

Nitridierung von Vanadium und Niob mit einer Thermowaage bzw. dem Rapid Thermal Processing

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

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

von
Antje Berendes
aus Langen (Kreis Offenbach)

*Frankfurt 2004
(DF1)*

vom Fachbereich Chemische und Pharmazeutische Wissenschaften (FB 14)
der Johann Wolfgang Goethe - Universität als Dissertation angenommen.

Dekan:

Prof. Dr. H. Schwalbe

1. Gutachter:

Prof. Dr. B. O. Kolbesen

2. Gutachter:

Prof. Dr. R. Schmidt

Datum der Disputation:

Danksagung:

Mein Dank gilt besonders meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. B. O. Kolbesen, für die Bereitstellung des interessanten Arbeitsthemas und der Geräte, die für die Fertigstellung der Arbeit benötigt wurden, sowie für die ausgezeichnete Betreuung, Unterstützung und Förderung während meiner Promotion.

Außerdem danke ich:

- Prof. Röhl, Dipl.-Ing. Otto und Dr. Thoma (Universität-Gesamthochschule Kassel) für die Möglichkeit zum Herstellen der Metallschichten
- Prof. Oechsner und Dr. Bock (IFOS Kaiserslautern) für die Aufnahme der SNMS-Tiefenprofile
- Prof. Hofer und Dr. Warbichler für die Durchführung der TEM/EFTEM- und EELS-Messungen
- Prof. Trömel und Dr. Fink für die Bereitstellung und Hilfe am Röntgendiffraktometer
- den Firmen Wacker Siltronic AG und Mitsubishi Silicon America Inc. für die Überlassung der Si-Substrat-Wafer
- der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes Nr. Ko1511/4-1 (Schwerpunktprogramm: „*Reaktivität von Festkörpern*“)

Ich bedanke mich besonders bei meiner „*Girls-Camp*“-Kollegin Claudia Rittmeyer für die gute Arbeitsatmosphäre, ihren freundschaftlichen Beistand und die lustigen gemeinsamen Stunden, ebenso wie bei Heike Simunek, Doris Ceglarek, Norbert Junghans und Oliver Brunkahl, dem ich des weiteren auch für die vielen fachlichen Diskussionen und die stete Hilfsbereitschaft danken möchte. Dank gilt auch allen anderen Mitgliedern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit.

Auch bei den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Hellen Stelter, Dr. Martina Mertens, Dr. Gernod Kilian, Dr. Norman Münter, Dr. Christoph Angelkort und Dr. Marc Börner möchte ich mich für die freundschaftliche Unterstützung bedanken.

Ich danke auch meinen Kommilitonen Kerstin Jahn-Hofman und Markus Hey für die vielen lustigen Stunden, während der Studienzeit.

Meinen Eltern Renate und Wilfried Berendes danke ich ganz herzlich für die liebevolle und vielfältige Unterstützung während meines Studiums.

Bei meinem Freund Rainer Höhler möchte ich mich ebenfalls für das mir entgegengebrachte Verständnis und die Unterstützung während meiner Studienzeit bedanken.

Verwendete Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
A	Ampere
CCD	charge coupled device
CVD	chemical vapour deposition
D	Diffusionskoeffizient
d	Netzebenenabstand
DC	Gleichstrom
Δm	Massenänderung
dx/dc	Konzentrationsgradient
EDX	energie dispersive Röntgenanalyse
eV	Elektronenvolt
EELS	Elektronenenergieverlust-Spektroskopie
EFTEM	energiegefilterte Transmissionselektronenmikroskopie
f	Schwingungsfrequenz
f_1 / f_0	Schwingungsfrequenz zum Zeitpunkt t_1 / t_0
GC	Gaschromatographie
HF	Hochfrequenz
HFM	Hochfrequenzmethode
HPLC	high pressure liquid chromatographie
ICDD	international center for diffraction data
IMR-MS	Ionenmolekülreaktions-Massenspektrometrie
J(x)	Diffusionsstromdichte
k	Kalibrierungskonstante des Glaselementes TE
keV	Kiloelektronenvolt
kV	Kilovolt
λ	Wellenlänge
m	Masse
MS	Massenspektrometrie
n	Netzebenenanzahl
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RTP	Rapid Thermal Processing
SIMS	Sekundärionen-Massenspektrometrie
SNMS	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie
TE	tapered element (schwingendes Glaselement in der Thermowaage)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
Θ	Einfallswinkel
TW	Thermowaage
XRD	Röntgenbeugung

Inhaltsverzeichnis:

I.	<i>Einleitung</i>	8
I.1	Motivation	8
I.2	Ziele der Arbeit	8
II.	<i>Theorie</i>	10
II.1	Dünne Schichten	10
II.2	Diffusion	11
II.2.1	Diffusion in Festkörpern	12
II.2.1.2	Zwischengitterdiffusion	13
II.3	Oxynitride	14
III.	<i>Experimenteller Teil</i>	15
III.1	Herstellung dünner Schichten	15
III.1.1	Elektronenstrahlverdampfung	16
III.1.2	Magnetron-Sputtern	17
III.2	Präparation und Charakterisierung	19
III.2.1	Thermowaage	19
III.2.1.1	Funktionsprinzip	19
III.2.1.1.1	Eigenschaften	21
III.2.1.1.2	Verwendete Apparatur	22
III.2.2	Rapid Thermal Processing (RTP)	22
III.2.2.1	Funktionsprinzip	22
III.2.2.2	Eigenschaften	23
III.2.2.3	Verwendete Apparatur	23
III.2.3	Röntgenbeugung (XRD)	24
III.2.3.1	Funktionsprinzip	24
III.2.3.2	Eigenschaften	25
III.2.3.3	Verwendete Apparatur	25
III.2.4	Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)	25
III.2.4.1	Funktionsprinzip	25
III.2.4.2	Eigenschaften	26
III.2.4.3	Verwendete Apparatur	27
III.2.5	Transmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (TEM/EELS)	27
III.2.5.1	Funktionsprinzip	27
III.2.5.2	Eigenschaften	28
III.2.5.3	Verwendete Apparatur	28

III.3	Nitridierung von Vanadium und Niob	29
III.3.1.	Nitridierung von pulverförmigem Vanadium in der Thermowaage	29
III.3.1.1	Temperrezepte	29
III.3.1.2	Temperung von Vanadium in Stickstoff	32
III.3.1.2.1	Temperungen unter Normaldruck	32
III.3.1.2.2	Temperungen unter 5 bzw. 10 bar Druck	40
III.3.1.3	Temperung von Vanadium in Ammoniak	45
III.3.1.3.1	Temperungen unter Normaldruck	46
III.3.1.4	Übersicht TW-Temperungen	49
III.3.1.5	Korrosion der Thermowaage	52
III.3.1.5.1	Belagbildung	52
III.3.1.5.2	Abbrechen des Glaselementes	52
III.3.1.5.3	Material für ein korrosionsresistentes Glaselement	54
III.3.1.5.4	Beeinflussung der Massenänderung	55
III.3.1.6	Sauerstoffquelle in der Thermowaage	56
III.3.1.6.1	Prozessgas	56
III.3.1.6.2	Quarzwolle	61
III.3.2	Nitridierung dünner Vanadium-Schichten in der Thermowaage	65
III.3.3	Nitridierung von pulverförmigem Niob in der Thermowaage	68
III.3.4	Nitridierung dünner Vanadium-Schichten mittels Rapid Thermal Processing	70
III.3.4.1	Ausgangsschichten	70
III.3.4.2	Sauerstoff-Ausdiffusion aus der SiO ₂ -Schicht	73
III.3.4.2.1	Substrateinfluss	74
III.3.4.2.2	Einfluss der Schichtdicke	97
III.3.5	Nitridierung dünner Niob-Schichten mittels Rapid Thermal Processing	100
III.3.5.1	Ausgangsschichten	100
III.3.5.2	Prozessgaseinfluss	102
IV.	<i>Diskussion</i>	115
IV.1	Nitridierung mit der Thermowaage	115
IV.1.1	Zeitabhängigkeit	115
IV.1.2	Druckabhängigkeit	116
IV.1.3	Prozessgas	116
IV.1.4	Dünne Schichten	118

IV.2	Vergleich RTP - Thermowaage als Präparationsmethode	119
IV.3	Vergleich aufgedampfter und aufgesputterter Schichten	120
IV.4	Sauerstoffdiffusion aus dem Substrat	122
IV.4.1	Herstellungsprozess (aufdampfen / aufspütern)	122
IV.4.2	Substrat	123
IV.4.3	Schichtdicke	126
IV.4.4	Prozessgas	129
V.	<i>Zusammenfassung</i>	130
VI.	<i>Anhang</i>	132
VI.1	Anhang A: zeitbedingter Massendrift bei der TW	132
VI.2	Anhang B: Versuche zur Korrosionsbeständigkeit der TW	133
VI.3	Anhang C: XRD-Daten	138
VI.4	Anhang D: Lebenslauf	144
VI.5	Anhang E: akademische Lehrer / Veröffentlichungen/ Posterpräsentationen	146
VI.6	Anhang F: Eidesstattliche Erklärung	147
VII.	<i>Literatur</i>	148

I. Einleitung

I.1 Motivation

Übergangsmetallnitride besitzen sehr attraktive physikalische und chemische Eigenschaften. So sind sie z. B. sehr abriebfest, haben große Härten, besitzen hohe Schmelzpunkte und sind gegenüber Korrosion und Hitze sehr beständig. Weiterhin haben Übergangsmetallnitride gute elektrische und thermische Leitfähigkeiten und interessante optische, elektronische und magnetische Eigenschaften¹. Mit dieser Mischung kombinieren die Übergangsmetalle Eigenschaften von Keramiken und Metallen und stellen somit eine interessante Materialklasse für technische Anwendungen dar. Auch als Katalysatoren lassen sie sich effizient einsetzen und weisen in diesem Bereich zum Teil größere Aktivitäten auf als Edelmetalle.

Ein weiterer Vorteil der Übergangsmetalle ist, dass sie in Form dünner Schichten präpariert werden können, was ihr Einsatzgebiet noch erweitert hat. Titan-Nitrid wird z.B. standardmäßig als Diffusionsbarriere in der Mikroelektronik eingesetzt, ebenso wie Tantal-Nitrid, welches in Kombination mit der Kupfermetallisierung verwendet wird^{2,3}. Zur Präparation der Dünnschichten werden derzeit chemical vapour deposition (CVD), plasma-unterstützte Abscheidungsverfahren und Sputterprozesse eingesetzt.

Rapid Thermal Processing (RTP) wird aufgrund attraktiver Eigenschaften wie geringe thermische Gesamtbelastung, kurze Prozesszeiten und Kompatibilität mit der Einzel-Wafer-Produktion in der Halbleitertechnologie bereits erfolgreich eingesetzt und stellt dort eine Schlüsseltechnologie zur Herstellung dünner Oxid- und Silizid-Filme dar⁴. In der anorganischen Synthese wird es bislang wenig eingesetzt, obwohl es als Schnellheizverfahren eine gute Möglichkeit zur Aufklärung von Reaktionskinetik und –mechanismus gibt, sowie kinetisch kontrollierte Produkte und metastabile Phase zugänglich macht.

I.2 Ziele der Arbeit

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Präparation und der Charakterisierung von Nitriden der Übergangsmetalle Vanadium und Niob. Die Nitridierungen wurden in einer neuartigen Thermowaage bzw. mittels Rapid Thermal Processing (RTP) unter N₂- oder NH₃-Atmosphäre

durchgeführt. In der Thermowaage wurden die Übergangsmetallnitride hauptsächlich pulverförmig präpariert, während im RTP dünne Schichten (im sub- μ -Bereich) eingesetzt wurden.

Durch Variation von Reaktionstemperatur und -zeit, sowie der Schichtdicke der Proben wurde die Nitridbildung untersucht. Der Vergleich der beiden unterschiedlichen Präparationsmethoden lieferte weitere Informationen über den Ablauf der Nitridierung, zumal mit der Thermowaage die Aufzeichnung von Massenänderungen während der Reaktion in situ möglich war. Die Massenänderungen, sowie weitere analytische Untersuchungen der Produkte in den Schichten und die massenspektrometrische Analyse des Prozessgases nach der Reaktion sollten Aufschluss über die unterschiedlichen Stadien der Nitridbildung liefern. Um die Anfangsstadien der Nitridbildung abfangen zu können wurden die Reaktionen hauptsächlich bei relativ tiefen Temperaturen (600°C – 800°C) durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass es neben der gewünschten Nitridbildung, durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat (Silizium(100)-Wafer mit 100 nm dicker, thermisch hergestellter Oxidschicht), zur Bildung von Oxiden bzw. Oxynitriden nahe dem Interface Metall / Substrat kam. Aufgrund dieser Entdeckung kam es zu weiteren Untersuchungen der Grenzfläche zwischen Metall und Substrat und die Sauerstoff-Ausdiffusion wurde, durch den Einsatz unterschiedlicher Substrate (SiO_2 und Saphir), gezielt untersucht. Der Einsatz verschiedener Substrat-Materialien diente dem Zweck einen, gegenüber der Ausdiffusion von Sauerstoff, inerten Stoff zu finden, der für weitere Untersuchungen der Nitrid-Bildungsreaktion verwendet werden könnte.

Zur analytischen Charakterisierung von Edukten und Produkten, wurden folgende Methoden eingesetzt:

- Thermowaage zur in situ-Aufzeichnung von Massenänderungen während der Reaktion,
- Röntgenbeugung (XRD) zur Identifizierung der entstandenen kristallinen Phasen,
- Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) zur Aufnahme von Tiefenprofilen der Schichten und
- Transmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (TEM/EELS) zur Erstellung von Elementverteilungsbildern und Analyse von ausgewählten Bereichen der untersuchten Schichten.

II. Theorie

II.1 Dünne Schichten

Die klassische Untersuchung von Festkörperreaktionen am bulk-Material gestaltet sich schwierig. Führt man solche Untersuchungen an binären oder multinären Pulvergemischen durch, ist es aufgrund der integralen Meßmethoden unmöglich zwischen Reaktionen im bulk und Grenzflächenreaktionen zu unterscheiden. Auch die, bei vielen Festkörperreaktionen auftretenden Zwischenstufen können oftmals nicht detektiert werden und sind aus diesem Grund wenig erforscht.

Präpariert man die zu untersuchenden Festkörper aber in Form dünner Schichten, ist es möglich diese in Bezug auf Diffusionsvorgänge, Reaktivität, Grenzflächen- und Transportphänomene zu untersuchen. In dünnen Schichten lassen sich auch kinetisch kontrollierte Phasen abfangen, die völlig andere Eigenschaften aufweisen können als das bulk-Material.

Die Schichten werden auf einem, meist einkristallinen, Substrat aufgebracht und nehmen, insbesondere bei sehr dünnen Schichten, durch ihr epitaktisches Wachstum eine feste Orientierungsbeziehung zu dem Substrat an. Den Schichten kann also durch die Wahl eines geeigneten Substrates eine Struktur aufgezwungen werden, die sie unter gewöhnlichen Bedingungen nie einnehmen würden. Durch dieses pseudomorphe Wachstum können metastabile Festkörperphasen entstehen.

Da die Atomabstände des Substrates meist nicht mit denen der aufzuwachsenden Schicht übereinstimmen, kommt es zu Fehlanpassungen und die Schicht wird gestaucht oder gedehnt. So kann das Ausgangsmaterial in Zustände gezwungen werden, die außerhalb seines Phasendiagrammes liegen, sich also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

Durch variierende Atomabstände verändert sich i.a. auch die elektronische Struktur des verwendeten Materials, was die Möglichkeit bietet, Materialeigenschaften gezielt herzustellen. Im Halbleiterbereich wird diese Methode seit einigen Jahrzehnten gezielt angewendet, während Metalle, Legierungen und Verbindungen, die für Anwendung in der Mikroelektronik nicht in Frage kommen, noch wenig untersucht sind.

II.2 Diffusion

Die Diffusion ist ein wichtiger physikalischer Prozess, der, bezogen auf Festkörper, besonders in der Metallurgie und in der Halbleiterindustrie von Bedeutung ist. Sie sorgt für physikalische Transformationen und chemische Reaktionen in Festkörpern und bestimmt, wie diese ablaufen⁵.

Die Diffusion ist ein statistischer Ausgleichsprozess in dessen Verlauf sich Teilchen infolge ihrer Wärmebewegung auf unregelmäßigen Bahnen von Orten höherer Konzentrationen zu Orten niedrigerer Konzentrationen begeben. So erfolgt allmählich ein Dichte- bzw. Konzentrationsausgleich. Diffusion tritt sowohl bei Gasen, Flüssigkeiten und bei Festkörpern auf.

Gasförmige Teilchen diffundieren sehr schnell ineinander, während die Diffusion bei Flüssigkeiten langsamer voran schreitet aufgrund der dichter zusammen liegenden Teilchen und der daraus resultierenden eingeschränkten Beweglichkeiten. In einem perfekten kristallinen Festkörper wäre die Diffusion nicht möglich, da jedes Atom, eingeschlossen von seinen Nachbaratomen, auf seinem Platz bleiben müsste. In realen Kristallen können Atome diffundieren, wenn auch sehr langsam im Vergleich zur Diffusion in Gasen oder Flüssigkeiten. In Festkörpern existieren Defektstellen, unbesetzte Plätze im Kristallgitter, die die Diffusion ermöglichen. Allerdings kann eine Interdiffusion von Feststoffen nur stattfinden, wenn die Elemente ineinander löslich sind. Für Metalle trifft das im Allgemeinen zu, bei Mineralien und anderen anorganischen Kristallen dagegen findet man häufig eine Unlöslichkeit.

In Festkörpern stellt die Diffusion zwar einen sehr langsamen Prozess dar, der jedoch durch Temperaturerhöhung beschleunigt werden kann. (Man kann sagen, dass sich die Diffusionsrate bei einer Temperaturerhöhung von 10°C in etwa verdoppelt.)

Der Materie-Transport erfolgt analog zu dem Transport von Wärme oder elektrischer Ladung und die Größe des fließenden Materie-Stroms ist abhängig von dem Konzentrationsgradienten dc/dx in dem betrachteten System. Der Diffusionskoeffizient wurde als Parameter eingeführt, um ein Maß für die stattfindende Diffusion zu haben. Die Diffusion an sich wird durch das Fick'sche Gesetz beschrieben:

$$J(x) = -D \, dc/dx \, *$$

Gl. II.1:
Fick'sches Gesetz

* $J(x)$ = Diffusionsstromdichte
 D = Diffusionskoeffizient

Die Anzahl der Atome, die einen gewissen Bereich in einer bestimmten Zeit passieren ist proportional zu dem Konzentrationsgradienten dieses Systems. Das negative Zeichen sagt aus, dass die Konzentrationen aneinander angeglichen werden.

II.2.1 Diffusion in Festkörpern

Die Diffusion stellt einen Prozess der ungeordneten und zufälligen Bewegung von Atomen dar. Für den Fall der Selbstdiffusion in einem reinen Feststoff oder der Interdiffusion in einer idealen festen Lösung von Atomen ist die Diffusion ein spontaner Vorgang in Einklang mit der Thermodynamik (Zunahme der Entropie).

Atome in einem Kristall führen aufgrund der Wärmeenergie Schwingungen aus und können bei entsprechender Anregung genügend Energie aufbringen um ihren Platz im Gitter zu verlassen. Mit steigender Temperatur erhöht sich also die Mobilität der Atome im Kristallgitter und damit auch der Diffusionskoeffizient, der sich dem Arrhenius-Gesetz folgend ändert: der Logarithmus des Diffusionskoeffizienten ändert sich linear mit der inversen Temperatur.

Für ein Metall in fester Form, das bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt wird, beträgt der Diffusionskoeffizient ca. $10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, während der Diffusionskoeffizient für ein flüssiges Metall bei der selben Temperatur um etwa drei Zehnerpotenzen größer ist. Das zeigt, wie viel leichter die Diffusion in einem ungeordneten System verläuft.

II.2.1.1 Fehlstellendiffusion

Um die Diffusion in einem perfekten Festkörper zu ermöglichen muss ein Atom seinen Platz verlassen und ein anderes von seinem Platz verdrängen, welches dann auf die freigewordene Stelle im Kristallgitter springt, da keine Fehlstellen oder freien Plätze existieren. In einem perfekten Kristall, in dem die Atome sehr dicht gepackt sind, müssten zwei Atome, wenn sie ihre Plätze tauschen wollten, eine Zwischenposition einnehmen, die das Gitter sehr stark stören und sehr viel Energie benötigen würde. Betrachtet man aber einen realen Festkörper in dem unbesetzte Plätze existieren, kann die Diffusion über diese Fehlstellen erfolgen. Ein Atom, in dessen unmittelbarer Umgebung sich eine freie Stelle befindet, verlässt seinen Platz und besetzt diese freie Stelle. Die Energie die dazu notwendig ist, ist wesentlich geringer als im Fall für einen perfekten Festkörper. Bei der Diffusion über Fehlstellen kann es aber

auch zu dem Fall kommen, dass ein Atom, das sich auf eine Fehlstelle bewegt hat, genau zu seiner Ausgangsposition zurückspringt, womit dieser Prozess nicht zur Diffusion beiträgt.

Die Anzahl der Fehlstellen in einem Festkörper ist also mit entscheidend für die Diffusion. Jede Störung des Kristallgitter, die die Packungsdichte der Atome verringert, begünstigt die Diffusion. In polykristallinen Festkörpern stellen die Korngrenzen solche Regionen dar, an denen die Diffusion viel leichter erfolgt als in den Körnern selber.

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

II.2.1.2 Zwischengitterdiffusion

Neben der Diffusion über Fehlstellen im Kristallgitter kann der Diffusionsprozess auch über Zwischengitterplätze verlaufen. Dieser Mechanismus wurde von C. Zener⁶, A. Le Claire⁷, C. Wert^{8,9} und R. M. Barrer¹⁰ ausführlich studiert. In kubisch-raumzentrierten Kristallgittern verläuft die Diffusion über Zwischengitter-Plätze so, dass nur die Oktaederlücken, nicht aber die Tetraederlücken, besetzt werden. Die Aktivierungsenergie entspricht der Energie, die benötigt wird um das Kristallgitter so weit aufzudehnen, dass das diffundierende Atom hinein passt und hängt somit nur von der Größe des Atoms und nicht von der chemischen Affinität zum Matrix-Metall ab¹¹.

II.3 Oxynitride

Während die Systeme Vanadium / Stickstoff^{12,13,14,15,16,17,18,19}, Vanadium / Sauerstoff^{20,21,22,23,24,25,26,27,28}, Niob / Stickstoff^{1,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40} und Niob / Sauerstoff gut untersucht sind, existiert zu den Oxynitriden der Metalle Vanadium und Niob nur wenig Literatur.

Hauptsächlich wurden Oxynitride bezüglich ihrer katalytischen Eigenschaften im Bereich der Abspaltung von Nitro-Gruppen in der organischen Synthese untersucht und in diesem Rahmen wurde auch über den Einsatz von bi-metallischen Oxynitriden berichtet^{41,42}. Der Einfluss von Kristallstruktur des Precursor-Materials, die Zusammensetzung des zur Reaktion verwendeten Gases, die Temperatur der Nitridierung, sowie der Zusatz von Promoter-Additiven wurde von Kim et al.⁴³ studiert. Auch die Auswirkungen von Prozessunterbrechungen bei der Herstellung von Oxynitriden wurde untersucht⁴⁴.

Allerdings begannen in jüngerer Zeit Erforschungen über den Einsatz von Silizium-Oxynitriden in der Halbleiterindustrie⁴⁵, da diese als Gate-Dielektrika höhere Verlässlichkeit und Resistenz gegenüber dem Eindringen von Bor aufweisen als das zur Zeit verwendete SiO₂.

Zur Herstellung der Oxynitride werden häufig Metall-Oxide eingesetzt, die dann unter Verwendung von Ammoniak nitridiert werden⁴⁶, aber es wird auch über den Einsatz NO und N₂O, sowie von Gasgemischen aus Wasserstoff und Stickstoff⁴⁷ berichtet. Vereinzelt wird als Ausgangsmaterial auch das Metall-Nitrid verwendet, welches zur Herstellung der Oxynitride oxidiert wird⁴⁸.

III. Experimenteller Teil

III.1 Herstellung dünner Schichten

Die Herstellung der dünnen Übergangsmetall-Schichten erfolgte durch zwei unterschiedliche Verfahren:

- Elektronenstrahlverdampfung (Kap. III.1.1)
- Magnetron-Sputtern (Kap. III.1.2)

Die Elektronenstrahlverdampfung war die zunächst verwendete Präparationsmethode. Im Laufe der Untersuchung und der Nitridierung der so hergestellten Schichten stellte sich jedoch heraus, dass ein relativ hoher Sauerstoffgehalt in den Schichten vorhanden war. Dieser behinderte die gewünschten Nitridierungs-Reaktionen und erschwerte die Untersuchungen der entstandenen Phasen sowie die Interpretation der Ergebnisse. Aus diesem Grund wurden weitere Schichten mittels Magnetron-Sputtern auf das SiO₂/Si-Substrat aufgebracht. Von dieser Präparationsmethode wurde sich eine reinere Metallschicht (weniger oder kein eingelagerter Sauerstoff) mit größerer Kristallinität versprochen.

Als Substrat für die Vanadium- bzw. Niobschichten dienten hauptsächlich einkristalline Silizium-Wafer mit der Orientierung (100). Diese Wafer* waren mit einem, 100 nm dicken, thermisch hergestellten, Oxid umgeben. So konnte die unerwünschte Reaktion der Silizidbildung, die bei direktem Kontakt zwischen dem aufgebracht Metall und dem Silizium-Substrat aufgetreten wäre⁴⁹, verhindert werden. Für die Versuche, die in der Thermowaage durchgeführt wurden, kamen auch Vanadium-Schichten zum Einsatz, die auf nur ca. 300 µm dicken oxidierten Silizium-Wafern[°] aufgebracht waren. Da in der Thermowaage die Massenänderung der Probe während der Reaktion gemessen wird, sollte durch den Einsatz dieser dünneren Wafer das Verhältnis zwischen Substrat und Metallschicht verbessert werden, um eine bessere Auflösung der Massenänderung zu erreichen.

Während der Versuche mit den Schichten auf SiO₂/Si-Substrat, stellte sich heraus, dass es zu einer Reaktion zwischen Metall und Substrat kam: es diffundierte Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht ins Metall. Um dieses Verhalten genauer zu untersuchen wurden weitere Schichten auf einkristallinen Saphir-Substraten[#] (1102) aufgebracht, welche inert gegenüber Reaktionen mit dem Metall sein sollten. Das Aufbringen der Schichten auf Saphir-Substrat,

* Mikropolish, Dicke: 600-660µm, 1,5-150 Ω/cm, Durchmesser: 6 Zoll

° Taiwan Semiconductor Manufacturing Co.,Ltd.

PB-Technik AG, Dicke: > 250 µm, Rauigkeit: 0,3 µm, Durchmesser: 2 Zoll

geschah ausschließlich durch Sputtern.

Vor dem Aufbringen der Metallschicht wurden die Oberflächen der SiO₂/Si- bzw. Saphir-Wafer gereinigt, um evtl. vorhandene Verunreinigungen zu entfernen, die die Haftung der Metallschicht auf dem Substrat beeinträchtigen könnten. Für diesen Reinigungsprozess wurden die Wafer mit einem, mit Aceton* befeuchteten, fusselfreien Tuch° gründlich abgewischt.

III.1.1 Elektronenstrahlverdampfung

Die Elektronenstrahlverdampfung ist eine Präparationsmethode bei der das jeweilige Metall durch den Beschuss mit einem Elektronenstrahl im Hochvakuum verdampft wird. Die gasförmigen Metallatome scheiden sich auf dem Substrat ab und führen dort zum Aufwachsen einer Schicht. Kontrolle über die Schichtdicke liefert ein neben dem Substrat angebrachter Schwingquarz, auf dem sich das Metall ebenfalls abscheidet und dessen Schwingungsfrequenz sich mit zunehmender Schichtdicke verringert. Da diese Messmethode nicht sehr genaue Ergebnisse lieferte, wurden die Schichtdicken bei Messungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) bestimmt. Bei der Bezeichnung der Proben, wird aber weiterhin der nominelle Wert verwendet.

Die, zur Herstellung der verwendeten Schichten, benutzte Aufdampfanlage wurde von der Universität-Gesamthochschule Kassel, Institut für Experimentalphysik IV, Arbeitskreis Prof. Dr. K. Röhl, zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um ein Gerät der Firma Leybold, Typ ESV 4, mit einer Leistung von 4 kW. In dieser Anlage wurde der Elektronenstrahl durch eine Umlenkung auf die Target-Metall-Pellets#, die sich in Kupfer-Tiegeln befanden, gelenkt und führte dort zur Verdampfung. Diese Umlenkung des Elektronenstrahls schützte die aufwachsende Schicht vor Verunreinigungen, die vom Filament der Elektronenkanone desorbieren können. Parallel zum Target befand sich das Substrat in ca. 30 cm Entfernung auf einem Substrathalter aus Edelstahl.

Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 10 kV verwendet. Der Emissionsstrom variierte je nach aufgedampften Metall zwischen 0,03 A und 0,24 A.

Im Hochvakuumssystem konnte vor dem Aufdampfen ein Druck von $5 - 10 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht werden. Während des Aufdampfprozesses sank

* Firma: Roth, 99,5% p.a.

° Firma: Kimberly Clark, Kimwipes Lite, Präzisionswischtücher

Firma: Alpha Chempur, Reinheit: 99,9%

dieser jedoch auf $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die unterschiedlichen Metallschichten wurden mit verschiedenen Aufdampfraten hergestellt. Diese lagen bei den Vanadiumschichten zwischen 5 und 6 nm/min. Bei den Niobschichten waren sie mit 3 – 5 nm/min etwas niedriger.

