, die sich bei der direkten Nitridierung bildeten weisen eine starke Textur auf. V(Al) und V_5Al_8 sind (110) texturiert, VN zeigt eine (111) und V_2N eine (001) Textur.

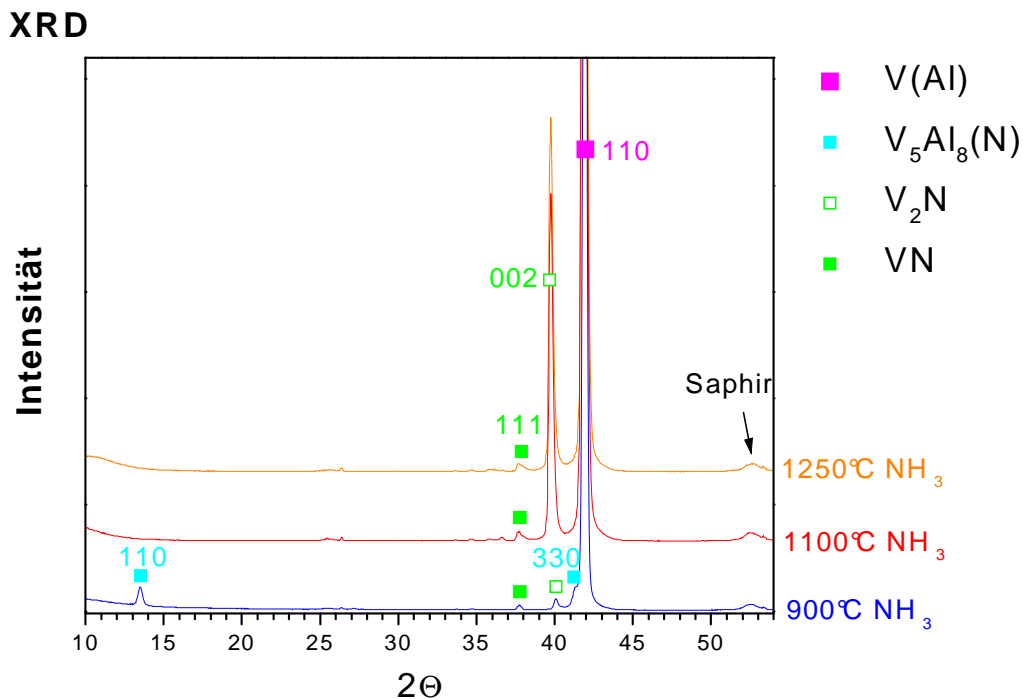


Abb. 87: XRDs der bei 900, 1100 bzw. 1250°C in NH_3 getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschichten

Ein sehr schwacher Reflex nach der Temperung in NH_3 bei 900-1250°C lässt sich AlV_2O_4 zuordnen (Tab. 37 - Tab. 39). Das AlV_2O_4 kann sich an der Grenzfläche V/Al_2O_3 gebildet haben. Weitere sehr schwache Reflexe (rel. Intensität < 0,1%) lassen sich nicht zuordnen. Hierbei handelt es sich womöglich um unbekannte ternäre Al/V-Oxide.

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
VN	37,706	37,692	0,014	756	0,25	1 1 1	4,13(0)	37,637-38,355	4,0615- 4,1361	[19]
	80,484	80,489	-0,005	38	0,21	2 2 2		80,353-82,143		
V_2N	40,063	40,057	0,006	1698	0,26	0 0 2	c = 4,49(8)	39,654	a = 4,898 c = 4,525	[61]
	86,464	86,466	-0,002	79	0,24	0 0 4		-		
$V_5Al_8(N)$	13,493	13,491	0,002	2860	0,33	1 1 0	9,2744(2)	13,550	9,234(5)	[51]
	27,159	27,174	-0,015	133	0,36	2 2 0		27,294		
	41,262	41,266	-0,004	2137	0,35	3 3 0		41,454		
	71,902	71,931	-0,029	27	0,55	5 5 0		72,293		
	89,646	89,620	0,026	133	0,68	6 6 0				
V(Al)	41,888	41,896	-0,008	191204	0,23	1 1 0	3,04(7)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	91,296	91,293	0,003	7323	0,36	2 2 0		90,194-91,836		
Al[Al,V] $_2O_4$	35,523	-	-	42	0,44	3 1 1	8,37(5)	35,318-36,343	8,192-8,422	[58] [59]
nicht zuzu- ordnen	33,722	-	-	45	0,64	-	-	-	-	
	34,700	-	-	126	0,30	-	-	-	-	

Tab. 37: Reflexliste der bei 900°C in NH_3 (1 min) getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
VN	37,725	37,643	0,082	1265	0,40	1 1 1	4,13(6)	37,637-38,355	4,0615- 4,1361	[19]
	80,335	80,368	-0,033	44	0,30	2 2 2		80,353-82,143		
V_2N	36,581	36,596	-0,015	487	0,26	1 1 0	a = 4,9070(2) c = 4,5339(1)	36,680	a = 4,898 a = 4,525	[61]
	39,745	39,729	0,016	58703	0,28	0 0 2		39,654		
	81,165	81,158	0,007	36	0,25	2 2 1		81,336		
	85,616	85,623	-0,007	4474	0,38	0 0 4		-		
V(Al)	41,843	41,834	0,009	352576	0,26	1 1 0	3,05(1)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	91,124	91,127	-0,003	11637	0,45	2 2 0		90,194-91,836		
Al[Al,V] $_2O_4$	35,824	-	-	251	0,34	3 1 1	8,30(7)	35,318-36,343	8,192-8,422	[58] [59]
nicht zuzu- ordnen	32,919	-	-	64	0,29	-	-	-	-	
	33,645	-	-	112	0,47	-	-	-	-	
	34,631	-	-	317	0,29	-	-	-	-	

Tab. 38: Reflexliste der bei 1100°C in NH_3 (1 min) getemperten V_5Al_8/V -Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FW HM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterparameter [Å]	Ref.
VN	37,767	37,650	0,117	1082	0,43	1 1 1	4,13(5)	37,637-38,355	4,0615-4,1361	[19]
	80,339	80,385	-0,046	76	0,20	2 2 2		80,353-82,143		
V ₂ N	36,609	36,596	0,013	153	0,13	1 1 0	a = 4,9070(2) c = 4,5345(1)	36,680	a = 4,898 c=4,525	[61]
	39,743	39,723	0,020	60366	0,27	0 0 2		39,654		
	81,152	81,157	-0,005	54	0,26	2 2 1		81,336		
	85,601	85,608	-0,007	5099	0,37	0 0 4		-		
V(Al)	41,858	41,843	0,015	300939	0,27	1 1 0	3,05(1)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	91,146	91,152	-0,006	10718	0,48	2 2 0		90,194-91,836		
Al[Al,V] ₂ O ₄	35,938	-	-	308	0,52	3 1 1	8,28(1)	35,318-36,343	8,192-8,422	[58] [59]
nicht zuzu- ordnen	32,916	-	-	49	0,31	-	-	-	-	
	33,650	-	-	86	0,45	-	-	-	-	
	34,635	-	-	223	0,30	-	-	-	-	

Tab. 39: Reflexliste der bei 1250°C in NH₃ (1 min) getemperten V₅Al₈/V-Mehrfachschicht

3.8 Direkte Nitridierung gesputterter V_5Al_8 -Schichten

Die V_5Al_8 Schichten wurden durch Sputtern mit einem V_5Al_8 -Target erzeugt. Das V_5Al_8 -Target wurde von der Firma Super Conductor Materials Inc. (USA) durch Heißpressen von V- und Al-Pulver hergestellt. Die Sputterbedingungen waren wie folgt: Ar-Fluss 100 sccm, Basisdruck 3×10^{-6} mbar, Druck während des Sputterns 1×10^{-2} mbar, DC Potential 1000 V, Leistung 120 W, V_5Al_8 -Sputterrate 3,10 nm/min.

3.8.1 XRD-Messungen

Das XRD (Abb. 88, Tab. 40) der ungetemperten V_5Al_8 -Schicht zeigt zwei Reflexe bei $40,709^\circ$ und $74,874^\circ$. Diese beiden Reflexe können nicht kubisch indiziert werden wie die V_5Al_8 -Phase oder die feste Lösung von Al in V, die V(Al) bezeichnet wird. Des Weiteren treten im XRD keine Superstruktur-Reflexe der V_5Al_8 -Phase auf. Die Reflexe der ungetemperten V_5Al_8 -Schicht wurden daher ähnlich wie die V(Al)-Phase indiziert allerdings tetragonal. Die tetragonale Verzerrung könnte die Folge der Übersättigung von Vanadium mit Aluminium sein. Gemäß V/Al-Phasendiagramm (Abb. 10) sollte die maximale Löslichkeit von Al in V bei 40% liegen.

XRD

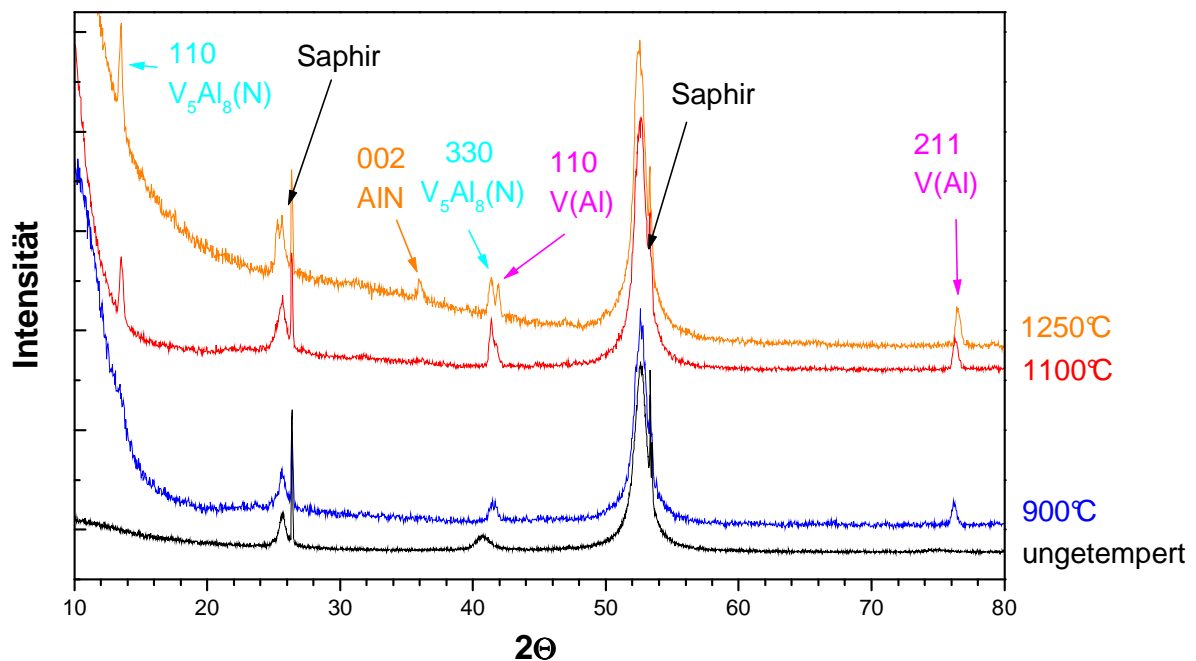


Abb. 88: XRDs der ungetemperten V_5Al_8 -Schicht und der in NH_3 (1 min) getemperten V_5Al_8 -Schichten

Nach der Temperung in NH_3 bei $900^\circ C$ haben sich die V(Al)-Reflexe zu größeren 2θ -Werten verschoben (Abb. 88, Tab. 41), was einem kleineren Gitterparameter entspricht. Die

Halbwertsbreite der Reflexe hat sich ebenfalls verringert. Beide Effekte können mit einer zunehmenden Kristallinität der Schicht erklärt werden. Die Halbwertsbreite des Reflexes bei $41,5^\circ$ ist doppelt so groß wie die des (211) V(Al)-Reflexes bei $76,147^\circ$. Bei Abwesenheit von anisotropen Stress sollte die Halbwertsbreite der Reflexe mit steigendem 2Θ zunehmen [67]. Die Entfaltung des breiten Reflexes bei $41,5^\circ$ ergab zwei Reflexe bei $41,339^\circ$ und $41,699^\circ$. Die Reflexe bei $41,699^\circ$ und $76,147^\circ$ können kubisch indiziert werden und gehören zur V(Al)-Phase. Der Reflex bei $41,399^\circ$ kann der $V_5Al_8(N)$ -Phase zugeordnet werden.

Bei 1100°C ist der (110) $V_5Al_8(N)$ -Reflex deutlich im XRD zu erkennen, und bei 1250°C taucht der (002) AlN-Reflex auf (Abb. 88, Tab. 42, Tab. 43). AlN ist (001) und $V_5Al_8(N)$ (110) texturiert, V(Al) zeigt keine starke Textur.

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{ber}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{ber}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
V(Al) über- sättigt	40,709	-	-	42	1,27	1 1 0	a = 3,1319	41,483	a, b, c = 3,076	[50]
	74,874	-	-	7	2,46	2 1 1	c = 2,9743	75,673		

Tab. 40: Reflexliste der ungetemperten V_5Al_8 Schicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{ber}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{ber}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
$V_5Al_8(N)$	41,339	-	-	35	0,38	3 3 0	a, b, c = 9,2587	41,454	a, b, c = 9,234(5)	[51]
V(Al)	41,699	41,711	-0,012	30	0,29	1 1 0	a, b, c = 3,0599	41,483	a, b, c = 3,076	[50]
	76,147	76,141	0,006	64	0,32	2 1 1		75,673		

Tab. 41: Reflexliste der in NH_3 bei 900°C (1 min) getemperten V_5Al_8 -Schicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{ber}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{ber}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
$V_5Al_8(N)$	13,544	13,515	0,029	220	0,36	1 1 0	a, b, c = 9,2581	13,550	a, b, c = 9,234(5)	[51]
	41,333	41,342	-0,009	161	0,25	3 3 0		41,454		
V(Al)	41,707	41,756	-0,049	72	0,40	1 1 0	a, b, c = 3,0568	41,483	a, b, c = 3,076	[50]
	76,258	76,234	0,024	133	0,31	2 1 1		75,673		

Tab. 42: Reflexliste der in NH_3 bei 1100°C (1 min) getemperten V_5Al_8 -Schicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{ber}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{ber}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ - Refe- renz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	35,986	-	-	123	0,41	0 0 2	c = 4,9870	36,040	c = 4,9792	[60]
$V_5Al_8(N)$	13,499	13,511	-0,012	588	0,22	1 1 0	a, b, c = 9,2608	13,550	a, b, c = 9,234(5)	[51]
	41,333	41,329	0,004	244	0,37	3 3 0		41,454		
V(Al)	41,863	41,858	0,005	219	0,22	1 1 0	a, b, c = 3,0496	41,483	a, b, c = 3,076	[50]
	76,442	76,444	-0,002	308	0,32	2 1 1		75,673		

Tab. 43: Reflexliste der in NH_3 bei $1250^\circ C$ (1 min) getemperten V_5Al_8 -Schicht

3.8.2 ESCA-Messungen

ESCA-Messungen (Abb. 89) zeigen, dass sich bereits bei $600^\circ C$ etwas Stickstoff in die Oberfläche eingelagert hat. Die Intensität des N 1s-Peaks steigt bis $900^\circ C$ an und bleibt dann konstant bis $1250^\circ C$. Die N 1s-Bindungsenergie ($397,0$ eV) weicht nur geringfügig von der N 1s-Bindungsenergie für AlN ($397,3$ eV [68]) ab.