III.1.2 Magnetron-Sputtern

Ebenso wie bei der Elektronenstrahlverdampfung ist es das Ziel der Kathodenzerstäubung (engl. sputtering) Material von einem Target abzutragen und dieses auf einem Substrat als dünne Schicht abzuscheiden. Dazu wird ein Plasma erzeugt, indem eine Gasentladung in einem Inertgas bei einem Druck von 10^{-3} bis 10^{-2} mbar gezündet wird. Durch Stoßionisation entstehen freie Elektronen, positive Ionen und neutrale Atome bzw. Moleküle.

Nach außen hin, ist das Plasma elektrisch neutral, doch in seinem Inneren können beträchtliche Feldstärken herrschen. Das Anlegen eines elektrischen Feldes beschleunigt die positiven Ionen der Gasentladung in Richtung der Kathode. Dort zerstäuben sie das Target, durch Impulsübertragung, in Atome und kleinere Molekülfragmente. Diese hauptsächlich neutralen Teilchen aus der Oberfläche des Targets scheiden sich im Randbereich der Gasentladung auf anderen Oberflächen ab und bilden dort mit der Zeit dünne Schichten.

Die Zerstäubung der Oberfläche wird aber erst ab einer gewissen Energie der Primärionen erreicht. Diese Energieschwelle ist von der Sublimationsenergie des Targetmaterials abhängig und liegt für die meisten Materialien zwischen 10 und 40 eV. Erhöht man die Ionenenergie, steigt die Sputterausbeute an, doch ab einem Grenzwert von ca. 50 keV fällt sie wieder ab, da bei höheren Energien die Eindringtiefe ins Material zunimmt. Dadurch wird weniger Energie an die Oberflächenatome abgegeben und es können sich nicht so viele Teilchen aus der Oberflächenregion lösen.

Die Sputterausbeute S gibt das Verhältnis der Anzahl der pro einfallendem Primärion aus dem Target herausgelösten Festkörperatome an. Sie hängt vom Massenverhältnis von Ion zu Target, der Kristallinität und der Kristallorientierung des Targetmaterials, sowie von der Energie und dem Einfallswinkel der Primärionen, ab.

Man unterscheidet zwischen Gleichstrom(DC)- und Hochfrequenz(HF)-Sputtern. Die HF-Methode bietet die Möglichkeit auch nicht leitende Materialien in Form dünner Schichten zu präparieren. Da es sich bei den, für diese Arbeit verwendeten, Schichten aber um leitende Metallschichten handelte, wurde nur das Verfahren des Gleichstrom-Sputterns zu deren Herstellung verwendet. Beim Gleichstrom(DC)-Sputtern wird eine negative Gleichspannung von wenigen kV an die Kathode (Target) angelegt und die

gegenüberliegende Anode, auf der sich das Substrat befindet, wird auf Masse gelegt. Nach dem Zünden einer Gasentladung bildet sich, aufgrund der Potentialdifferenz zwischen Plasma und der negativen Elektrode, eine, nur wenige Millimeter große, dunkle Zone (Crookesche Zone) vor der Kathode aus (Abb. III.1). In dieser Zone liegt der größte Teil des Potentialgefälles, so dass die Ionen dort am stärksten beschleunigt werden. Sie treffen dann mit einer Energie von wenigen kV auf das Target und schlagen dort Teilchen heraus, die sich auf dem Substrat ablagern.

Mit dieser Anordnung können nur Schichten aus elektrisch leitenden Materialien erzeugt werden, da anderenfalls die positiven Ladungen der Ar-Sputter-Ionen nicht abgeführt werden könnten. Das Target würde sich positiv aufladen, wodurch das Beschleunigungspotential abgebaut würde und der Sputterprozess zum Erliegen käme. Beim Auftreffen der Ar-Ionen auf das Target werden, neben Teilchen aus der Oberfläche des Targets, auch Sekundärelektronen herausgeschlagen. Diese würden, wenn sie zum Substrat gelangen, das dort stattfindende Schichtwachstum stören und werden deshalb mittels eines Magneten in der Umgebung des Targets festgehalten.

Die, zur Herstellung der verwendeten Schichten, benutzte Sputteranlage wurde, ebenso wie die oben beschriebene Aufdampfanlage, vom Arbeitskreis von Prof. Dr. K. Röll der Universität-Gesamthochschule Kassel zur Verfügung gestellt. Es handelte sich um ein Gerät der Firma Leybold-Heraeus, Typ Z700, mit Magnetronkathoden PK75, die ebenfalls von Leybold stammen.

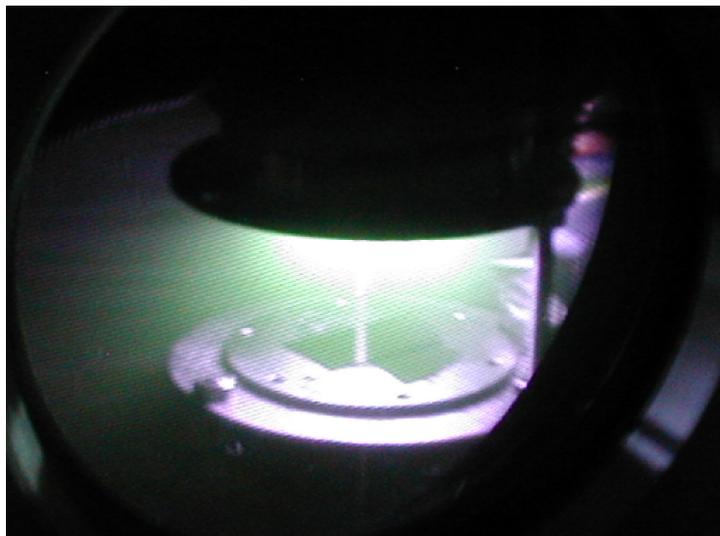


Abb. III.1:
Foto während des
Sputterprozesses
von Vanadium-
Schichten

III.2 Präparation und Charakterisierung

III.2.1 Thermowaage

Eine neuartige Thermowaage („inertial microbalance“) der Firma Rupprecht & Patashnick, welche die in situ-Verfolgung von Reaktionen im Gasstrom auch bei hohen Durchflussraten und Drücken ermöglicht, wurde zur Untersuchungen der Nitridierung von Vanadium- bzw. Niobschichten eingesetzt.

Aufgrund gerätetechnischer Mängel, wie z.B. eine nicht vorhandene Korrosionsbeständigkeit gegenüber aggressiven Gasen (Ammoniak, Sauerstoff, Wasserstoff), konnte das Potential der Thermowaage nicht vollständig ausgenutzt werden. Details zu den aufgetretenen Problemen werden weiter unten gegeben.

III.2.1.1 Funktionsprinzip

Das Messprinzip der Thermowaage beruht auf der Änderung der Schwingungsfrequenz eines oszillierenden Glaselementes (tapered element TE) mit sich ändernder Masse der Probe im Reaktor, welcher sich am Ende des Glaselementes befindet, nach Gleichung:

$$f^2 = k/m *$$

Gl. III.1:
Schwingungs-
gleichung

Das TE schwingt in Resonanzfrequenz, die durch ein elektronisches Feedback-System aufrecht erhalten wird. Bei sich ändernder Masse der Probe im Reaktor, ändert sich die Kraft mit der das TE angestoßen werden muss, um die Resonanzfrequenz aufrecht zu erhalten. Diese Kraftdifferenz dient zur Berechnung der Massenzu- bzw. -abnahme der Probe. Die Messung der Schwingungsfrequenz erfolgt über ein optisches System aus Lichtemitter und -detektor (Abb. III.2).

* f = Frequenz des schwingenden Systems
 k = Kalibrierkonstante des Glaselementes TE
 m = Masse des schwingenden Systems

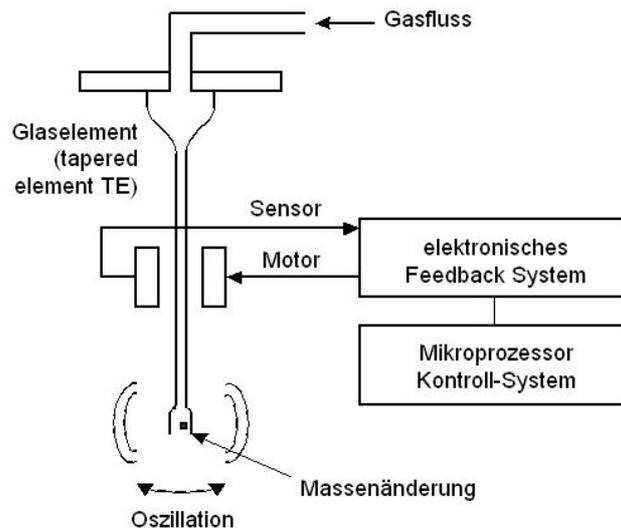


Abb. III.2:
Funktionsprinzip
der Thermowaage

Das Herzstück der Thermowaage ist das oszillierende Glaselement TE an dessen Ende sich die Probe in einem Reaktor befindet (Abb. III.3). Durch das Glaselement wird das Prozessgas geleitet, so dass die Probe den größtmöglichen Kontakt mit dem Gas bekommt. Spülgas, das außen am TE vorbei geleitet wird, dient dazu die Rückdiffusion des Prozessgases zu verhindern. Die Fixierung der Probe erfolgt durch Quarzwolle, die ober- und unterhalb der Probe angebracht wird. Mittels einer Kappe werden Quarzwolle und Probe festgehalten. Über einen Kontrollcomputer werden die Parameter der Reaktion, wie Temperatur, Heiz- und Abkühlrate, Gasfluss usw. geregelt.

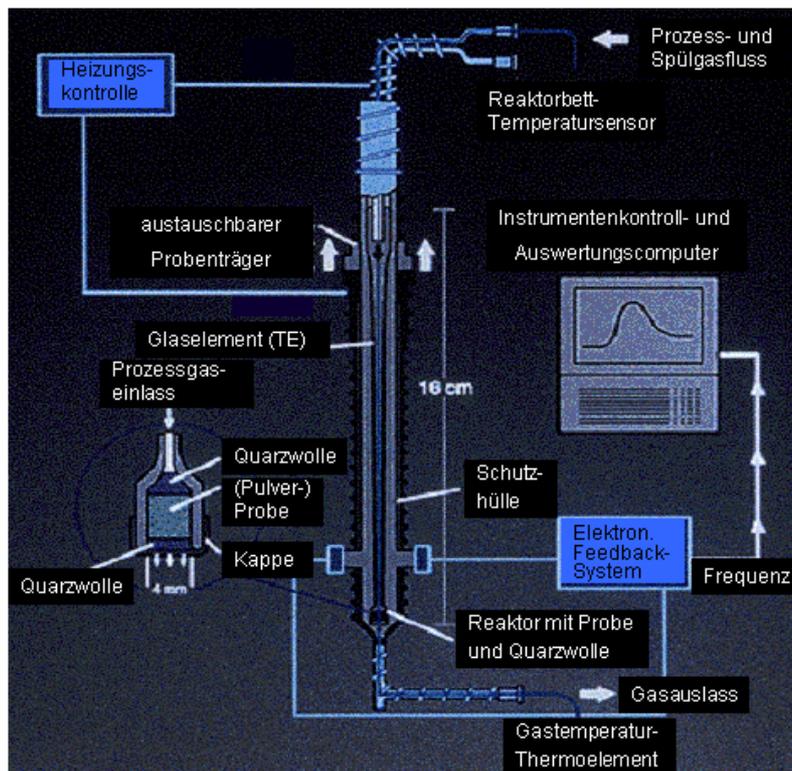


Abb. III.3:
schematische
Darstellung
der Thermowaage

III.2.1.2 Eigenschaften

Mit der Thermowaage steht ein analytisches Instrument zur Verfügung, das eine Massenauflösung von bis zu 1 µg möglich macht. Der Temperaturbereich, der mit der Thermowaage abgedeckt werden kann, reicht von -100°C bis 700°C. Mit Heiz- und Abkühlraten von 56 K/min und 8 K/min für die Reaktorheizung und 17 K/min und 3 K/min für die Vorheizung ähnelt die Thermowaage einem konventionellen Ofen. Als Prozessgas können die meisten Gase verwendet werden.* Die Flussraten betragen bis zu 2 l/min. Die zeitliche Auflösung liegt bei ~ 0,1 s. Drücke sind in diesem System bis zu 60 bar möglich. Der Reaktor kann eine Probenmenge von 100 mg fassen.

Der Unterschied zu einer herkömmlichen Thermogravimetrie besteht darin, dass bei der hier verwendeten Thermowaage die Massenänderung nicht über die Schwerkraft ermittelt wird, sondern über die Änderung der Schwingungsfrequenz des oszillierenden Reaktors nach Gleichung III.2:

$$\Delta m = k [1/f_1^2 - 1/f_0^2] \text{ }^\circ$$

Gl. III.2:
Berechnung der
Massenänderung

Weiterhin wird der Gasstrom bei dieser Thermowaage direkt durch die Probe hindurchgeführt und kommt somit in Kontakt mit der ganzen Probe womit eine homogene Reaktion gewährleistet wird. Das verwendete Prozessgas kann nach dem Passieren der Probe weiteren analytischen Untersuchungen (z.B. GC-MS, HPLC, IMR-MS usw.) zugeführt werden. Eine Kopplung der Thermowaagen-Software mit der, der verwendeten Gas-Analytik, ermöglicht detaillierte Aussagen über die sich bildenden Reaktionsprodukte und gibt somit Aufschluss über den Reaktionsmechanismus.

Da aufgrund von Temperatur- und Druckunterschieden, sowie beim Ändern des Prozessgases und dessen Flussrate, Massenänderungen auftreten, die nicht der Reaktion der Probe zuzuordnen sind, muss für jede Reaktion ein sogenannter „blank run“ mit einem inerten Material, z.B. Quarzwolle, durchgeführt werden. Bei hohen Temperaturen und Flussraten > 100 ml/min kommt es zu erhöhten Rauschwerten, so dass die oben genannte Auflösung von 1 µg nicht mehr erreicht werden kann.

* Bei den Versuchen im Rahmen dieser Arbeit stellte sich jedoch heraus, dass sich Ammoniak aufgrund seiner korrosiven Wirkung nicht als Prozessgas eignet.

° Δm = Massenänderung

k = Kalibrierungskonstante des Glaselementes TE

f_1 / f_0 = Schwingungsfrequenz zum Zeitpunkt t_1 / t_0

III.2.1.3 Verwendete Apparatur

Bei der verwendeten Thermowaage TEOM Series 1500 Pulse Mass Analyzer („inertial microbalance“) handelte es sich um ein Gerät der Firma Rupprecht & Patashnick Co., Inc. (USA). Der Glasreaktor, in dem die Proben getempert wurden, während parallel die Aufzeichnung der Massenänderung vorgenommen wurde, hatte ein Fassungsvermögen von 100 mg. Weiterhin standen zwei unterschiedliche Kappen zur Verfügung, die dazu dienten, den Reaktorinhalt am Herausfallen zu hindern (Abb. III.3): für Temperungen in Ammoniak wurde eine Platin-Kappe verwendet, während für Temperungen mit anderen Prozessgasen eine goldbeschichtete Edelstahlkappe eingesetzt wurde.

III.2.2 Rapid Thermal Processing

Das Rapid Thermal Processing (RTP) ist eine, in der Halbleiterindustrie, etablierte Methode und findet dort für Standardprozesse, z.B. die Präparation und Temperung dünner Oxidschichten, das Ausheilen von Implantationsschäden und die Dotierstoffaktivierung, Verwendung. Trotz einiger attraktiver Eigenschaften, wie die Führung schneller Prozesszyklen, geringe thermische Gesamtbelastung der Proben und Kompatibilität mit der Einzel-Wafer-Produktion, findet es in der anorganischen Synthese bislang wenig Anwendung. Obwohl es eine gute Möglichkeit zur Aufklärung von Reaktionskinetik und -mechanismus bietet, sowie kinetisch kontrollierte Produkte und auch metastabile Phasen zugänglich macht.

III.2.2.1 Funktionsprinzip

Im RTP werden die Proben, die sich in der Mitte einer Quarzglas-Reaktionskammer auf einem Graphit-Suszeptor befinden, kontaktlos mittels Wolfram-Halogenlampen aufgeheizt (Abb. III.4). Dabei werden sie vom Prozessgas umspült. Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein geeichtes Pyrometer*, dessen Signale die Lampenleistung steuern, um eine gewünschte Temperatur im Reaktor zu erreichen bzw. aufrecht zu erhalten. Durch die Verwendung von Temperrezepten wird eine hohe Reproduzierbarkeit der sich bildenden Produkte erreicht. Um ein schnelles Abkühlen der Probe zu gewährleisten, befindet sich diese auf einem Suszeptor, der nur über drei

* *Material: Kupfer, Wellenlänge: 2,7 μ m*

Quarzstäbchen in Kontakt mit der Quarzkammer steht. So können Probe und Suszeptor getrennt von der Umgebung durch den Prozesgasstrom abkühlen, was bei ihrer geringen Masse sehr schnell vonstatten geht.

III.2.2.2 Eigenschaften

Durch das kontaktlose Heizen mit Wolfram-Halogenlampen und durch die Kühlung der Reaktionskammer von außen mit Stickstoffgas hat das RTP sehr hohe Aufheiz- und Abkühlraten. Die Proben erfahren durch diese Art der Temperung in einem sogenannten Kaltwandreaktor nur eine geringe thermische Belastung und stehen nicht im Gleichgewicht mit ihrer Umgebung. So können auch kinetisch kontrollierte Produkte und metastabile Phasen abgefangen werden. Weiterhin ist auch der Ablauf von photoneninduzierten Reaktionsprozessen möglich, da beim Aufheizen nicht nur IR-Strahlung, sondern auch ein gewisser UV-Strahlungsanteil, von den Lampen abgeben wird.

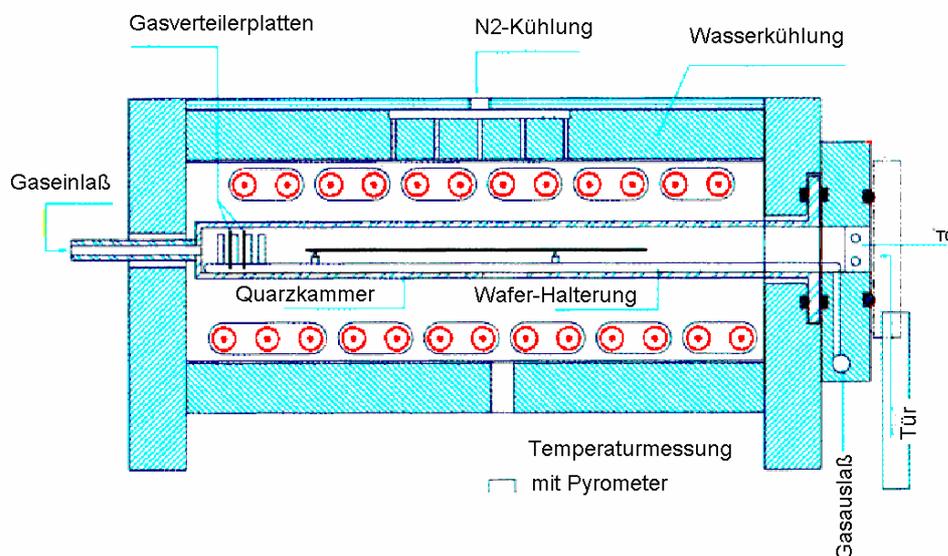


Abb. III.4:
RTP-
Funktionsprinzip

III.2.2.3 Verwendete Apparatur

Bei der verwendeten Apparatur handelt es sich um ein RTP-Gerät der Firma Steag-a.s.t. Das Modell SHS 100 MA besitzt Wolfram-Halogenlampen, die sich ober- und unterhalb der Reaktionskammer befinden. Es können Aufheizraten von bis zu 400 K/s erreicht werden. Die Reaktionskammer

besteht aus Quarzglas, das von außen von einem goldbeschichteten Messingblock umgeben ist. In der Kammer ist ein Gestell aus Quarzglas montiert auf welchem ein Suszeptor, auf dem die Proben liegen, platziert werden kann. Der hier verwendete 4-Zoll-Suszeptor kommt nur durch drei kleine Quarzpins mit dem Gestell und der Kammer in Verbindung, wodurch ein schnelles Abkühlen der Proben nach der Temperung gewährleistet wird.

Während des Prozesses wird die Reaktionskammer vom Prozessgas in laminarer Strömung durchspült. Für das verwendete RTP-Gerät stehen zwei Gaslinien zur Verfügung. Über die Linie 1 können die Gase Stickstoff, Argon, Wasserstoff oder Sauerstoff eingespeist werden, während die Linie 2 ausschließlich für den Einsatz von Ammoniak verwendet wurde. Die Flussraten des Reaktionsgases können von 0,2 l/min bis 10 l/min in Schritten von 0,1 l/min variiert werden.

Die Reaktionskammer wird während des Prozesses von außen mit Stickstoff umspült, um ein schnelles Abkühlen nach dem Tempern zu gewährleisten. Je nach gewählter Temperatur kann der Stickstoff-Spülstrom von 5 m³/h bis 25 m³/h geregelt werden.

III.2.2 Röntgenbeugung (XRD)

Die Röntgenbeugung stellt eine bequeme Möglichkeit zur qualitativen Identifizierung kristalliner Verbindungen dar.

III.2.2.1 Funktionsprinzip

Das Meßprinzip beruht auf der Tatsache, daß jedes Atom in einem Kristall Röntgenstrahlung streut. Die gestreute Röntgenstrahlung interferiert meist destruktiv, es sei denn, die Atome sind periodisch angeordnet. Dann kommt es unter spezieller Geometrie zur konstruktiven Interferenz und man kann einen Reflex detektieren. Die Bedingungen unter denen ein Strahl gebeugt wird, können mit der Bragg-Gleichung ermittelt werden:

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

Gleichung: III.3:
Bragg-Gleichung

* λ = Wellenlänge der verwendeten Strahlung

Θ = Einfallswinkel der Strahlung

d = Netzebenenabstand

n = Netzebenenzahl

III.2.2.2 Eigenschaften

Der Austrittswinkel der gebeugten Strahlung hängt nur von der Größe und der Form der sich wiederholenden Einheit, der Einheitszelle, und der Wellenlänge der anregenden Röntgenstrahlung ab. Die Intensität des gebeugten Strahls dagegen ist abhängig von der Art der Atome im Kristall und ihrer Position in der Einheitszelle. Da jede kristalline Substanz ein einzigartiges Beugungsbild erzeugt, wenn man die Beugungsrichtung und die Intensität der gebeugten Strahlung betrachtet, kann man unbekannte Verbindungen anhand ihres Röntgendiffraktogramms identifizieren. Zur Identifizierung der untersuchten Proben wurde die Datenbank *PCICDDWIN-Datenbank Version 2.0 ICDD 1998 JCPDS International Centre for Diffraction Data* herangezogen.

III.2.2.3 Verwendete Apparatur

Bei dem verwendeten Gerät handelte es sich um ein Θ - Θ -Diffraktometer der Firma STOE. Es wurde mit Cu-K_{α} -Strahlung und einer Leistung von 1,6 kW (Spannung: -40 kV und Emissionsstrom: 40 mA) betrieben. Die Messungen erfolgten unter einer Verkippung der Geometrie um $0,4^{\circ} 2\Theta$, um den störenden Einfluss von Substratreflexen zu minimieren.

III.2.3 Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS)

Die Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) ist eine Analysenmethode, die sich durch einfache und gute Quantifizierbarkeit, verbunden mit einer sehr guten Tiefenauflösung, auszeichnet. Häufig wird sie zur Analyse von Mehrkomponent-Schichtsystemen und Multilayern eingesetzt. Aber auch die Analyse von dielektrischen und elektrisch isolierenden Proben ist mittels SNMS möglich, da durch eine sog. Hochfrequenzmethode (HFM) die durch Primär- und / oder Sekundärstrahlung induzierte elektrische Aufladung der Probe vermieden werden kann.

III.2.3.1 Funktionsprinzip

Zur SNMS-Analyse wird die zu untersuchende Probe mit Edelgasionen beschossen, wodurch sich hauptsächlich Neutralteilchen ($> 90\%$) herauslösen (Abb. III.5). Diese werden ionisiert und massenspektrometrisch nachgewiesen. Die Nachionisation, die für die Detektion der aus der Probe herausgeschlagenen Teilchen notwendig ist, kann durch Elektronenstoß mit

einem Elektronenstrahl, in einem heißen Elektronengas (Plasma) oder durch Photoionisation mit einem Laser erfolgen.

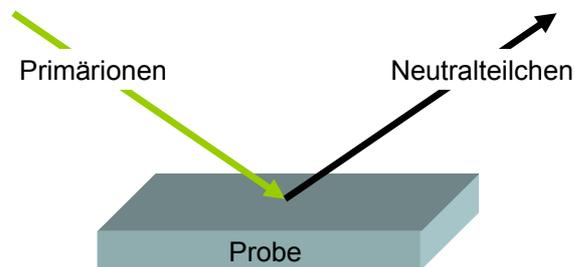


Abb. III.5:
Schema des
Probenabtrags bei
SNMS-Messungen

III.2.3.2 Eigenschaften

Im Vergleich zur Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) bietet die SNMS einige Vorteile. Dazu zählt die einfachere Quantifizierbarkeit, da durch die Entkopplung von Emissions- und Ionisationsprozess die Nachweiswahrscheinlichkeit verschiedener Atome nahezu unabhängig von der Zusammensetzung der Probe ist. Bei SIMS-Messungen beeinflussen Matrixeffekte die Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Atome im Material, da diese von der chemischen Umgebung, insbesondere von den Hauptbestandteilen der Probe, beeinflusst werden. Ist die Matrix nicht bekannt können keine quantitativen Aussagen über die Konzentration eines Analyten gemacht werden, denn für jede Matrix ändert sich die Sensitivität (Ionierungs-, und Austrittswahrscheinlichkeit) des Analyten. Deshalb müssen die Sensitivität und die Empfindlichkeitsfaktoren für jede Matrix bestimmt werden.

Bei SNMS-Messungen werden die geladenen Teilchen zuerst entfernt und die Neutralteilchen in einer Teilchenwolke, die sich ca. 1 μm über der Probenoberfläche befindet, nachionisiert. Dadurch steigert sich die Sensitivität um das 10-fache und die Matrixeffekte werden verringert. Bei SIMS-Messungen werden die Sekundärionen, besonders bei Proben mit rauhen Oberflächen und Isolatoren durch elektrische Felder in ihrer Flugbahn beeinflusst. Bei der Analyse mittels SNMS besteht keine Beeinflussung der zu untersuchenden Teilchen, da deren Ionisation unabhängig von elektrischen Feldern auf der Probenoberfläche in einem Bereich über der Probe erfolgt. Dadurch wird die Flugbahn der Neutralteilchen zum Massenspektrometer nicht von Feldlinien beeinflusst.

III.2.3.3 Verwendete Apparatur

Bei der verwendeten Apparatur handelt es sich um ein Gerät der Firma Leybold mit der Typbezeichnung INA 3. Das Abtragen der Neutralteilchen erfolgte mit Ar-Ionen einer Primärionenenergie von 1040 eV und einer Stromdichte von ca. 1 mA/cm². Die Abtragraten lagen zwischen 0,2 und 0,3 nm/s. Zur Nachionisation wurde ein Ar-Plasma verwendet, bevor die Teilchen dann in einem Quadrupol-Massenspektrometer detektiert wurden.

Die SNMS-Messungen wurden von Herrn Dr. Bock am IFOS, Institut für Oberflächen und Schichtanalytik GmbH (Leitung: Prof. H. Oechsner, Dr. Kopnarski), in Kaiserslautern durchgeführt.

III.2.4 Transmissionselektronenmikroskopie gekoppelt mit Elektronenenergieverlustspektroskopie (TEM/EELS)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) stellt eine Methode zur Untersuchung von Festkörpern und biologischen Proben dar. Ihre Bedeutung für das Verständnis einer Vielzahl von Phänomenen, nicht zuletzt im Bereich der Halbleiter, steigt zunehmend. TEM ermöglicht das Studium der Mikrostruktur (Kristallstruktur, Grenzflächen, Defekte, Einschlüsse, etc.) von Probenquerschnitten und die Aufnahme von Elementverteilungsbildern unterschiedlichster Proben.

III.2.4.1 Funktionsprinzip

Das TEM gleicht dem klassischen optischen Mikroskop, bis auf die Abweichungen, die aufgrund der Elektronenoptik auftreten. Die Elektronenquelle besteht aus einer klassischen Wolfram-Kathode, einer Lanthan-Hexaborid-Kathode oder einer Feldemissionskathode. Durch einen Wehnelt-Zylinder wird der emittierte Elektronenstrahl punktuell fokussiert und dient zur Ausleuchtung der ganzen Probe. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen liegt zwischen einigen 10 Kilovolt und bis zu über einem Megavolt. Die Wellenlänge der zur Analyse verwendeten Elektronen ist demnach viel kleiner als der typische interatomare Abstand. Da die numerische Apertur von magnetischen Linsen sehr viel kleiner als eins ist, benötigt man diese extrem kleinen Wellenlängen. Die von den Elektronen durchleuchtete Probe wird mit magnetischen Linsensystemen, die der Optik von Lichtmikroskopen nachempfunden sind, abgebildet. Als Detektoren können entweder Phosphorschirme, photographische Emulsionen oder aber CCD-Kameras eingesetzt werden.

III.2.4.2 Eigenschaften

Zur Untersuchung von Proben im TEM ist es notwendig diese in Form dünner (~ 100 nm), elektronentransparenter Querschnitte zu präparieren. Neben der Untersuchung der Mikrostruktur bietet sich im TEM die Möglichkeit energiegefilterte Bilder aufzunehmen. In diesem sogenannten EFTEM-Modus wird vom Detektor nur ein gewisser, für das zu untersuchende Element charakteristischer, Energiebereich der Elektronen aufgezeichnet. So kann man Elementverteilungsbilder für die in einer Probe vorhandenen Atome erstellen.

Die Elektronenenergieverlust-Spektroskopie (EELS) bietet die Möglichkeit, Aussagen über die Art und Menge der Atome in der Probe, deren elektronische Situation und ihre direkte Umgebung zu machen.

III.2.4.3 Verwendete Apparatur

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

Die Untersuchungen wurden von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. F. Hofer und Dr. P. Warbichler am Forschungsinstitut für Elektronenmikroskopie (FELMI) der TU Graz durchgeführt.

III.3 Nitridierung von Vanadium und Niob

In der oben beschriebenen Thermowaage wurde hauptsächlich das Übergangsmetall Vanadium, in Pulverform bzw. in Form dünner Schichten, getempert. Es wurden aber auch einige Nitridierungen an Niob-Pulver durchgeführt.

Für Temperungen mittels Rapid Thermal Processing wurden die Metalle Vanadium und Niob ausschließlich in Form dünner Schichten eingesetzt, da das Gerät nicht für die Verwendung von Pulvern ausgelegt ist.

III.3.1 Nitridierung von pulverförmigem Vanadium in der Thermowaage

Zur Temperung der Pulverproben wurden ca. 100 mg des Vanadium-Pulvers* eingewogen und in den Reaktor gefüllt. Ober- und unterhalb der Probe wurde Quarzwolle zur Fixierung des Pulvers angebracht, die durch eine Kappe am Herausfallen aus dem Reaktor gehindert wurde (Abb. III.6).

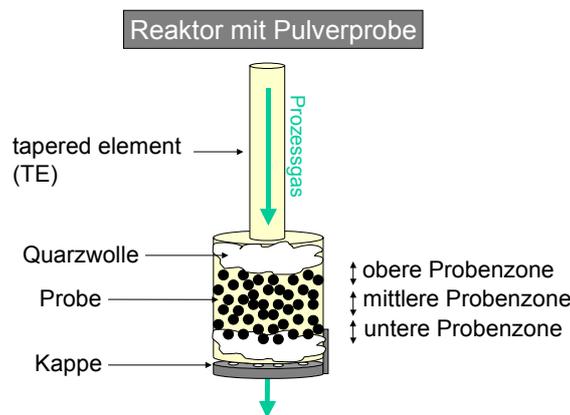


Abb. III.6:
Schema des
Glasreaktors mit
Pulverprobe

III.3.1.1 Temperrezepte

Um vergleichbare Bedingungen bei den verschiedenen Temperungen zu gewährleisten wurde ein Temperprogramm erstellt, bei dem dann nur noch Temperatur, Gasflussrate, Druck und Gasart, entsprechend der gewünschten Reaktionsbedingungen, variiert wurden. Beispielhaft ist hier das Programm für eine Temperung bei 700°C mit Stickstoff als Prozessgas gezeigt:

* Firma: Alpha Chempur, Korngröße,: < 44 µm, 99,5% Reinheit

Schritt	Dauer	Vor- heizung	Reaktor- heizung	Prozessgas	Spülgas	Druck
1	10 min	RT	RT	Ar (50ml/min)	Ar (100ml/min)	1 bar
2	60 min	300°C	700°C	Ar (50ml/min)	Ar (100ml/min)	1 bar
3	10 min	300°C	700°C	Ar (50ml/min)	Ar (100ml/min)	1 bar
4	60 min	300°C	700°C	N ₂ (50ml/min)	Ar (100ml/min)	1 bar
5	10 min	300°C	700°C	Ar (50ml/min)	Ar (100ml/min)	1 bar
6	30 min	45°C	45°C	Ar (50ml/min)	Ar (100ml/min)	1 bar
7	10 min	45°C	45°C	-	-	-

Tab. III.1:
Temperrezept für
eine Reaktion bei
700°C in Stickstoff

Vor Beginn der Temperung wurde die Thermowaage zehn Minuten lang ohne zu erhitzen, unter Spülen mit einem Inertgas (sowohl als Prozess- als auch als Spülgas), in diesem Fall Argon, betrieben, um anfängliche Massenschwankungen auszugleichen. Diese Störeffekte traten zu Beginn jeder Temperung auf und waren darauf zurück zu führen, dass ein Einpendeln des schwingenden Reaktors notwendig war. Außerdem führte das Öffnen der Massenflussregler zum Einlassen der Gase ebenfalls zu Massenschwankungen, die durch diesen ersten Schritt ausgeglichen werden sollten. Nach dieser „Einschwingphase“ wurde die Temperatur auf die gewünschte Endtemperatur gesteigert. In diesem Fall wurde die Vorheizung auf 300°C und die Reaktorheizung auf 700°C eingestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Heizraten von Vor- und Reaktorheizung (17 K/min bzw. 56 K/min) wurde die Dauer für diesen Programmschritt auf eine Stunde festgelegt. Damit war gewährleistet, dass beide Heizungen die vorgegebene Temperatur erreichen können und ein eventuelles über die Temperatur hinauschießen (ein sog. „overshoot“) ausgeglichen wird. Im Anschluss an das Aufheizen wurde ein 10-minütiger Stabilisierungsschritt eingefügt, bevor das Prozessgas von Argon auf Stickstoff umgeschaltet wurde. Je nach Länge der gewünschten Temperung (hier 60 Minuten) wurde dieser Prozessschritt gehalten bevor wieder zurück zum Inertgas Argon gewechselt wurde. Nach einer Spülzeit von 10 Minuten fing die Abkühlphase an, die bei einer definierten Temperatur von 45°C endete. So wurden vergleichbare Bedingungen gewährleistet, auch wenn die Raumtemperatur aufgrund unterschiedlicher Sonneneinstrahlung ins Labor variierte. Die Abkühlphase dauerte in diesem Fall ca. 2 Stunden. Die hier angegebene Dauer des Abkühlschrittes von 30 Minuten reichte also nicht aus, um die gewünschte Endtemperatur von 45°C zu erreichen. Das Programm der Thermowaage war aber in der Lage dies zu erkennen und die Abkühldauer entsprechend zu verlängern, bis die angegebene Endtemperatur erreicht war. Da auch hier die Vorheizung eine längere Abkühldauer benötigte, wurde diese als

Ausgangspunkt für die Festlegung der Dauer dieses Schrittes verwendet. Im Anschluss an die Temperung wurden Prozess- und Spülgasfluss gestoppt und nach 10 Minuten wurde die Thermowaage ausgeschaltet. Danach konnte die Pulverprobe aus dem Reaktor entfernt werden, der in situ aufgezeichnete Massenverlauf ausgewertet werden und die Probe mittels weiterer analytischer Methoden untersucht werden.

Bei jeder Temperung kommt es zu Massenänderungen, die nicht auf die Reaktion der Probe mit dem Prozessgas zurückzuführen sind, sondern durch das Umschalten von Gasen, durch Druck- oder Gasflussänderungen oder durch das Erhitzen verursacht werden. Deshalb muss für jeden Versuch, bei dem eine dieser Komponenten geändert wird, ein sogenannter „blank run“ mit einem inerten Füllmaterial im Reaktor durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde die auch zur Stabilisierung der Pulverprobe im Reaktor verwendete Quarzwolle benutzt. Die Ergebnisse dieses blank runs müssen von denen der Probertemperung abgezogen werden, um die Massenänderung der Probe aufgrund ihrer Reaktion mit dem Prozessgas zu erhalten. Abb. III.7 zeigt beispielhaft die Temperung von Vanadium-Pulver bei 600°C für eine Stunde. Die blaue Kurve (ATM = average total mass) zeigt die Massenänderung während des Prozesses mit der Vanadium-Probe im Reaktor, während die rote Kurve den Verlauf des blank runs wiedergibt. Subtrahiert man nun die erhaltenen Daten voneinander, erhält man in der gelb dargestellten Kurve (dm = Massenänderung) die Massenänderungen, die auf die Reaktion der Probe mit dem Prozessgas zurückzuführen sind.

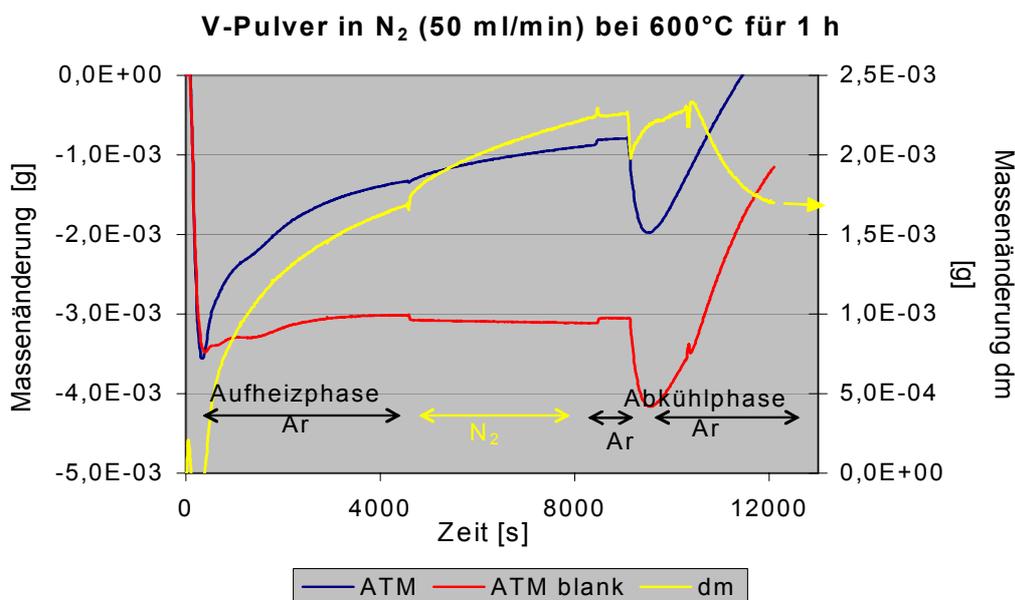


Abb. III.7:
Massenänderung (dm) bei einer Temperung mit der Thermowaage. (Für die gelbe Kurve gilt die rechte y-Achse.)

Da trotz gleicher Prozessführung während der Reaktion und dem blank run auch in den Bereichen, in denen nur Spülgas eingesetzt wurde,

unterschiedliche Kurven resultierten, wurde für die Ermittlung der reaktionsbedingten Massenänderung der zu untersuchenden Probe nur der Teil der Massenänderungskurve verwendet, in dem das Prozessgas eingesetzt wurde. Der Unterschied in den Massenänderungskurven ist auf die unterschiedlichen Materialien und Massen im Reaktor während der Reaktion und dem blank run zurückzuführen.

In Abb. III.7 erkennt man in dem Bereich der rot dargestellten Massenänderungskurve des blank runs, in dem das Prozessgas Stickstoff eingesetzt wurde, ein leichtes Abfallen der Kurve, obwohl aufgrund der Verwendung von inerter Quarzwolle, keine Reaktion mit dem Prozessgas zu erwarten ist. Der scheinbare Massenverlust ist auf einen sogenannten Massendrift (siehe Anhang A) in der Thermowaage zurückzuführen, der nicht zu beheben war. Laut Herstellerangaben sollte er sich aber im Laufe der Zeit immer weniger auf die Reaktionsergebnisse auswirken.

III.3.1.2 Temperungen von Vanadium in Stickstoff

Vanadium-Pulver wurde in der Thermowaage unter Verwendung folgender Prozessgase getempert: Stickstoff, Ammoniak, Argon, Wasserstoff und Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch. Als Spülgas wurde in allen Fällen Argon verwendet. Die Temperungen unter Verwendung von Argon bzw. Wasserstoff waren zwar für die Nitridierung der Pulverproben nicht geeignet, sie wurden aber dennoch durchgeführt, um eine unerwünscht auftretende Oxidation während des Prozesses genauer zu untersuchen (Kap. III.3.1.6).

Neben der Temperatur wurde die Temperzeit (1 - 60 Minuten) und der Druck (1 – 10 bar) variiert, um Zeit- und Druckabhängigkeit der Nitridbildung bei den verschiedenen Temperaturen zu untersuchen.

III.3.1.2.1 Temperungen unter Normaldruck

Die Pulverproben, die in Stickstoff getempert wurden, wurden zunächst bezüglich der Temperatur- und Zeitabhängigkeit der Nitridbildung untersucht. Dazu wurde das Pulver bei 400°C bis 700°C eine, zehn oder 60 Minuten lang getempert.

1 Minute

Abb. III.8 zeigt die Massenänderung nach einminütiger, zehnminütiger und 60-minütiger Temperung.

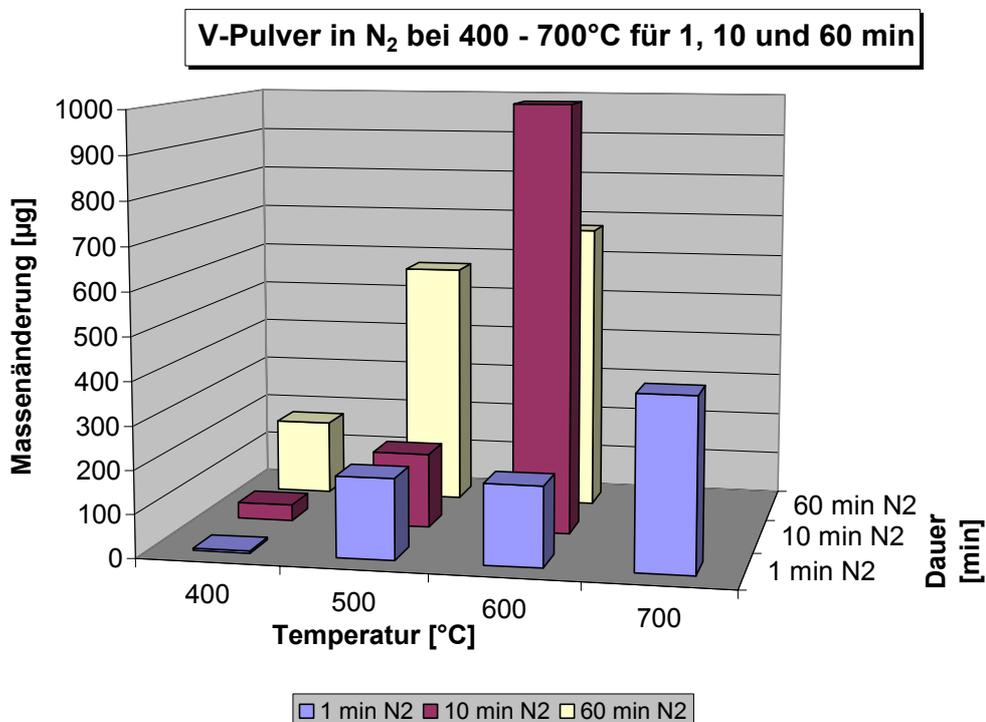


Abb. III.8:
Massenänderung
bei einer TW-
Temperung in N₂
bei 400–700°C für
1, 10 und 60 min

Wie oben bereits erwähnt, wurde nur der Teil der Kurve, in dem die Reaktion mit dem Prozessgas stattfindet, zur Auswertung der Massenänderung herangezogen.

Aufgrund von Gasstößen kam es zu einem sehr unruhigen Verlauf der Massenänderung. Diese starken Schwankungen sind auf das Umschalten vom Spülgas zum Prozessgas zurück zu führen. Wird das Prozessgas eingeschaltet, steuert das Programm den Massenflussregler des gewählten Prozessgases an, der sich dann vollständig öffnet und das Gas erst danach auf die gewünschte Flussrate herunterregelt.

Es dauert also eine gewisse Zeit, bis sich der gewünschte Gasfluss eingestellt hat und die Gasstöße, die sich natürlich auf das Schwingverhalten des Reaktors und somit auch auf die Massenänderung der Probe auswirken, ausgeglichen sind. Die Temperzeit von einer Minute erwies sich als zu kurz um diese Störungen auszugleichen. Aus diesem Grund und der Übersichtlichkeit halber sind die Massenänderungen in Balkendiagrammen dargestellt.

Weiterhin wurde festgestellt, dass es trotz der Verwendung eines Temperprogrammes zu großen Unterschieden in der Dauer des

Prozessgasflusses kam. Aufgrund dieser Probleme wurde in weiteren Versuchen die Temperzeit auf zehn Minuten bzw. eine Stunde verlängert, um diese Störung zu minimieren.

Betrachtet man, trotz der oben erwähnten Unzulänglichkeiten, die Massenänderungen während der einminütigen Temperungen bei 400°C bis 700°C, sieht man im Großen und Ganzen den erwarteten Anstieg der Massenzunahme, mit steigender Temperatur. Die Temperung bei 400°C hat einen Massenanstieg von 5 µg zur Folge, während bei 500°C die Probe um 186 µg schwerer wird. Bei 600°C beträgt die Massenzunahme 184 µg und die Probe, die bei 700°C getempert wurde, hat 397 µg an Gewicht zugenommen. Die starke Massenzunahme bei der 500°C-Temperung im Vergleich zur Temperung bei 600°C und zur 10-minütigen Temperung bei 500°C ist wahrscheinlich auf einen Ausreißer-Wert zurückzuführen.

Weiterhin wurden die getemperten Proben mittels Röntgenbeugung (XRD) untersucht (Abb. III.9). So konnten die festgestellten Massenzunahmen der Bildung unterschiedlicher Vanadiumnitride und -oxide zugeordnet werden. Nach den oben beschriebenen einminütigen Temperungen bei 400°C bis 600°C wurde mittels XRD die feste Lösung von Stickstoff in Vanadium V(N) und das Oxid V₉O detektiert. Mit steigender Temperatur nahm die Stickstoffeinlagerung ins Vanadiumgitter zu und auch der Anteil der Phase V₉O wurde größer. Ab einer Temperatur von 600°C war ansatzweise die Bildung von V₂N und, anhand von Schultern an den Hauptreflexen von V₉O zwischen 41 und 43° 2θ, V₁₆O₃ zu sehen. Und bei der 700°C-Temperung entstand zusätzlich zu den bereits erwähnten Phasen VN.

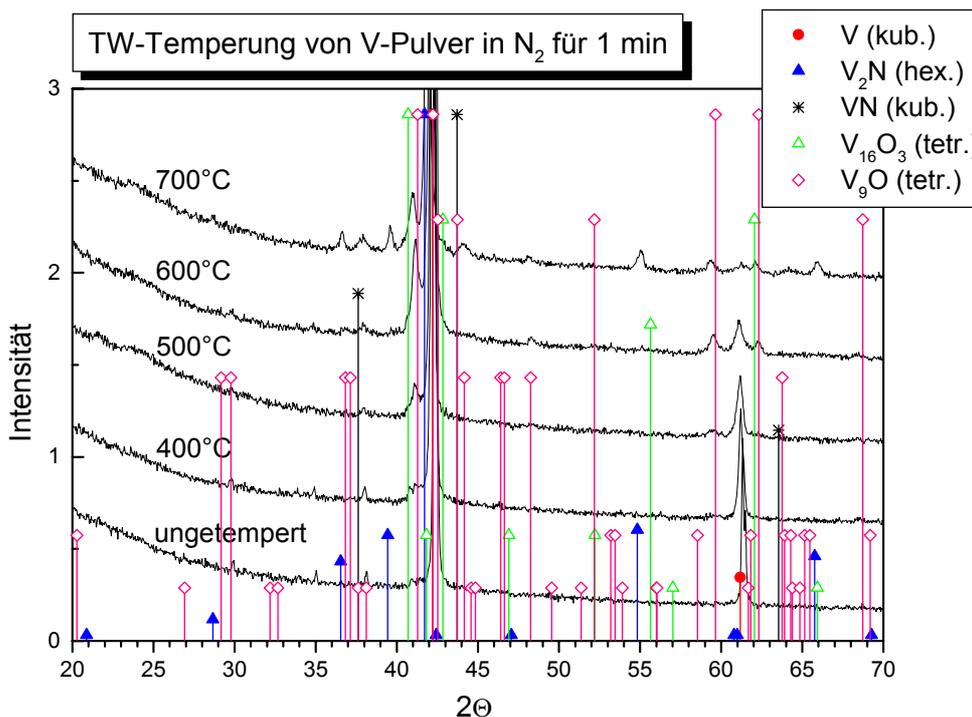


Abb. III.9: Diffraktogramme der TW-Temperungen in N₂ bei 400–700°C für 1 min

Im Diffraktogramm der Probe, die bei 600°C getempert wurde, war der Anteil an gebildetem Oxid V_9O im Vergleich zu den anderen Proben am größten, doch die Phase $V(N)$ war auch hier noch dominant. Erst bei der Höchsttemperatur von 700°C nahm der Anteil der festen Lösung von Stickstoff in Vanadium deutlich ab und die hexagonale Phase V_2N bildete den Hauptanteil der Probe, was anhand des (200)-Reflexes von Vanadium bei ca. $61^\circ 2\Theta$ zu erkennen war. In Abb. III.9 und III.10 erkannte man eine kleine Verschiebung der Reflexe von V_2N zu größeren Winkeln als in der Literatur beschrieben. Das deutete darauf hin, dass das entstandene V_2N nicht ganz die genannte Stöchiometrie besaß, sondern weniger Stickstoff vorhanden war. Dadurch waren die Gitterkonstanten der Phase kleiner, wodurch die Reflexverschiebung zu größeren Winkeln zu Stande kam. Auch die Phase VN entsprach nicht ganz der Stöchiometrie 1 : 1, was auch hier anhand einer Reflexverschiebung sichtbar wurde.

Anhand der verkleinerten Darstellung der Diffraktogramme in Abb. III.10 ließ sich die Bildung und Entwicklung der festen Lösung von Stickstoff in Vanadium anschaulich darstellen. Der Hauptreflex der ungetemperten Probe des kubischen Vanadium-Kristallgitters stimmte nicht genau mit dem Literaturwert überein, sondern war um ca. $0,2^\circ 2\Theta$ zu größerem Winkel verschoben. Durch die Einlagerung von Stickstoff-Atomen während der Temperung des Pulvers, verschob sich der Hauptreflex zu kleinerem Winkel.

Auch die Form des Reflexes änderte sich mit zunehmender Stickstoffeinlagerung. Die Halbwertsbreite der Reflexe wurde größer, was darauf schließen ließ, dass die Kristallinität der Probe abnahm. Besonders zwischen den Diffraktogrammen der 400°C- und der 500°C-Probe war diese Veränderung deutlich zu sehen. Anhand Abb. III.10 konnte man auch die substöchiometrische Bildung von $V_{16}O_3$ erkennen. Bei der 700°C-Probe erkannte man, dass der Hauptreflex dieser Phase zu größerem 2Θ -Winkel verschoben war. Das Oxid V_9O hatte bereits ab der 400°C-Temperung die vorgegebene Stöchiometrie erreicht und lagerte mit zunehmender Temperatur immer mehr Sauerstoff ein, so dass es zu einer Reflexverschiebung zu kleineren Winkeln kam. Bei der 700°C-Probe fand sich der stärkste Reflex von V_2N ebenfalls bei einem größeren 2Θ -Wert. Anhand der Thermowaagen-Temperungen konnten jedoch keine Aussagen über dessen Verhalten bei höheren Temperaturen gemacht werden, da mit 700°C die Höchsttemperatur für Versuche in der Thermowaage erreicht war. Allerdings war aus früheren Untersuchungen⁵⁰ im Ofen oder mittels Rapid Thermal Processing (RTP) bekannt, dass sich mit steigender Temperatur auch die Reflexe von V_2N den Literaturwerten nähern.

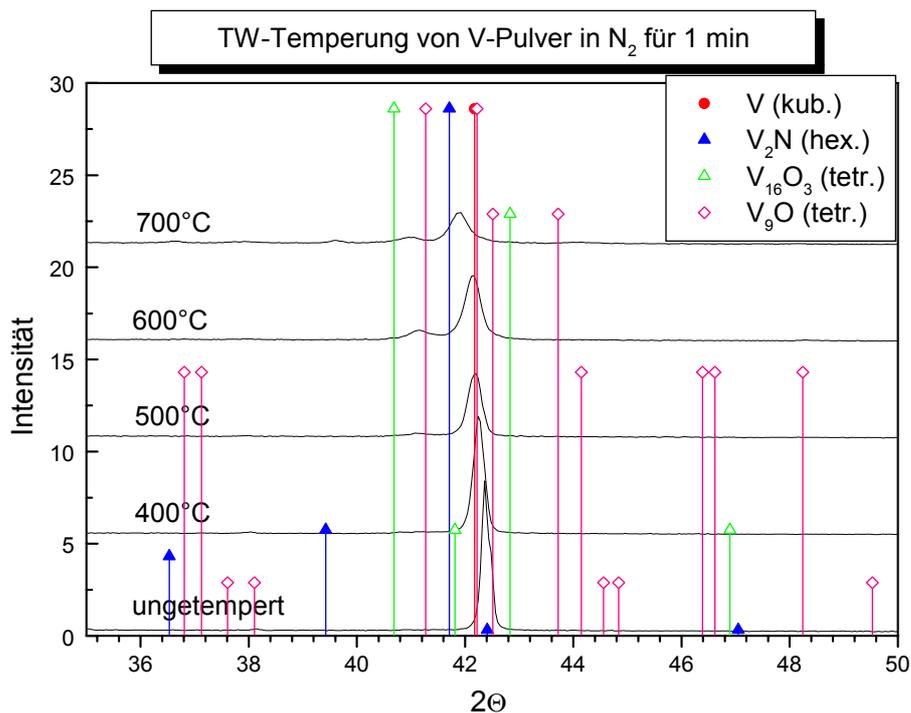


Abb. III.10: Verkleinerte Darstellung der Diffraktogramme der TW-Temperungen in N₂ bei 400–700°C für 1 min

10 Minuten

Die zehnmütigen Temperungen zeigten ein ähnliches Ergebnis (Abb. III.8). Insgesamt war die Massenzunahme der Probe bei der längeren Temperzeit größer. Der geringere Wert bei der 500°C-Temperung im Vergleich zu dem einmütigen Versuch ist auf einen Ausreißer-Wert bei der kurzen Temperung zurück zu führen.

Die mittels XRD detektierten Phasen waren für diese Temperungen folgende: ähnlich wie bei den einmütigen Temperungen entstanden bei 400°C bis 600°C V(N) und V₉O, wobei bei 600°C ansatzweise die Bildung von V₂N und V₁₆O₃ zu beobachten war. In der Probe, die bei 700°C getempert wurde, entstand zusätzlich noch die Phase VN. Auch bei diesen Temperungen erkannte man mit steigender Temperatur eine Zunahme der Bildung der oxidischen Phase V₉O, bis diese, durch das Entstehen der Nitridphasen V₂N und VN bei 700°C, gestoppt wurde. Das Nitrid VN trat nach der 700°C-Temperung deutlicher auf als nach der einmütigen Temperung bei dieser Temperatur. Die Diffraktogramme der Proben, die bei tiefen Temperaturen getempert wurden, zeigten kaum Unterschiede zu denen der kürzeren Temperungen. Nur das Diffraktogramm der Probe, die bei 700°C getempert wurde, zeigte deutlich größere und schärfere Reflexe für die Phase VN. Durch die längere Temperzeit konnte sich mehr VN bilden. Bei den tieferen Temperaturen wirkte sich die Verlängerung der Temperzeit nicht auf die

Phasenbildung aus, weil die Temperaturen für die Nitridbildung zu gering waren.