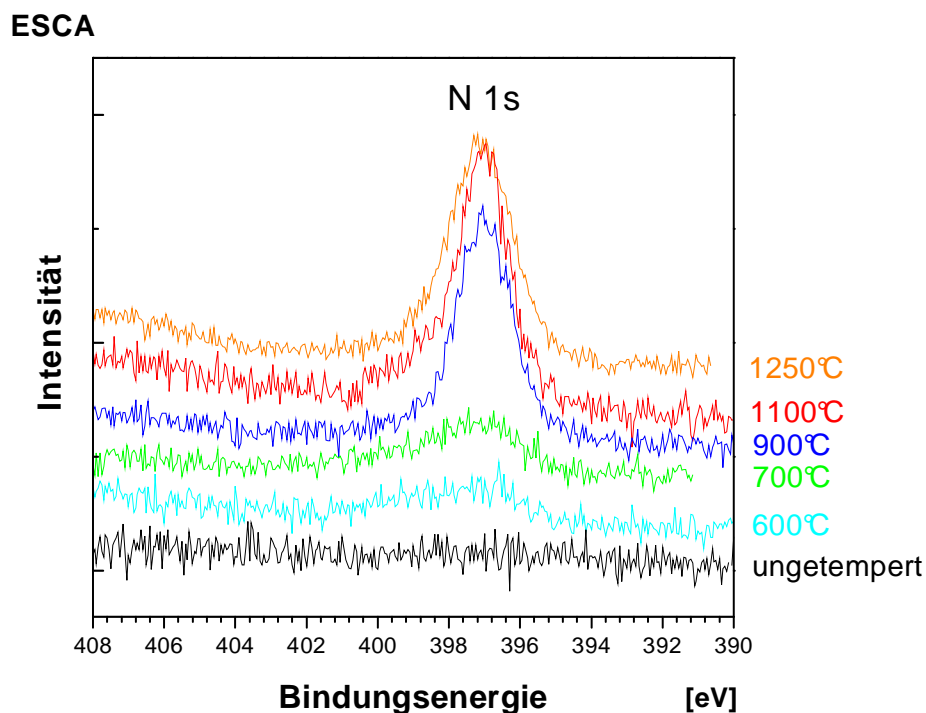


Abb. 89: ESCA-Spektren (N 1s-Region) der ungetemperten V_5Al_8 -Schicht und der in NH_3 bei 600 - $1250^\circ C$ (1 min) getemperten V_5Al_8 -Schichten

Die ESCA-Informationstiefe liegt bei der dreifachen effektiven mittleren Austrittstiefe λ (effective attenuation length) des Photoelektrons und ist abhängig von seiner kinetischen Energie

und der Zusammensetzung der Oberfläche. Die effektive mittlere Austrittstiefe λ kann mittels der Gleichung 1 von Cumpson und Seah abgeschätzt [69] werden.

$$\lambda = 0,316 \times a^{3/2} \times \left\{ \frac{E}{Z^{0,45} \times \left(\ln \frac{E}{27} + 3 \right)} + 4 \right\} \quad [nm] \quad \text{Gl. 18}$$

a: Monolagendicke [nm]

E: kinetische Energie [eV]

Z: mittlere Kernladungszahl

Die mittlere Monolagendicke lässt sich mittels Gleichung 2 berechnen:

$$a = 10^7 \left(\frac{\mu}{\rho \times N_A} \right)^{1/3} \quad [nm] \quad \text{Gl. 19}$$

μ : mittlere Atommasse [g/mol]

ρ : Dichte [g/cm³]

N_A : Avogadro-Zahl

Die mittlere Monolagendicke von AlN beträgt 0,219 nm (Röntgen-Dichte 3,261 g/cm³ [60]). Damit berechnet sich die effektive mittlere Austrittstiefe des N 1s-Photoelektrons (E_{kin} 856,0 eV) zu 1,65 nm und die Informationstiefe zu ca. 5 nm.

Die Segregation des Aluminiums an der Oberfläche wird durch das Verschwinden des V 2p-Peaks im ESCA-Spektrum nach der NH₃-Temperung bestätigt (Abb. 90). Während der NH₃-Temperung bei 600 und 700°C wird die V₅Al₈-Schicht sowohl nitridiert als auch oxidiert, denn die O 1s-Peaks der entsprechenden Proben sind stärker als bei der ungetemperten Schicht. Das sich bei niederen Temperaturen an der Oberfläche bildende AlN enthält folglich eine erhebliche Menge an Sauerstoff und wird daher als Al_xO_yN_z bezeichnet. Die Ursache für die Oxidation liegt sicherlich in der Restfeuchte im RTP-System. Der O 1s-Peak (Abb. 90) der bei 1100°C getemperten V₅Al₈-Schicht zeigt eine Schulter bei niedriger Bindungsenergie (528,4 eV). Während die anderen Proben innerhalb einer Woche nach der NH₃-Temperung gemessen wurden, wurde diese Probe sechs Monate nach der Temperung gemessen. Oxidation an Luft könnte die Ursache hierfür sein und damit verbunden Al-Oxide und Al-Oxinitride an der Oberfläche. Die Peakposition (528,4 eV) weicht jedoch fast 2 eV von den

Bindungsenergien für Al_2O_3 ($531,0 \pm 1,0$ eV) in der NIST-Datenbank [70] ab. Auch konnten keine Bindungsenergien für das O 1s-Photoelektron in Al-Oxinitriden gefunden werden.

Die Bindungsenergien für das Al 2p- ($74,3\text{-}74,7$ eV, Abb. 91) und Al 2s-Photoelektron ($119,2\text{-}119,5$ eV, Abb. 91) entsprechen sowohl denen für AlN ($73,9$ eV [68]; $74,4$ eV, 119eV [71]) als auch für Al_2O_3 ($74,2 \pm 1,0$ eV, $119,1 \pm 0,3$ eV [70]). Mittels der chemischen Verschiebung in der Bindungsenergie lässt sich also nicht zwischen AlN und Al_2O_3 unterscheiden. Die bei 1250°C in NH_3 getemperte V_5Al_8 -Schicht wurde nach der Temperung mit Gold besputtert. Der Au $4f_{7/2}$ -Peak ($84,0$ eV) dient zum einen als zusätzlicher interner Standard und zum anderen verhindert das Besputtern mit Gold die Aufladung der Oberfläche. Die AlN 2p-Peakposition ($74,4$ eV) dieser Probe ist daher am sichersten. - Wie in der O 1s-Region beobachtet man auch bei der bei 1100°C getemperten Probe eine Schulter im Al 2p-Peak, was auf die Bildung von Al-Oxiden oder Al-Oxinitriden an der Oberfläche schließen lässt. Bei der ungetemperten V_5Al_8 -Schicht beobachtet man ebenfalls 2 Peaks in der Al 2p-Region. Der bei niedrigerer Bindungsenergie ($72,5$ eV) kann V_5Al_8 zugeordnet werden, da sich die Bindungsenergien für Al ($72,87$ eV [72]) und V_5Al_8 nicht stark unterscheiden sollten. Der andere bei höherer Bindungsenergie ($74,9$ eV) kann Aluminiumoxid zugeordnet werden. Obwohl die Stöchiometrie der Deckschicht nicht genau bestimmt werden konnte, so ist doch die Bildung von Al_2O_3 sehr wahrscheinlich, weil bei der Oxidation von TiAl [73] und NbAl_3 [74] die Bildung einer Al_2O_3 -Deckschicht ebenfalls beobachtet wurde. NbAl_3 bildet ein Mehrschichtsystem aus Al_2O_3 , AlNbO_4 und Nb_2O_3 .

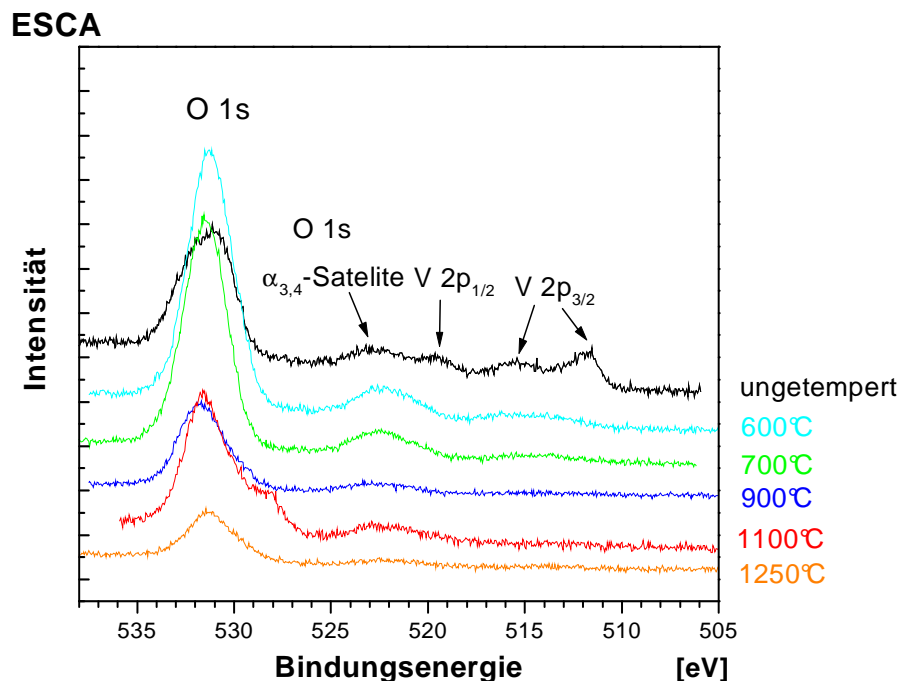


Abb. 90: ESCA-Spektren (O 1s- und V 2p-Region) der ungetemperten V_5Al_8 -Schicht und der in NH_3 bei $600\text{-}1250^\circ\text{C}$ (1 min) getemperten V_5Al_8 -Schichten

In der V $2p_{3/2}$ -Region der ungetemperten V_5Al_8 -Schicht (Abb. 90) tauchen wie in der Al 2p-Region zwei Peaks auf (512,1 eV, 515,3 eV). Der bei geringerer Bindungsenergie kann metallischem V (512,2 eV) wie in V_5Al_8 zugeordnet werden, der andere V_2O_3 (515,8 eV [75]). Die Vanadiumoxidschicht muss unterhalb der Aluminiumoxidschicht liegen, denn das Intensitätsverhältnis $I_{\text{oxid}}/I_{\text{Metall}}$ ist annähernd umgekehrt wie bei den Al 2p-Peaks.

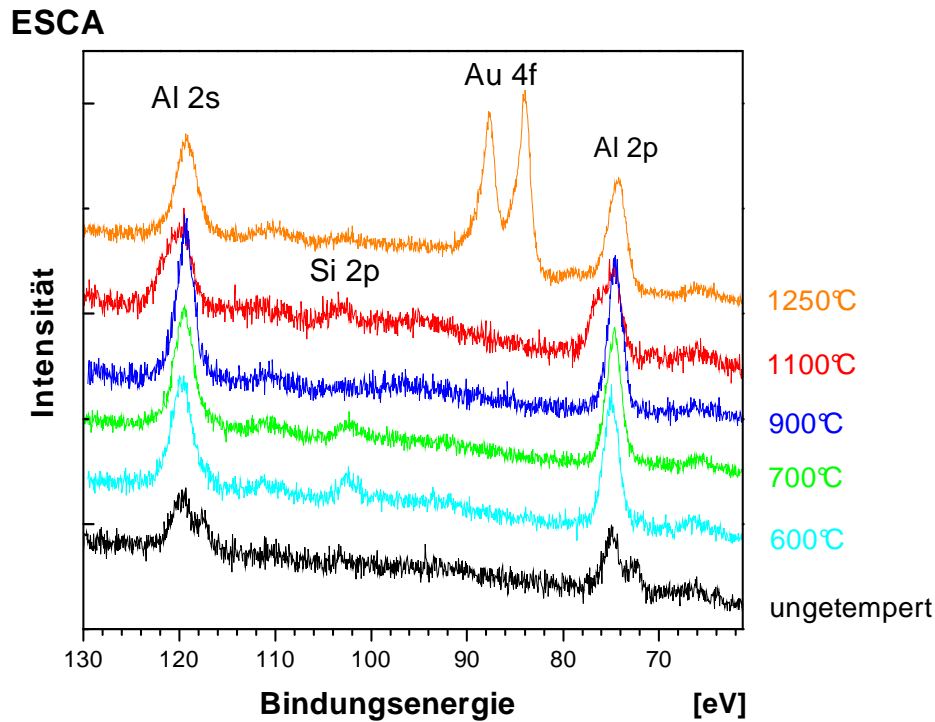


Abb. 91: ESCA-Spektrum (Al 2s- und Al 2p-Region) der ungetemperten V_5Al_8 -Schicht und der in NH_3 bei 600-1250°C (1 min) getemperten V_5Al_8 -Schicht

Die Dicke der Aluminiumoxiddeckschicht wurde mittels Gl. 20 - Gl. 22 und dem Intensitätsverhältnis der beiden Al 2p-Peaks zu 2,46 nm berechnet [76]. Die effektive mittlere Austrittstiefe für das Al 2p-Photoelektron in Al_2O_3 (1,91 nm) und V_5Al_8 (2,05 nm) wurden mittels Gl. 18 und Gl. 19 und den Parametern in Tab. 44 abgeschätzt, indem die Röntgendichten von Al_2O_3 (3,987 g/cm³ [34]) und V_5Al_8 (3,970 g/cm³ [51]) eingesetzt wurden. Nimmt man eine V_2O_3 -Zwischenschicht zwischen Al_2O_3 und V_5Al_8 an, so berechnet sich deren Dicke mittels Gl. 18 - Gl. 22 und Tab. 44 zu 0,54 nm, was etwa 2-3 Monolagen V_2O_3 entspricht.

Verbindung	mittlere Monolagendicke [nm]	Röntgendichte [g/cm ³]	Ref.	Term-symbol des Photoelektrons	kinetische Energie des Photoelektrons [eV]	mittlere Kernladungszahl	effektive mittlere Austrittstiefe [nm]	Atom-Dichte [10 ²² ·x1/cm ³]
AlN	0,219	3,261	[60]	N 1s	856,0	10,00	1,65	4,791
				Al 2p	1178,6		2,12	
Al ₂ O ₃	0,204	3,987	[34]	Al 2p	1178,2	10,00	1,91	4,710
V ₂ O ₃	0,216	4,961	[39]	V 2p _{3/2}	737,7	14,00	1,26	3,987
V ₅ Al ₈	0,247	3,970	[51]	V 2p _{3/2}	740,9	16,85	1,44	2,540
				Al 2p	1180,5		2,05	

Tab. 44: Parameter für die Schichtdickenberechnung mittels ESCA

$$d_{Al_2O_3} = \lambda_{Al_2O_3}^{Al2p} \times \cos \theta \times \ln \left\{ \left[\frac{1}{\beta} \right] \left(\frac{I_{Al_2O_3}^{Al2p}}{I_{V_5Al_8}^{Al2p}} \right) + 1 \right\} \quad \text{Gl. 20}$$

$\lambda_{Al_2O_3}^{Al2p}$, $\lambda_{V_5Al_8}^{Al2p}$: effektive mittlere Austrittstiefe des Al 2p-Photoelektrons in Al₂O₃ bzw. V₅Al₈

$I_{Al_2O_3}^{Al2p}$, $I_{V_5Al_8}^{Al2p}$: Intensität des Al 2p-Peaks der Al₂O₃- bzw. V₅Al₈-Phase

θ : Winkel zwischen Oberflächennormalen und Analysator (0°)

$$\beta = \frac{I_{Al_2O_3}^{Al2p}}{I_{V_5Al_8}^{Al2p}} = \frac{n_{Al_2O_3}^{Al} \times \lambda_{Al_2O_3}^{Al2p}}{n_{V_5Al_8}^{Al} \times \lambda_{V_5Al_8}^{Al2p}} \quad \text{Gl. 21}$$

n : Anzahl der Atome pro cm³ [1/cm³]

$n_{Al_2O_3}^{Al}$, $n_{V_5Al_8}^{Al}$: Anzahl der Al-Atome in Al₂O₃ bzw. V₅Al₈ pro cm³

$$n = N_A \times \frac{\rho}{M} \times z \quad \text{Gl. 22}$$

N_A : Avogadro-Konstante $6,022 \times 10^{23}$ [mol⁻¹]

ρ : Dichte [g/cm³]

M : Molekulargewicht bzw. Formelgewicht [g/mol]

z : Anzahl des jeweiligen Atoms in der Formeleinheit

$$z_{Al_2O_3}^{Al} = 2, z_{V_5Al_8}^{Al} = 8$$

3.8.3 ESCA-Tiefenprofil-Messungen

Mittels Sputtern in der ESCA mit einer Argon-Sputterkanone konnten qualitative Konzentrations-Tiefenprofile gewonnen werden (Sputterbedingungen: 1000 V Beschleunigungsspannung, 1 mA Emissionsstromstärke, 14 μ A Ionenstromstärke). Die Sputterrate (0,1 - 0,15 nm/min) wurde über die Änderung der AlN-Dicke vor und nach dem Sputtern abgeschätzt (Gl. 20, Tab. 44), wobei berücksichtigt wurde, dass 1/3 der analysierten Fläche nicht mit Ar⁺-Ionen gesputtert wurde.

Die ESCA-Tiefenprofile der bei 600°C (1 min) in NH₃ getemperten V₅Al₈-Schicht sind in Abb. 92 bis Abb. 94 zu sehen. Nachdem 2-3 nm von der Oberfläche weggesputtert wurden, erscheint ein schwacher V 2p_{3/2}-Peak im ESCA-Spektrum (Abb. 92), welcher sich nach 4-6 nm verstärkt. Der O 1s-Peak (Abb. 92) halbiert sich bei einer Tiefe von 4-6 nm und der N 1s-Peak (Abb. 93) ist fast verschwunden. Der Ni L₃VV-Peak (E_{kin} = 845,5 eV) nahe der N 1s-Region stammt vom Probenhalter. Die Dicke der Al_xO_yN_z-Schicht bei 600°C beträgt 6,0 nm und wurde mittels des Intensitätsverhältnisses (Abb. 94) der Al 2p-Peaks von Al_xO_yN_z und V₅Al₈ berechnet (Gl. 20, Tab. 44). Die Intensität des V₅Al₈-Peaks steigt mit zunehmender Tiefe, die des Al_xO_yN_z nimmt hingegen ab. Die Dicke der Al_xO_yN_z-Schicht, die nach 40 minütigem Beschuss (4-6 nm) mit der ESCA-Sputterkanone noch übrig ist, beträgt ungefähr 1 nm. Während der Ni 3s-Peak (111,1 eV) und der Fe 3p-Peak in Abb. 94 vom Probenhalter stammen, kommt der Si 2p-Peak (102,4 eV) vom Silizium-Suszeptor im RTP-System. Die Bindungsenergie des Si 2p-Peaks stimmt mit der von Si₃N₄ überein [77]. Der Silizium-Suszeptor hatte eine 300 nm dicke Deckschicht aus thermisch gewachsenem SiO₂. Der Ammoniak hat offensichtlich mit dem SiO₂ reagiert und dabei muss sich eine gasförmige Siliziumverbindung gebildet haben. Sehr wahrscheinlich wurde das SiO₂ an der Oberfläche

des Suszeptor zu SiO reduziert, das dann an der Metalloberfläche weiter zu Si₃N₄ reagierte. Einen ähnlicher Effekt wurde mit einem Graphit-Suszeptor beobachtet, eine beträchtliche Menge an Kohlenstoff lagert sich in und nahe der Oberfläche ein [78].

Die Al_xO_yN_z-Schichtdicke wächst mit zunehmender Temperatur. Der Al 2p-Peak von V₅Al₈ der bei 900°C getemperten V₅Al₈-Schicht (Abb. 95) taucht erst nach 100 min Sputtern auf, und die Al_xO_yN_z-Schichtdicke wurde zu 15-20 nm abgeschätzt (siehe oben). Der N-Gehalt in der Al_xO_yN_z-Schicht der bei 900°C getemperten V₅Al₈-Schicht nimmt mit zunehmender Tiefe ab. Bei einer Tiefe von 10-15 nm ist nur ein schwacher N 1s-Peak zu sehen (Abb. 96), und Vanadium kann bei dieser Tiefe noch nicht detektiert werden (Abb. 97). Das bedeutet, dass bei einer Tiefe von 10-15 nm die Schicht hauptsächlich Aluminium und Sauerstoff enthält. Im Gegensatz dazu konnte bei der bei 1250°C getemperten V₅Al₈-Schicht keine N-Abnahme in der Al_xO_yN_z-Schicht festgestellt werden (Abb. 98). Der N 1s-Peak bei einer Tiefe von 40-60 nm (Abb. 97) stammt von dem nicht von der Sputterkanone getroffenen aber analysierten Bereich der Probe. Da der c-Gitterparameter des AlN bei 1250°C sehr gut mit dem vom National Institute of Standard and Technology (NIST) [60] übereinstimmt, sollte der O-Gehalt in AlN bei 1250°C sehr niedrig sein. Die AlN-Schichtdicke bei 1250°C lässt sich mittels des ESCA-Spektrums der Al 2p-Region zu 25-35 nm abschätzen (Abb. 99, Tiefe von 20-30 nm). Die Bindungsenergie des nach 200 Minuten Sputtern (20-30 nm) erscheinenden V 2p_{3/2}-Peaks liegt bei 512,6 eV (Abb. 100). Dies entspricht der Bindungsenergie für metallisches Vanadium. Vanadium wurde also auch bei 1250°C noch nicht nitridiert.

Abb. 92: ESCA-Tiefenprofil (O 1s- und V 2p-Region) der bei 600°C (1 min) in NH₃ getemperten V₅Al₈-Schicht

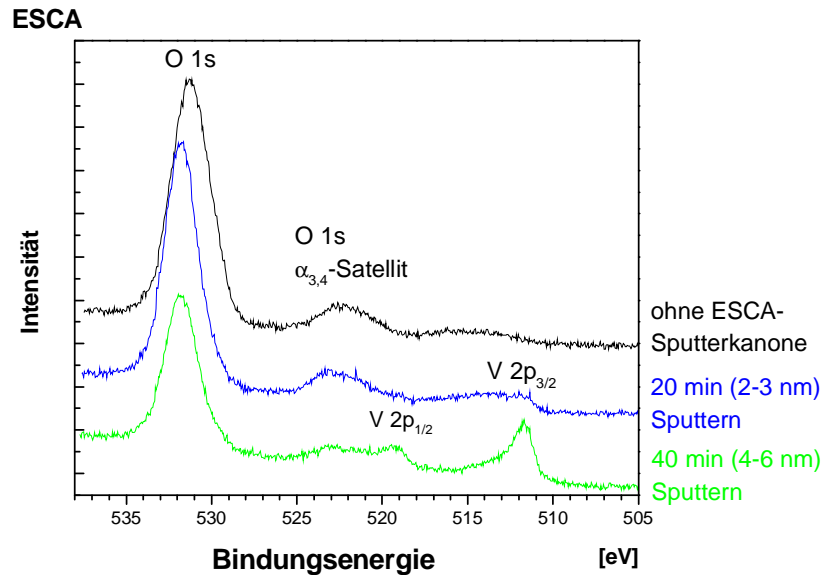


Abb. 93: ESCA-Tiefenprofil (N 1s-Region) der bei 600°C (1 min) in NH₃ getemperten V₅Al₈-Schicht

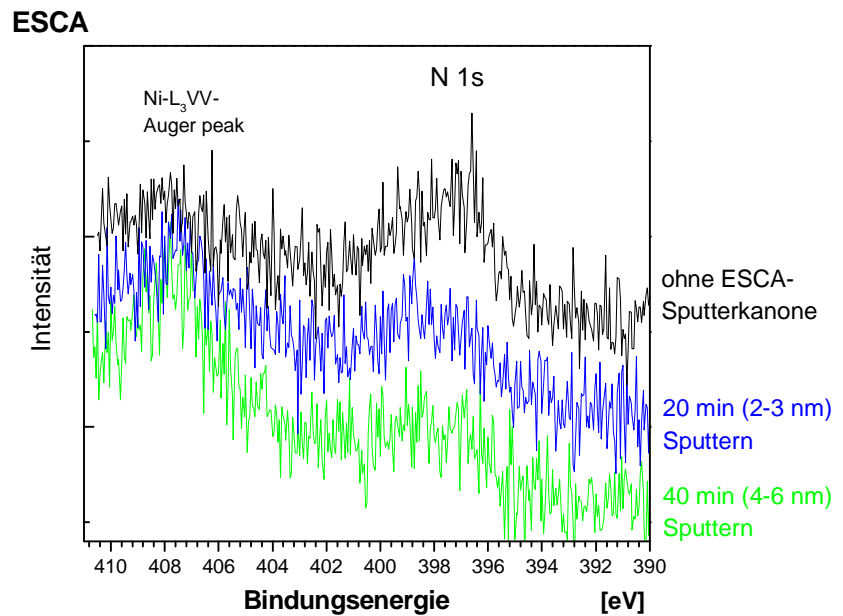


Abb. 94: ESCA-Tiefenprofil (Al 2s- und Al 2p-Region) der bei 600°C (1 min) in NH₃ getemperten V₅Al₈-Schicht

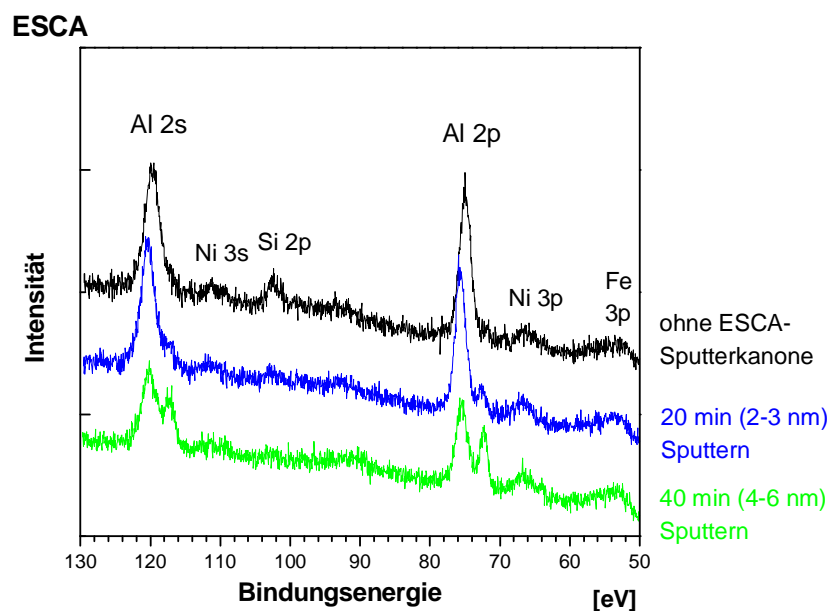


Abb. 95: ESCA-Tiefenprofil (Al 2s- und Al 2p-Region) der bei 900°C (1 min) in NH₃ getemperten V₅Al₈-Schicht

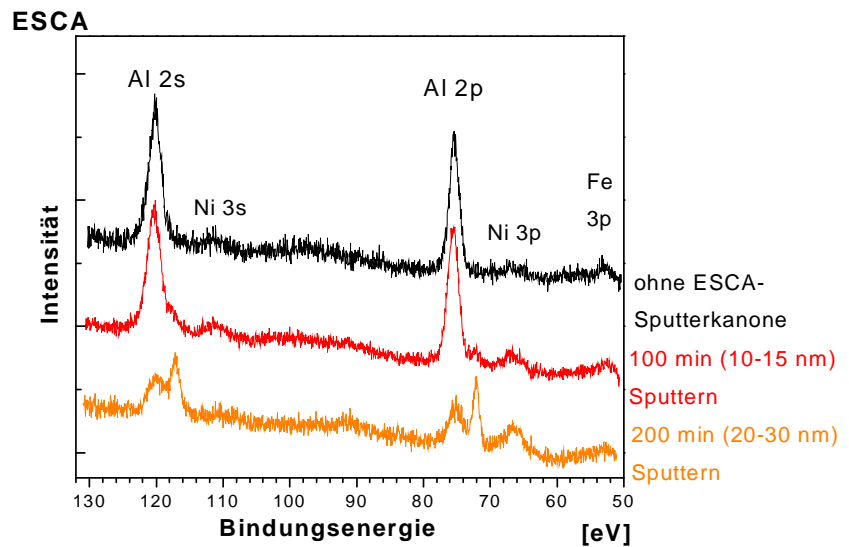


Abb. 96: ESCA-Tiefenprofil (N 1s-Region) der bei 900°C (1 min) in NH₃ getemperten V₅Al₈-Schicht

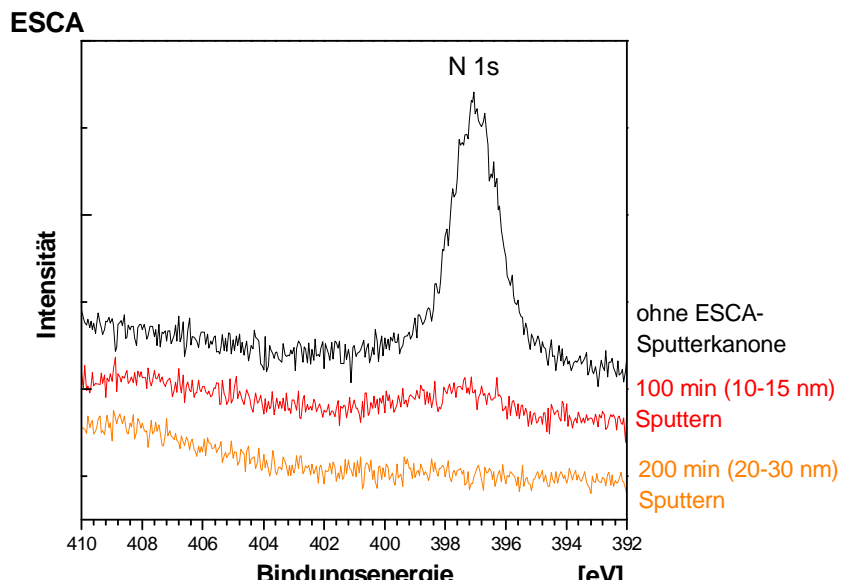


Abb. 97: ESCA-Tiefenprofil (O 1s- und V 2p-Region) der bei 900°C (1 min) in NH₃ getemperten V₅Al₈-Schicht

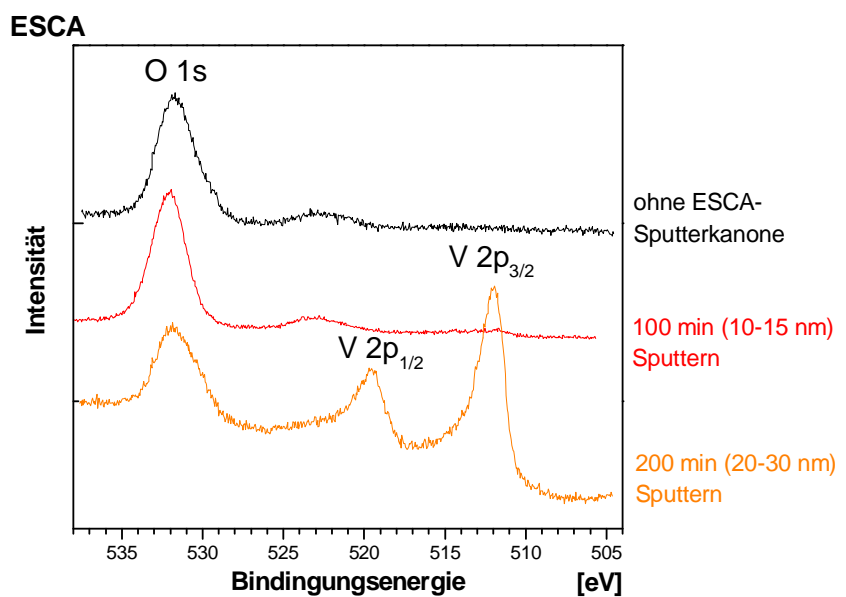


Abb. 98: ESCA-Tiefenprofil (N 1s-Region) der bei 1250°C (1 min) in NH_3 getemperten V_5Al_8 -Schicht

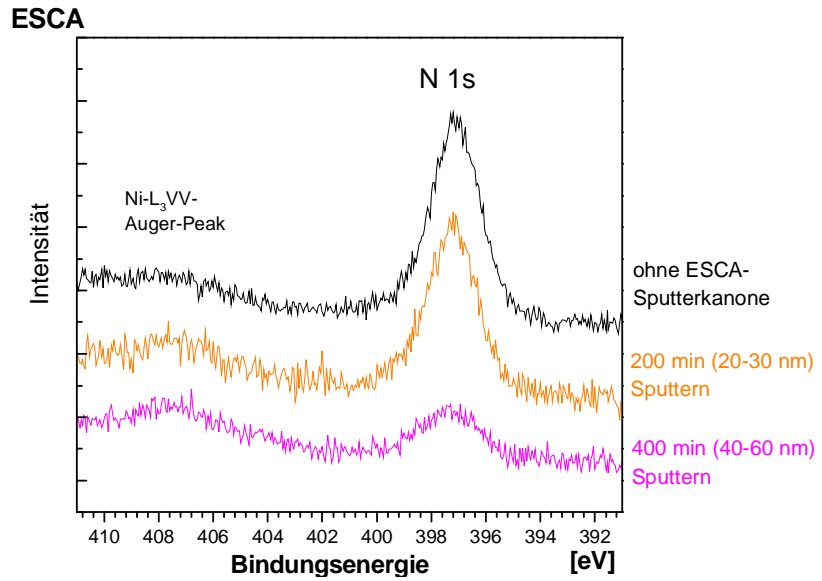


Abb. 99: ESCA-Tiefenprofil (Al 2s- und Al 2p-Region) der bei 1250°C (1 min) in NH_3 getemperten V_5Al_8 -Schicht

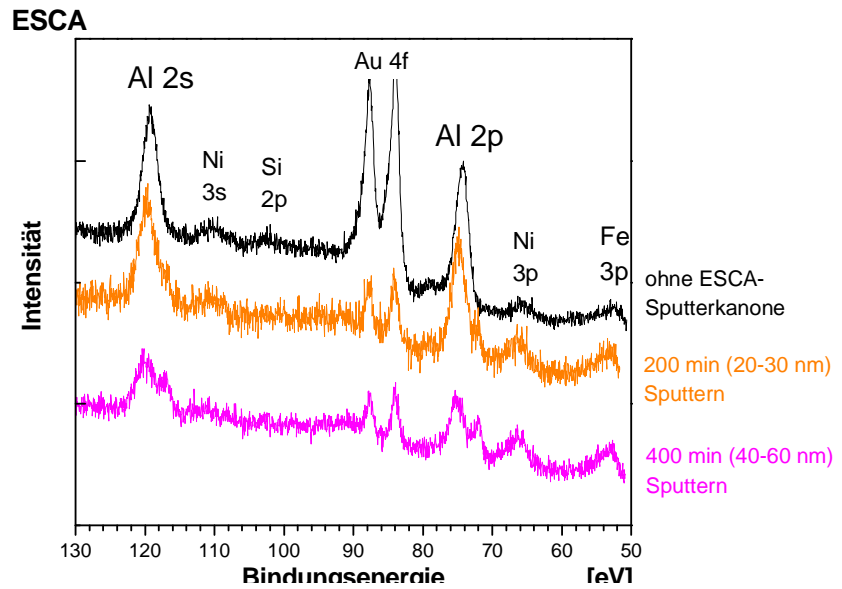
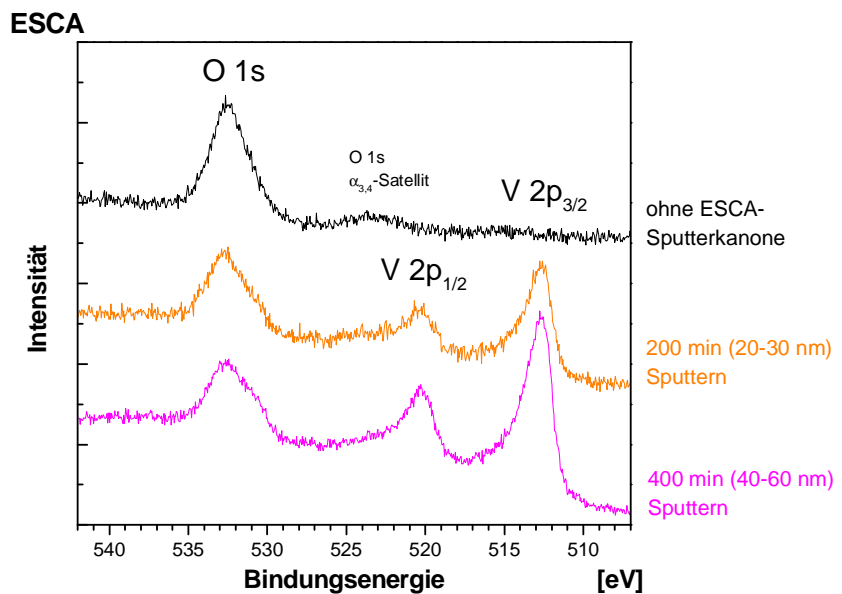