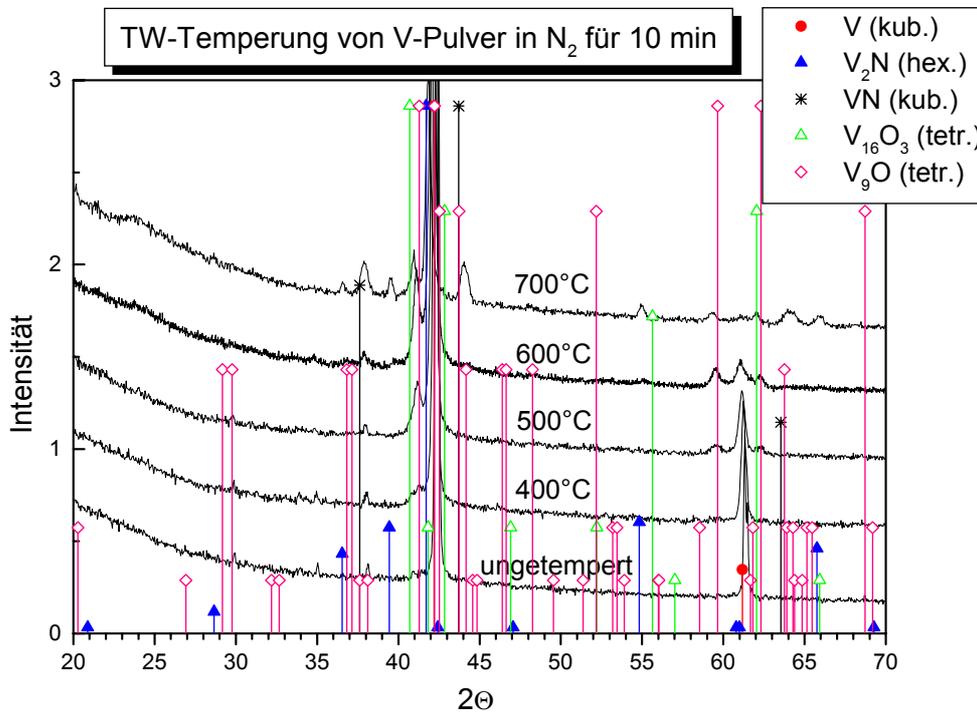


Abb. III.11: Diffraktogramme der TW-Temperungen in N₂ bei 400–700°C für 10 min

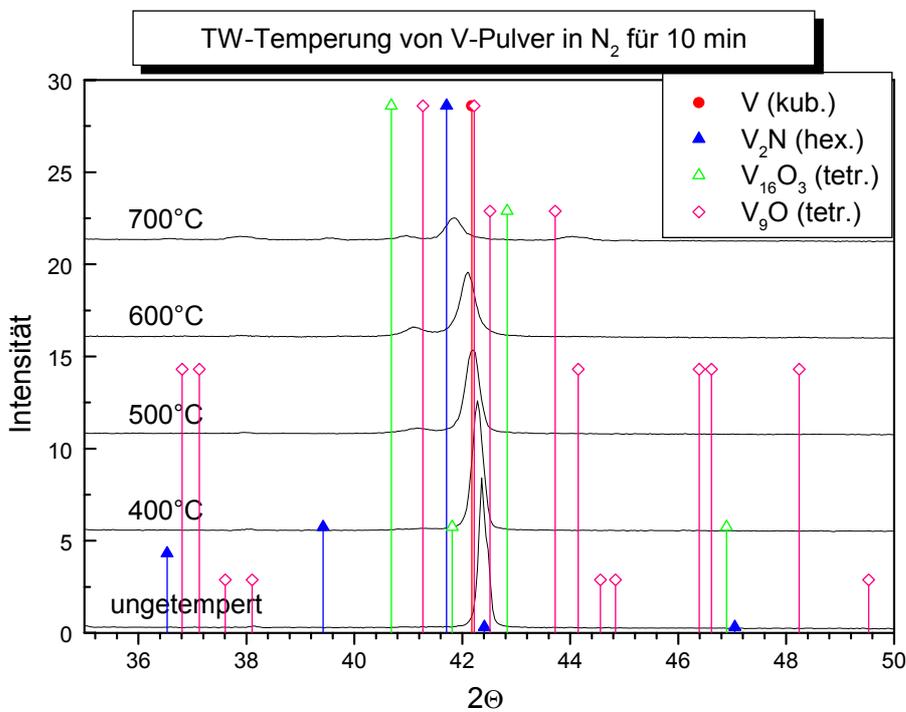


Abb. III.12: Verkleinerte Abbildung der Diffraktogramme der TW-Temperungen in N₂ bei 400–700°C für 10 min

Anhand der verkleinerten Abb. III.12 konnte man auch bei den zehnmütigen Temperungen durch die „Wanderung“ des Vanadium-Hauptreflexes, die

zunehmende Einlagerung von Stickstoff in das Vanadiumgitter mit steigender Temperatur beobachten. Am Hauptreflex von V_9O bei $41,3^\circ 2\theta$ konnte man die zunehmende Sauerstoffeinlagerung bei höheren Temperaturen beobachten. Der V_9O -Hauptreflex verlagerte sich zu kleineren Winkeln in Richtung auf den Hauptreflex von $V_{16}O_3$ zu, was besonders deutlich bei der 700°C -Temperatur zu sehen war. Die entstandenen Phasen hatten also nicht genau die definierte Stöchiometrie, sondern enthielten mehr (für den Fall von V_9O) bzw. weniger Sauerstoff (für $V_{16}O_3$) als angegeben. Auch die Reflexlagen für VN stimmten nicht mit den Literatur-Werten überein: sie waren zu größeren Winkeln verschoben, was darauf hindeutet, dass sich weniger Stickstoff eingelagert hat.

60 Minuten

Bei einer Temperzeit von einer Stunde kam es zu folgendem Ergebnis: Die Temperung bei 400°C hatte die geringste Massenzunahme zur Folge, die bei 600°C die größte. Auffällig war hier, dass im Vergleich zu den 10-minütigen Temperungen die 600°C -Probe eine geringere Massenzunahme aufwies. Vermutlich kam es bei einem der Versuche bei 600°C zu einer Unregelmäßigkeit, die eine zu niedrige bzw. zu hohe Massenzunahme verursachte.

Vergleicht man die Massenzunahmen der unterschiedlichen Versuche untereinander (Abb. 8), kann man feststellen, dass, mit Ausnahme der erwähnten Unregelmäßigkeiten, die Massenänderung mit steigender Temperatur und zunehmender Temperzeit ansteigt.

Die XRD-Messungen dieser Proben lieferten folgendes Ergebnis: bei den niedrigeren Temperaturen von 400°C bis 600°C bildeten sich, wie bei den vorausgegangenen Temperungen, die Phasen $V(N)$ und V_9O . Mit steigender Temperatur verschoben sich die Vanadium-Reflexe zu kleineren 2θ -Winkeln (Abb. III.13 und III.14) und die Intensität der Oxid-Phase V_9O nahm stetig zu, bis sie bei der 600°C -Temperatur ihr Maximum erreichte. Die V_2N -Bildung war ab 600°C ansatzweise zu beobachten, ebenso wie die Entstehung von VN und $V_{16}O_3$. Erst nach der 700°C -Temperatur waren diese beiden Nitrid-Phasen eindeutig erkennbar. Die Oxidphase blieb weiterhin nur als Schulter an den Reflexen von V_9O zu vermuten. Im Vergleich zur 10-minütigen 700°C -Temperatur fällt auf, dass die Reflexe der Phase VN in dieser Probe geringere Intensitäten aufwiesen. Wie sich in späteren Versuchen herausstellte, bildeten sich im oberen Teil des Reaktors Nitride mit höherem Stickstoffgehalt als im unteren Reaktorteil. Der Bereich der Probe, der sich im Reaktor oben befindet,

kommt zuerst mit dem Prozessgas in Berührung, wodurch sich in diesem Teil mehr Nitride und solche mit höherem Stickstoffgehalt bilden können.

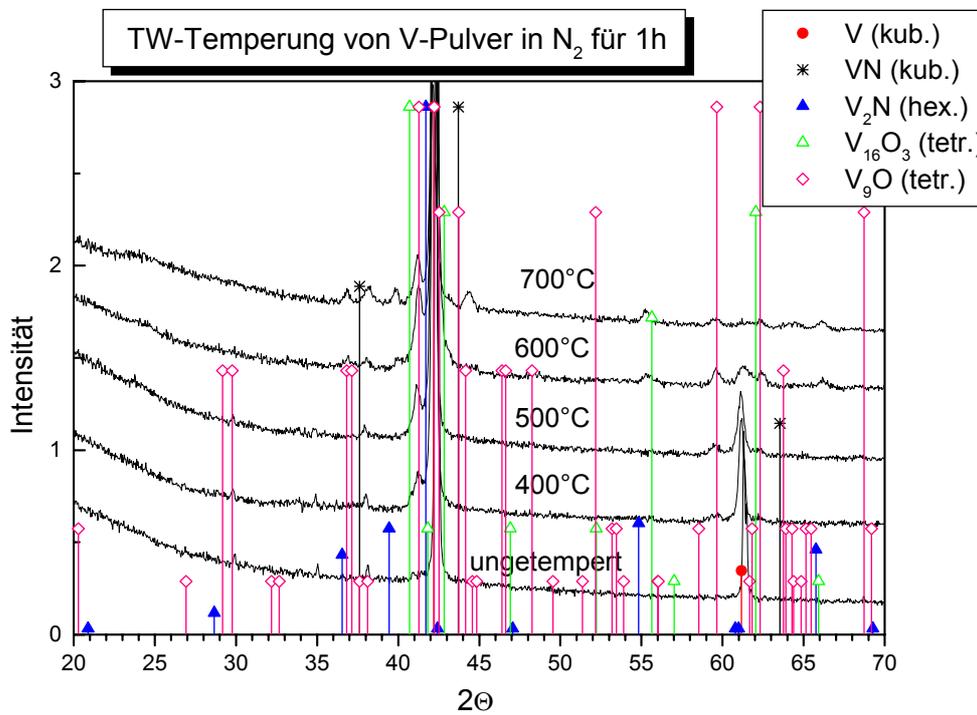


Abb. III.13: Diffraktogramme der TW-Temperungen in N₂ bei 400–700°C für 1 h

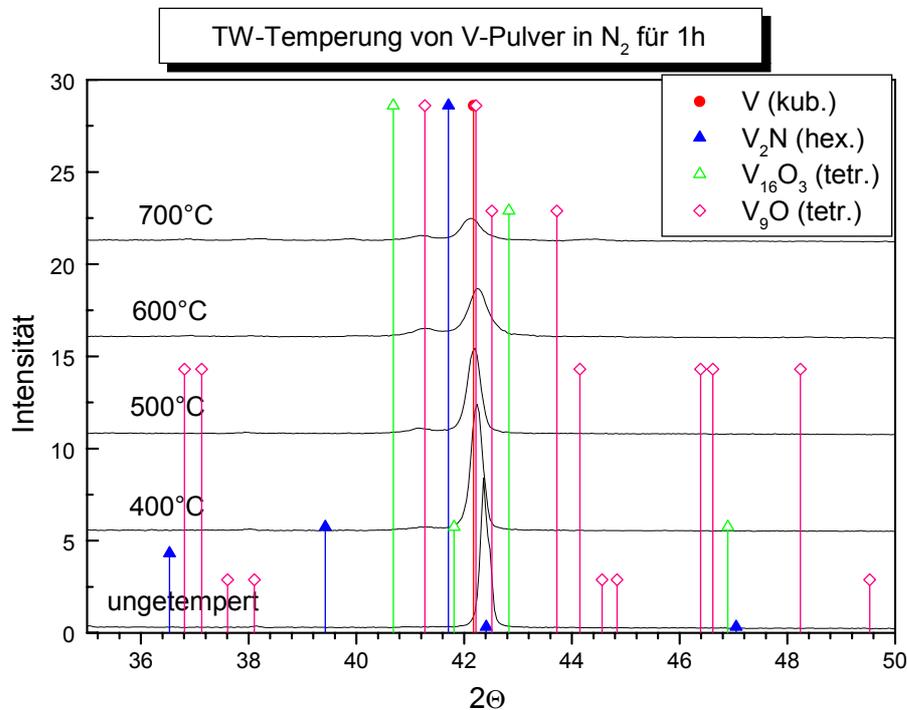


Abb. III.14: Verkleinerte Abbildung der Diffraktogramme der TW-Temperungen in N₂ bei 400–700°C für 1 h

Da für diese Versuche noch keine Aufteilung des Reaktorinhaltes vorgenommen wurde, konnte keine genaue Zuordnung getroffen werden, aus

welchem Bereich die mittels XRD untersuchte Pulverprobe stammte. Es wäre also möglich, dass diese 700°C-Probe aus dem unteren Bereich des Reaktors stammte bzw. die 10-minütige 700°C-Temperung aus dem oberen Reaktorteil entnommen wurde und die unterschiedlichen Reflexintensitäten so zu erklären sind.

Auch bei diesen Proben war zu beobachten, dass die Reflexe der entstandenen V(N)-Phase mit steigender Temperatur zu kleineren Winkeln verschoben waren und somit mehr Stickstoffatome enthielten (Abb. III.14).

III.3.1.2.2 Temperungen bei 5 bar bzw. 10 bar

Um die Bildung der verschiedenen Vanadium-Nitride und die Stickstoffeinlagerung ins Metallgitter genauer zu untersuchen, wurden auch Temperungen unter Druck durchgeführt. Der Druck in der Thermowaage wurde über einen sogenannten back-pressure-Controller erzeugt: dazu wurde Argon über den Gasauslass der Thermowaage in das System eingebracht, bis der gewünschte Druck erreicht war. Danach regelte der back-pressure-Controller den Druck so, dass ein Gasfluss des Prozessgases in der gewünschten Flussrate möglich war.

Die Temperungen unter Druck wurden bei 400°C bis 700°C durchgeführt. Die Flussrate von Prozess- sowie Spülgas betrug je 100 ml/min und die Temperzeit war 10 Minuten. Es wurde bei 5 bar und 10 bar Druck getempert.

5 bar

In Abb. III.15 sind die Massenzunahmen der Temperungen unter einem Druck von 1, 5 und 10 bar gezeigt. Man sieht, wie erwartet, dass mit steigender Temperatur und zunehmendem Druck die Massenzunahme der Probe ebenfalls ansteigt. Allerdings wiesen die Massenänderungskurven starke Schwankungen auf (in dieser Darstellung nicht gezeigt). Diese sind darauf zurück zu führen, dass der back-pressure-Controller, um den Druck im System konstant zu halten, ständig kleine Mengen Gas in die Thermowaage drückt. Dadurch wird das Schwingen des Reaktors beeinträchtigt und es kommt zu Massenschwankungen.

Für die 5 bar-Temperungen unterschieden sich die Massenänderungen im unteren Temperaturbereich noch nicht so gravierend. Nur die 400°C-Probe zeigte bei dem Versuch unter Druck im Vergleich zu den 10 minütigen Temperungen unter Normaldruck eine starke Massenzunahme, während das bei 500 und 600°C nicht der Fall war.

V-Pulver in N₂ bei 400 - 700°C bei 1, 5 und 10 bar

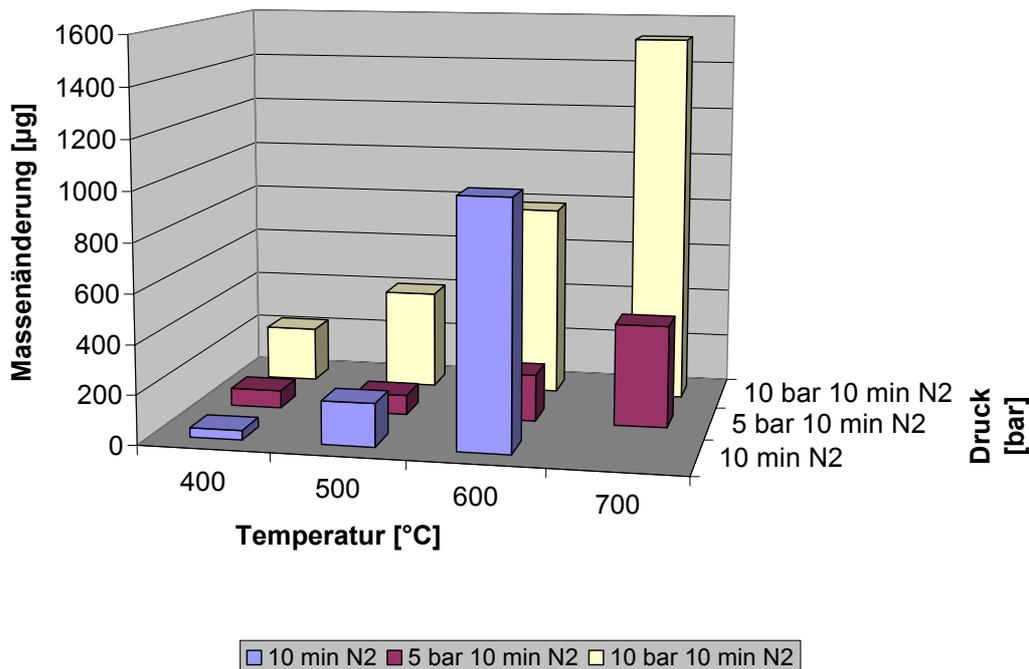


Abb. III.15: Massenänderung bei einer TW-Temperung in N₂ bei 400–700°C für bei 1, 5 und 10 bar für 10 min

Die röntgenographischen Untersuchungen der Proben, die bei 5 bar getempert wurden, lieferten folgendes Ergebnis (Abb. III.16): bei den niedrigeren Temperaturen bildete sich hauptsächlich die feste Lösung von Stickstoff in Vanadium V(N) und mit steigender Temperatur lagerte sich mehr Stickstoff ins Vanadiumgitter ein. Allerdings kam es auch hier wieder zur Bildung der oxidischen Phase V₉O, deren Intensität von 400°C bis 600°C zunahm. Ab 500°C war auch die Bildung von V₁₆O₃ deutlich zu erkennen. Erst bei der 700°C-Temperung wurde die Bildung der Oxidphasen durch die Entstehung von V₂N und VN zurückgedrängt.

Entgegen den Erwartungen, dass mit steigendem Druck stickstoffreichere Phasen entstehen würden, kann man durch den Vergleich der bei 700°C unter Normaldruck und bei einem Druck von 5 bar getemperten Proben erkennen, dass der Anteil von entstandenem VN im Pulver, das unter Druck nitridiert wurde, kleiner ist. Das liegt daran, dass zur Druckerzeugung in der Thermowaage Argon vom Gasauslass her in das System gedrückt wurde, bis der gewünschte Druck erreicht war. Durch die Verwendung von Argon zu diesem Zweck wurde der Partialdruck des verwendeten Prozessgases (in diesem Fall Stickstoff) nicht verändert und der gewünschte Effekt, mit steigendem Druck Nitride mit höherem Stickstoffgehalt zu erzeugen, blieb aus.

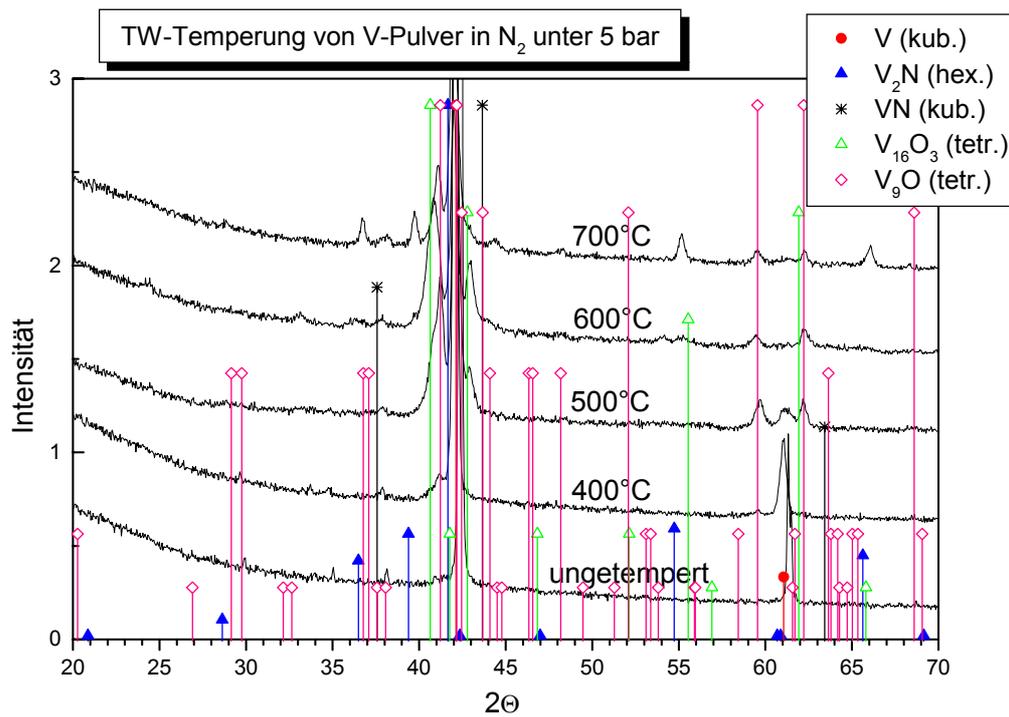


Abb. III.16: Diffraktogramme der TW-Temperungen in N₂ bei 400–700°C bei 5 bar für 10 min

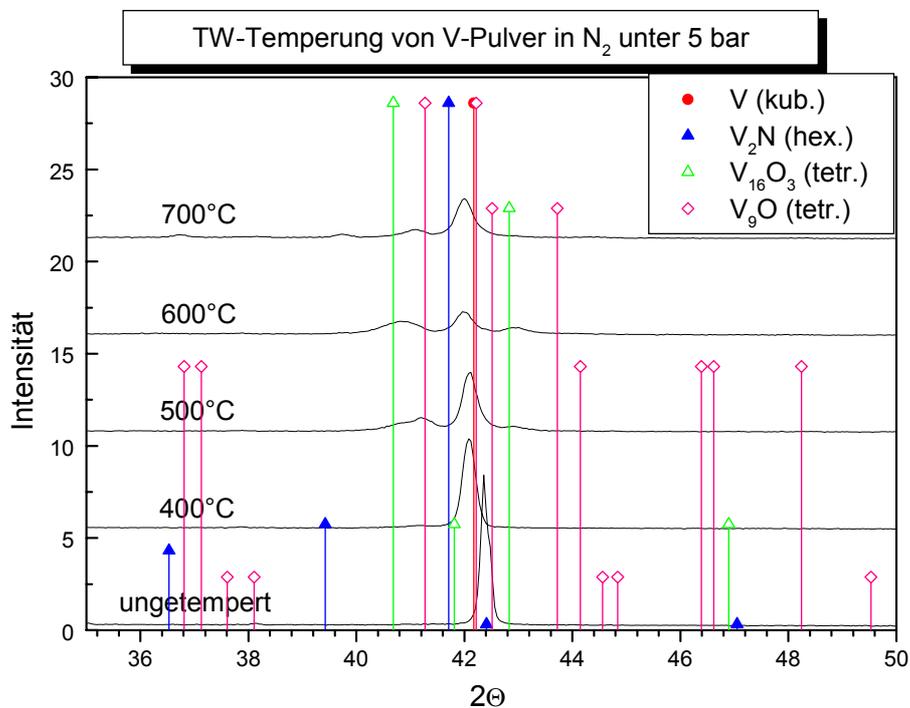


Abb. III.17: Verkleinerte Abbildung der Diffraktogramme der TW-Temperungen in N₂ bei 400–700°C bei 5 bar für 10 min

Anhand von Abb. III.17 ließ sich die Einlagerung von Stickstoff in das Metallgitter, die Bildung von V(N), durch die Verschiebung des Vanadium-Hauptreflexes beobachten. Ebenso konnte man die Entstehung der Phasen

V_9O und $V_{16}O_3$ verfolgen, wobei letztere weniger Sauerstoff enthielt als die vorgegebene Stöchiometrie verhielt. Auffällig war hier, wie auch schon in Abb. III.16 zu sehen, der Vergleich der Temperungen bei 600°C und 700°C: der Sauerstoffgehalt der Probe, die bei 600°C getempert wurde, war viel höher, als der der 700°C-Temperung. Vermutlich war bei der höheren Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit von Stickstoff im Metall größer, so dass mehr Stickstoff als Sauerstoff eindiffundieren konnte und die Sauerstoffaufnahme der Phase V_9O behindert wurde.

Aber auch bei dieser Temperung stellte sich heraus, dass die entstandenen Nitride und Oxide nicht genau die angegebene Stöchiometrie aufwiesen, sondern weniger Stickstoff (für V_2N) bzw. Sauerstoff (für $V_{16}O_3$) enthielten, was anhand der zu größeren 2θ -Winkeln verschobenen Reflexe deutlich zu erkennen war. V_9O stimmte nur bei der 400°C-Temperung mit der angegebenen Stöchiometrie überein und hatte bei den höheren Temperaturen mehr Sauerstoff eingelagert.

10 bar

Im Vergleich zu den Temperungen bei einem Druck von 5 bar wiesen die Proben, die unter 10 bar getempert wurden (Abb. III.15), erwartungsgemäß viel stärkere Massenzunahmen auf. Auch hier waren diese im oberen Temperaturbereich ausgeprägter als bei den niedrigeren Temperaturen. Der Vergleich mit den Temperungen bei 5 bar bzw. 1 bar zeigte die starken Unterschiede in den Massenzunahmen, die bei den 10 bar-Temperungen bis zu 4-mal höher waren.

Allerdings wurden in den XRD-Untersuchungen der bei 10 bar getemperten Proben für die jeweiligen Temperaturen keine Nitride mit größerem Stickstoffgehalt oder größere Intensitäten der entstandenen Phasen gefunden (Abb. III.18). Vielmehr verhielt es sich so, dass, zusätzlich zu den bereits in den früheren Temperungen gefundenen Nitrid- und Oxid-Phasen, bei der 700°C-Temperung unter 10 bar Druck noch ein weiteres Oxid, V_2O_4 , hinzukam. Diese Beobachtung sprach dafür, dass durch den erhöhten Druck und die damit verbundene größere Menge an Argon im Thermowaagensystem, eine stärkere Oxidation der Probe stattfand, so dass die Nitridbildung behindert wurde. Ob Oxide mit einem Sauerstoffgehalt zwischen dem von V_9O bzw. $V_{16}O_3$ und V_2O_4 vorlagen konnte anhand des Diffraktogramms nicht eindeutig festgestellt werden, da Reflexe solcher Phasen nicht gefunden wurden. Diese könnten aber durch die vorhandenen Reflexe von Nitrid- oder Oxid-Phasen überlagert sein. Bei den tieferen Temperaturen wirkte sich der Einfluss der Druckerhöhung nicht weiter auf die

Phasenbildung aus, da hier hauptsächlich die feste Lösung von Stickstoff in Vanadium V(N) und das Oxid V₉O entstanden. Erst ab einer Temperatur von 600°C war ansatzweise die Bildung von V₂N und V₁₆O₃ zu erkennen, während VN erst bei der 700°C-Temperatur zu beobachten war.

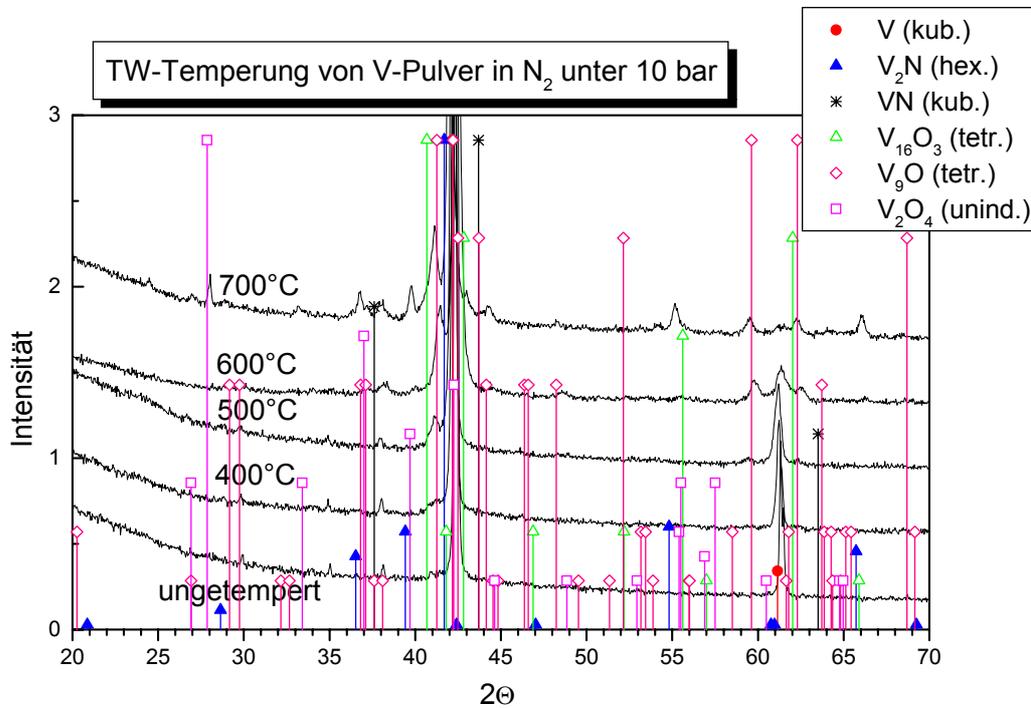


Abb. III.18: Diffraktogramme der TW-Temperaturen in N₂ bei 400–700°C bei 10 bar für 10 min

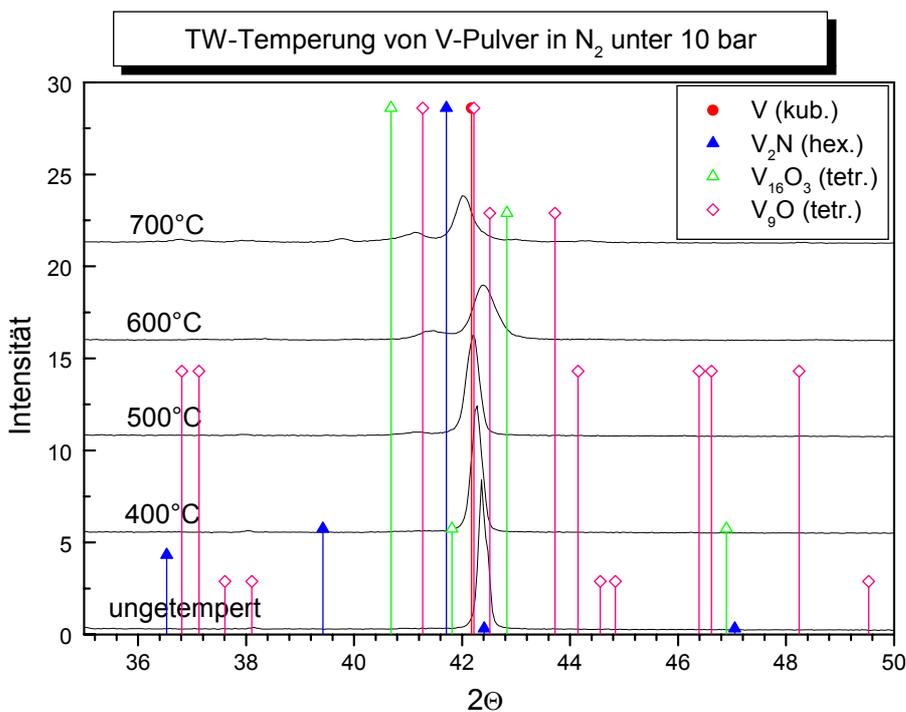


Abb. III.19: Verkleinerte Darstellung der Diffraktogramme der TW-Temperaturen in N₂ bei 400–700°C bei 10 bar für 10 min

Auch die bei den 10 bar-Temperungen entstanden Phasen wiesen nicht genau den in der Stöchiometrie angegebenen Gehalt an Stickstoff bzw. Sauerstoff auf, sondern einen etwas geringeren, wie man anhand von Abb. III.19 erkennen kann. Bei der 700°C-Temperatur wurde die Bildung des Oxids V_2O_4 beobachtet, was darauf schließen ließ, dass durch die größere Menge an Argon im System, mehr Sauerstoff vom Vanadium-Pulver aufgenommen wurde. Deshalb war nicht eindeutig zu klären, ob die in Abb. III.19 beobachtete Verschiebung des Vanadium-Hauptreflexes zu kleineren 2Θ -Winkeln, alleinig durch das Eindiffundieren von Stickstoff ins Metallgitter verursacht wurde. Durch das größere Angebot an Sauerstoff, welcher als Restgas im Argon enthalten war, war es durchaus möglich, dass auch Sauerstoff ins Vanadiumgitter eindiffundierte und dort zur Bildung der festen Lösung von Sauerstoff im Vanadium $V(O)$ geführt hat.