Abb. 100: ESCA-Tiefenprofil (O 1s- und V 2p-Region) der bei 1250°C (1 min) in NH_3 getemperten V_5Al_8 -Schicht



3.8.4 XRR- und AFM-Messungen

Mittels XRR und AFM ließen sich die Schichtdicke und die Rauigkeit der AlN-Schicht bestimmen (Abb. 101, Tab. 45). Die dicke Linien in Abb. 101 zeigen die experimentellen Reflektometriekurven und die dünnen magentafarbenen Linien die Simulationen, die mit dem Programm WinXPow Layer von STOE & Cie GmbH erstellt wurden. Laut XRR-Simulation sollte die Grenzfläche AlN/V₅Al₈ bei allen Nitridierungstemperaturen absolut eben sein. Das würde 0 nm Grenzflächenrauigkeit bedeuten. Da sich aber auch die Oberflächenrauigkeit mit steigender Temperatur erhöht (Tab. 45), ist zu vermuten, dass auch der wahre Wert für die Grenzflächenrauigkeit AlN/V₅Al₈ höher liegt, zumal die Grenzflächenrauigkeit V₅Al₈/Saphir ebenfalls mit steigender Temperatur zunimmt. Tab. 45 zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen den Oberflächenrauigkeiten bestimmt mittels XRR und AFM. Wegen der Zunahme der Rauigkeit mit steigender Temperatur nehmen auch die Amplituden der Oszillationen in der Reflektometriekurve mit steigender Temperatur ab, - bei 1250°C waren keine mehr zu sehen. Folglich konnten auch keine Schichtdicken mehr mittels XRR bestimmt werden. Die Dichten von AlN, V₅Al₈ und Saphir konnten nicht mit dem Programm angefitet werden. Daher wurden die Röntgendichten (siehe oben) zur Simulation verwendet. Der Vergleich zwischen experimenteller und simulierter Kurve zeigt jedoch, dass die wahren Dichten in der Nähe der Röntgendichte liegen müssen.

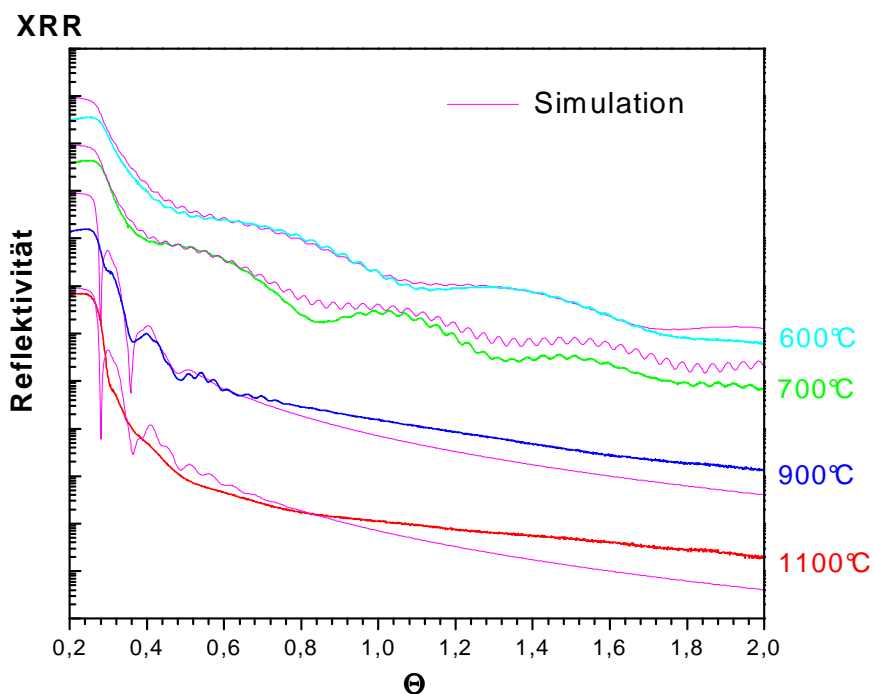


Abb. 101: Röntgen-Reflektometriekurven der bei 600-1100°C (1 min) in NH₃ getemperten V₅Al₈-Schichten

Die $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ -Schichtdicke nimmt nur leicht von 600 auf 700°C zu. Von 700 auf 900°C ist die Zunahme wesentlich stärker. Dies lässt darauf schließen, dass der Wachstumsmechanismus sich nach der Bildung einer Anfangsschicht ändert. Mit der Änderung des Wachstumsmechanismus ist auch eine Erhöhung der Aktivierungsenergie verbunden. Eine Temperaturzunahme von 900 auf 1250°C führt zu keiner merklichen Steigerung der $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ -Schichtdicke. Andererseits beobachtet man erst ab 1250°C einen AlN-Reflex im XRD. Dies kann mit einer Zunahme der Kristallinität der AlN-Schicht mit zunehmender Temperatur erklärt werden. Und dies wiederum ist auch wahrscheinlich die Ursache dafür, dass eine Temperaturerhöhung um 350°C keine merkliche Steigerung der $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ -Schichtdicke bewirkt. Denn je höher die Kristallinität der Deckschicht, desto geringer ist die Korngrenzendiffusion. Typischerweise ist die Korngrenzendiffusion je nach Temperatur um 4-6 Größenordnungen schneller als die Volumendiffusion durch den Kristall [79].

	AlN-Schichtdicke (XRR) [nm]	V_5Al_8 -Schichtdicke (XRR) [nm]	Oberflächenrauigkeit (XRR) [nm]	Grenzflächenrauigkeit V_5Al_8 /Saphir (XRR) [nm]	Oberflächenrauigkeit (AFM) [nm]	z_{max} (AFM) [nm]
ungetempert	-	115,6	0	0	0,15	1,39
600°C	6,8	99,2	0,3	1,1	0,18	1,70
700°C	8,8	100,1	0	0	0,28	2,30
900°C	28,6	70,2	4,3	3,7	2,76	27,4
1100°C	27,5	69,3	4,5	2,8	3,50	33,5
1250°C	(25-35) siehe ESCA	-	-	-	26,6	253,0

Tab. 45: Schichtdicken und Rauigkeiten bestimmt mittels XRR und AFM

3.8.5 REM-Aufnahmen

Bei der Aufnahme der Sekundärelektronenbilder wurde die Oberfläche der Probe mittels Leitsilber mit dem metallischen Probenhalter verbunden. Die Rückstreuelektronenbilder wurden im so genannten ECO-Modus aufgenommen. Dabei lässt man kontrolliert Stickstoff in den Probenraum, bis sich ein Druck von 100 mbar einstellt. Teile der N_2 -Moleküle werden durch den Beschuss mit Elektronen zu N_2^+ ionisiert, und diese Moleküle entladen die negativ geladene Probenoberfläche (Isolator).

Die REM-Bilder bestätigen die Ergebnisse der XRR- und AFM-Messungen: Die Rauigkeit der $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ -Schicht steigt mit zunehmender Temperatur. Bei 1100°C treten kleine Löcher in der $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ -Schicht auf (Abb. 102a). Der z_{max} -Wert der AFM-Messungen (Tab. 45) bei 900 und 1100°C stimmt mit der $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$ -Schichtdicke überein. Daher ist es sehr wahrscheinlich,

dass die Löcher in der Schicht direkt oder fast direkt auf die darunter liegende V_5Al_8 -Schicht gehen. Der Durchmesser der Löcher beträgt 100-200 nm.

Der Bereich zwischen den Löchern in der $Al_xO_yN_z$ -Schicht ist ebenfalls nicht homogen (Abb. 102b). Während die Informationstiefe der Sekundärelektronen in Abb. 102a auf den oberen Teil der $Al_xO_yN_z$ -Schicht beschränkt ist, stammen die Rückstreuelektronen sowohl von der oberen $Al_xO_yN_z$ -Schicht als auch von der darunter liegenden V_5Al_8 - und $V(Al)$ -Schicht. Der zusätzliche Kontrast in Abb. 102b könnte daher von der lateralen $Al_xO_yN_z$ -Schichtdickenänderung und der Ausscheidung von $V(Al)$ in der V_5Al_8 -Matrix stammen. (AlN ist ein Isolator und lädt sich deshalb unter dem REM negativ auf, was dazu führt, dass es heller im REM-Bild erscheint als die Metalle V_5Al_8 und $V(Al)$). Je dicker die $Al_xO_yN_z$ -Schicht, desto stärker ist der Aufladungseffekt).

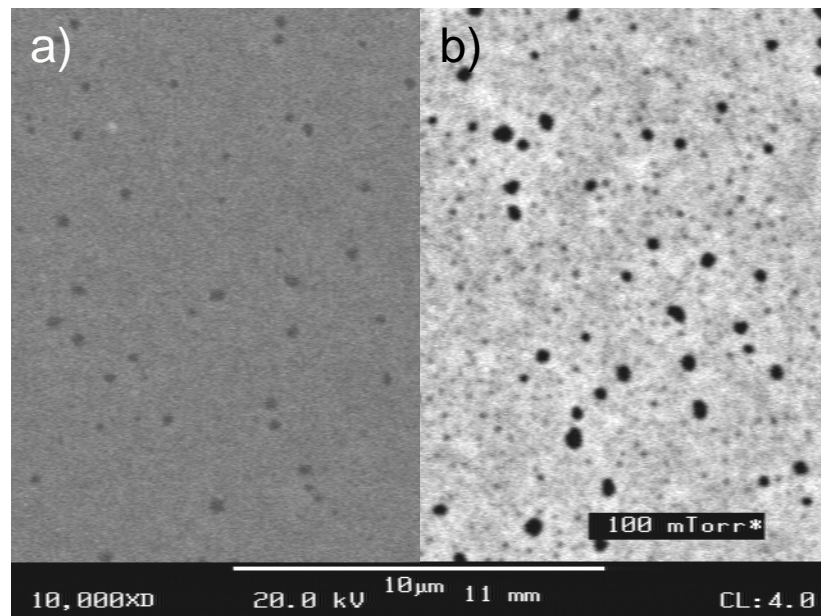


Abb. 102: REM-Bilder der bei 1100°C (1 min) in NH_3 getemperten V_5Al_8 -Schicht
a) Sekundärelektronenbild b) Rückstreuelektronenbild

Bei 1250°C beobachtet man, dass sich Teile der AlN -Schicht von der Oberfläche abgelöst (Abb. 103b) und an anderer Stelle zusammengeballt haben (Abb. 103a). Das Loslösen der kompletten Metallschicht wird ebenfalls beobachtet (Abb. 104b) und wird durch das Platzen der kleinen Hügelchen hervorgerufen (Abb. 104a). Es sieht so aus, als ob während der Nitridierung Gas eingeschlossen wird. Mit steigender Temperatur baut sich dann offensichtlich ein zunehmender Druck unter diesen Hügelchen auf, bis es zum Zerplatzen der Blasen kommt. Bei diesem Gas handelt es sich womöglich um Wasserstoff, der bei der Zersetzung von Ammoniak entsteht. Bei Temperaturen unterhalb 600°C kann Wasserstoff bis zur Stöchiometrie $VH_{0,89}$ in Vanadium eingelagert werden [62]. Oberhalb 600°C zersetzen sich die Vanadiumhydride [80]. $V(Al)$ sollte wie reines Vanadium in der Lage sein, Wasserstoff zu

lösen. Während der NH_3 -Temperung bildet sich an der Oberfläche ein Al-Oxinitrid, das möglicherweise die Ausdiffusion des Wasserstoffes verhindert. Ein ähnlicher Effekt wurde bei oberflächlich oxidiertem Vanadium beobachtet. V-Oxide bilden eine Diffusionsbarriere bei der Einlagerung von Wasserstoff in Vanadium [81].

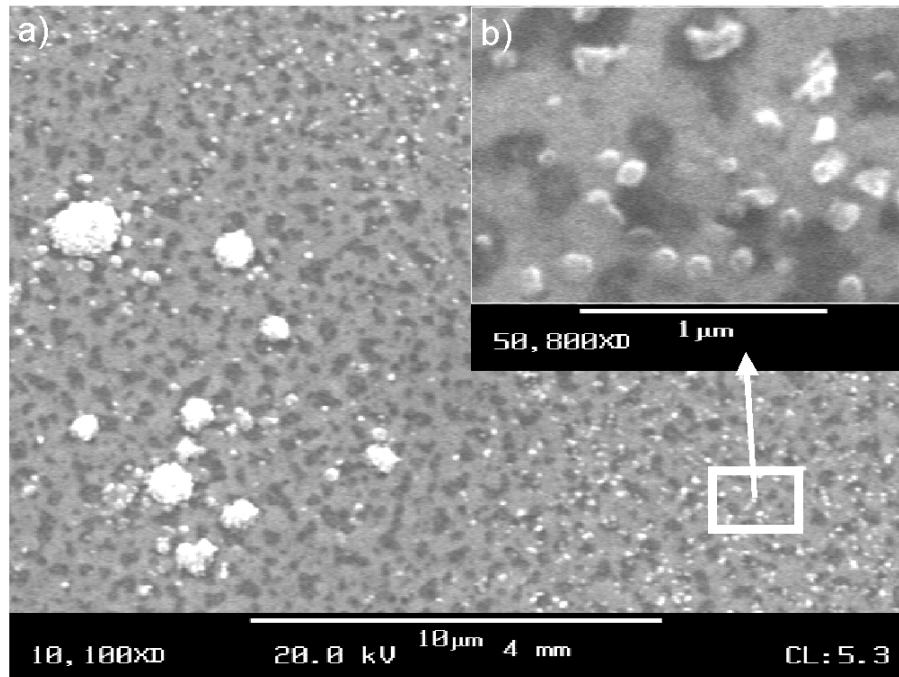


Abb. 103: REM-Sekundärelektronenbilder der bei 1250°C (1 min) in NH_3 getemperten V_5Al_8 -Schicht, Position 1

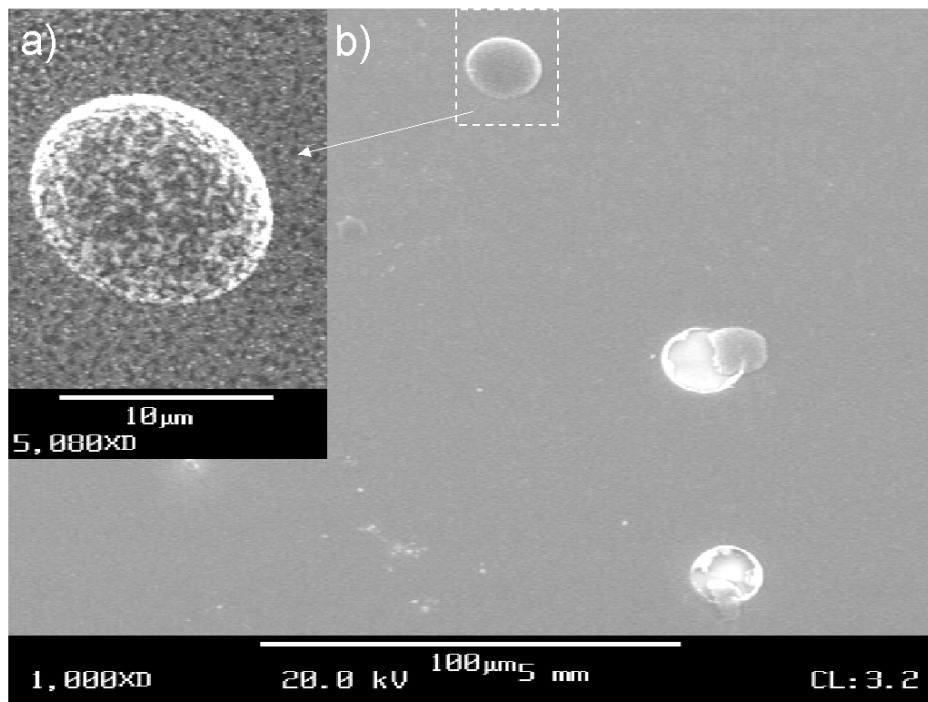


Abb. 104: REM-Sekundärelektronenbilder der bei 1250°C (1 min) in NH_3 getemperten V_5Al_8 -Schicht, Position 2

4 Diskussion

Die Wahl des Substrates stellte sich als neuralgischer Punkt dieser Arbeit heraus. Erste Versuche mit Siliziumwafern mit einer 100 nm dicken thermisch gewachsenen Oxidschicht als Substrat zeigten, dass SiO_2 chemisch nicht inert genug ist. Ab 600°C reagierte nämlich die SiO_2 -Schicht mit der darüber liegenden V/Al-Mehrfachschicht zu V-Siliziden. Des Weiteren diffundierte Sauerstoff aus der SiO_2 -Schicht ins Metall. Dagegen zeigten Saphirwafer als Substrat eine sehr viel größere Stabilität, wenngleich auch die TEM/EFTEM-Analysen eine schwache Reaktion an der Grenzfläche Metall/Saphir erkennen ließen.