Nach den Temperungen mit Stickstoff als Prozessgas, sowohl bei Normaldruck als auch unter einem Druck von 5 bzw. 10 bar, wurde deutlich, dass die in der Thermowaage erreichbare Höchsttemperatur von 700°C, auch bei längeren Temperzeiten von bis zu einer Stunde, zu gering für die vollständige Nitridierung des Vanadium-Pulvers war. Zu der geringen Ausbeute an Nitriden kam die unerwünschte Bildung von Oxiden hinzu, die die Nitridierung zusätzlich behinderte. Diese Oxidation wurde bei den Versuchen unter Druck durch die erhöhte Menge an Argon, die zur Druckerzeugung benötigt wurde, noch verstärkt, so dass der erhoffte Effekt, mit steigendem Druck Nitride mit höherem Stickstoffgehalt zu erhalten, nicht auftrat.

III.3.1.3 Temperung von Vanadium in Ammoniak

In früheren Untersuchungen der Nitridierung von Vanadium-Pulver und dünnen Schichten⁵⁰ erwies sich Stickstoff im Gegensatz zu Ammoniak als Prozessgas als weniger reaktiv. Also wurden auch in der Thermowaage Proben mittels Ammoniak nitridiert, um so, trotz der vorgegebenen Höchsttemperatur von 700°C eine vollständige Nitridierung des Vanadium-Pulvers zu erreichen. Auch hier waren ähnliche Versuchsserien, wie bei den Stickstoff-Temperungen beschrieben geplant, doch bereits nach wenigen Versuchen unter Verwendung von Ammoniak kam es zu Korrosion in der Thermowaage, die in Kap. III.3.1.5 genauer beschrieben wird.

III.3.1.3.1 Temperungen bei Normaldruck

Mit Ammoniak als Prozessgas wurden einminütige Temperungen im Bereich von 500°C bis 700°C durchgeführt. Die Reaktion bei 500°C fiel noch sehr schwach aus. Aus einer Massenzunahme von 50 µg ließ sich auf eine sehr geringe Menge entstandenen Nitrids schließen. Die Temperungen bei den höheren Temperaturen dagegen zeigten stärkere, annähernd gleiche Massenzunahmen, wobei erwartungsgemäß die Massenänderung der 700°C-Probe etwas größer war als die der Probe, die bei 600°C getempert wurde.

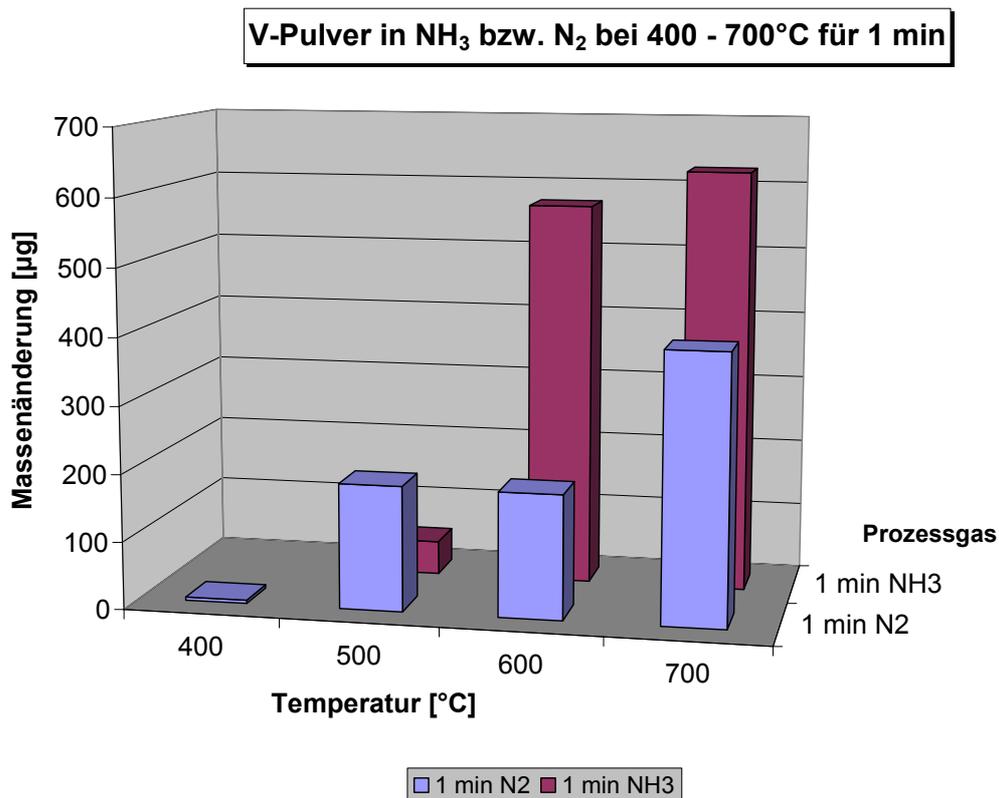


Abb. III.20:
Massenänderung
bei einer TW-
Temperung in NH₃
bzw. N₂ bei 400-
700°C für 1 min

Im Vergleich zu dem in Stickstoff getempertem Vanadium-Pulver zeigte sich, dass Ammoniak, wie erwartet, eine stärkere Massenzunahme der Probe bewirkte. Nur die 500°C-Temperung in Ammoniak wies eine geringere Massenänderung auf als ihr Pendant, welches in Stickstoff getempert wurde.

Röntgenographische Untersuchungen der getemperten Pulver zeigten die Bildung der festen Lösung von Stickstoff in Vanadium V(N), neben dem Oxid V₉O für 500°C und 600°C (Abb. III.21). Ab 600°C war ansatzweise die Bildung von V₁₆O₃ zu erkennen. Trotz der Prozessführung unter reduzierenden Bedingungen, kam es zur Bildung von einem Oxid. Dies könnte bereits bei dem Aufheizprozess oder während des Spülens und Abkühlens im Anschluss an die Temperung unter Verwendung von Argon passiert sein.

Erst bei der 700°C-Temperung entstand neben den beiden erwähnten Phasen das Nitrid V_2N . Die Bildung von VN war bei dieser Temperatur noch nicht eindeutig zu erkennen, ansatzweise konnte man aber den Hauptreflex dieser Phase bei ca. $44^\circ 2\Theta$ vermuten. Vermutlich war die Temperzeit von einer Minute zu gering, um einen im Diffraktogramm deutlich sichtbaren Anteil von VN zu bilden.

Die Diffraktogramme der in Ammoniak getemperten Pulver-Proben zeigten einige Unterschiede zu denen, die in Stickstoff nitridiert wurden. Auffällig war, dass bei der 700°C-Temperung immer noch die feste Lösung von Stickstoff im Vanadiumgitter existierte (gut erkennbar am zu kleinerem Winkel verschobenen 200-Reflex des kubischen Vanadiumgitters bei $61,16^\circ 2\Theta$). Bei den Nitridierungen mit Ammoniak trat ein unbekannter Reflex bei ca. $20,6^\circ 2\Theta$ auf, der bei allen drei Temperaturen detektiert wurde und keiner bekannten Nitrid- oder Oxidphase zugeordnet werden konnte. Bei der 700°C-Probe schien der Reflex etwas verbreitert zu sein und an Intensität verloren zu haben. Dies könnte darauf hindeuten, dass es sich bei dieser Phase um ein Oxid handelte, das durch das Eindiffundieren von Sauerstoff aus der oxidierten Oberfläche des Pulvers entsteht. Bei höherer Temperatur würde es aufgrund der schnelleren Nitridbildung im geringeren Maße gebildet. Aber auch das Entstehen eines Oxynitrids wäre möglich, welches die Nitridphasen stabilisiert oder durch diese stabilisiert wird.

Abb. III.22 zeigt die Diffraktogramme der einminütigen Temperungen in Ammoniak in verkleinerter Form. Durch diese Darstellung erkennt man deutlich die Bildung von Nitriden mit höherem Stickstoffgehalt bei steigender Temperatur. Im Vergleich des Diffraktogramms der ungetemperten und der bei 500°C getemperten Probe wurde die Einlagerung von Stickstoff in das Metallgitter durch die Verschiebung des Vanadium-Hauptreflexes zu kleinerem Winkel erkennbar. Die Intensitätszunahme der Reflexe der Phase V_9O wirkte sich kaum auf die Intensität des V(N)-Reflexes aus. Dagegen zeigte der Vergleich zwischen der 600°C und 700°C-Probe eine deutliche Abnahme der Reflexintensität bei höherer Temperatur, was auf die Bildung von V_2N zurückzuführen war. Eine leichte Verschiebung in Richtung des (111)-Hauptreflexes von V_2N bei ca. $41,9^\circ 2\Theta$ und eine, aus der Überlagerung von zwei Reflexen resultierende, Asymmetrie war ebenfalls zu beobachten.

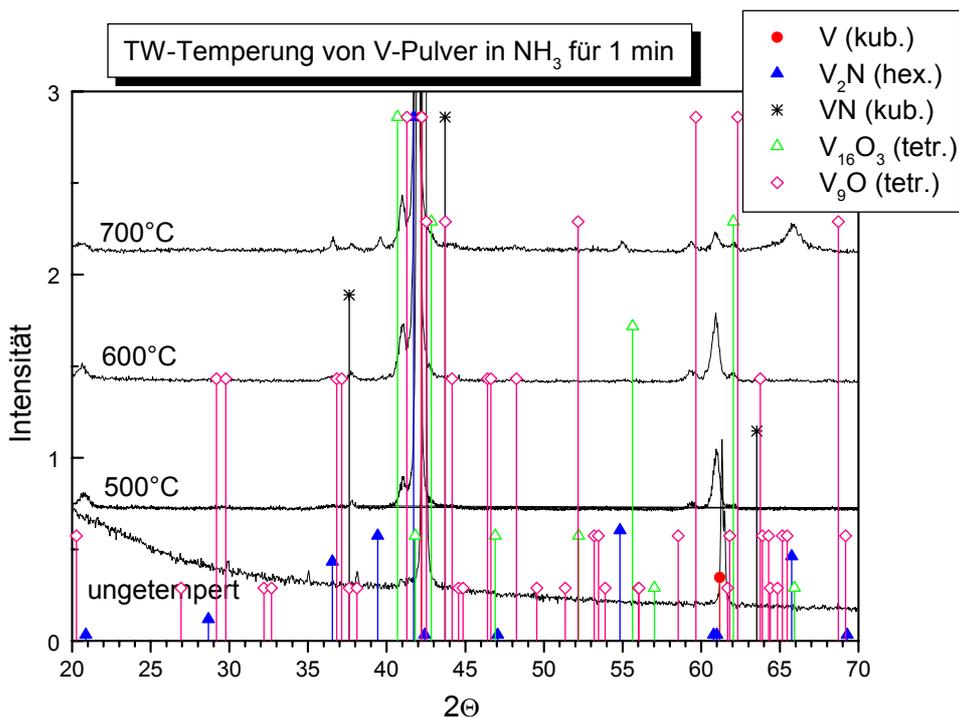


Abb. III.21:
Diffraktogramme der TW-Temperungen in NH₃ bei 500-700°C für 1 min

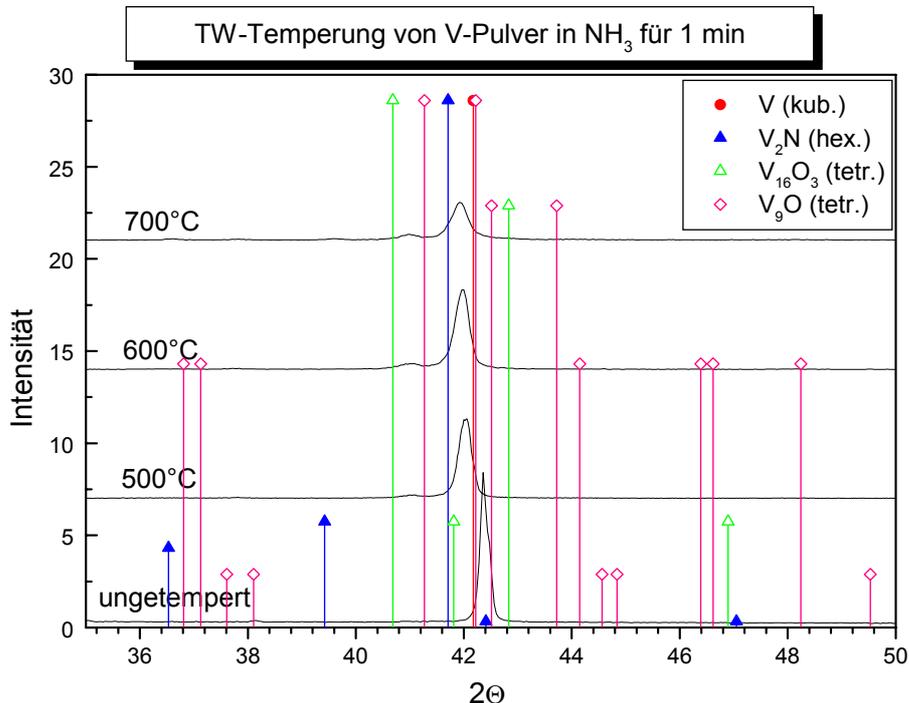


Abb. III.22:
Verkleinerte Darstellung der Diffraktogramme der TW-Temperungen in NH₃ bei 500-700°C für 1 min

Bei weiteren Versuchen unter der Verwendung von Ammoniak als Prozessgas, insbesondere als Reaktionen unter Druck durchgeführt wurden, kam es zur Korrosion in der Thermowaage, die soweit führte, dass der

Übergang zwischen dem schwingenden Glaselement und der Edeltstahlgasleitung zerstört wurde und das Glaselement abfiel. Somit wurde die Thermowaage für alle weiteren Reaktionen mit Ammoniak als Prozessgas unbrauchbar. Für weitere Versuche mit Ammoniak wäre ein korrosionsbeständiges Material in der Thermowaage erforderlich.

III.3.1.4 Übersicht der TW-Temperungen

Der Übersichtlichkeit halber sind in Abb. III.23 und Abb. III.24 die Ergebnisse der Temperungen von Vanadium-Pulver in N_2 bzw. NH_3 in unterschiedlichen Darstellungsweisen zusammengefasst:

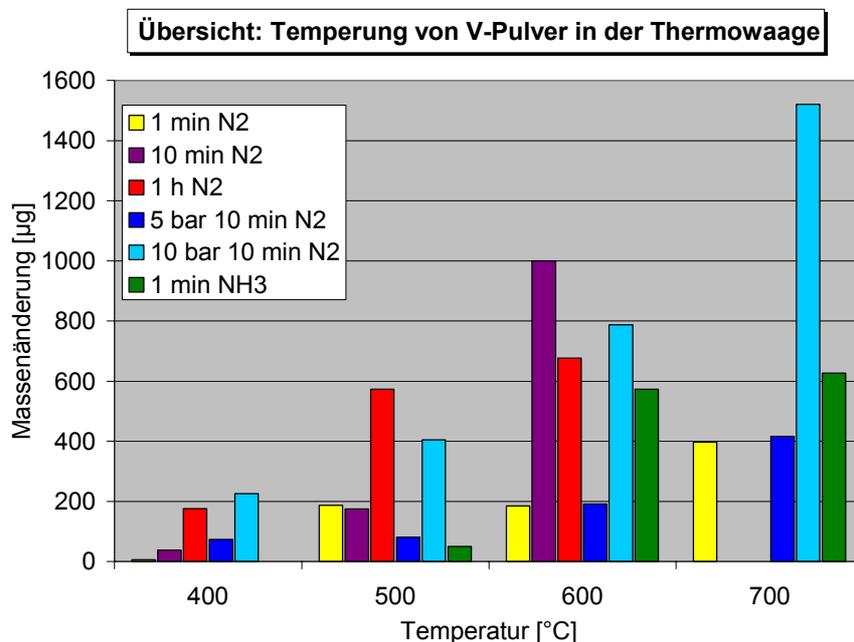


Abb. III.23:

Zusammenfassung der Ergebnisse der TW-Temperungen:

Massenänderung der Temperungen
 - in N_2 für 1, 10 und 60 min, bei 5 und 10 bar für 10 min und
 - in NH_3 für 1 min

Es sind die Massenänderungen der unterschiedlichen Temperungen gegeneinander aufgetragen. Man erkennt für die Versuche bei Normaldruck tendenziell, dass mit steigender Temperatur und zunehmender Temperzeit die Massenzunahme stärker wird (abgesehen von den Ausreißer-Werten). Das lässt darauf schließen, dass auch mehr oder stickstoffreichere Nitrid-Phasen entstanden sind. (Abb. III.25) Ergebnisse, die von diesem Verhalten abweichen, können darauf zurückgeführt werden, dass die Proben für die XRD-Messung nicht immer von der gleichen Stelle aus dem Reaktor stammen. In späteren Versuchen wurde festgestellt, dass Phasenbildung im Reaktor nicht homogen erfolgte: Im oberen Teil des Reaktors bildeten sich stickstoffreichere Phasen als im unteren Teil. Diese Unsicherheit wird deutlich am Beispiel für das Verhalten des (200)-Reflexes von VN bei den 1-, 10- und

60-minütigen Temperungen bei 700°C (Abb. III.9, III.11 und III.13). VN hat einen weiten Existenzbereich und mit steigender Temperzeit sollte der N-Gehalt in der Phase zunehmen. Anhand der Reflexverschiebung kann die Gitterkonstante der entstandenen Phase berechnet werden und daraus lassen sich Rückschlüsse auf den Gehalt an Stickstoff ziehen⁴⁹. Für die 1- und 10-minütige Temperung erhält man erwartungsgemäß einen steigenden Stickstoffgehalt mit längerer Temperdauer (VN_{0,85} bzw. VN_{0,9}), doch für den 60-Minuten-Versuch erhält man eine Phase VN_{0,77}.

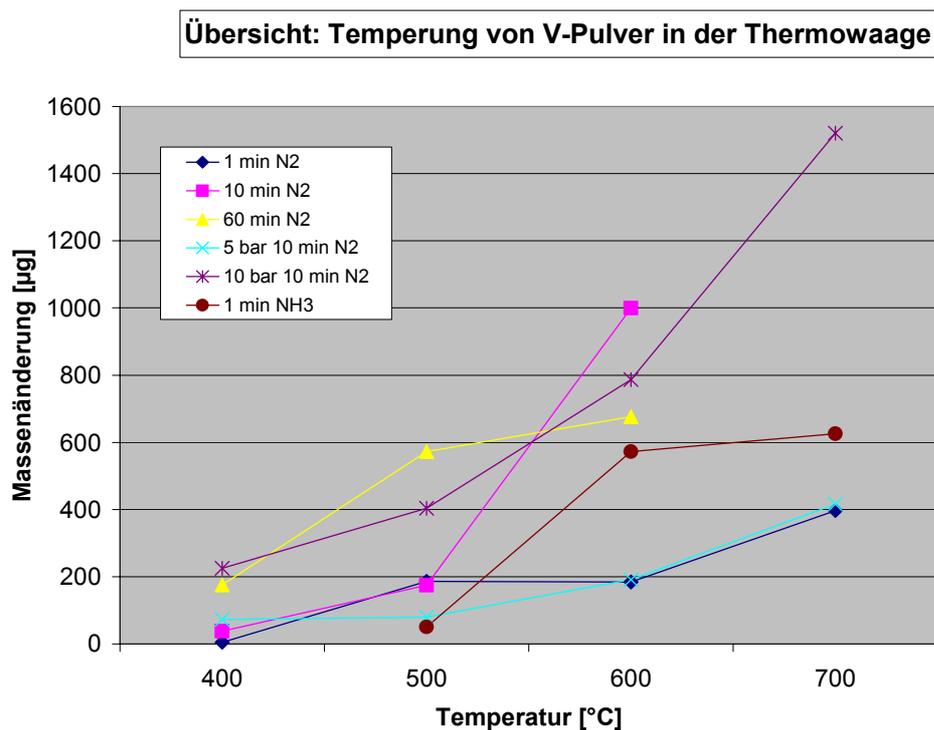


Abb. III.24:

Zusammenfassung der Ergebnisse der TW-Temperungen:

- Massenänderung der Temperungen
- in N₂ für 1, 10 und 60 min, bei 5 und 10 bar für 10 min und
- in NH₃ für 1 min

Auch sauerstoffhaltige Phasen wurden in diesen Proben mittels XRD detektiert. Sie traten hauptsächlich im Temperaturbereich zwischen 400 und 600°C auf und wurden erst durch die vermehrte Nitrid-Bildung bei 700°C zurückgedrängt. Bei diesen Phasen handelt es sich um die sauerstoffarmen Oxide V₉O und V₁₆O₃, wobei die letztere Phase erst bei höheren Temperaturen auftrat.

Die Temperungen unter Druck lieferten (mit einigen Ausnahmen) höhere Massenzunahmen als die, die unter Normaldruck durchgeführt wurden. Doch die Phasen, die sich bei diesen Temperungen gebildet haben, unterschieden sich nicht. Es wurde keine stärkere Nitridbildung beobachtet, da, aufgrund der gegebenen Konfiguration der Thermowaage, zur Druckerzeugung Argon verwendet wurde, wodurch der Stickstoffpartialdruck im System nicht verändert wurde. Der Vergleich der Drucktemperungen untereinander zeigt, dass auch hier mit steigender Temperatur eine stärkere Massenzunahme

erfolgte, die auf die stärkere Oxidation der Probe und die damit verbundene, vermehrte Oxidbildung zurückzuführen ist.

	400°C	500°C	600°C	700°C
N₂ / 1 min	V(N), V ₉ O	V(N), V ₉ O	V(N), V ₉ O, (V ₁₆ O ₃), (V ₂ N)	V(N), V ₉ O, (V ₁₆ O ₃), V ₂ N, VN
Δm [μg]	5	186	284	397
N₂ / 10 min	V(N), V ₉ O	V(N), V ₉ O	V(N), V ₉ O, (V ₁₆ O ₃), (V ₂ N)	V(N), V ₉ O, (V ₁₆ O ₃), V ₂ N, VN
Δm [μg]	38	175	999	-
N₂ / 1 h	V(N), V ₉ O	V(N), V ₉ O	V(N), V ₉ O, (V ₁₆ O ₃), (V ₂ N), (VN)	V(N), V ₉ O, (V ₁₆ O ₃), V ₂ N, VN
Δm [μg]	176	572	676	-
N₂ / 10 min / 5 bar	V(N), V ₉ O	V(N), V ₁₆ O ₃ , V ₉ O	V(N), V ₉ O, V ₁₆ O ₃ , (V ₂ N), (VN)	V(N), V ₉ O, V ₁₆ O ₃ , V ₂ N, VN
Δm [μg]	73	80	191	416
N₂ / 10 min / 10 bar	V(N), V ₉ O	V(N), V ₉ O	V(N), V ₉ O, (V ₁₆ O ₃), (V ₂ N), (VN)	V(N), V ₉ O, V ₁₆ O ₃ , V ₂ N, VN
Δm [μg]	225	404	787	1520
NH₃ / 1 min	-	V(N), V ₉ O	V(N), V ₉ O, V ₁₆ O ₃	V(N), V ₉ O, V ₁₆ O ₃ , V ₂ N, (VN)
Δm [μg]	-	50	597	626

Abb. III.25:

entstandene Phasen und Massenzunahmen

(die Phasen in Klammer wurden im XRD nur andeutungsweise gefunden)

Die Verwendung von Prozessgasen unterschiedlicher Reaktivität (N₂ und NH₃) bestätigte die Erwartung, dass der reaktivere Ammoniak zu einer stärkeren Massenzunahme führte. Allerdings unterschieden sich auch hier die, bei den unterschiedlichen Temperaturen, gebildeten Phasen kaum voneinander. Das ließ darauf schließen, dass nur der Anteil der entsprechenden Nitride durch den Einsatz von Ammoniak positiv beeinflusst wurde. Auch bei der Verwendung eines reduzierenden Prozessgases kam es zur Bildung von Oxiden in der Probe. Allerdings schien der Anteil der Oxid-Phasen im Verhältnis zu den Nitriden geringer zu sein als bei den Proben, die mit Stickstoff als Prozessgas getempert wurden.

III.3.1.5 Korrosion der Thermowaage

III.3.1.5.1 Belagbildung

Schon nach den ersten Ammoniak-Temperungen, die unter Normaldruck durchgeführt wurden, konnte man Verfärbungen am Glas des Reaktors erkennen. Es hatte sich ein „Belag“ an der Innenseite des Reaktors abgeschieden, der sich nicht mehr entfernen ließ*. Die Verfärbungen waren entweder gelblich oder dunkel-blau bis schwarz, je nachdem, ob man zuvor unter oxidierenden oder reduzierenden Bedingungen gearbeitet hat. Diese Farbänderungen deuteten darauf hin, dass es sich bei dem Belag um Komponenten aus Edelstahl handeln könnte, die, je nach den gewählten Prozessbedingungen, oxidiert oder reduziert worden sind.

Da das Prozessgas durch Edelstahlleitungen, die mit dem Glaselement direkt verbunden sind, geleitet wurde, könnten oxidierte Edelstahlkomponenten mit dem Gasstrom bis in den Reaktor gelangt sein und sich dort niedergeschlagen haben. Unter reduzierenden Bedingungen wurden diese im Reaktor zu den Elementen reduziert. Um den Belag genauer zu untersuchen wurden Messungen mit der Totalreflexionsröntgenfluoreszenzanalyse (TXRF) durchgeführt. Mit dieser Methode konnte der Belag schnell und einfach auf seine metallischen Bestandteile hin geprüft werden. Mit einem Q-Tip wurde über den Belag im Reaktor gestrichen. Dadurch blieben genug Partikel für die TRXF-Analyse hängen, welche dann, wieder durch einfaches Überstreichen auf einen Probenträger aufgebracht wurden. Auf diesem Weg ließ sich feststellen, dass sich der Belag aus Eisen, Nickel, Chrom und einem kleinen Anteil an Titan zusammensetzt, alles Bestandteile des, in den Gasleitungen verwendeten, Edelstahls.

III.3.1.5.2 Abbrechen des Glaselementes

Ein weiteres Indiz für die oben beschriebene Theorie waren ungewöhnliche Massenzunahmen bei der Durchführung von blank runs. Da sich bei einem blank run nur inerte Quarzwolle im Reaktor befindet, die nicht mit dem Prozessgas reagiert, sollte es während einer solchen Temperung nicht zu Massenänderungen kommen (abgesehen von dem oben erwähnten zeitlich bedingten Massendrift, der eine Abnahme der Masse zur Folge hat). Doch es wurden auch bei solchen blank runs Massenzunahmen detektiert, die vermutlich auf die Ablagerung der Edelstahlkomponenten im Reaktor, zurückzuführen sind.

* *Reinigungsversuche: Einlegen in Wasser, konz. HNO₃, mechanisches Abkratzen*

Nach den beschriebenen einminütigen Temperungen unter der Verwendung von Ammoniak als Prozessgas, wurden weitere Versuche durchgeführt, die bei einem Druck von 5 bar stattfinden sollten. Während eines blank runs für eine Temperung bei 700°C und unter einem Druck von 5 bar, führte die Korrosion so weit, dass sich das Glaselement von der Edelstahlgasleitung löste und abfiel. Wahrscheinlich wurde die Übergangsstelle zwischen Glas und Edelstahl besonders stark angegriffen, denn dort kam es zum Bruch (Abb. III.26). (In Abb. III.26 ist ein Testglaselement gezeigt an dem im Laufe der Untersuchungen auf Korrosionsbeständigkeit Tests durchgeführt wurden. Es ist nicht das Originalglaselement, das bei der oben beschriebenen Temperung zu Bruch ging, da man bei diesem den Übergang zur Edelstahlgasleitung nicht hätte sehen können.)

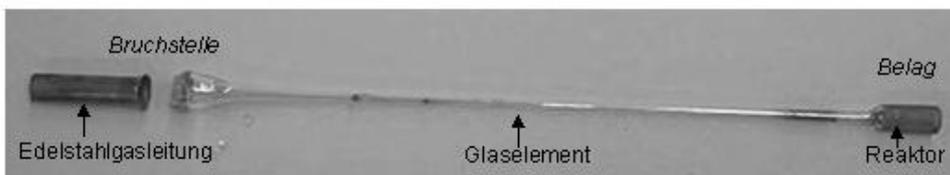


Abb. III.26: Zerbrochenes Glaselement nach NH₃-Temperung mit Verfärbungen durch Korrosionsbelag

Betrachtet man den Verlauf der Massenänderung vor dem Abbruch des Glaselementes erkennt man deutlich einen starken Massenanstieg, der auf die Ablagerung von Korrosionsprodukten im Reaktor zurückzuführen ist (Abb. III.27)

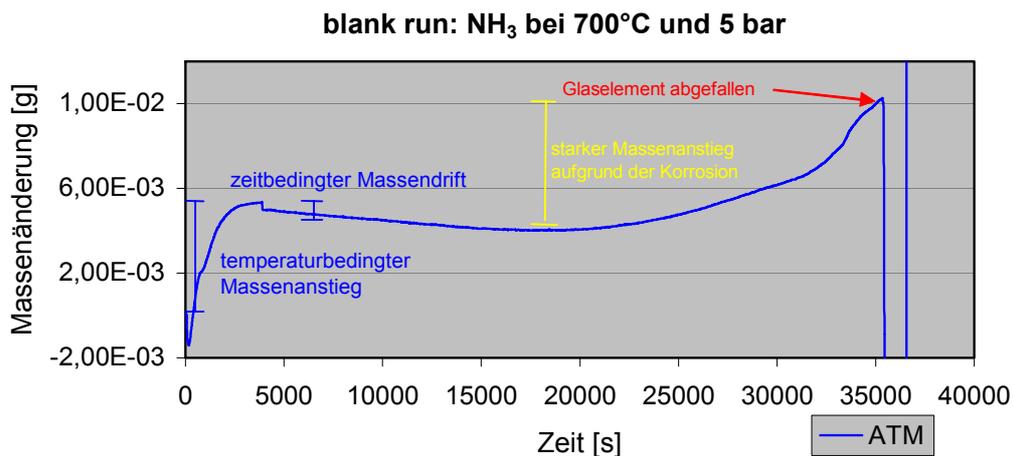


Abb. III.27: TW-Kurvenverlauf bei blank run in NH₃ bei 700°C unter 5 bar Druck

III.3.1.5.3 Materialien für ein korrosionsresistentes Glaselement

Um die Thermowaage weiterhin mit Ammoniak als Prozessgas betreiben zu können, mussten die korrosionsanfälligen Teile durch Ammoniak-resistente Materialien ersetzt werden. Edelstahl gilt zwar als korrosionsbeständig gegenüber Ammoniak, aber besonders im Bereich der Vorheizung (Abb. III.3), wo Temperaturen bis zu 500°C herrschten, wurden die Edelstahlgasleitungen wahrscheinlich stark angegriffen, so dass es zu der Belagbildung im Reaktor und schließlich sogar zum Abbruch des Glaselementes kam.