Die Saphirwafer hatten die Orientierung [012] (r-Orientierung). Neben den (0 k 2k) Reflexen des Saphirsubstrates tauchten im XRD noch weitere wenn auch schwache Reflexe auf, die keiner Netzebene im Saphir zugeordnet werden konnten. Diese schwachen Reflexe stammen möglicherweise von inelastisch gestreuter Röntgenstrahlung, die wieder an einer Netzebene des Saphirs gebeugt wurden. Bei Verwendung von Silizium als Substrat beobachtete man das gleiche Phänomen. Nach der Kippung des Saphirsubstrates um $0,4^\circ$ gegen den Uhrzeigersinn verschwanden die schwachen Saphirsubstratreflexe im XRD. Nur die (0 k 2k) Reflexe waren noch zu sehen aber mit deutlich verminderter Intensität. Die geringe Kippung des Saphirsubstrates aus der Horizontalen hatte keinen Einfluss auf die Intensität und Position der Metall- oder Nitridreflexe, auch wenn die Schichten texturiert waren. Dies liegt daran, dass die Standardabweichung der Textur (ca. 5°) wesentlich größer war als die Verkippung des Saphirwafers aus der Horizontalen.

Die V/Al-, $\text{V}_5\text{Al}_8/\text{V}$ - und V_5Al_8 -Schichten wurden durch RF-Sputtern (Hochfrequenz-Ionenzerstäubung) hergestellt. Dazu wurden Sputter-Targets (Metallscheiben) aus V, Al und V_5Al_8 verwendet. Bei den Mehrfachschichten betrug die Schichtdicke einer einzelnen Metallschicht zwischen 6 und 44 nm, die Gesamtschichtdicke lag zwischen 100 und 300 nm und die Gesamtstöchiometrie der 6 Mehrfachschichten zwischen $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ und $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$. Die Bildung der Intermetallischen Phasen aus Mehrfachschichten erfolgte durch Interdiffusion im Rohröfen im Vakuum bei 3×10^{-8} mbar und $400\text{-}800^\circ\text{C}$.

TEM/EFTEM-Aufnahmen der ungetemperten V/Al-Mehrfachschicht zeigten bei den Al-Schichten einen im Vergleich zu den V-Schichten wesentlich geringeren Beugungs-contrast, was auf eine schlechtere Kristallinität der Al-Schicht zurückgeführt werden kann. Der Grund für die schlechtere Kristallinität liegt in der höheren Sputterrate für Aluminium, was auch zu einer starken Welligkeit der Al/V-Mehrfachschichten führte. Mechanische Spannungen aufgrund der Gitterfehlpassung zwischen Aluminium und Vanadium förderten sicherlich zusätzlich die Welligkeit. Für Aluminium wurde wegen der hohen Reaktivität gegenüber Sauerstoff eine höhere Sputterrate gewählt, um die Oxidation des Aluminiums

gering zu halten, was eine Interdiffusion von Aluminium und Vanadium erschwert hätte. Tatsächlich war die O-Konzentration in den V-Schichten größer als in den Al-Schichten der Mehrfachsicht. Die TEM/EFTEM-Aufnahmen zeigten weiterhin, dass sich an der Grenzfläche V/Saphir eine 1-2 nm dicke Grenzfläche ausgebildet hat. Den EFTEM-Aufnahmen zufolge handelt es sich hierbei um ein Aluminiumvanadiumoxid. Eine geringe Reaktivität der Metallschicht mit dem Saphir war erwünscht, da dies die Haftung der Metallschicht sicherstellte.

Die starke Welligkeit der V/Al-Mehrfachsicht führte dazu, dass die Röntgenreflektivität bereits durch ein Zweischichtmodell simuliert werden konnte, d.h. die unteren Schichten trugen kaum zur Reflektivität bei. Laut XRR-Simulation sollte die Oberfläche absolut eben sein. Dies stimmt jedoch keineswegs mit den AFM-Messungen und TEM-Aufnahmen überein, wonach die RMS-Rauigkeit einige Nanometer beträgt und die maximale Höhendifferenz sogar dieselbe Größenordnung wie die Gesamtschichtdicke hat. Diese Diskrepanz liegt wohl darin begründet, dass die XRR-Simulation ein stark vereinfachtes Modell zur Beschreibung der Rauigkeit verwendet. Denn sie wird mit nur einem einzigen Parameter beschrieben.

Mittels mehrerer Omegascans konnte gezeigt werden, dass die Al- und V-Schichten in der V/Al-Mehrfachsicht texturiert waren. Die dichtest besetzten Netzebenen von Aluminium und Vanadium waren streng parallel und so orientiert, dass sie mit einer Standardabweichung von $\pm 4^\circ$ parallel zur Metall/Saphir-Grenzfläche lagen. Wegen der strengen Parallelität ließen sich sogar 6 nm dicke V-Schichten im XRD detektieren. Die Ausbildung paralleler dichtest besetzter Ebenen von Vanadium und Aluminium spricht für eine starke Wechselwirkung zwischen den Al- und V-Atomen, was sich auch in der Kompression des Al-Gitters bemerkbar machte.

Die Intermetallischen Phasen, die sich nach der Temperung im Ofen gebildet haben, waren ähnlich texturiert wie die Ausgangsschichten. Die dichtest besetzten Ebenen lagen parallel zur Metall/Saphir-Grenzfläche. Die Halbwertsbreite der Reflexe hat sich nach der Temperung im Ofen stark reduziert, die Kristallite mussten also gewachsen sein. Die durch AFM-Messung bestimmte Oberflächenrauigkeit hat sich dagegen kaum vergrößert. Bei der Temperung der $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Mehrfachsicht bei 400°C bildete sich die Intermetallische Phase Al_3V zusammen mit nicht umgesetztem Aluminium. Laut Stöchiometrie sollte sich eigentlich die Intermetallische Phase Al_{23}V_4 bilden. Womöglich handelt es sich bei Al_{23}V_4 um eine metastabile Phase, oder Unterschiede in den Grenzflächenenergien $\text{Al}_3\text{V/Saphir}$ und Al_{23}V_4 sind dafür verantwortlich, dass sich Al_{23}V_4 nicht bildete. Bei Temperaturen oberhalb 600°C verschwanden die Al-Reflexe im XRD, was mit der Oxidation zu röntgenamorphem Aluminiumoxid erklärt werden kann (siehe unten). Die Intermetallische Phase V_5Al_8 bildete sich aus

der $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ -Mehrfachschicht ab 700°C . Die V_5Al_8 -Phase ließ sich über den (110) Überstrukturreflex nachweisen. Dagegen konnte die Bildung der V_3Al -Phase aus der $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht mittels XRD nicht zweifelsfrei geklärt werden, denn der (110) V- und (210) V_3Al -Reflex überlappen.

Die V_5Al_8 -Reflexe zeigten eine deutliche Asymmetrie. Dies lässt sich mit einer partiellen O-Einlagerung in die V_5Al_8 -Phase erklären, denn eine O-Einlagerung sollte analog wie bei Vanadium zu einer Gitteraufweitung führen. Der Restsauerstoff bei 3×10^{-8} mbar reichte offensichtlich aus, um die Proben zumindest an der Oberfläche zu oxidieren. Die Reaktivität der Al/V-Mehrfachschichten gegenüber Sauerstoff nahm dabei mit zunehmendem V-Gehalt zu. Mit steigendem V-Gehalt beobachtete man eine Zunahme der O-Einlagerung in die V/Al-Legierung und die Bildung von V-Oxiden. Von den bei 700°C im Vakuum getemperten $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ - und $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschichten wurden SNMS-Tiefenprofile erstellt. Sie ließen erkennen, dass sich die Al- und V-Schichten größtenteils durchmischen haben. Nahe der Oberfläche war die Durchmischung jedoch unvollständig. Dies lässt sich mit der C- und O-Einlagerung in diesem Bereich erklären. Die O-Konzentration konnte zwar wegen eines zu hohen Restsauerstoffgehaltes in der SNMS-Apparatur nicht gemessen werden, jedoch konnten V-Oxidreflexe in den XRDs der getemperten Al/V-Mehrfachschichten zugeordnet werden.

Die Ergebnisse der Temperung von $\text{V}_5\text{Al}_8/\text{V}$ -Mehrfachschichten sind denen der Temperung von V/Al-Mehrfachschichten ähnlich. Vor der Temperung ließen sich im XRD die beiden Phasen V_5Al_8 und V zuordnen. Nach der Temperung reduzierte sich die Intensität der V_5Al_8 -Reflexe deutlich, was darauf schließen lässt, dass V_5Al_8 mit V zu V(Al), der festen Lösung von Aluminium in Vanadium, reagiert hat. Allerdings war die Umsetzung wie bei den Al/V-Mehrfachschichten nicht vollständig. - Auch bei den $\text{V}_5\text{Al}_8/\text{V}$ -Mehrfachschichten ließen sich schwache Reflexe im XRD V-Oxiden bzw. AlV_2O_4 zuordnen und mittels XRR eine 7,6 nm Deckschicht über der V(Al)-Schicht nachweisen. Die Dichte dieser Schicht ließ auf ein Al-V-Oxid schließen.

Die durch Interdiffusion gewonnenen intermetallischen Phasen wurden anschließend im RTP-System mit Ammoniak bei Temperaturen von 700 - 1250°C umgesetzt. Die V/Al-Intermetallischen Phasen bzw. V(Al) zeigten dabei eine deutlich schwächere Reaktivität als reine V-Schichten [33]. Je geringer der Al-Gehalt der V/Al-Legierung, desto größer war die Reaktivität. Während reine V-Schichten bei 900°C vollständig zu VN reagieren [33], konnte mittels XRD bei der $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Schicht ($\text{Al}_3\text{V} + \text{Al}$) unter denselben Bedingungen keine Nitridbildung festgestellt werden. Jedoch wurde offensichtlich röntgenamorphes Aluminiumoxid, gebildet bei der vorangegangenen Vakuumtemperung, durch den sich bei der NH_3 -Zersetzung bildenden Wasserstoff zu Aluminium reduziert, denn im XRD tauchten die bei der Vakuumtemperung ab 600°C verschwundenen Al-Reflexe wieder auf. Erst bei 1100°C tauchte

im XRD der nitrierten $\text{Al}_{0,86}\text{V}_{0,14}$ -Schicht ein schwacher (002) AlN -Reflex auf, weitere Reflexe von AlN waren nicht zu sehen. Folglich muss eine (001) Textur des AlN vorliegen. Die (001) Textur des AlN ist plausibel, denn die (001) Ebene im AlN ist wieder die dichtest besetzte Ebene. Das gleichzeitige Auftreten von Al_3V , Al und AlN deutet darauf hin, dass diese drei Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht nebeneinander existieren und bestätigt das von Yong et al. berechnete ternäre Al/V/N -Phasendiagramm (1000°C Abb. 105, 1300°C Abb. 106). Die Bildung der AlN -Schicht ist mit Sicherheit der Grund für die verminderte Reaktivität, denn der Diffusionskoeffizient für Stickstoff in VN ($D = 2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ bei 950°C [82]) ist ungefähr 8 Größenordnungen größer als für Stickstoff in AlN ($D \approx 10^{-19} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [83]).

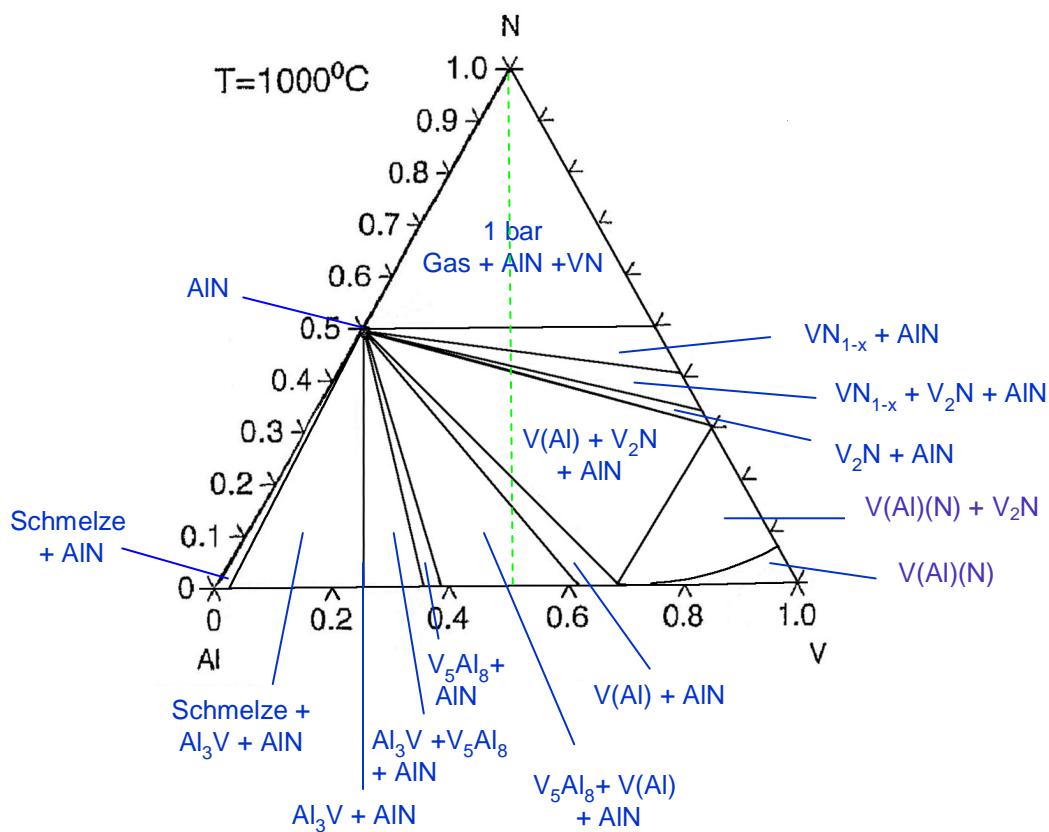


Abb. 105: berechnetes Al-V-N -Phasendiagramm bei 1000°C [9]

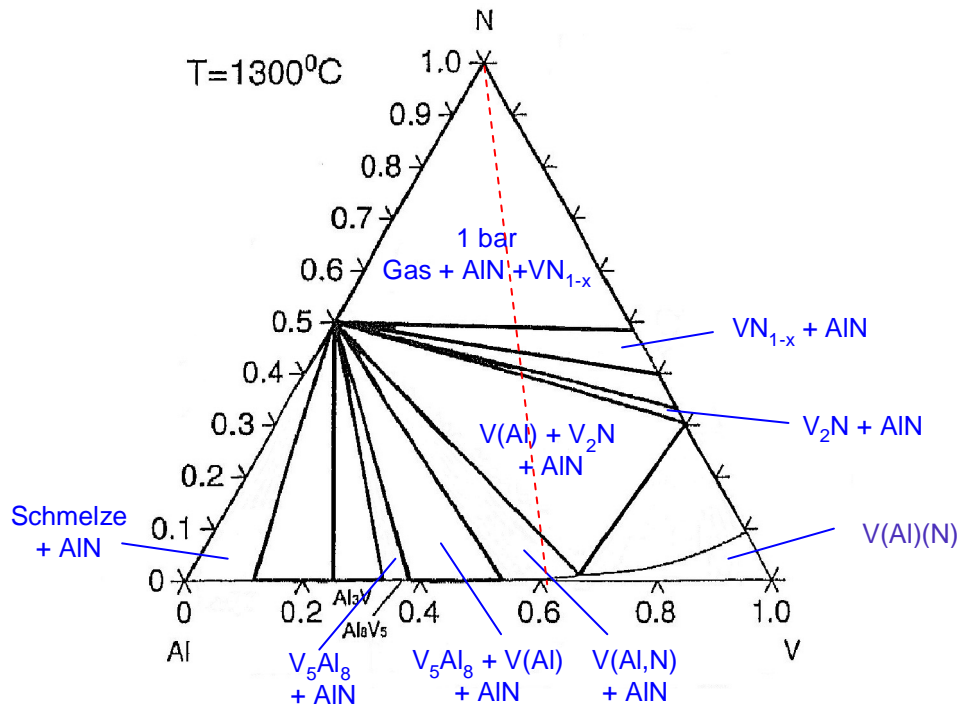


Abb. 106: berechnetes Al-V-N-Phasendiagramm bei 1300°C [9]

Bei der Nitridierung von $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$, $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ und $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ bildete sich ebenfalls AlN . V_5Al_8 ($\text{Al}_{0,62}\text{V}_{0,38}$) sollte demnach auch im thermodynamischen Gleichgewicht mit AlN stehen (Abb. 105, Abb. 106). Aluminiumnitrid, das bei 900°C entstanden ist, wies eine Stauchung des c-Gitterparameters um 0,6% auf. TEM/EFTEM-Messungen zeigten, dass es sich hierbei nicht um reines AlN handelt, sondern um ein Aluminiumoxinitrid. Der Sauerstoff im Aluminiumoxinitrid stammt wohl einerseits von der vorangegangenen Vakuumtemperatur, andererseits führte wohl auch die Restfeuchte im RTP-System zu einer partiellen Oxidation (siehe unten). Bei 1100°C stimmte der c-Gitterparameter von AlN mit dem Referenzwert überein, so dass man von nahezu reinem AlN ausgehen kann. Die reduzierende Wirkung des Ammoniaks bei 1100°C ist also wesentlich stärker als bei 900°C. Die TEM/EFTEM-Abbildungen zeigten weiterhin, dass sich auch nach der NH_3 -Temperung die obersten V- und Al-Schichten nicht weiter durchmischen haben und es stellenweise sogar zu einer Delamination der Einzelschichten gekommen ist. Die schwachen V_2N - und VN -Reflexe bei den XRDs der nitridierten $\text{Al}_{0,65}\text{V}_{0,35}$ - und $\text{Al}_{0,57}\text{V}_{0,43}$ -Schichten werden daher mit der Nitridierung der nicht durchmischten V-Schichten nahe der Oberfläche erklärt. Der sehr viel stärkere V_2N -Reflex bei der $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Schicht wird dagegen als dritte Stufe der Nitridierungsabfolge der VAl-Legierung interpretiert. Folgt man dem Reaktionspfad (grün gestrichelte Linie in Abb. 105), so gelangt man vom Dreiphasengebiet $\text{AlN} + \text{V}_5\text{Al}_8 + \text{V(Al)}$ über das Zweiphasengebiet $\text{AlN} + \text{V(Al)}$ in das Dreiphasengebiet $\text{AlN} + \text{V}_2\text{N} + \text{V(Al)}$. Neben diesen drei Phasen konnte im XRD zusätzlich noch die V_5Al_8 -Phase zugeordnet werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich das System noch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befand.