Zu Testzwecken wurden vom Hersteller der Thermowaage (Rupprecht & Patashnik) verschiedenartig abgewandelte Glaselemente gefertigt. Zum einen wurde der Edelstahlteil mit Gold beschichtet, zum anderen das ganze Testelement mit einer SiO₂-Schicht überzogen und bei zwei weiteren Testobjekten wurde der Edelstahlteil durch Inconel (75% Ni, 15% Cr, 10% Fe) bzw. Kovar (60% Fe, 20 % Ni, 20% Co) ersetzt. Im Gegensatz zu Edelstahl, dessen hauptsächlichster Bestandteil Eisen ist, neben dem Chrom und Nickel vorliegen, besteht Inconel hauptsächlich aus Nickel mit den Nebenbestandteilen Chrom und Eisen. Kovar ist ebenfalls ein nickelhaltiger Edelstahl, bei dem der Chromanteil durch Kobalt ersetzt wurde. Neben den neuen Elementen wurde auch ein herkömmliches Glaselement mit Edelstahlleitung getestet, um einen direkten Vergleich zu den neuen Materialien zu haben.

Die Tests auf Korrosionsbeständigkeit gegenüber Ammoniak wurden in einem konventionellen Rohrofen* durchgeführt. Dazu wurde das jeweilige Testelement in einem Keramikschieffchen in den Ofen eingebracht und dort auf 470°C erhitzt. Die Dauer der ersten Temperung betrug eine Stunde, wurde im nächsten Test auf fünf Stunden gesteigert und dann in Fünf-Stunden-Schritten bis auf 30 Stunden erhöht°. Wenn es bei den Testobjekten bis zu diesem Versuch nicht zur Zerstörung kam, wurden die letzten beiden Testtemperungen für 96 bzw. 100 Stunden durchgeführt.

Es stellte sich heraus, dass alle oben genannten Materialien, mit Ausnahme von Kovar, gegenüber Ammoniak nicht resistent waren und die Testobjekte aufgrund von Korrosion bereits nach wenigen Stunden Temperzeit auseinander brachen. Wahrscheinlich kamen zusätzlich zu dem korrosiven Ammoniak-Angriff noch Spannungen, durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten, zwischen den beiden verschiedenen Materialien in einem Testelement, so dass es zum Bruch an der Übergangsstelle zwischen Glas und verwendetem Material für die Gasleitung kam. Auch die

* Firma: Heraeus, Heizrate: 0,4 K/s

° Testliste und Ergebnisse in Anhang B

Schutzüberzüge aus Gold bzw. SiO_2 konnten das nicht verhindern. Das einzige Testelement, welches nicht zerbrach, war das bei dem die Gasleitung aus Kovar hergestellt wurde. Es überstand auch die letzten beiden ca. 100 Stunden dauernden Temperungen. Allerdings sah man im Glas dieses Testobjektes, genau wie in den Gläsern aller anderen getesteten Elemente, eine Belagbildung, wie sie durch Korrosion auch in der Thermowaage aufgetreten war. Diese Belagsbildung deutete darauf hin, dass das Kovar zwar angegriffen wurde, es aber nicht zur Zerstörung der Übergangsstelle zwischen Glas und Kovar kam.

Aufgrund dieser Testergebnisse wurde ein neues Glaselement für die Thermowaage mit Kovar- anstelle von Edelstahlgasleitungen hergestellt, um es in der Thermowaage unter Realbedingungen zu testen. Zusätzlich zu der Temperaturbeanspruchung sind die Materialien während des Betriebs in der Thermowaage noch der mechanischen Belastung durch das Schwingen des Glaselementes ausgesetzt. Die Tests wurden bei Temperaturen von 30°C bis 600°C durchgeführt, wobei die Vorheizung bei den hohen Temperaturen auf maximal 300°C erhitzt wurde, um das Kovar-Material zu schonen. Wie in den Testversuchen wurde auch hier eine Belagsbildung im Reaktor beobachtet. TXRF-Untersuchungen dieses Belages bestätigten die Vermutung, dass es wieder zur Korrosion gekommen war, denn der Belag setzte sich aus Edelstahl-Komponenten zusammen. Auffällig war dabei, dass kaum Kobalt gefunden wurde, an dessen Stelle aber Chrom detektiert werden konnte. Das legte die Vermutung nahe, dass nicht die ganze Gasleitung aus Kovar hergestellt wurde, sondern nur ein Teil. Wahrscheinlich wurde aus Kostengründen nur der Teil der Gasleitung, der von der Vorheizung direkt umgeben ist, aus Kovar gefertigt, da hier die höchsten Temperaturen herrschen. Doch anscheinend korrodierte der Ammoniak an anderer Stelle den Edelstahl, so dass es wieder zur Belagsbildung im Reaktor kam. Zwar brach das Glaselement während dieser Testphase nicht auseinander, so dass theoretisch Untersuchungen mit der Thermowaage möglich wären, aber der erwähnte Belag verhinderte den weiteren Einsatz des Gerätes. Man hätte bei weiteren Versuchen nie genau hätte wissen können, ob die gemessene Massenänderung allein auf die Reaktion der Probe mit dem Prozessgas zurückzuführen ist, oder ob der Belag ebenfalls mit dem Prozessgas reagiert hat. Die Messergebnisse hätten verfälscht werden können.

III.3.1.5.4 Beeinflussung der Massenänderung

Ammoniak wurde als eines der ersten Prozessgase eingesetzt und da eine Belagsbildung bereits nach den ersten Temperungen mit Ammoniak aufgetreten war, ist bei allen Versuchen, die danach durchgeführt wurden,

nicht eindeutig zu klären, ob die detektierte Massenänderung von dem Belag beeinflusst wurde oder nicht. Daher sind die hier dargestellten Ergebnisse, auch die, die in den Kapiteln III.3.1.2. und III.3.1.3. präsentierten Nitridierungen mit Stickstoff und Ammoniak, immer unter dem Vorbehalt zu betrachten, dass eine eventuelle Reaktion des Belages zur Verfälschung der Massenänderung geführt haben kann. In den folgenden Kapiteln wurde daher auf die Darstellung der Massenänderungskurven verzichtet, zumal es bei den Untersuchungen mit Argon und Wasserstoff als Prozessgas nicht um die Nitridierung von Vanadumpulver ging, sondern um die Untersuchung einer unerwünschten Sauerstoffquelle im Thermowaagensystem.

III.3.1.6 Sauerstoffquelle in der Thermowaage

Während der Temperungen von Vanadium-Pulver wurde festgestellt, dass sich der Teil der Probe, der sich oben im Reaktor befand, bläulich verfärbte. Da aus früheren Versuchen⁵⁰ bekannt war, dass die Bildung von Vanadium-Oxiden blaue Verfärbungen verursachte, konnte daraus geschlossen werden, dass während der Nitridierungsversuche nicht nur Nitride sondern auch Oxide entstanden sind.

Durch eine Aufteilung der Pulverprobe beim Entladen des Reaktors in drei Teile, einen oberen, einen mittleren und einen unteren Teil, konnte die Probe bei den folgenden XRD-Messungen genauer untersucht werden. Es stellte sich heraus, dass besonders im oberen Teil der Probe hauptsächlich Oxide entstanden sind, während im mittleren und unteren Teil neben Oxiden auch Nitride vorlagen.

III.3.1.6.1 Prozessgas

Um zu lokalisieren, wo sich die Sauerstoffquelle befand und diese anschließend zu beheben, wurde zuerst das Prozessgas untersucht. Um herauszufinden, ob das oben verwendete Prozessgas Stickstoff Restsauerstoff enthielt, der für die Oxidation des Pulvers verantwortlich war, wurden die Pulverproben in Inertgas, Argon, und unter reduzierenden Bedingungen, durch die Verwendung von Wasserstoff als Prozessgas, getempert. Auch ein N_2/H_2 -Gemisch wurde eingesetzt um die Nitridbildung unter reduzierenden Bedingungen beobachten zu können.

Die Temperungen, die mit Argon als Prozessgas durchgeführt wurden, verliefen nach dem oben beschriebenen Temperrezept. Im Reaktor befand sich Vanadium-Pulver, das durch Quarzwolle oben und unten im Reaktor fixiert wurde. Da das Prozessgas von oben nach unten durch den Reaktor

strömte, lag die Vermutung nahe, dass das Prozessgas als Sauerstoffquelle diente und somit besonders den oberen Teil der Probe oxidierte.

Anhand der Diffraktogramme einer Vanadimpulver-Probe, die bei 700°C für eine Stunde in Argon getempert wurde, konnte die ortsabhängige Oxidation im Reaktor der Thermowaage beobachtet werden (Abb. III.28). (Aufgrund der manuellen Entnahme des Pulvers nach der Temperung, konnte bei dieser Probe nur eine Aufteilung in einen oberen und einen unteren Teil vorgenommen werden. Bei allen weiteren Proben gelang die Auftrennung in drei Teile.)

Im oberen Teil der Probe war der Hauptreflex der Oxid-Phase V_9O viel intensiver als im unteren Teil, wo er nur ansatzweise zu erkennen war. Unten in der Probe wurde nur die Einlagerung von Sauerstoff ins Vanadiumgitter $V(O)$ eindeutig gefunden. Diese Phase war anhand der Verschiebung der Vanadium-Reflexe zu kleineren 2θ -Werten zu erkennen. Weiterhin trat im oberen Probenbereich zusätzlich der Hauptreflex von V_7O_3 auf, ebenso wie andeutungsweise ein Reflex von $V_{16}O_3$ (als Schulter am V_9O -Hauptreflex).

Die Einlagerung von Sauerstoff in das Vanadiumgitter verlief durch die ganze Probe hindurch ziemlich konsistent. Im unteren Teil waren die Vanadium-Reflexe sogar bei etwas kleineren Winkeln zu finden, was eine vermehrte Lösung von Sauerstoff im Metallgitter bedeutete als im oberen Teil der Probe. Das könnte daran gelegen haben, dass eindiffundierender Sauerstoff Plätze im Vanadium-Gitter besetzt und nachströmenden Sauerstoff beim Diffundieren

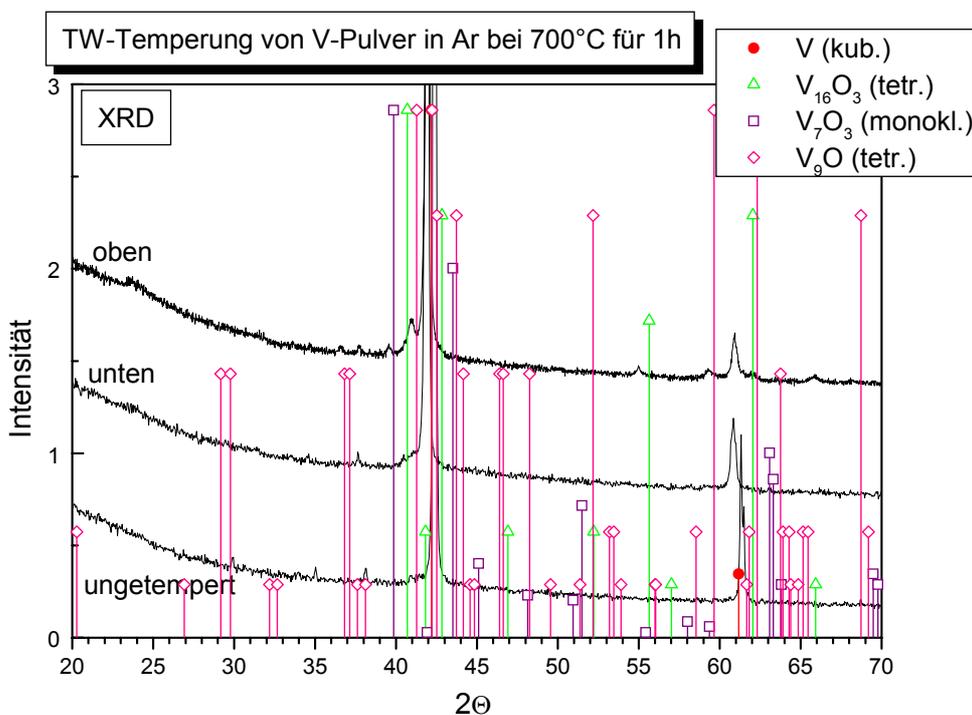


Abb. III.28: Diffraktogramme der TW-Temperungen in Ar bei 700°C für 1 h Aufteilung der Probe in zwei Bereiche

behindert. So entstehen sauerstoffreiche Phasen im Außenbereich der Körner. Weiter unten im Reaktor steht weniger Sauerstoff für die Oxidbildung zur Verfügung.

Die Oxidbildung machte deutlich, dass auch während dieser Temperaturen in Argon Sauerstoff in das Thermowaagensystem gelangte. Dies könnte natürlich auch über das Argon-Gas, das Restsauerstoff enthalten könnte, geschehen sein. Um das zu überprüfen wurde dieselbe Temperatur mit Wasserstoff als Prozessgas durchgeführt. Aufgrund seiner reduzierenden Bedingungen sollte sich Restsauerstoff nicht auf die Reaktion der Probe auswirken können. Anhand der in Abb. III.29 gezeigten Diffraktogramme einer solchen Temperatur in Wasserstoff, konnte man eine Oxidbildung in allen Bereichen der Probe beobachten. Die hier entstandenen Oxide waren zum Teil sauerstoffreiche Oxide wie V_2O_3 , das im oberen Teil der Probe gebildet wurde. In diesem Bereich der Probe waren neben dem bereits erwähnten Oxid noch drei weitere zu finden: $V(O)$, V_9O , $V_{16}O_3$ und V_7O_3 . Alle diese Phasen stimmten recht gut mit den aus der Literatur bekannten Werten überein und waren weder zu kleineren noch zu größeren Winkeln verschoben. Das Vorhandensein von fünf Oxiden mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt bestätigt die, in Kap. III.3.1.2.2 bei der 10 bar-Temperatur von Vanadium-Pulver, aufgestellte Vermutung, dass auch in dieser Probe Oxide mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt vorhanden sein müssen. Die Reflexe dieser Phasen konnten aber aufgrund von Überlagerungseffekten im XRD nicht detektiert werden.

Anhand dieser Probe konnte man die stärkere Oxidbildung mit steigender Position im Thermowaagen-Reaktor beobachten. Der Hauptbestandteil des unteren Probenanteils war die feste Lösung von Sauerstoff im Metallgitter. Daneben lag V_9O vor. Die Hauptreflexe der Phasen V_2O_3 , $V_{16}O_3$ und V_7O_3 waren nur andeutungsweise zu erkennen. Im mittleren Probenanteil konnte man diese schon deutlicher erkennen und das Verhältnis zwischen den Reflexen von $V(O)$ und $V_{16}O_3$ änderte sich ebenfalls zugunsten von $V_{16}O_3$. Im oberen Bereich der Proben lagen dann vier Oxide nebeneinander vor und die sauerstoffreicheren Phasen V_7O_3 und V_2O_3 machten schon einen deutlichen Anteil der Probe aus.

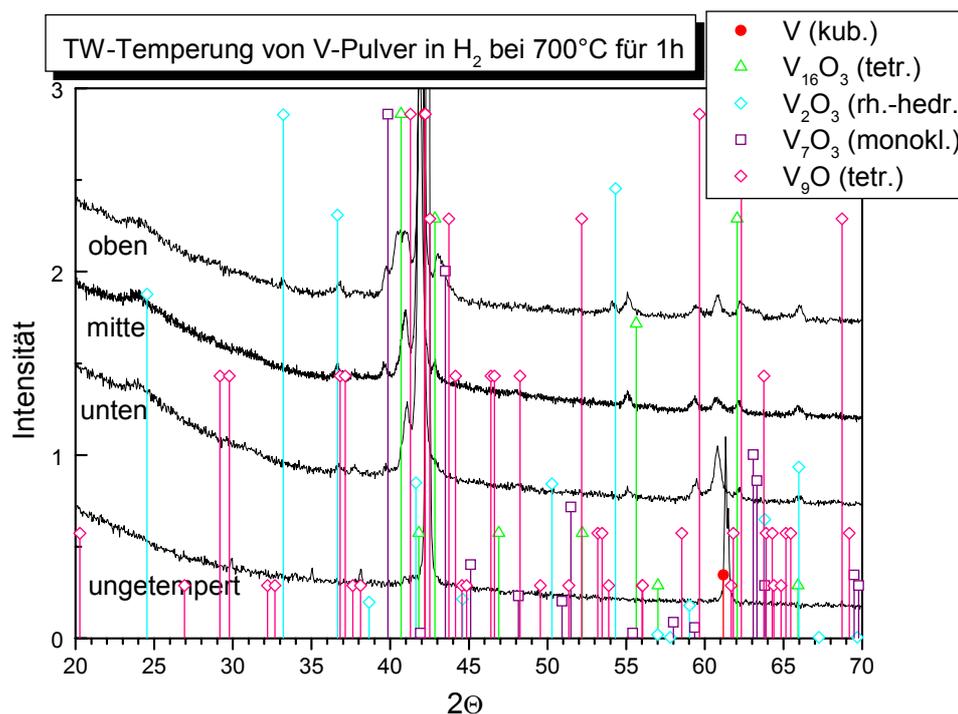


Abb. III.29:
Diffraktogramme
der TW-
Temperungen in H₂
bei 700°C für 1 h
Aufteilung der
Probe in drei
Bereiche

Auch bei der Temperung unter reduzierenden Bedingungen entstanden Oxide im Reaktor der Thermowaage. Auch war die Oxidbildung im oberen Teil des Reaktors stärker ausgeprägt als in den unteren Bereichen. Um das Prozessgas als Sauerstoffquelle vollständig ausschließen zu können, wurden weitere Temperungen mit einem Gasmisch aus Wasserstoff und Stickstoff durchgeführt. Durch die Zugabe von Wasserstoff sollten zu den nitridierenden Eigenschaften des Stickstoffs noch reduzierende Bedingungen geschaffen werden, um so eine Reaktion von eventuell im Stickstoff vorhandenem Restsauerstoff mit dem Vanadium-Pulver zu verhindern. In Abb. III.30 wurden die Diffraktogramme einer in einem Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch bei 700°C für eine Stunde getemperten Probe dargestellt. Um die Flussrate des Prozessgases gegenüber den anderen Versuchen nicht zu verändern, wurde das Gasmisch aus 25 ml/min Stickstoff und 25 ml/min Wasserstoff hergestellt um so die übliche Gesamtflussrate von 50 ml/min zu erhalten.

Die Auswertung dieser Diffraktogramme zeigte sowohl eine Nitrid- als auch eine Oxidbildung, wobei die Oxide hauptsächlich wieder im oberen Bereich der Probe entstanden. Der Teil der Probe, die sich oben im Reaktor befand, war sehr phasenreich: es entstanden V₂N, VN, V₉O, V₁₆O₃, V₇O₃ und V₂O₃ nebeneinander. Die Intensität der gebildeten Nitride, besonders von V₂N, war in diesem Teil der Probe zwar recht hoch, doch die Oxide überwogen hier deutlich. Im mittleren Bereich hingegen dominierten die Nitride und das

einziges Oxid, das entstand, war V_9O bzw. $V_{16}O_3$. Die Nitrid- und Oxidbildung war im unteren Bereich der Probe weniger stark ausgeprägt, was man anhand der geringeren Reflexintensitäten erkennen konnte. Aber die gebildeten Phasen entsprachen denen aus dem mittleren Teil. Die feste Lösung von Stickstoff oder Sauerstoff im Vanadium-Gitter wurde in keinem der Probenbereiche beobachtet. Reflexe dieser Phasen könnten aber vom Hauptreflex von V_2N überlagert sein.

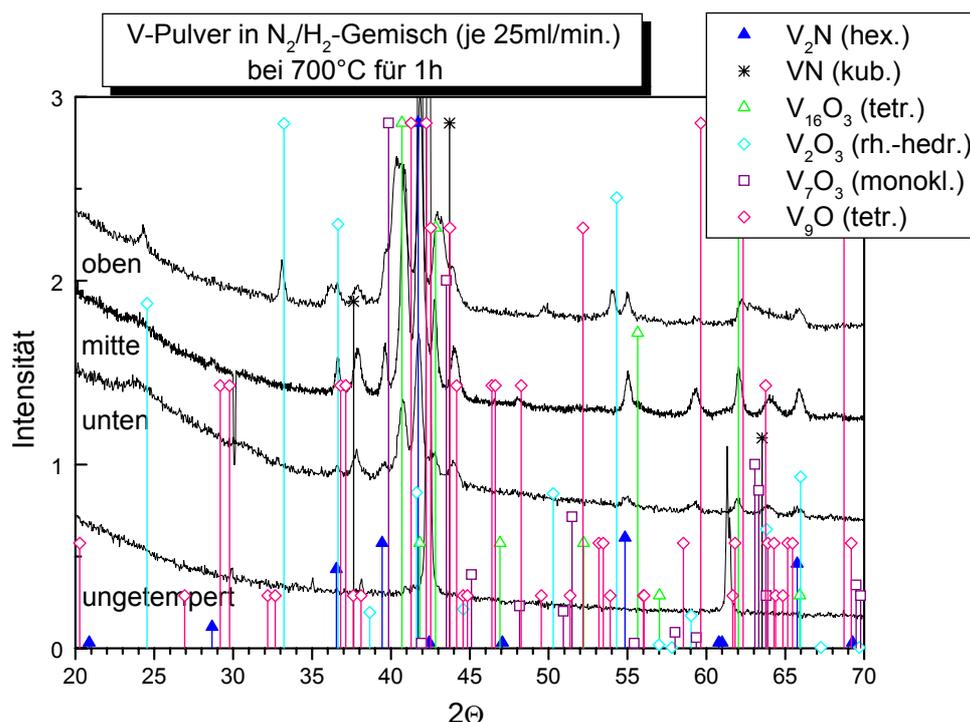


Abb. III.30:
Diffraktogramme
der TW-
Temperaturen in
 N_2/H_2 bei $700^\circ C$
für 1 h
Aufteilung der
Probe in drei
Bereiche

Auch diese Temperung zeigte wieder das bekannte Verhalten, dass der obere Bereich der Probe stärker oxidiert wurde, als die darunter liegenden. Das Prozessgas konnte als Sauerstoffquelle ausgeschlossen werden, da auch bei der Verwendung von reduzierenden Gasen wie Ammoniak (Kap. III.3.1.3), Wasserstoff und einem Stickstoff/Wasserstoffgemisch, Oxide gebildet wurden. Auffällig war, dass die Oxidbildung bei der Verwendung dieser Gase (mit Ausnahme von Ammoniak) stärker war als bei den Temperungen mit Argon oder Stickstoff als Prozessgas. Dies könnte darauf hindeuten, dass durch die reduzierenden Eigenschaften von Wasserstoff, Sauerstoff aus einer anderen Quelle freigesetzt wird und so zur Oxidation des Pulvers beiträgt.

Als eine weitere mögliche Quelle für den unerwünschten Sauerstoff in der Thermowaage wurde die Quarzwolle, die zur Fixierung der Probe im Reaktor diente, untersucht. Da sich diese ober- und unterhalb des Pulvers befand, wäre es möglich gewesen, dass eventuell entstandenes Silizium-Monoxid aus der Quarzwolle mit dem Prozessgas nach unten durch die Probe gespült wurde und dort zur Oxidation führte.

III.3.1.6.2 Quarzwolle

Es wurden unterschiedliche Quarzwollen als Füllmaterial getestet um zu untersuchen, ob mögliche Qualitätsunterschiede zur Bildung unerwünschter oxidierender Nebenprodukte geführt haben könnten. Dazu wurden Temperungen bei 700°C für eine Stunde mit Stickstoff als Prozessgas durchgeführt. Einmal wurde die vom Hersteller der Thermowaage benutzte Quarzwolle verwendet und beim zweiten Versuch wurde eine handelsübliche Quarzwolle eingesetzt. Die Ergebnisse beider Temperungen unterschieden sich nicht. Wie in Kap. III.3.1.2.1 gezeigt kam es bei der Nitridierung unter diesen Bedingungen in beiden Fällen zur Bildung von VN, V₂N, V₉O und V₁₆O₃. Die Annahme, dass Qualitätsunterschiede bei der verwendeten Quarzwolle zur unerwünschten Oxidation des Vanadium-Pulvers geführt haben könnten, traf also nicht zu.

Bei der Temperung von Vanadium-Schichten wurde zum Teil auf das Füllmaterial verzichtet, um zu untersuchen, ob die Quarzwolle generell als Sauerstoffquelle fungierte. Ein Verzicht auf die Quarzwolle bei Pulverproben war nicht möglich, da das Pulver ohne die stabilisierende Wirkung der Quarzwolle durch die Löcher in der Kappe aus dem Reaktor heraus gefallen wäre. Bei den Schicht-Temperungen konnte man auf die Quarzwolle verzichten, allerdings kam es aufgrund der im Reaktor hin- und herfallenden Schicht während der Temperung zu einem stärkeren Untergrundrauschen. Da es bei diesen Versuchen aber nicht primär um die Aufnahme von Massenänderungskurven, sondern um die Untersuchung der Oxidation im Anschluss an die Temperung mittels XRD ging, wurde dieses erhöhte Rauschen in Kauf genommen.

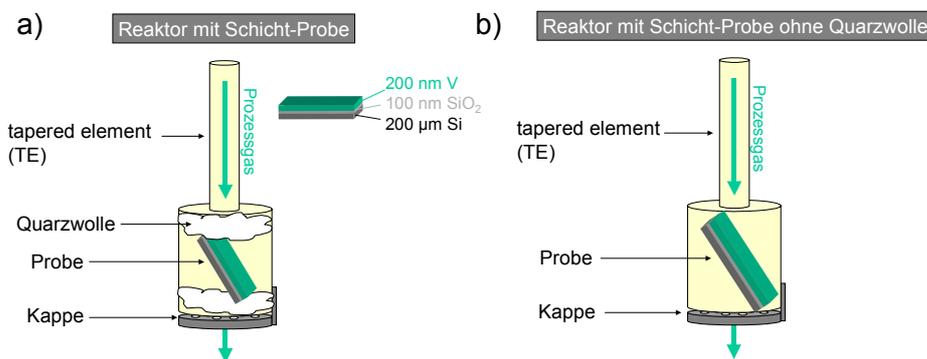


Abb. III.31:
 Schemat.
 Darstellung der
 Schichttemperungen
 in der TW
 a) mit und
 b) ohne
 Quarzwolle

Da es aber bei der Temperung von Schichten zur Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat in die Metallschicht kommt⁵¹, und diese Ergebnisse dadurch

nicht aussagekräftig in Bezug auf die Sauerstoffquelle gewesen wären, wurden eine Vanadium-Schicht, die sich auf einem Saphir-Substrat befand, ebenso wie ein reines Vanadiumblech in der Thermowaage getempert. Von dem Saphir-Substrat wurde angenommen, dass es inert gegenüber der Ausdiffusion von Sauerstoff ist und so zuverlässige Ergebnisse für die Lokalisierung der Sauerstoffquelle in der Thermowaage liefert.

Die Schichten wurden für eine Stunde mit Stickstoff als Prozessgas bei 600°C getempert. Dabei stellte sich heraus, dass bei allen Temperungen, der Temperungen der Schichten mit und ohne Quarzwolle, der der Schicht auf Saphir-Substrat sowie der Temperung des Vanadium-Blechtes, Oxide gebildet wurden. Dabei handelte es sich um sauerstoffreiche Oxide, wie V_2O_5 , V_6O_{13} , V_2O_4 , V_5O_9 und zum Teil auch V_7O_3 . Dass bei den Temperungen der Schichten zum großen Teil nicht die selben Oxide wie bei den Pulvertemperungen entstanden, lag an der geringeren Schichtdicke der Schichten im Vergleich zum Pulver, die mit einer mittleren Korngröße von 40 μm wesentlich dicker waren als die 200 nm Vanadium-Schichten.

Auffällig war, dass sich in den Schichten, die mit Quarzwolle getempert wurden, andere Oxide entwickelten als in denen, die ohne Quarzwolle getempert wurden (Abb. III.32). Während die Schichten, die mit Quarzwolle im Reaktor behandelt wurden, hauptsächlich die Phasen V_2O_4 und V_6O_{13} enthielten, entstand in den ohne Quarzwolle getemperten Schichten V_5O_9 und ein geringer Anteil an V_2O_4 . Auch wurden bei der Temperung ohne Quarzwolle noch die Reflexe des Vanadiums detektiert. Die Schicht, die ohne Quarzwolle getempert wurde, wurde also weniger stark oxidiert als das bei der Schicht, die mit Quarzwolle getempert wurde der Fall war. Das deutete darauf hin, dass die Quarzwolle zwar einen geringen Einfluss auf die Oxidbildung hatte, der aber nicht ausschlaggebend war.

Ob die, oben bereits erwähnte, Sauerstoffausdiffusion aus der SiO_2 -Schicht in das Metall für die starke Oxidbildung verantwortlich war, wurde anhand der Temperung einer Vanadium-Schicht auf Al_2O_3 -Substrat geprüft. Die Temperung dieser Schicht, unter den selben Bedingungen unter denen auch die oben beschriebenen Schichten behandelt wurden, ohne Quarzwolle im Reaktor lieferte folgendes Ergebnis: es bildeten sich die Oxide V_6O_{13} und etwas V_7O_3 (Abb. III.33).

Da auch die Vanadium-Schicht auf dem inerten Substrat Al_2O_3 oxidiert wurde, konnte daraus geschlossen werden, dass die Sauerstoffausdiffusion aus dem Substrat ins Metallgitter nicht für die Oxidbildung in den Schichten verantwortlich ist. Auch die Quarzwolle konnte als hauptsächliche Sauerstoffquelle ausgeschlossen werden, da sich kaum Unterschiede in der Oxidbildung nach den Temperungen mit und ohne Quarzwolle zeigten. Ein reines Vanadium-Blech, das ebenfalls in der Thermowaage ohne Quarzwolle

getempert wurde, zeigte die Bildung blauer Oxide auf der Oberfläche, was die Ergebnisse der Schicht-Temperungen bestätigte und zu dem Schluss führte, dass eine andere Sauerstoffquelle als die Quarzwolle für die Oxidation verantwortlich sein musste.

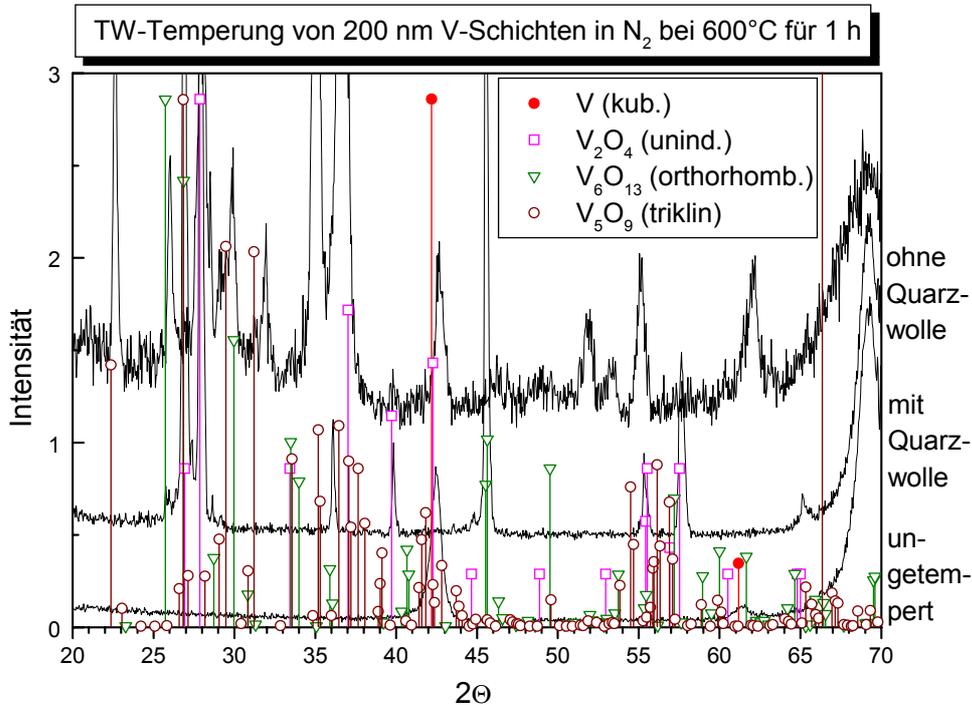


Abb. III.32: Diffraktogramme der TW-Schicht-Temperungen in N₂ bei 600°C für 1 h mit und ohne Quarzwolle

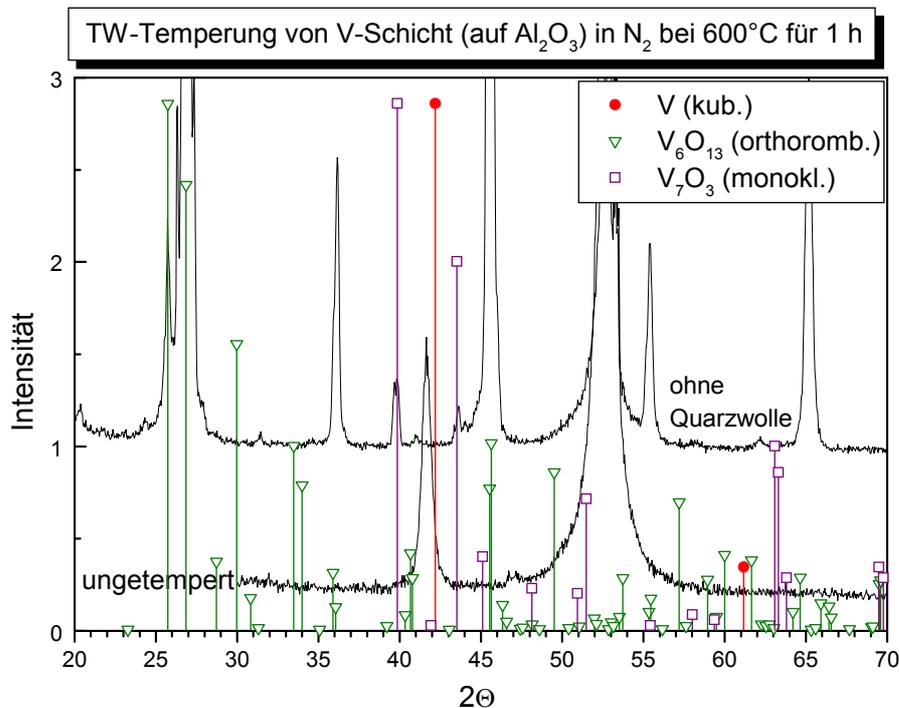


Abb. III.33: Diffraktogramme der TW-Schicht-Temperungen in N₂ bei 600°C für 1 h ohne Quarzwolle (V-Schicht auf Saphir-Substrat)

Eine weitere Auffälligkeit bei der Temperung der Vanadium-Schichten war die Veränderung der Oberfläche nach der Reaktion in der Thermowaage. Es bildeten sich „Bläschen“ auf der Schicht, die mit dem bloßen Auge bereits zu erkennen waren. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigten diese „Bläschen“ deutlich (Abb. III.34), die vermuten ließen, dass die Oberfläche der Schicht während der Temperung zum Teil geschmolzen ist und sich beim Abkühlen in Form dieser „Bläschen“ wieder gefestigt hat. Eine Oxidphase mit einem Schmelzpunkt im Bereich der Tempertemperatur war V_2O_5 (Schmelzpunkt: 656°C). Diese Phase wurde mittels XRD allerdings nicht detektiert. Trotzdem konnte in den Röntgendiffraktogrammen die Oxidbildung an sich nachgewiesen werden. Der Grund für das Aufschmelzen der Schicht, obwohl der Schmelzpunkt nicht erreicht wird, könnte darin liegen, dass wegen der geringen Dicke der Schicht andere Verhältnisse herrschen als in einem pulverförmigen Oxid und so der Schmelzpunkt tiefer liegt oder früher erreicht wird.

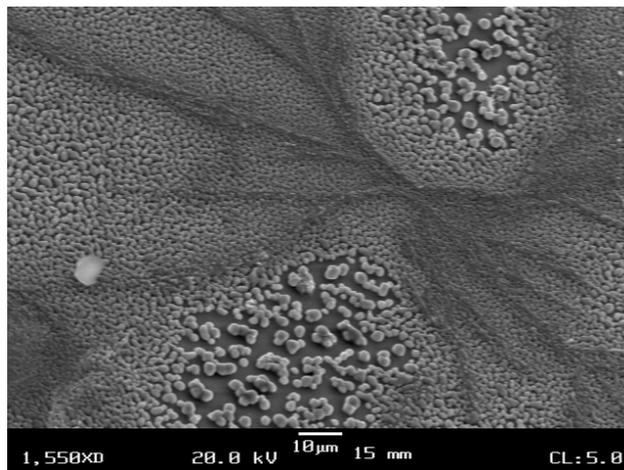


Abb. III.34:
REM-Bild einer V-Schicht auf SiO_2 -Substrat, die bei 600°C für 1 h in N_2 in der TW getempert wurde

Die Sauerstoffquelle musste also irgendwo anders in der Thermowaage gesucht werden. Als weiterer Sauerstofflieferant kamen noch das Glaselement an sich oder der Belag in Frage, der sich aufgrund der Korrosion in der Thermowaage gebildet hat und der Sauerstoff an den Reaktorinhalt abgeben haben könnte (Kap. III.3.1.5). Da Vanadium als Sauerstoffgetter gilt, könnte es dem Glas bzw. dem Belag, der aus oxidierten Edelstahlkomponenten bestand, Sauerstoff entzogen haben und selber oxidiert worden sein. Auffällig war, dass bei den Untersuchungen des Prozessgases als Sauerstoffquelle bei der Verwendung von Wasserstoff als Prozessgas wesentlich sauerstoffreichere Oxide gebildet wurden als bei der Verwendung von Stickstoff oder Argon (Kap. III.3.1.6.1). Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass der Wasserstoff das Glas zusätzlich angreift bzw. zur

Reduktion des oxidierten Belags an der Innenwand des Reaktors beigetragen haben könnte und sich so viel mehr Sauerstoff im System befand als bei den Temperungen mit anderen Prozessgasen. Der Belag könnte aber auch eine katalytische Wirkung auf die Korrosion des Glases haben und so dessen Rolle als Sauerstofflieferant unterstützen.

Da aber kein Glaselement ohne diesen korrosionsbedingten Belag zur Verfügung stand, konnte diese Vermutungen nicht weiter überprüft werden.

III.3.2 Nitridierung dünner Vanadium-Schichten in der Thermowaage

Die Nitridierung der Schichten wurde an 200 nm Vanadium-Filmen durchgeführt. Dazu wurden Filme, die mittels Elektronenstrahlverdampfung auf 600 μm bzw. 300 μm dicken Silizium-Substrat aufgebracht wurden, verwendet. Durch die Verwendung des dünneren Substrates und die damit verbundene Verringerung der Gesamtmasse im Reaktor sollten auftretende Massenänderungen deutlicher sichtbar werden, da das Verhältnis der Massenänderung zum Rauschen verbessert wird.

Die Vanadium-Schichten wurden ähnlich, wie die oben beschriebenen Pulverproben, nach definierten Temperrezepten behandelt, die hier nicht noch einmal explizit aufgelistet wurden.

Die 200 nm dicken Vanadium-Schichten auf 300 μm Silizium-Substrat wurden bei 400°C bis 600°C in Stickstoff für 60 Minuten getempert. Bei diesen Versuchen bildeten sich auf den Oberflächen der Schichten die, in Kap. III.3.1.6.2 erwähnten und in Abb. III.35 a) gezeigten, Bläschen und die anschließende Untersuchung mittels Röntgenbeugung (Abb. III.36) bestätigte die Bildung von Oxiden. Aus diesem Grund wurden weitere Temperungen mit den üblichen 200 nm Vanadium-Schichten auf 700 μm dicken Silizium-Substraten durchgeführt (Abb. III.35 b). Dieser Vergleich der Schichten sollte ein unterschiedliches Verhalten der Schichten aufgrund der verschiedenen Substrat-Dicken ausschließen.

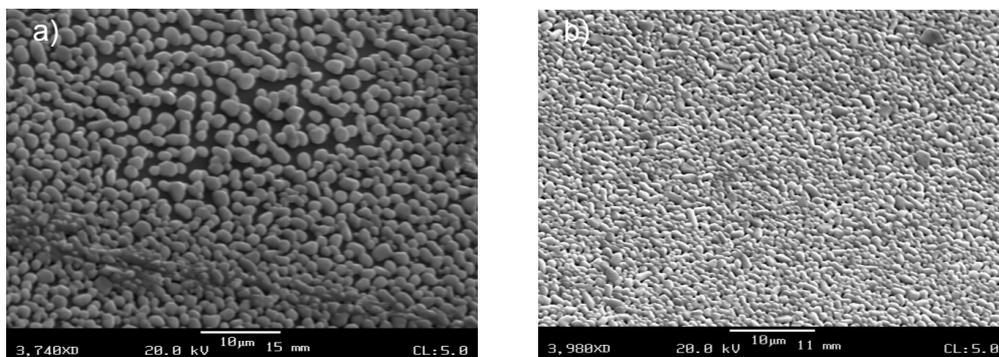


Abb. III.35: REM-Bilder von V-Schichten auf a) 300 μm und b) 700 μm SiO₂-Substrat, die bei 600°C für 1 h in N₂ in der TW getempert wurden

In den Abb. III.35 a) und b) wurden mittels Rasterelektronenmikroskopie die Oberflächen der getemperten Schichten untersucht. In beiden Bildern war die Bildung von Bläschen zu erkennen, die darauf schließen ließen, dass sich ein Oxid mit niedrigem Schmelzpunkt gebildet hat, das während der Temperung geschmolzen ist und während des Abkühlprozesses in dieser Form wieder fest wurde.

Es zeigte sich, dass sich bei der Temperung von Schichten ausschließlich Oxide bildeten unabhängig von der Dicke des verwendeten Substrats, so dass sich die Schichten für Nitridierungsversuche in der Thermowaage nicht eigneten. Ähnliche Ergebnisse wurden bereits in früheren Versuchen⁵⁰ in einem Rohofen erzielt, in denen Vanadium-Schichten unter ähnlichen Bedingungen getempert wurden und sind auf die thermodynamische Begünstigung der Oxidbildung zurück zu führen. Zwar waren im Vergleich zu den Ofentemperaturen die Abkühlzeiten in der Thermowaage erheblich kürzer, doch reichte deren Dauer von ca. zwei Stunden für die Bildung der Oxide in den dünnen Schichten aus.

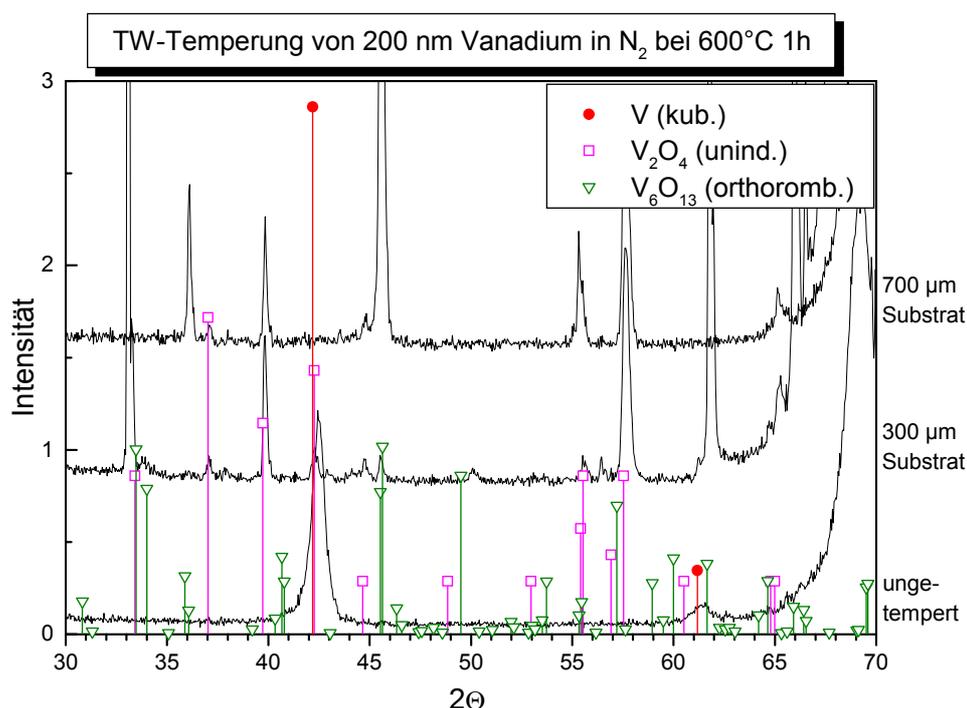


Abb. III.36: Diffraktogramme der TW-Schicht-Temperungen bei 600°C in N₂ für 1 h (V-Schichten auf 300 und 700 µm dickem Substrat)

Das in Abb. III.36 dargestellte Röntgendiffraktogramm zeigt die Oxide, die sich während der Temperung der Schichten in der Thermowaage gebildet haben. Dabei handelte es sich um die sauerstoffreichen Oxide V₂O₄ und V₆O₁₃. Die nicht mit den Daten aus der Pulverdiffraktometrie übereinstimmenden Intensitätsverhältnisse sind durch Textureffekte in den Schichten zu erklären,

die dazu führen, dass manche Reflexe stärker auftreten, andere dagegen nahezu verschwinden. Weiterhin musste das Diffraktogramm der Vanadiumschicht auf dem 300 µm dicken Substrat stark vergrößert werden, um die Reflexe sichtbar zu machen. Aufgrund unterschiedlicher Ausrichtungen der Probe während der XRD-Messung variierten die Intensitäten des Silizium-Hauptreflexes, auf den die Eichung erfolgte. Je nachdem, wie der Silizium-Einkristall zum Röntgenstrahl ausgerichtet war, wurden unterschiedliche Intensitäten erhalten. Aus diesem Grund wurden in diesem Diffraktogramm die Verhältnisse der verschiedenen Messungen so gewählt, dass die Reflexe der entstandenen Phase gut zu erkennen sind.

Diese Tatsache und die bei den verschiedenen Schichten auftretenden Texturen, die ebenfalls unterschiedlich sind, führten dazu, dass ein Vergleich der Reflexintensitäten keinen Aufschluss über die Menge der gebildeten Oxide gegeben hätte. Man konnte aber erkennen, dass der, in der Ausgangsschicht noch deutlich vorhandene Vanadium-Hauptreflex, der aufgrund von Spannungen zu größeren 2Θ -Werten verschoben war, in den getemperten Schichten nicht mehr auftrat. Die komplette Schicht wurde also oxidiert.

Ein Vergleich von 200 nm Vanadium-Schichten, die für zehn Minuten bzw. eine Stunde in der Thermowaage bei 600°C in Stickstoff getempert wurden zeigte deutlich das Voranschreiten der Oxidbildung mit längerer Temperzeit. Nach der zehnmütigen Temperung war fast ausschließlich das Oxid V_2O_4 entstanden. Ob auch in dieser Probe schon ein geringer Anteil von V_6O_{13} vorlag konnte anhand dieses Röntgendiffraktogramms nicht festgestellt werden, da dessen Reflexe von denen des V_2O_4 überlagert sein könnten. In der Schicht, die 60 Minuten lang in Stickstoff getempert wurde, konnte die Bildung von V_6O_{13} aber beobachtet werden. Die nicht mit den Pulverdaten übereinstimmenden Reflexintensitäten der beiden Phasen sind auf Texturereffekte innerhalb der Schichten zurückzuführen. Durch diese kommt es zum Teil sogar dazu, dass einige Reflexe gar nicht zu sehen sind.

Es stellte sich heraus, dass sich in den, in der Thermowaage getemperten Schichten, aufgrund der langen Aufheiz- (17 K/min) und Abkühlphasen (3 K/min), anstatt der beabsichtigten Nitride ausschließlich die thermodynamisch begünstigten Oxide bildeten. Somit erwies sich die Thermowaage für die Nitridierungsversuche der Schichten mit Stickstoff als Prozessgas als ungeeignet. Da, wie in Kapitel III.3.1.5 beschrieben, der reaktivere Ammoniak nicht mehr als Prozessgas verwendet werden konnte, wurde von weiteren Versuchen mit dünnen Schichten in der Thermowaage abgesehen.

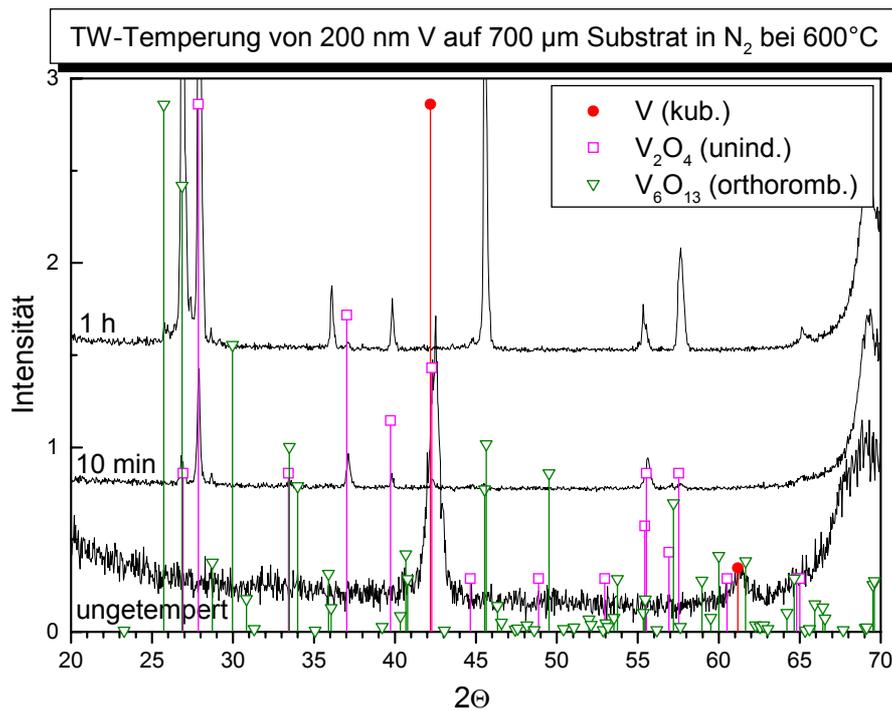


Abb. III.37: Diffraktogramme der TW-Schicht-Temperaturen bei 600°C in N₂ für 10 min bzw. 1 h

III.3.3 Nitridierung von pulverförmigem Niob in der Thermowaage

Neben dem beschriebenen Vanadium wurde auch pulverförmiges Niob* in der Thermowaage getempert. Die Temperrezepte waren die selben, die bei den Vanadium-Temperaturen angewandt wurden. Allerdings stellte sich heraus, dass die in der Thermowaage erreichbaren Temperaturen nicht für die Nitridierung von Niob ausreichten. In den in Abb. III.38 gezeigten Diffraktogrammen von Niobproben, die bei 600°C in Stickstoff für eine, zehn oder 60 Minuten getempert wurden, konnte keine Nitridbildung festgestellt werden. Die Probe, die für 60 Minuten in Stickstoff erhitzt wurde, zeigte andeutungsweise die Bildung von Nb₂N und die Verschiebung des Nb-Hauptreflexes zu kleinerem 2θ. Hier wurde anscheinend etwas Stickstoff ins Metall-Gitter eingelagert, der aber nicht ausreichte um die Bildung von Nitridphasen zu bewirken. Warum es bei der einminütigen Temperung des Pulvers zur Bildung von NbO kam, konnte nicht festgestellt werden. Wahrscheinlich gab es während dieses Versuches ein Leck im System und Luft gelangte hinein.

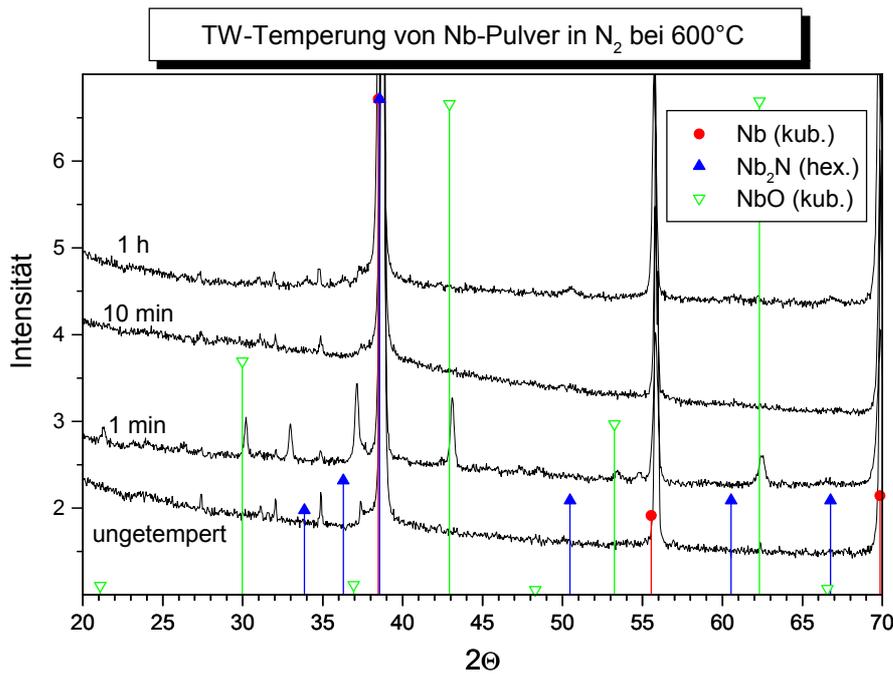


Abb. III.38:
Diffraktogramme
der TW-
Temperungen von
Nb-Pulver bei
600°C in N₂

Wie in früheren Versuchen⁵⁰ bereits festgestellt wurde benötigen Niobnitride höhere Temperaturen für ihre Entstehung als die entsprechenden Vanadiumnitride. Die in der Thermowaage erreichbaren Temperaturen waren für die Niobnitridbildung nicht ausreichend und aufgrund der in Kapitel III.3.1.5 beschriebenen Korrosionsprobleme bei der Verwendung von Ammoniak wurden keine weiteren Temperungen von Niobpulver in der Thermowaage durchgeführt.

* Firma: Alpha Chempur, Korngröße, : < 44 µm, 99,5% Reinheit

III.3.4 Nitridierung dünner Vanadium-Schichten mittels Rapid Thermal Processing

Bei den verwendeten Vanadium-Schichten, die mittels Rapid Thermal Processing (RTP) getempert wurden, handelte es sich um 200 nm bzw. 500 nm dicke Schichten, die mittels Elektronenstrahlverdampfung bzw. Magnetronspütern hergestellt wurden.

III.3.4.1 Ausgangsschichten

Die Ausgangsschichten, die mit diesen beiden unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden, unterschieden sich nicht voneinander (Abb. III.39 und III.43). Ebenso wie die, in den folgenden Kapiteln gezeigten, bei relativ niedrigen Temperaturen, nitridierten Schichten.

In Abb. III.39 werden die, unterschiedlich hergestellten, Vanadium-Schichten, die auf dem üblicherweise verwendeten Substrat (einkristallinem Silizium mit einer 100 nm dicken, thermisch hergestellten SiO_2 -Schicht) aufgebracht wurden, miteinander verglichen.

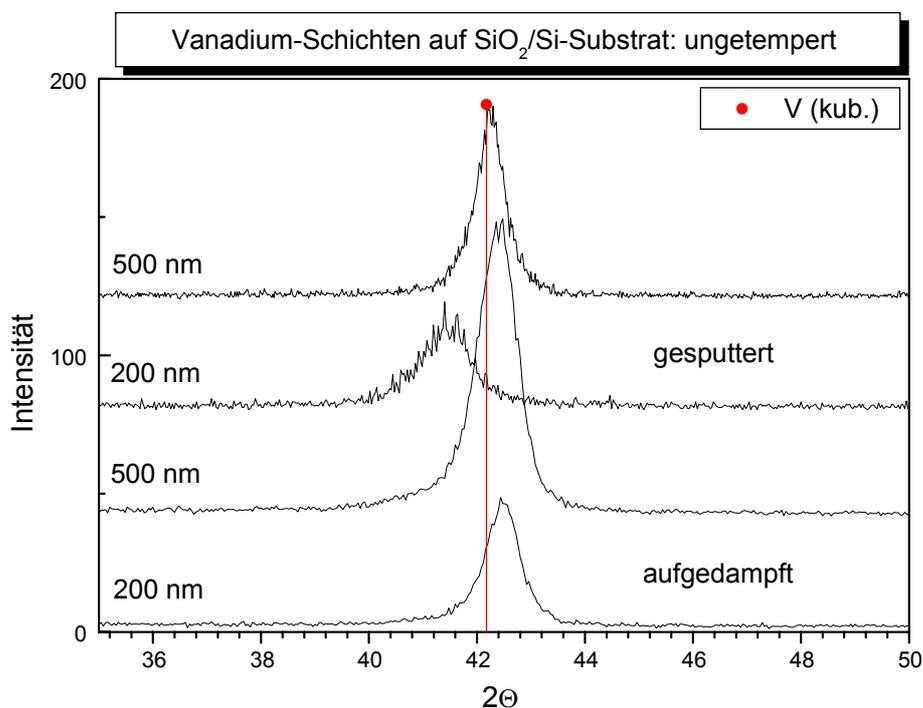


Abb. III.39: Diffraktogramme der ungetemperten V-Schichten Herstellung mittels Elektronenstrahlverdampfung oder Sputtern

Um die Vanadium-Hauptreflexe der einzelnen Schichten besser miteinander vergleichen zu können, wurde hier eine, von der üblichen Darstellung, abweichende Auftragung gewählt. Es wurde nur der, für den V (110)-Reflex relevante, 2θ -Bereich auf der x-Achse gezeigt. Dieser Reflex stellt den

Hauptreflex des kubischen Vanadiums dar. Ein weiterer, intensitätsschwächerer Reflex (200), der bei ca. $61^\circ 2\theta$ auftritt, ist aufgrund von Textureffekten in der Schicht, im Diffraktogramm meistens nicht zu erkennen.