Bei der Nitridierung lagerte sich eine geringe Menge an Stickstoff (2-3%) in V_5Al_8 ein. Dies zeigten SNMS-Tiefenprofile und die asymmetrischen V_5Al_8 -Reflexe, die sich mittels LeBail-Fit mit einem $V_5Al_8(N)$ -Reflex und einem V_5Al_8 -Reflex fitten und indizieren ließen. Der Vergleich mit der partiellen Oxidation des AlN bis 900°C (siehe oben) lässt den Schluss zu, dass sich bis 900°C sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff sich in V_5Al_8 -Gitter eingelagert hat, bei 1100°C hingegen nur Stickstoff.

Die Nitridierung der $V_{0,61}(Al)_{0,39}$ -Schichten zeigte, dass der partielle Austausch von V- gegen Al-Atomen im V-Gitter auch zu einer Abnahme der Reaktivität führt. Im Gegensatz zu reinem Vanadium wurde $V_{0,61}(Al)_{0,39}$ bei 1250°C nur teilweise zu V_2N nitridiert. Reines Vanadium wird unter diesen Bedingungen vollständig zu VN nitridiert [33]. Bei der Bildung von V_2N aus V(Al) muss gleichzeitig Stickstoff ins V-Gitter ein- und Aluminium ausgebaut werden. Außerdem ist die Löslichkeit von Stickstoff in V(Al) im Vergleich zu reinem V gering [84], wie man auch an dem nahezu unveränderten V(Al)-Gitterparameter nach der Nitridierung sehen konnte. Beide Faktoren lassen auf eine höhere Aktivierungsenergie für die Bildung von V_2N aus V(Al) im Vergleich zur Bildung von V_2N aus reinem Vanadium schließen.

Die im XRD gefundene Koexistenz der beiden Phasen V(Al) und V_2N stimmt mit dem berechneten Phasendiagramm überein, wonach V(Al) und V_2N nebeneinander im thermodynamischen Gleichgewicht existieren. Bei der Stöchiometrie $V_{0,61}(Al)_{0,39}$ sollte sich aber gemäß berechnetem Phasendiagramm zunächst AlN bilden und eine geringe Menge Stickstoff (1-2%) in V(Al) lösen (siehe rot gestrichelte Linie in Abb. 106). Dann sollte V(Al)(N) zu etwa gleichen Teilen zu AlN und V_2N reagieren. Im XRD der nitridierten $V_{0,61}(Al)_{0,39}$ -Schicht fand man dagegen wenn überhaupt nur einen im Vergleich zu dem V_2N -Reflex sehr schwachen AlN-Reflex. Möglicherweise ist das tatsächliche Zweiphasengebiet V(Al) + V_2N breiter als das berechnete.

Der Vergleich der XRDs der bei 700°C nitridierten $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Schicht mit der direkt nitridierten $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Mehrfachschicht - also ohne Vakuumtemperung - ließ vermuten, dass bei der zuvor im Vakuum getemperten Schicht eine Übersättigung der V(Al)- bzw. V_3Al -Phase mit Stickstoff vorliegt, denn die durch N-Einlagerung hervorgerufene Gitteraufweitung war bei zuvoriger Vakuumtemperung größer, obwohl die VN- und V_2N -Reflexe wesentlich schwächer waren. Dies lässt sich einerseits mit der besseren Kristallinität und Textur der zuvor im Vakuum getemperten Schicht erklären. Andererseits könnte der Grund für die Übersättigung auch darin liegen, dass die Aktivierungsenergie für die Bildung von V_2N aus V(Al) größer ist als für die Bildung von V_2N aus reinem Vanadium (siehe oben). - Während bei der Nitridierung der $Al_{0,19}V_{0,81}$ -Schicht bei 700°C noch eine im Vergleich zu Vanadium geringere Reaktivität festzustellen war, so ließ sich bei 900°C kein Unterschied mehr ausmachen. Im XRD traten nur Reflexe von VN und AlN auf. Gemäß ternärem Phasendiagramm ist die Reaktion folglich bis zum Zweiphasengebiet VN + AlN fortgeschritten.

Die direkt in NH_3 getemperten V/Al-Mehrfachschichten zeigten eine größere Reaktivität gegenüber NH_3 als die zuvor im Vakuum getemperten. Verantwortlich hierfür ist zumindest zum Teil der stärkere Anteil an Korngrenzendiffusion in den direkt getemperten Mehrfachschichten. Bei der Vakuumtemperung hat nämlich die Kristallitgröße zugenommen, und dies senkt den Anteil an Korngrenzendiffusion. Außerdem sollte die stark schwankende Al-Schichtdicke es dem Stickstoff ermöglichen, über V-Diffusionspfade bis zur Saphirgrenzfläche zu diffundieren. So lässt sich auch erklären, weshalb nach der Nitridierung der $\text{Al}_{0,19}\text{V}_{0,81}$ -Mehrfachschicht bei 900°C im SNMS-Tiefenprofil alt ernierende VN- und AlN-Schichten zu erkennen waren. Zudem könnte Vanadium die AlN-Bildung katalysieren. Einen ähnlichen Effekt beobachtete man nämlich bei der durch Tantal katalysierten Bildung von BN-Nanoröhren [85]. Bei den Al-reicheren $\text{Al}_{0,51}\text{V}_{0,49}$ -Mehrfachschichten mit einer dickeren Al-Schicht waren im SNMS-Tiefenprofil hingegen bei 700°C nur noch eine VN- und eine AlN-Schicht nahe der Oberfläche zu erkennen und bei 900°C nur noch die oberste VN-Schicht. Diese VN-Schicht wirkt als Diffusionsbarriere für das in Richtung Oberfläche diffundierende Aluminium, was man daran erkennen konnte, dass die Al-Konzentration in Richtung der Oberfläche ansteigt, innerhalb der obersten VN-Schicht aber stark abfällt. Für die Diffusion des Aluminiums entgegen dem Konzentrationsgradienten ist das nahe der Oberfläche niedrigere chemische Potential für Aluminiumnitrid im Vergleich zu Vanadiumnitrid verantwortlich, denn die Freie Bildungsenthalpie für AlN ($\Delta G = -287,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) ist größer als für VN ($\Delta G = -217,2 \text{ kJ mol}^{-1}$) [86].

Bei der $\text{V}_5\text{Al}_8/\text{V}$ -Mehrfachschicht wurde nicht wie bei den V/Al-Mehrfachschichten ein Unterschied in der Reaktivität zwischen direkter Nitridierung und der Nitridierung nach vorheriger Vakuumtemperung gefunden. Bei der Temperung in NH_3 bei 900°C beobachtete man im Wesentlichen nur die Interdiffusion von V_5Al_8 und Vanadium. Hierfür ist mit großer Sicherheit die oberste V_5Al_8 -Schicht verantwortlich, denn V_5Al_8 reagiert mit NH_3 zu AlN, das zu einer Passivierung führt (siehe oben). Obgleich sich im XRD auch bei 1250°C kein AlN nachweisen ließ, so muss man doch davon ausgehen, dass sich intermediär AlN auf der Oberfläche gebildet hat, das sich nach der Interdiffusion der V- und V_5Al_8 -Schichten wieder aufgelöst hat, da V_2N die erste stabile Nitridphase bei der Nitridierung der interdiffundierten Schichten ist (siehe oben).

V_5Al_8 -Schichten wurden außerdem durch direktes Sputtern einer V_5Al_8 -Legierung hergestellt. Dadurch konnte das Problem der schlechten Durchmischung der V- und Al-Schichten im oberflächennahen Bereich und der Oxidbildung bei der Vakuumtemperung umgangen werden. Zudem waren die V_5Al_8 -Schichten wesentlich ebener als die V/Al-Mehrfachschichten, so dass mittels XRR das Fortschreiten der Reaktionsfront, sprich die AlN-Schichtdicke gemessen werden konnte.

Das ESCA-Spektrum der ungetemperten V_5Al_8 -Schicht zeigte, dass sich durch Lagerung an Luft eine Doppelschicht aus Al_2O_3 (2,5 nm), gefolgt von einer 0,5 nm dicken V_2O_3 -Schicht, gebildet hat. Die Segregation von Aluminium verstärkte sich bei der Temperung in Ammoniak, wie man anhand der ESCA-Tiefenprofilmessung erkennen konnte. Weiterhin sah man, dass bei Temperung in NH_3 bis $900^\circ C$ das Aluminium nicht nur nitridiert, sondern auch oxidiert wurde (vgl. oben). Bei $1250^\circ C$ tauchte im XRD wie bei den interdiffundierten V/Al-Mehrfachschichten vergleichbarer Stöchiometrie der (002) AlN-Reflex auf. Die Dicke der mittels XRR bestimmten Aluminiumoxinitridschicht betrug bei $600^\circ C$ 6,8 nm und nahm bei $700^\circ C$ nur leicht zu. Bei $900^\circ C$ fand man eine starke Zunahme auf ca. 30 nm. Dies lässt auf einen veränderten Wachstumsmechanismus mit höherer Aktivierungsenergie schließen. Eine weitere Temperatursteigerung auf $1250^\circ C$ führte zu keinem merklichen Wachstum der AlN-Schichtdicke. Dies kann wiederum auf eine Zunahme der Kristallinität und der damit verbundenen geringeren Korngrenzendiffusion zurückgeführt werden. - Die REM-Bilder, XRR- und AFM-Messungen zeigten eine Zunahme der Rauigkeit der Aluminiumoxinitridschicht mit steigender Temperatur. Besonders stark stieg die Rauigkeit bei $1250^\circ C$ an, wo sich Teile der AlN-Schicht von der Oberfläche lösten und Blasen in der Metallschicht auftraten, die auf die Einlagerung von Wasserstoff während der Temperung zurückgeführt werden. Die sich bei der Nitridierung bildende AlN-Schicht verhinderte offensichtlich die Ausdiffusion des Wasserstoffs bei der Abkühlung und dies führte zur Blasenbildung und sogar an bestimmten Stellen zum Abplatzen der ganzen Metallschicht.

5 Zusammenfassung

Schichten V/Al-Intermetallischer Phasen und Schichten aus V(Al) (Schichtdicken 150-300 nm) wurden durch Interdiffusion von V/Al- und V_5Al_8 /V-Mehrfachschichten bei 400-800°C im Vakuum bei 3×10^{-8} mbar hergestellt. Des Weiteren wurden V_5Al_8 -Schichten durch Sputtern einer V_5Al_8 -Legierung erzeugt. Die Gesamtstöchiometrie der Schichten lag zwischen $Al_{0,86}V_{0,14}$ und $Al_{0,19}V_{0,81}$. Als Substrat dienten einkristalline (012) Saphirwafer. Die V/Al-Intermetallischen Phasen und V(Al) wurden im RTP-System bei 600-1250°C mit NH_3 umgesetzt. Zum Vergleich der Reaktivität wurden die V/Al- und V_5Al_8 /V-Mehrfachschichten auch ohne vorherige Vakuumtemperung in NH_3 getempert. Die Proben wurden mittels XRD, SNMS, TEM/EFTEM, ESCA, XRR und AFM untersucht.

Die V/Al-Mehrfachschichten besaßen eine starke Welligkeit, die von der starken Al-Schichtdickenschwankung herrührte. Trotz dieser Welligkeit zeigten die V- und Al-Schichten der V/Al-Mehrfachschicht eine ausgeprägte Textur. Die V-Schichten waren (110) und die Al-Schichten (111) texturiert. Die Bildung von (112) texturiertem Al_3V erfolgte bereits bei 400°C, die Bildung von (110) texturiertem V_5Al_8 und V(Al) bei 700°C. In der Nähe der Oberfläche durchmischten sich die V- und Al-Schichten aufgrund von O- und C-Einlagerung während der Vakuumtemperung nicht vollständig, und man beobachtete die Bildung von V-Oxiden. Je größer der V-Gehalt der Intermetallischen Verbindung bzw. V(Al), desto größer war die Reaktivität gegenüber Sauerstoff.

Bei der Nitridierung der durch Interdiffusion gewonnenen Intermetallischen Phasen Al_3V und V_5Al_8 beobachtete man die Bildung von (001) texturiertem AlN an der Oberfläche. Durch die Nitridierung verarmte die Intermetallische Phase an Aluminium und es bildeten sich die V-reicheren Intermetallischen Verbindungen. Weitere Nitridierung führte zur Bildung von (001) texturiertem V_2N . Bei der Nitridierung von $V_{0,81}(Al)_{0,19}$ bildete sich zunächst V(Al)(N), das bei weiterer Nitridierung zunächst in V_2N und schließlich in VN und AlN überging.

Das Reaktionsverhalten der Intermetallischen Phasen und der V(Al)-Phase stimmte weitestgehend mit dem von Yong Du et al. berechneten ternären Al/V/N-Phasendiagramm überein. Bei der Nitridierung von $V_{0,61}(Al)_{0,39}$ beobachtete man jedoch ebenfalls die Bildung von V_2N . Dies widerspricht dem berechneten V/Al/N-Phasendiagramm, nachdem sich bei dieser Zusammensetzung auch AlN bilden sollte. Möglicherweise ist das Zweiphasengebiet V(Al)(N) + V_2N breiter.

Die Intermetallischen Phasen Al_3V und V_5Al_8 zeigten im Vergleich zu reinem Vanadium eine stark verminderte Reaktivität gegenüber NH_3 . Dies ist auf die Passivierung der Oberfläche durch die AlN-Bildung zurückzuführen. Die ebenfalls schwächere Reaktivität der V(Al)-Phase

lässt sich mit der geringen Löslichkeit an Stickstoff in V(Al) und der sehr wahrscheinlich höheren Aktivierungsenergie für die V_2N -Bildung erklären.

Die Reaktivität der V/Al-Mehrfachschichten war deutlich größer als die der Intermetallischen Phasen. Hierfür ist mit Sicherheit der höhere Anteil an Korngrenzendiffusion verantwortlich. Zum anderen könnte Vanadium die AlN-Bildung katalysieren. Bei der direkten Nitridierung wurde die oberste V-Schicht zu einer VN-Schicht umgesetzt. Die Nitridierung ist also nahe der Oberfläche schneller als die Interdiffusion der Metalle. In Richtung der Oberfläche beobachtete man eine stark ansteigende Al-Konzentration, wofür die im Vergleich zu VN höhere Freie Enthalpie von AlN verantwortlich ist.

Durch das Sputtern einer V_5Al_8 -Legierung konnte das Problem der Oxidbildung bei der Interdiffusion umgangen werden. Eine dünne Aluminiumoxidschicht bildete sich jedoch bereits schon bei der Lagerung an Luft. Die Reaktivität der gesputterten V_5Al_8 -Schichten unterschied sich nicht wesentlich von der interdiffundierter V/Al-Mehrfachschichten vergleichbarer Stöchiometrie. Tiefenprofilanalysen an nitridierten V_5Al_8 -Schichten machten deutlich, dass zwischen 600 und 900°C eine bemerkenswerte Menge an Sauerstoff in die AlN-Schicht eingebaut wurde. Ab 900°C stieg die Dicke der Aluminiumoxinitridschicht stark an. Eine weitere Temperaturerhöhung auf 1250°C führte zu keiner signifikanten Zunahme der AlN-Schichtdicke, jedoch zu einer starken Reduktion des O-Gehalts im AlN. Gleichzeitig beobachtete man bei 1250°C eine partielle Ablösung der AlN-Schicht.

6 Literaturverzeichnis

- [1] B. Predel, O. Madelung (eds), Landolt-Börnstein New Series IV/5 Phase equilibria crystallographic and thermodynamic data of binary alloys subvolume A (ISBN 3-540-15516-3), Springer-Verlag, Heidelberg (1991), S. 260-263
- [2] B. Predel, O. Madelung (eds), Landolt-Börnstein New Series IV/5 Phase equilibria crystallographic and thermodynamic data of binary alloys subvolume A (ISBN 3-540-15516-3), Springer-Verlag, Heidelberg (1991), S. 207-208
- [3] B. Predel, O. Madelung (eds), Landolt-Börnstein New Series IV/5 Phase equilibria crystallographic and thermodynamic data of binary alloys subvolume H, Springer-Verlag, Heidelberg (1991), S. 236-238
- [4] Kobe Steel Ltd, Japan, (Y. Sugizaki, T. Sato, T. Yasunaga, M. Sai, K. Kawada) (10. Februar, 1997) Japanische Patent-Nr. JP9041127
- [5] Toshiba Corp., Japan, (K. Sano, T. Kawakubo) (24. September, 1999) Japanische Patent-Nr. JP11261028
- [6] Toyo Aluminium K. K., Japan, (Y. Nagai) (11. November 1992) Japanische Patent-Nr. JP4321505
- [7] C. M. Zetterling, M. Östling, C. I. Harris, N. Nordell, K. Wongchotigul, M. G. Spencer, Material Science Forum, 264/268 (1998) 877-880
- [8] M. H. El-Sayed, M. Naka, Journal of Material Science 33 (1998) 2869-2874
- [9] Yong Du, R. Wenzel, R. Schmid-Fetzer, Calphad 22(1) (1998) 43-58
- [10] R. D. Jones, K. Rose, Calphad 8 (1984) 343
- [11] H. A. Wried, Bull. Alloy Phase Diagrams 7 (1986) 329
- [12] H. A. Wried, in: "Binary Alloy Phase Diagrams" Vol. 1, T. B. Massalski (ed.), Am. Soc. Met., Metals Park, Ohio (1986)
- [13] J. A. Kohn, P. G. Cotter, R. A. Potter, Am. Mineralogist 41 (1956) 355
- [14] L. H. Dreger, V. V. Dadape, J. L. Margrave, J. Phys. Chem. 66 (1962) 1556
- [15] L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York, London (1971)
- [16] J. L. Henry, S. A. O' Hare, R. A. McCune, M. P. Krug, J. Less-Common Met. 25 (1971) 39
- [17] A. Nørlund Christensen, Acta Cryst. B 35 (1979) 2677-2678

- [18] I. I. Timofeeva, L. K. Shedova, *Inorg. Mater. (Engl. Transl.)* 8 (1972) 1027
- [19] W. Lengauer, *J. Phys. Chem. Solids* 49 (1988) 59
- [20] G. Kreiner, H. F. Franzen, *Journal of Alloys and Compounds* 221 (1995) 15-36
- [21] P. J. Brown, *Acta Cryst.* 10 (1957) 133
- [22] J. F. Smith, A. E. Ray, *Acta Cryst.* 10 (1957) 169
- [23] P. J. Brown, *Acta Cryst.* 12 (1959) 995
- [24] K. Krishna Bhandary, K. Girgis, *Acta Cryst. A* 33 (1977) 903
- [25] O. N. Carlson, D. J. Kenney, H. A. Wilhelm, *Trans. Amer. Soc. Met.* 47 (1955) 520
- [26] H. Hollek, F. Benesovsky, H. Novotny, *Monatsh. Chem.* 94 (1963) 477
- [27] H. Zabel, *Appl. Phys.* A58 (1994) 159
- [28] B. Lengeler, "Röntgenreflexion und diffuse Streuung an Grenzflächen" in: 23. IFF-Ferienkurs "Synchrotronstrahlung zur Erforschung kondensierter Materie" (1992) Seiten 24.1-24.24, Forschungszentrum Jülich, ISBN 3-89336-088-3
- [29] L. Névoit, C. Croce, *Rev. Phys. Appl.* 15 (1980) 761
- [30] M. Schuster, Göbel, Interner Siemens Bericht "Dünnschicht- und Oberflächenanalyse mit Röntgenstrahlen: Techniken bei streifendem Einfall", Aktenzeichen LB 4-060, München-Perlach 04.03.1987
- [31] R. B. Fair (ed.), "Rapid Thermal Processing – Science and Technology", Academic Press, New York (1993)
- [32] R. Singh, R. Sharangpani, *Solid State Technology* 40 (1997) 193-198
- [33] I. Galesic, Dissertation, Univ. Frankfurt am Main (1999)
- [34] H. Sawada, *Mater. Res. Bull.* 29 (1994) 127
 Al_2O_3 : ICDD No. 82-1468
- [35] National Institute of Standard and Technology, *Natl. Bur. Stand. Monogr.* 9 (1971) 58
- [36] H. Hartmann, W. Mässing, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 266 (1951) 98
VO ICDD No. 75-48
- [37] D. G. Alexander, O. N. Carlson, *Metall. Trans.* 2 (1971) 2805
- [38] H. A. Wriedt, in: "Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys", J. F. Smith (ed.), ASM, Materials Park, Ohio (1989)
- [39] W. R. Robinson, *Acta Cryst. B* 31 (1975) 1153
 V_2O_3 ICDD No. 71-345

- [40] H. J. Wallbaum, Zeitschrift für Metallkunde 31 (1939) 362
V₃Si ICCD No. 73-598
- [41] W. Wong-Ng, H. McMurdie, B. Paretzkin, C. Hubbard, A. Dragoo, Powder Diffraction 2 (1987) 201
- [42] I. Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim (1989)
- [43] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, "Thermochemical properties of inorganic substances", Supplement, Springer-Verlag, Berlin (1977)
- [44] National Institute of Standard and Technology, Natl. Bur. Stand. Circ. 539(I) (1953) 11
Al ICCD No. 4-787
- [45] National Institute of Standard and Technology, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25(9) (1971) 58; V ICCD No. 22-1058
- [46] P. J. Brown, Acta Cryst. 10 (1957) 604
- [47] P. J. Brown, Acta Cryst. 12 (1959) 995
- [48] A. E. Ray, J. F. Smith, Acta Cryst. 13 (1960) 876
- [49] A. Neckel, H. Nowotny, 5. Int. Leichtmetalltagung 5 (1969) 72
- [50] C. B. Jordan, P. Duwez, Trans. Am. Soc. Met. 48 (1956) 689
- [51] J. K. Brandon, Acta Cryst. B 33 (1977) 1088
V₅Al₈ ICCD No. 71-0141
- [52] O. Carlson, D. Kenny, Iowa State College, Iowa, USA
V₅Al₈ ICDD-No. 07-0360
- [53] H. Hollek, F. Benesovsky, H. Nowotny, Monatsh. Chem. 94 (1963) 477
- [54] G. Brauer, Z. Elektrochem. 49 (1943) 208
Al₃V ICCD No. 07-0399
- [55] I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, "Thermochemical properties of inorganic substances", Supplement, Springer-Verlag, Berlin (1977)
- [56] H. Hartsough, Solid State Commun. 9 (1971) 885
V₃Al ICCD No. 25-0024
- [57] K. Rogers, Powder Diffraction 8 (1993) 240
VO₂ ICCD No. 44-0253
- [58] B. Reuter, Z. Anorg. Allg. Chem. 500 (1983) 188
AlV₂O₄ ICCD No. 77-2131

- [59] A. F. Reid, T. M. Sabine, *J. Solid State Chem.* 2 (1970) 203
 $\text{Al}_{2/3}[\text{Al}_{2/3}\text{V}_{4/3}]\text{O}_4$ ICCD No. 77-1604
- [60] H. F. McMurdie, M. C. Morris, E. H. Evans, B. Paretzkin, J. H. de Groot, C. R. Hubbard, S. J. Carmel, "Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns", Section 12 – Data for 57 Substances, Nat. Bur. Standards (1975)
AIN ICCD No. 25-1133
- [61] A. Christensen, B. Lebach, *Acta Cryst. B* 35 (1979) 2677
 V_2N ICCD No. 32-1413
- [62] H. J. Goldschmidt, "Interstitial alloys", Butterworth, London (1967)
- [63] L. Hultman, I. Petrov, *Thin Solid Films* 205 (1991) 153-164
- [64] P. Brown, *Acta Cryst.* 10 (1957) 133
 Al_{10}V ICCD No. 29-0099
- [65] O. Carlson, D. Kenney, Iowa State Collage, Ames, Iowa, USA
 Al_{11}V ICCD No. 29-0099
- [66] E. Baran, *Monatsh. Chem.* 108 (1977) 311
 AlVO_4 ICDD No. 31-0034
- [67] H. P. Klug, L. E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", John Wiley & Sons, New York (1974) S. 655
- [68] J. A. Taylor, J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 1735
- [69] P. J. Cumpson, M. P. Seah, *Surf. and Interface Anal.* 25(6) (1997) 430-446
- [70] NIST Standard Reference Database 20, Version 3.2 (Web Version) Daten zusammengestellt und evaluiert von C. D. Wagner, A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J. W. Allison, C. J. Powell, J. R. Rumble Jr., National Institute of Standards and Technology Gaithersburg
- [71] G. E. McGuire, G. K. Schweitzer, T. A. Carlson, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2451
- [72] C. Powell, *J. Appl. Surf. Sci.* 89 (1995) 141
- [73] N. S. Choudhury, H. C. Graham, J. W. Hinze, *Proc. Electrochem. Soc.* 77(1) (1976) 668-680
- [74] H. J. Grabke, M. Steinhorst, M. Brumm, *High Temp. Mater. Power Eng. (Proc. Conf.)* 2 (1990) 1703-1716.
- [75] H. B. Horvath, J. Strutz, J. Geyer-Lippmann, E. G. Horvath, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 483 (1981) 181

- [76] M. P. Seah, D. Briggs (eds), "Practical Surface Analysis" Volume 1, John Wiley & Sons, New York (1983)
- [77] M. S. Donley, D. R. Baer, T. G. Stoebe, Surf. Interface Anal. 11 (1988) 335
- [78] C. Angelkort, H. Lewalter, P. Warbichler, F. Hofer, W. Bock, B. O. Kolbesen, Spectrochimica Acta Part A 57 (2001) 2077-2089
- [79] C. Herzig, Y. Mishin, in: "Diffusion in Condensed Matter", J. Kärger, P. Heitjans, R. Haberlandt (eds), Vieweg, Wiesbaden (1998) S. 90-115
- [80] T. Schober, A. Carl, Phys. Status Solidi A 43(2) (1977) 443-449
- [81] K.-H. Müller, H. Paulus, G. Kiss, Applied Surface Science 179(1-4) (2001) 292-300
- [82] S. T. Oyama (ed.), "The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides", Blackie Academic and Professional, Glasgow (1996)
- [83] H. Solomon, D. Robinson, and R. Dieckmann, J. Am. Ceram. Soc. 77 (1994) 2841
- [84] M. H. El-Sayed, M. Naka, Journal of Material Science 33 (1998) 2869
- [85] A. Loiseau, F. Williams, N. Demoncey, G. Hug, H. Pascard, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 4737
- [86] CRC Handbook of Chemistry and Physics; 67th Edition (1986-1987), Boca Raton, Florida

7 Anhang

7.1 Reflexlisten

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2 θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
$V_5Al_8(N,O)$	13,363	13,474	-0,111	37	0,59	1 1 0	9,28(6)	13,550	9,234(5) (V_5Al_8)	[51]
	41,248	41,212	0,036	32	0,76	3 3 0		41,454		
V_5Al_8	13,712	13,639	0,072	31	0,20	1 1 0	9,17(4)	-	9,207	[52]
	41,715	41,738	-0,023	631	0,28	3 3 0		41,663	9,205	[53]
Al_3V	40,157	-	-	167	0,33	1 1 2	-	40,226	a = 3,775 c = 8,32	[54]

Tab. 46: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 700°C in NH_3 getemperten $Al_{0,65}V_{0,35}$ -Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2 θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,282	-	-	16	0,79	0 0 2	4,94(8)	36,040	c = 4,9792	[60]
$V_5Al_8(N,O)$	13,378	13,527	-0,149	43	0,60	1 1 0	9,25(0)	13,550	9,234(5) (V_5Al_8)	[51]
	41,429	41,382	0,048	42	0,79	3 3 0		41,454		
V_5Al_8	13,595	13,613	-0,018	94	0,27	1 1 0	9,1917(1)	-	9,207	[52]
	41,675	41,654	0,021	499	0,19	3 3 0		41,663	9,205	[53]
	76,020	76,024	-0,004	13	0,61	5 5 2		76,010		
	90,646	90,649	-0,003	14	0,44	6 6 0		90,673		
V(Al)	41,832	41,845	-0,013	84	0,19	1 1 0	3,05(1)	41,483-42,099	3,033- 3,076	[50]
	60,675	60,666	0,009	10	0,20	2 0 0		60,110-61,052		

Tab. 47: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 900°C (1 min) in NH_3 getemperten $Al_{0,65}V_{0,35}$ -Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
AlN	35,987	-	-	53	0,94	0 0 2	4,98(7)	36,040	c = 4,9792	[60]
VN	37,454	-	-	20	0,45	1 1 1	4,15(6)	37,637-38,355	4,0615-4,1361	[19]
V ₂ N	39,885	-	-	55	0,45	0 0 2	4,51(7)	39,654	c = 4,525	[61]
V ₅ Al ₈ (N)	13,431	13,508	-0,077	459	0,24	1 1 0	9,263(4)	13,550	9,234(5) (V ₅ Al ₈)	[51]
	27,198	27,209	-0,011	25	0,45	2 2 0		27,294		
	41,325	41,320	0,005	368	0,34	3 3 0		41,454		
	89,773	89,763	0,010	33	0,57	6 6 0				
V ₅ Al ₈	13,627	13,619	0,008	770	0,20	1 1 0	9,188(8)	-	9,207	[52]
	41,535	41,672	-0,137	1990	0,21	3 3 0		41,663	9,205	[53]
	72,811	72,715	0,096	8	0,48	5 5 0		72,293		
	76,037	76,061	-0,024	17	0,44	5 5 2		76,010		
V(Al)	41,741	41,811	-0,070	3584	0,24	1 1 0	3,05(3)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	60,659	60,614	0,046	30	0,47	2 0 0		60,110-61,052		

Tab. 48: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 1100°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,65}V_{0,35}-Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Intensität	FWHM	h k l	Gitterparameter [Å]	2Θ -Referenz	Referenz-Gitterparameter [Å]	Ref.
V ₅ Al ₈ (N,O)	13,462	13,509	-0,047	53	0,34	1 1 0	9,26(2)	13,550	9,234(5) (V ₅ Al ₈)	[51]
	41,338	41,324	0,015	42	0,46	3 3 0		41,454		
V ₅ Al ₈	13,574	13,623	-0,049	38	0,16	1 1 0	9,1850(2)	-	9,207	[52]
	41,690	41,686	0,004	439	0,20	3 3 0		41,663	9,205	[53]
	76,109	76,090	0,019	25	0,29	5 5 2		76,010		
	90,722	90,733	-0,011	18	0,21	6 6 0		90,673		
V(Al)	41,800	41,837	-0,037	173	0,20	1 1 0	3,05(1)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	60,678	60,654	0,024	13	0,32	2 0 0		60,110-61,052		

Tab. 49: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 900°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,57}V_{0,43}-Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,022	-	-	36	0,87	0 0 2	4,98(3)	36,040	c = 4,9792	[60]
VN	37,565	-	-	26	0,41	1 1 1	4,14(4)	37,637-38,355	4,0615- 4,1361	[19]
V ₂ N	40,015	-	-	63	0,65	0 0 2	4,50(3)	39,654	c = 4,525	[61]
V ₅ Al ₈ (N)	13,416	13,500	-0,084	376	0,26	1 1 0	9,268(5)	13,550	9,234(5) (V ₅ Al ₈)	[51]
	27,166	27,193	-0,027	19	0,43	2 2 0		27,294		
	41,333	41,296	0,037	238	0,39	3 3 0		41,454		
	89,702	89,699	0,003	11	0,35	6 6 0		-		
V ₅ Al ₈	13,599	13,599	0,000	392	0,16	1 1 0	9,20(1)	-	9,207	[52]
	41,611	41,611	0,000	2449	0,18	3 3 0		41,663	9,205	[53]
V(Al)	41,808	41,735	0,073	4696	0,20	1 1 0	3,05(8)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	(60,722)	(60,533)	(0,189)	37	0,36	2 0 0		60,110-61,052		
	76,183	76,190	-0,007	36	0,35	2 1 1		75,673-76,940		
	90,842	90,863	-0,021	588	0,41	2 2 0		90,194-91,836		

Tab. 50: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 1100°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,57}V_{0,43}-Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
V ₅ Al ₈ (N,O)	13,477	13,502	-0,025	509	0,78	1 1 0	9,26(7)	13,550	9,234(5)	[51]
	27,257	27,195	0,061	22	0,86	2 2 0		27,294		
	41,261	41,299	-0,039	347	0,98	3 3 0		41,454		
	89,712	89,709	0,003	13	1,79	6 6 0		-		
V(Al)	41,780	41,762	0,019	9002	0,26	1 1 0	3,05(6)	41,483-42,099	3,033- 3,076	[50]
	90,930	90,936	-0,007	187	0,50	2 2 0		90,194-91,836		
VO, (VN)	37,593	-	-	49	0,34	1 1 1	4,14(1)	37,790	4,120	[36]
β -V(O), (V ₂ N)	39,976	-	-	98	0,38	1 0 1	-	39,817-40,912	a = 2,994-	[37]
									2,962	
									c = 3,271- 3,505	

Tab. 51: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 700°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,51}V_{0,49}-Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,272	-	-	291	0,61	0 0 2	4,94(9)	36,040	c = 4,9792	[60]
$V_5Al_8(N,O)$	13,522	13,472	0,050	5010	0,29	1 1 0	9,28(7)	13,550	9,234(5)	[51]
	27,176	27,135	0,041	175	0,32	2 2 0		27,294		
	41,237	41,205	0,032	2827	0,35	3 3 0		41,454		
	71,820	71,815	0,005	28	0,48	5 5 0		72,293		
	89,429	89,461	-0,032	128	0,67	6 6 0		-		
V(Al)	41,749	41,723	0,026	1359 3	0,28	1 1 0	3,05(9)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	90,823	90,832	-0,009	293	0,61	2 2 0		90,194-91,836		
VO (VN)	37,569	-	-	60	0,22	1 1 1	4,14(3)	37,790	4,120	[36]
β -V(O) (V_2N)	39,917	-	-	132	0,15	1 0 1	-	39,817-40,912	a = 2,994- 2,962 c = 3,271- 3,505	[37] [38]

Tab. 52: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 900°C (1 min) in NH_3 getemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FW HM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,058	-	-	281	0,74	0 0 2	4,97(8)	36,040	c = 4,9792	[60]
VN	37,593	-	-	94	0,55	1 1 1	4,14(1)	37,637-38,355	4,0615- 4,1361	[19]
V_2N	39,838	39,776	0,062	1161	0,53	0 0 2	4,52(9)	39,654	c = 4,525	[61]
	85,719	85,743	-0,024	300	0,52	0 0 4		-		
$V_5Al_8(N)$	13,528	13,490	0,038	8403	0,30	1 1 0	9,27(5)	13,550	9,234(5)	[51]
	27,197	27,171	0,025	299	0,32	2 2 0		27,294		
	41,314	41,262	0,052	5026	0,43	3 3 0		41,454		
	71,915	71,924	-0,009	67	0,40	5 5 0		72,293		
	89,587	89,610	-0,024	300	0,51	6 6 0		-		
V(Al)	41,800	41,773	0,027	20558	0,31	1 1 0	3,05(6)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	90,955	90,965	-0,010	708	0,52	2 2 0		90,194-91,836		

Tab. 53: Reflexliste der bei 700°C im Vakuum und anschließend bei 1100°C (1 min) in NH_3 getemperten $Al_{0,51}V_{0,49}$ -Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
VN	37,750	-	-	9	0,54	1 1 1	4,1(24)	37,637-38,355	4,0615-4,1361	[19]
V ₂ N	39,886	-	-	4	0,85	0 0 2	c = 4,5(17)	39,654	a = 4,898 c = 4,525	[61]
V ₅ Al ₈ (N)	13,438	13,520	-0,082	42	0,33	1 1 0	9,25(5)	13,550	V ₅ Al ₈ : 9,234(5)	[51]
	41,382	41,357	0,025	44	0,40	3 3 0		41,454		
V ₅ Al ₈	13,633	13,619	0,014	102	0,28	1 1 0	9,187(8)	-	9,207	[52] [53]
	41,647	41,673	-0,025	381	0,20	3 3 0		41,663	9,205	
	72,732	72,716	0,016	8	0,19	5 5 0		72,673		
	76,057	76,062	-0,005	10	0,27	5 5 2		76,010		
V(Al)	41,760	41,819	-0,059	153	0,23	1 1 0	3,05(2)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	60,664	60,625	0,038	9	0,29	2 0 0		60,110-61,052		

Tab. 54: Reflexliste der bei 900°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,65}V_{0,35}-Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
VN	38,006	-	-	8	0,34	1 1 1	4,0(97)	37,637-38,355	4,0615-4,1361	[19]
AlN	36,189	-	-	76	0,51	0 0 2	c = 4,96(0)	36,040	c = 4,9792	[60]
V ₂ N	39,767	39,720	0,047	473	0,36	0 0 2	a = 4,895 c = 4,935	39,654	a = 4,898 c = 4,525	[61]
	59,557	59,664	-0,107	5	0,50	2 0 2		-		
	66,112	66,061	0,051	5	0,59	3 0 0		65,963		
	85,613	85,601	0,013	34	0,60	0 0 4		-		
V ₅ Al ₈ (N)	13,402	13,496	-0,094	13	0,18	1 1 0	9,27(1)	13,550	9,234(5)	[51]
	41,311	41,281	0,030	9	0,42	3 3 0		41,454		
V ₅ Al ₈	13,595	13,596	-0,001	21	0,18	1 1 0	9,20(3)	-	9,207 9,205	[52] [53]
	41,600	41,600	0,000	201	0,29	3 3 0		41,663		
V(Al)	41,806	41,717	0,089	352	0,32	1 1 0	3,059(5)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	60,494	60,469	0,025	10	0,53	2 0 0		60,110-61,052		
	76,133	76,153	-0,019	6	0,60	2 1 1		75,670-76,938		
	90,782	90,815	-0,033	11	0,81	2 2 0		90,194-91,836		

Tab. 55: Reflexliste der bei 1100°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,65}V_{0,35}-Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,192	-	-	31	0,54	0 0 2	4,96(0)	36,040	c = 4,9792	[60]
VN	37,771	-	-	20	0,62	1 1 1	4,12(2)	37,637-38,355	4,0615-4,1361	[19]
V ₂ N	39,766	-	-	3	(0,25)	0 0 2	c = 4,5(30)	39,654	a = 4,898 c = 4,525	[61]
V ₅ Al ₈ (N)	13,409	13,502	-0,093	20	0,33	1 1 0	9,26(7)	13,550	V ₅ Al ₈ : 9,234(5)	[51]
	41,331	41,301	0,030	53	0,19	3 3 0		41,454		
V ₅ Al ₈	13,640	13,613	0,027	34	0,20	1 1 0	9,19(2)	-	9,207 9,205	[52]
	41,645	41,653	-0,009	719	0,22	3 3 0		41,663		[53]
V(Al)	41,806	41,806	-	98	0,24	1 1 0	3,05(3)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]

Tab. 56: Reflexliste der bei 900°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,57}V_{0,43}-Mehrfachschicht

Phase	$2\theta_{\text{exp}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$2\theta_{\text{exp}} - 2\theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,237	36,218	0,019	498	0,44	0 0 2	c = 4,95(7)	36,040	c = 4,9792	[60]
	76,866	76,873	-0,007	11	0,62	0 0 4		76,627		
VN	37,668	37,753	-0,085	28	0,51	1 1 1	4,12(4)	37,637-38,355	4,0615-4,1361	[19]
	43,944	43,873	0,071	13	(0,10)	2 0 0		43,737-44,583		
V ₂ N	39,937	-	-	22	0,14	0 0 2	c = 4,51(1)	39,654	a = 4,898 c = 4,525	[61]
V ₅ Al ₈ (N)	13,414	13,495	-0,081	42	0,20	1 1 0	9,27(2)	13,550	V ₅ Al ₈ : 9,234(5)	[51]
	41,305	41,279	0,026	30	0,23	3 3 0		41,454		
V ₅ Al ₈	13,617	13,585	0,032	61	0,22	1 1 0	9,21(1)	-	9,207 9,205	[52]
	41,555	41,565	-0,010	490	0,22	3 3 0		41,663		[53]
V(Al)	41,763	41,730	0,033	962	0,25	1 1 0	3,059(3)	41,483-42,099	3,033-3,076	[50]
	60,570	60,490	0,080	11	0,60	2 0 0		60,110-61,052		
	76,106	76,181	-0,075	22	0,46	2 1 1		75,670-76,938		

Tab. 57: Reflexliste der bei 1100°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,57}V_{0,43}-Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	35,955	-	-	44	0,60	0 0 2	$c = 4,99(2)$	36,040	$c = 4,9792$	[60]
VN	37,794	37,857	-0,063	218	0,66	1 1 1	4,133(3)	37,637-38,355	4,0615- 4,1361	[19]
	44,054	43,996	0,058	8	(0,40)	2 0 0		43,737-44,583		
	80,897	80,899	-0,002		0,80	2 2 2		80,353-82,143		
V ₂ N	39,754	-	-	72	(0,40)	0 0 2	$c = 4,53(1)$	39,654	$a = 4,898$ $c = 4,525$	[61]
V ₅ Al ₈ (N)	13,455	13,475	-0,020	160	0,84	1 1 0	9,28(6)	13,550	V ₅ Al ₈ : 9,234(5)	[51]
	41,221	41,214	0,007	371	0,62	3 3 0		41,454		
V(Al)(N)	41,682	41,654	0,028	7697	0,32	1 1 0	3,06(4)	41,483-42,099	V(Al) 3,033- 3,076	[50]
	90,637	90,648	-0,011	176	0,57	2 2 2		60,110-61,052		

Tab. 58: Reflexliste der bei 700°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,51}V_{0,49}-Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitter- parameter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,055	-	-	1000	0,60	0 0 2	$c = 4,97(8)$	36,040	$c = 4,9792$	[60]
VN	37,944	-	-	200	0,86	1 1 1	4,10(4)	37,637-38,355	4,0615- 4,1361	[19]
V ₂ N	39,754	39,687	0,067	4328	0,47	0 0 2	$a = 4,92(5)$ $c = 4,53(8)$	39,654	$a = 4,898$ $c = 4,525$	[61]
	65,617	65,617	-	14	1,72	3 0 0		65,953		
	85,491	85,517	-0,026	136	0,69	0 0 4		-		
V ₅ Al ₈ (N)	13,455	13,397	0,058	804	0,43	1 1 0	9,33(9)	13,550	V ₅ Al ₈ : 9,234(5)	[51]
	40,950	40,968	-0,018	215	0,87	3 3 0		41,454		
V(Al)(N)	41,649	41,618	0,031	1680	0,41	1 1 0	3,06(6)	41,483-42,099	V(Al) 3,033- 3,076	[50]
	90,541	90,553	-0,012	15	0,69	2 2 2		60,110-61,052		

Tab. 59: Reflexliste der bei 900°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,51}V_{0,49}-Mehrfachschicht

Phase	$2\Theta_{\text{exp}}$	$2\Theta_{\text{calc}}$	$2\Theta_{\text{exp}} - 2\Theta_{\text{calc}}$	Inten- sität	FWHM	h k l	Gitterpara- meter [Å]	2Θ - Referenz	Referenz- Gitterpara- meter [Å]	Ref.
AlN	36,041	36,027	0,014	1821	0,50	0 0 2	4,98(2)	36,040	$c = 4,9792$	[60]
	76,406	76,412	-0,006	26	0,52	0 0 4				
VN	37,634	37,619	0,015	6698	0,42	1 1 1	4,13(8)	37,637-38,355	4,0615- 4,1361	[19]
	80,303	80,308	-0,005	611	0,73	2 2 2		80,353-82,143		
(AlVO ₄)	34,592	-	-	30	0,40	0 2 2	-	34,468	-	[66]
nicht zuzuord- nen	12,432	-	-	16	0,30	-	-	-	-	
	33,964			35	0,40	-				

Tab. 60: Reflexliste der bei 1100°C (1 min) in NH₃ getemperten Al_{0,51}V_{0,49}-Mehrfachschicht

7.2 Verwendete Geräte, Materialien und Chemikalien

7.2.1 Verwendete Geräte

- RF-Sputteranlage: Leybold Heraeus Z400 (GH Kassel)
- Schichtdickenmessgerät: Tencor Alpha-Step 200
- Quarzrohr mit CF-Flange (Caburn-MDC GmbH, Berlin)
- RTP-Anlage: SHS 100 Mattson Inc. (ehemalig Steag-a.s.t.)
- Röntgendiffraktometer, Röntgenreflektometer: STOE θ/θ
- ESCA: Kratos XSAM 800 mit Omicron NGISE Sputterkanone
- AFM: Digital Instruments
- REM: Amray 1920 ECO
- SNMS: Leybold INA3 electron gas, high frequency mode (Universität Kaiserslautern)
- TEM/EFTEM: Philips CM20 TEM/STEM (LaB₆-Kathode, 200kV) ausgestattet mit Gatan Imaging Filter (GIF) (Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie der Technischen Universität Graz)

7.2.2 Verwendete Materialien und Chemikalien

- Substratwafer für die Metallschichten:
Saphirwafer (einseitig poliert), 50 mm Durchmesser, Dicke 500 μm
(PBT Semiconductor Materials (Zollikon, Schweiz))
- V-Sputtertarget, Reinheit 99,9% (HITEC Materials, Karlsruhe)
- Al-Sputtertarget, Reinheit 99,99%
- V₅Al₈-Sputtertarget durch Heißpressen von V- und Al Pulver, V-Reinheit 99,9%, Al-Reinheit 99,99% (Super Conductor Materials Inc., USA)
- NH₃, Reinheit 99,999% (Linde)
NH₃-Fluss beim Tempern 10 l/min

7.3 *Lebenslauf*

23.08.1967	geboren in 65611 Oberbrechen
1974 - 1978	Grundschule in Oberbrechen
1978 - 1987	Gymnasium (Tilemannschule) in Limburg/Lahn
Mai 1987	Abitur (Gesamtnote: 1,4)
01.10.1987	Immatrikulation im Studiengang Chemie Diplom Johann Wolfgang Goethe Universität Frankfurt am Main
15.11.1990	Diplomchemiker-Vorexamen (Gesamtnote: „sehr gut“)
Dez. 1994 - Juni 1995	Diplomarbeit im Arbeitskreis Prof. Dr. B. O. Kolbesen Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Frankfurt am Main Titel der Diplomarbeit: Ausarbeitung der Methodik zur Bestimmung der Tiefenverteilung von Metallen in Silizium nach Temperaturbehandlung
27.06.1995	Diplomchemiker-Hauptexamen (Gesamtnote: 1,1)

7.4 *Publikationen*

- H. Lewalter, B. O. Kolbesen
"Nitridation of V_5Al_8 Layers with NH_3 "
Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 629 (2003) 1760-1768
- C. Angelkort, A. Berendes, H. Lewalter, W. Bock and B.O. Kolbesen
"Formation of Tantalum Nitride Films by Rapid Thermal Processing"
Thin Solid Films 437 (2003) 108-115
- H. Lewalter, W. Bock, B. O. Kolbesen
"Formation and Nitridation of Vanadium Aluminum Intermetallic Compounds"
Anal. Bioanal. Chem. 374 (2002) 724-731

- C. Angelkort, H. Lewalter, P. Warbichler, F. Hofer, W. Bock, B.O. Kolbesen
"Formation of Niobium Nitride by Rapid Thermal Processing"
Spectrochimica Acta Part A 57 (2001) 2077-2089
- I. Galesic, U. Reusch, C. Angelkort, H. Lewalter, A. Berendes, E. Schweda, B. O. Kolbesen
"Nitridation of Vanadium in Molecular Nitrogen: a Comparison of Rapid Thermal Processing (RTP) and Conventional Furnace Annealing"
Vacuum 61 (2001) 479-484
- I. Galesic, C. Angelkort, H. Lewalter, A. Berendes, B. O. Kolbesen
"Formation of Transition Metal Nitrides by Rapid Thermal Processing (RTP)"
Phys. Stat. Sol. (a) 177 (2000) 15

7.5 *Meine Akademischen Lehrer waren:*

Prof. Dr. H. Bartl, Prof. Dr. F. Becker, Prof. Dr. W. Bensch, Prof. Dr. H. Bock,
Prof. Dr. H. D. Brauer, Prof. Dr. F. J. Comes, Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. J. Engels,
Prof. Dr. D. Fenske, Prof. Dr. K. H. Gericke, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. E.-W. Grabner,
Prof. Dr. C. Griesinger, Prof. Dr. K. Hensen, Prof. Dr. H. Kessler, Prof. Dr. K.-H. König,
Prof. Dr. G. Kohlmaier, Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. W. Martienssen,
Prof. Dr. G. Quinkert, Prof. Dr. D. Rehm, Prof. Dr. E. A. Reinsch, Prof. Dr. H. G. Schmalz,
Prof. Dr. M. U. Schmidt, Prof. Dr. R. Schmidt, Prof. Dr. R. Schlögl, Prof. Dr. W. Sterzel;
Prof. Dr. F. Schüth, Prof. Dr. M. Trömel

7.6 *Eidesstattliche Versicherung*

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main,