Mittels Sputterprozessen hergestellte Schichten weisen im Allgemeinen eine größere Kristallinität als aufgedampfte Schichten auf, bei einigen der hier gezeigten, war das allerdings nicht der Fall. Die Halbwertsbreite des Vanadium-Hauptreflexes der 200 nm Schicht, die mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurde, ist geringer als die des entsprechenden Reflexes der gesputterten Schicht. Nur der Vergleich der 500 nm dicken Schichten lieferte das erwartete Ergebnis einer etwas geringeren Halbwertsbreite und damit größeren Kristallinität der gesputterten Schicht. Die Intensitätsunterschiede zwischen den unterschiedlich hergestellten Schichten beruhen auf der Alterung der, zur Messung im XRD-Gerät verwendeten, Röntgenröhre, da zwischen der Aufnahme dieser Diffraktogramme einige Zeit lag. Die Verschiebung des Vanadium-Hauptreflexes im Vergleich zum Literaturwert ist auf Verspannungen in den Schichten zurückzuführen. Auffällig ist, dass die Verschiebung in den aufgedampften Schichten zu größeren 2θ -Werten erfolgte, während der Vanadium-Hauptreflex der 200 nm Schicht, die mittels Magnetron-Sputtern hergestellt wurden, zu kleineren Winkeln verschoben war. In der gesputterten 500 nm dicken Schicht war eine geringe Verschiebung zu größeren Winkeln zu beobachten.

Bei Versuchen, die bei höheren Temperaturen (ca. 1000°C) durchgeführt wurden, traten Unterschiede bezüglich der Reaktivität der aufgedampften und gesputterten Schichten auf⁵². Es zeigte sich, dass die Schichten, die mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurden, reaktiver waren als die durch Sputtern präparierten. Aufgrund der kleineren Kristallite, die beim Aufdampfen entstanden sind, lässt sich die höhere Reaktivität dieser Proben erklären: kleinere Kristallite reagieren aufgrund ihrer großen Oberfläche viel schneller mit dem Prozessgas und bieten viel mehr Möglichkeiten für die Korngrenzendiffusion in der Schicht. Gegen die größere Reaktivität der aufgedampften Schichten spricht allerdings ein höherer Grad an Verunreinigungen, insbesondere durch Sauerstoff, der die Reaktivität, aufgrund seiner passivierenden Eigenschaften, reduzieren sollte. Wahrscheinlich überwiegen aber die beiden erstgenannten Effekte diesen letzten bei weitem, so dass als Ergebnis eine größere Reaktivität der aufgedampften gegenüber den gesputterten Schichten zu erkennen ist.

Die Versuche, die hier dargestellt sind, wurden in einem Temperaturbereich durchgeführt, bei dem die Nitridbildung sich in ihrem Anfangsstadium befindet, um auch den Beginn der Entstehung der Nitride abfangen zu können. Für

Vanadium-Schichten lag dieser Temperaturbereich bei 600°C bis 700°C, während für die Niob-Schichten Temperaturen von 800°C benötigt wurden. Bei diesen tiefen Temperaturen konnten keine Reaktivitätsunterschiede zwischen den mit verschiedenen Verfahren hergestellten Schichten festgestellt werden.

Zur Untersuchung der Schichten auf Verunreinigungen, die sich während des Herstellungsprozesses eingelagert haben können, wurden Tiefenprofile mittels SNMS aufgenommen. Abb. III.40 zeigt die aufgedampfte 200 nm Vanadium-Schicht. Als Verunreinigung erkennt man einen Sauerstoffanteil der, abgesehen von der Oxidation der Oberfläche durch die Lagerung der Probe an Luft, von 15 Atom-% im oberen Bereich der Schicht kontinuierlich absinkt, bis er nahe der Grenze zum SiO₂ einen Wert von 6 Atom-% erreicht. Da sich während des Aufdampfprozesses Substrat und Reaktionskammer zunehmend erwärmen, ist es denkbar, dass sich mit steigender Temperatur mehr Verunreinigungen in der Schicht abscheiden. Es ist aber auch möglich, dass der Sauerstoff erst nach dem Herstellungsprozess während der Lagerung der Probe in die Schicht eindiffundiert ist, worauf die erhöhte Konzentration im oberen Teil der Schicht, sowie der konstantbleibende Stickstoffanteil von ca. 4 Atom-% hindeuten. Dass der Sauerstoff-Gehalt in der Schicht im Vergleich zum Stickstoff so hoch ist, kann auf ein Messartefakt bei der Untersuchung von Vanadium-Schichten zurückgeführt werden. Da die frisch abgesputterte Vanadium-Oberfläche als Sauerstoffgetter wirkt und diesen aus dem Rezipienten reabsorbiert, wird bei der Messung ein erhöhter Sauerstoff-Gehalt gefunden.

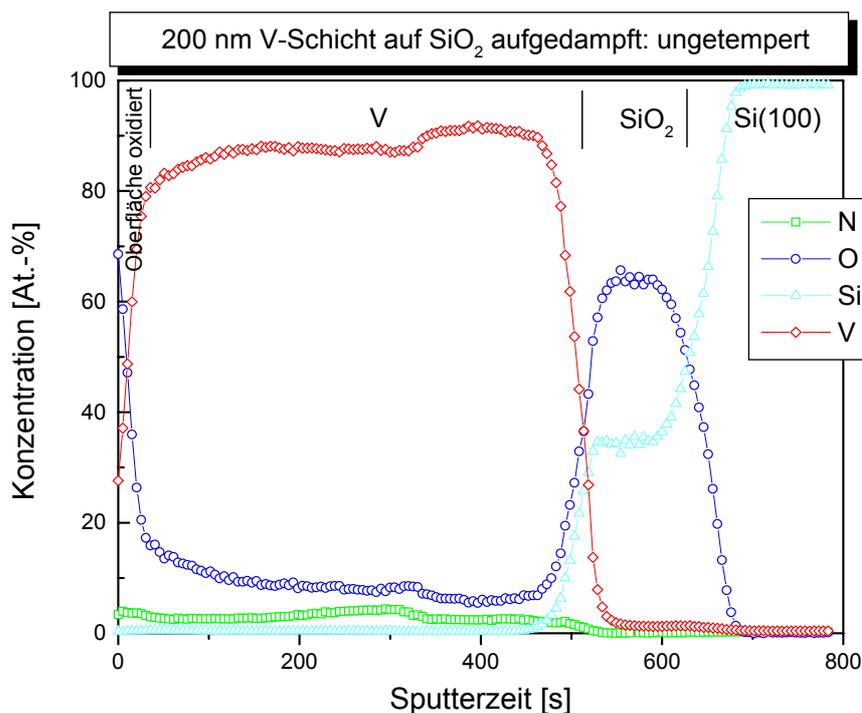


Abb. III.40:
SNMS-Tiefenprofil
einer
aufgedampften
200 nm V-Schicht
ungetempert

Das SNMS-Tiefenprofil der gesputterten Schicht auf SiO₂-Substrat ist in Kap. III.3.4.2.1 genauer beschrieben. Es zeigt aber, ebenso wie das der aufgedampften Schicht einen Sauerstoffgehalt von ca. 7 Atom-%. Daran lässt sich deutlich erkennen, dass sich anhand der Verunreinigungen kaum Unterschiede zwischen den aufgedampften und gesputterten Schichten feststellen ließen.

III.3.4.2 Sauerstoff-Ausdiffusion aus der SiO₂-Schicht

In früheren Versuchen^{49,50,53} wurde bereits festgestellt, dass die Nitridierung von dem verwendeten Prozessgas abhängig ist. Erwartungsgemäß zeigte Ammoniak eine größere Reaktivität als Stickstoff. Während dieser Versuche stellte sich ebenfalls heraus, dass Sauerstoff aus dem Substrat, einem Silizium-Wafer mit einer 100 nm dicken, thermisch hergestellten, SiO₂-Schicht, in das Metall diffundiert. Abb. III.41 zeigt dies schematisch.

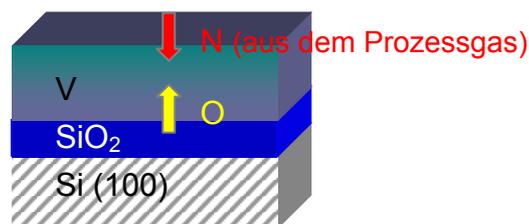


Abb. III.41:
schemat.
Darstellung der
Diffusionsprozesse
in der Schicht

Die SiO₂-Schicht dient als Diffusionsbarriere für den aus dem Prozessgas in die Schicht eindiffundierenden Stickstoff um diesen aufzustauen und so eine vollständige Nitridierung der Schicht erreichen zu können. Um die unerwünschte Reaktion der Sauerstoffausdiffusion genauer zu untersuchen und zu verhindern, wurden Vanadium-Schichten auch auf Saphir-Wafer aufgebracht und die Reaktion an der Grenzfläche zwischen Metall und Substrat untersucht. Von Saphir als Substrat wurde erwartet, dass es inert gegenüber jeglicher Reaktion mit der Metallschicht ist. Weder durch das Eindringen von Prozessgas induzierte, noch rein wärmebedingte Diffusion von Sauerstoff aus dem Substrat sollte beobachtet werden.

Da die Dicke der Schichten die Reaktionsprodukte ebenfalls beeinflusst, wurde diese variiert, um ihren Einfluss auf die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat zu untersuchen.

III.3.4.2.1 Substrateinfluss

Die Metallschichten, sowohl auf dem üblichen SiO_2 -Substrat als auch auf Saphir-Substrat, wurden durch Sputtern aufgebracht, mittels RTP getempert und analysiert. Dabei wurden sowohl die Temperatur als auch das Prozessgas während der Nitridierung variiert, um zu studieren, ob die Sauerstoffausdiffusion temperaturbedingt ist oder ob das Prozessgas, insbesondere der reaktive Ammoniak, das Substrat angreift. Oder ob diese beiden Effekte gleichzeitig auftreten und so die Bildung von Oxiden bzw. Oxynitriden nahe dem Interface bewirken.

Abb. III.42 zeigt den schematischen Vergleich der Schichten auf SiO_2 - und Saphir-Substrat:

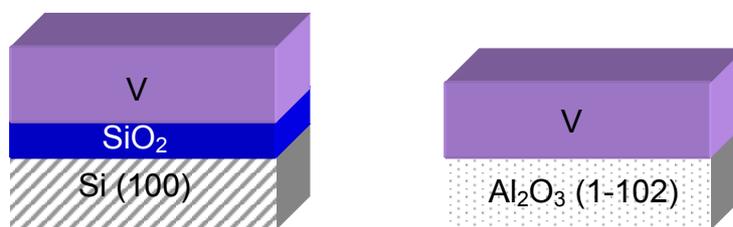


Abb. III.42: schemat. Darstellung der Schichten auf SiO_2/Si - und Saphir-Substrat

Die Schichtsysteme unterscheiden sich dadurch, dass bei dem Si-Substrat eine dünne SiO_2 -Zwischenschicht nötig ist, um eine unerwünschte Silizid-Bildung, die bei direktem Kontakt zwischen Metall und Si-Substrat auftreten würde^{49,54}, zu verhindern. Bei der Verwendung von Saphir als Substrat treten solche Reaktionen nicht auf, das Metall kann also direkt auf den Saphir-Wafer aufgebracht werden. Die SiO_2 -Schicht wurde weiterhin aber auch als Diffusionsbarriere für Stickstoff verwendet, um eine vollständige Nitridierung der Vanadium-Schicht zu erreichen.

Anhand der in Abb. III.43 dargestellten Röntgendiffraktogramme lässt sich erkennen, dass sich die auf den verschiedenen Substraten abgeschiedenen Vanadium-Schichten kaum unterscheiden. Es war lediglich eine Verschiebung des Vanadium-Hauptreflexes in der 200 nm Vanadium-Schicht auf SiO_2/Si -Substrat zu kleinerem 2θ zu erkennen. Die auf Saphir aufgebrachte 200 nm Schicht wies diese, durch Verspannungen in der Schicht hervorgerufene, Reflex-Verschiebung nicht auf. Aufgrund der größeren Schichtdicken der 500 nm dicken Proben und der damit verbundenen größeren Kristallinität wiesen diese wesentlich größere Reflexintensitäten und geringere Halbwertsbreiten auf als die 200 nm dicken Proben. Weiterhin sorgte die größere Dicke der Schichten auch für einen Abbau von Verspannungen, wodurch die Reflexlagen dieser Proben mit den Literaturwerten gut übereinstimmten. Die 500 nm Vanadium-Schicht, die auf Saphir-Substrat aufgebracht wurde, zeigte

eine größere Intensität als die auf SiO₂/Si-Substrat aufgebracht. Allerdings konnte dieses Verhalten bei den 200 nm dicken Vanadium-Schichten nicht beobachtet werden. Die weiter unten in Kap. III.3.5 beschriebenen Niob-Schichten zeigten ein ähnliches Verhalten: die Schichten auf Saphir-Substrat wiesen intensivere Reflexe auf als die auf SiO₂/Si-Substrat. Das ist durch die bessere Kristallisierung der Metalle auf Saphir-Substrat zu erklären. Da Saphir ein schlechterer Wärmeleiter als SiO₂ ist, hatte das Substrat beim Herstellen der Schichten auf Saphir vermutlich eine höhere Temperatur. Dadurch wurde die Kristallisation auf Saphir gegenüber SiO₂ begünstigt.

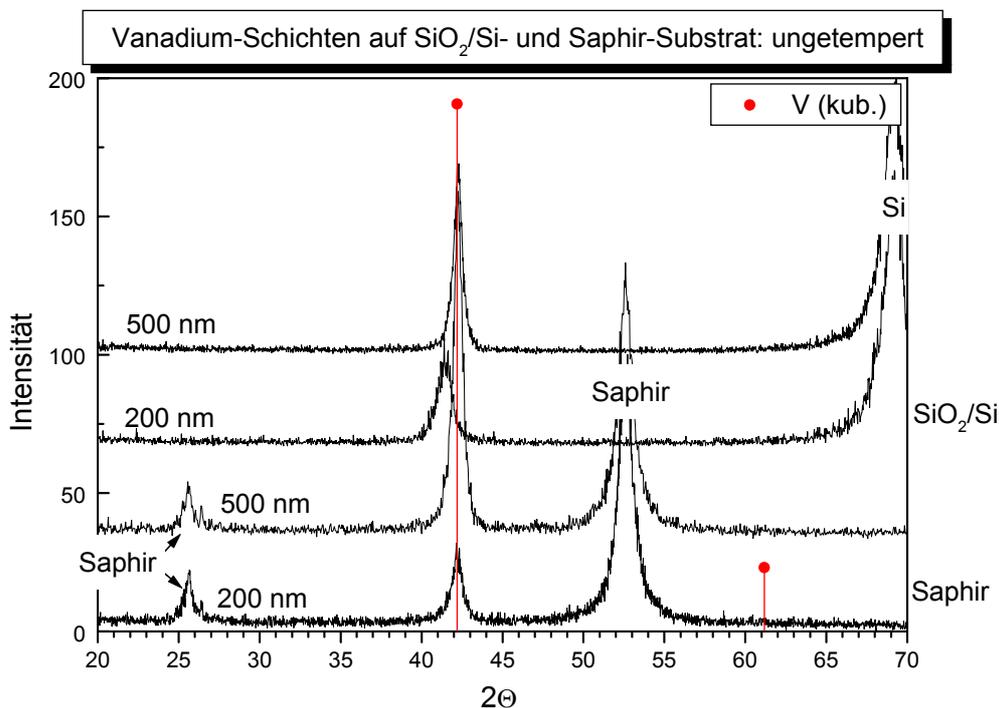


Abb. III.43: Diffraktogramme der ungetemperten V-Schichten auf SiO₂/Si- und Saphir-Substrat (gesputtert)

Da nach den Temperungen der Proben Tiefenprofile mittels Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie (SNMS) aufgenommen werden sollten, um die Reaktionen in der Schicht, insbesondere an der Grenzfläche zwischen Metall und Substrat, genauer zu untersuchen, wurden auch die Ausgangsschichten dieser Untersuchung zugeführt. Es musste sichergestellt werden, dass nicht schon vor der eigentlichen Temperung Sauerstoff aus dem Substrat in die Vanadium-Schicht diffundiert ist, was alle nachfolgenden Untersuchungen zur Ausdiffusion im Laufe der Temperung erschwert hätte. Das Tiefenprofil der auf SiO₂-Substrat aufgedampften Schicht wurde bereits in Kap. III.3.4.1 beschrieben. Es zeigt einen erhöhten Sauerstoffanteil, insbesondere im vorderen Teil der Schicht. Die Grenzfläche zwischen Vanadium und dem SiO₂-Substrat ist aber scharf abgegrenzt, was dafür spricht, dass es während des Herstellungsprozesses nicht zur Ausdiffusion

von Sauerstoff aus dem Substrat kam. Abb. III.44 zeigt das SNMS-Tiefenprofil der 500 nm Vanadium-Schicht auf SiO₂/Si-Substrat. Abgesehen von einer geringfügigen Oxidation der Oberfläche, die auf die längere Lagerzeit der Schicht zwischen Herstellung und Analyse zurückzuführen ist, erkennt man keine Verunreinigungen im Vanadium. Der erhöhte Sauerstoff-Gehalt im Inneren der Schicht, ist auf ein Messartefakt bei der Untersuchung von Vanadium-Schichten zurückzuführen: die frisch abgesputterte Vanadium-Oberfläche wirkt als Sauerstoffgetter und adsorbiert diesen aus dem Rezipienten. Dadurch erhält man schon in den unbehandelten Ausgangsschichten einen, in der Schicht konstant bleibenden, Sauerstoffgehalt von ca. 7 Atom-%^{49,51}. Für die weiteren Betrachtungen wurden diese 7 Atom-% also als eine Art Grundwert für den Gehalt an Sauerstoff angesehen und nur Werte, die darüber lagen als Sauerstoffeinlagerungen aufgefasst. Auch ein geringer Anteil an Stickstoff wird in der Vanadium-Schicht detektiert. Das Röntgendiffraktogramm der Ausgangsschichten (Abb. III.43) weist keine Reflexverschiebung zu kleineren 2θ-Winkeln auf. Das spricht dafür, dass keine Einlagerung von Fremdatomen in das Metallgitter stattgefunden hat. Man kann also davon ausgehen, dass es sich auch hier nicht um eine Verunreinigung der Schicht handelt. Wahrscheinlich stammt der Stickstoff aus der Restgasatmosphäre des SNMS-Rezipienten. Allerdings könnten die Verspannungen in der Schicht, die ebenfalls zur Verschiebung von Reflexen führen, eine Reflexverschiebung aufgrund von Verunreinigungen überlagern.

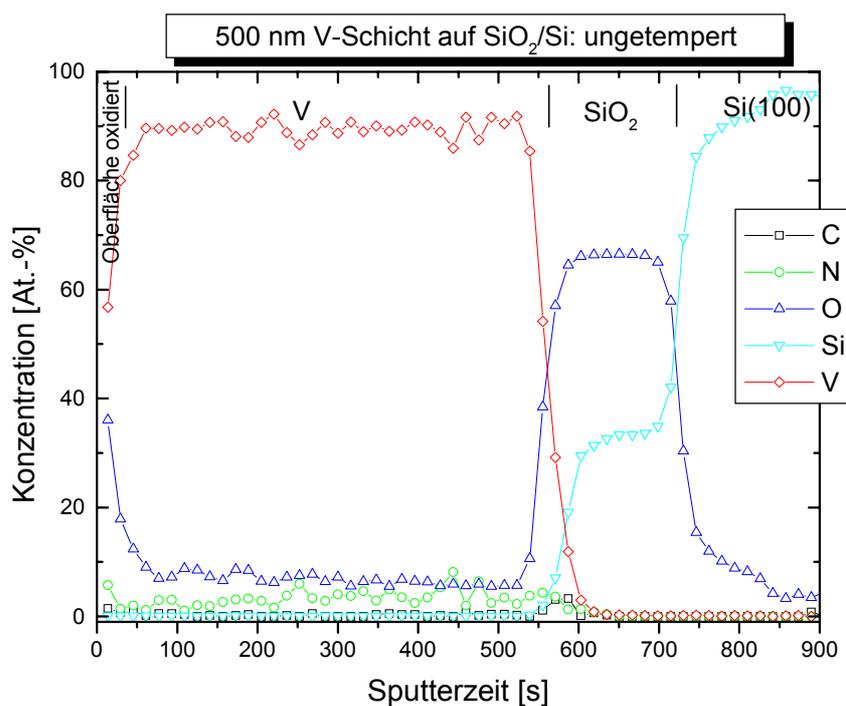


Abb. III.44:
SNMS-Tiefenprofil
der ungetemperten
V-Schicht auf
SiO₂/Si-Substrat
(gesputtert)

Von besonderem Interesse bei den Tiefenprofilen der unbehandelten Schichten ist die Grenzfläche zwischen Vanadium und Substrat. Man erkennt steile Abfälle und Anstiege der Elementkonzentrationen von Vanadium, Sauerstoff und Silizium, was für glatte Grenzflächen spricht. Eine Diffusion von Elementen in diesem Bereich, insbesondere von Sauerstoff aus dem Substrat in die Metallschicht, konnte dadurch ausgeschlossen werden.

Ähnliches gilt für die 500 nm Vanadium-Schicht auf Saphir-Substrat (Abb. III.45). Auch hier ist die Vanadium-Schicht nahezu frei von Verunreinigungen, abgesehen von der Oxidation der Oberfläche. Man erkennt auch in dieser Abbildung wieder einen erhöhten Sauerstoff- und Stickstoffgehalt in der Schicht aufgrund des Sauerstoff-Getterns der frisch gesputterten Vanadium-Oberfläche und des Restgases im SNMS-Rezipienten während der Messung. Kohlenstoff wurde in den ungetemperten Schichten nicht detektiert, bis auf einen geringen Anteil an der Grenzfläche zwischen Vanadium und Substrat (Abb. III.44 und III.45). Trotz, oder gerade wegen, der Reinigung der Substrate vor dem Beschichtungsprozess (mit Aceton) scheint Kohlenstoff auf der Substratoberfläche verblieben zu sein und wurde durch das Aufbringen der Metallschicht eingeschlossen. Die Grenzfläche zwischen Vanadium und Saphir zeigt keine Ausdiffusion von Sauerstoff.

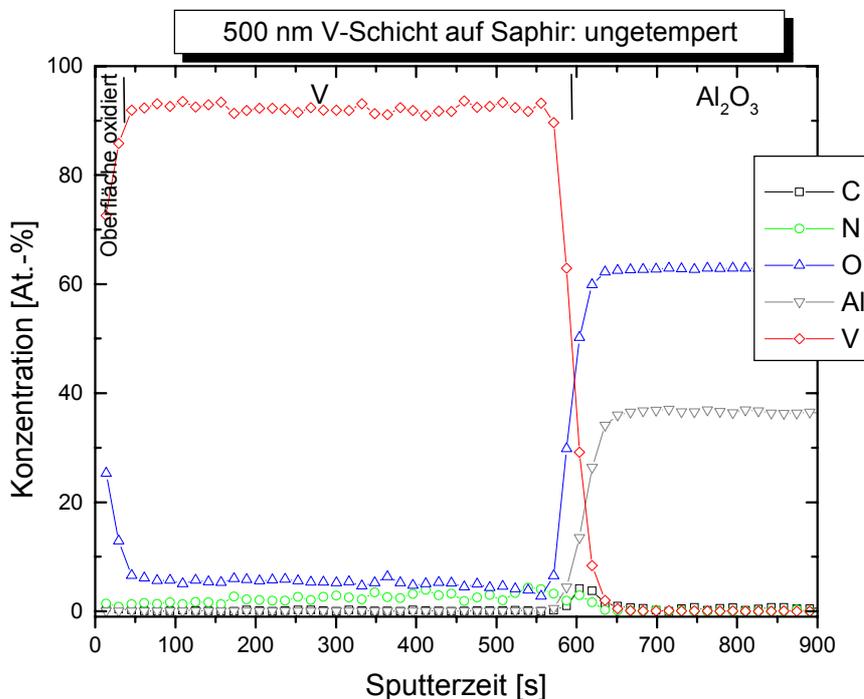


Abb. III.45: SNMS-Tiefenprofil der ungetemperten V-Schicht auf Saphir-Substrat (gesputtert)

Die Untersuchung der Grenzflächenreaktion zwischen der Metallschicht und dem Substrat wurde vor allem bei relativ tiefen Temperaturen durchgeführt, bei den Vanadium-Schichten lagen diese zwischen 600°C und 700°C. Aus

früheren Untersuchungen^{49,50,55} ging hervor, dass die Ausdiffusion von Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht ins Metall bei höheren Temperaturen stark durch den, aus dem Prozessgas eindiffundierten, Stickstoff behindert wird. Bei Versuchen, die bei 1100°C durchgeführt wurden^{49,55}, wurde das Ausdiffundieren von Sauerstoff aus dem Substrat sogar fast vollständig unterdrückt, da sich bereits die komplette Vanadium-Schicht durch die Reaktion mit dem Prozessgas Stickstoff in stöchiometrisches Vanadium-Nitrid umgewandelt hatte. So bestanden keine freien Plätze mehr, die die Sauerstoffatome hätten besetzen können. Bei etwas tieferen Temperaturen (900°C)^{49,55} war die Ausdiffusion von Sauerstoff deutlich zu erkennen. Allerdings konnte man anhand von Tiefenprofilen, die mittels SNMS aufgenommen wurden, sehen, dass die Profile von Stickstoff und Sauerstoff sich begegneten, was darauf schließen ließ, dass sich die beiden Atomarten beim Diffusionsprozess in der Schicht gegenseitig behindern. Um die ungehinderte Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat untersuchen zu können wurden also noch tiefere Temperaturen gewählt, um so den Einfluss der Nitridbildung zu minimieren.

Temperung bei 600°C

200 nm dicke Vanadium-Schichten, sowohl auf SiO₂/Si- als auch auf Saphir-Substrat, die mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurden, wurden bei 600°C im RTP in Ammoniak bzw. Argon getempert.

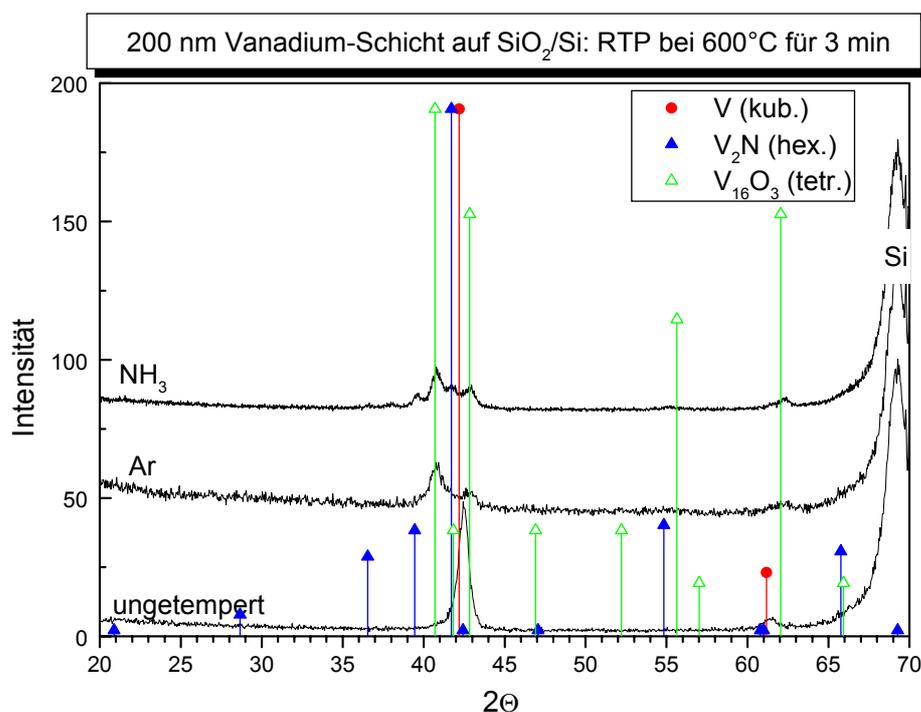


Abb. III.46: Diffraktogramme der aufgedampften V-Schichten, die bei 600°C für 3 min in NH₃ bzw. Ar getempert wurden

Abb. III.46 zeigt die Röntgendiffraktogramme der beiden Proben auf SiO_2/Si -Substrat, die für drei Minuten getempert wurden. Das Diffraktogramm der Schicht, die in Ammoniak getempert wurde, weist im Bereich von 39° bis 44° 2θ einige breite Reflexe auf, die sich zum Teil gegenseitig überlagern. Trotzdem lassen sich die Phasen einigermaßen zuverlässig zuordnen. Aufgrund der Lage des Hauptreflexes der kubischen Vanadium-Phase in der ungetemperten Schicht könnte man annehmen, dass nach der Temperung in Ammoniak in einem Teil der Schicht noch reines Vanadium bzw. Vanadium mit einem geringen Anteil von Stickstoff in Form einer festen Lösung vorhanden ist. Ob der Reflex bei $41,7^\circ$ 2θ aber der Phase V_2N oder V zuzuordnen ist, lässt sich anhand der Röntgendiffraktogramme nicht eindeutig bestimmen. Da aber ein weiterer Reflex der Phase V_2N bei $39,5^\circ$ 2θ auftritt, ist es wahrscheinlich, dass diese Phase entstanden ist. Es ist aber auch denkbar, dass V_2N und V nebeneinander vorliegen und ihre Reflexe sich gegenseitig überlagern. Die Oxid-Phase V_{16}O_3 hingegen lässt sich eindeutig identifizieren. Sie stellt die Phase mit der größten Intensität dar und scheint deshalb in der Schicht zu dominieren. Alle entstandenen Reflexe weisen relativ hohe Halbwertsbreiten auf, die Kristallinität der Phasen, die in der Schicht entstanden sind, ist also nicht besonders groß.

Auch die in Argon getemperte Schicht zeigt einen breiten Bereich sich überlagernder Reflexe. Da aufgrund der Verwendung von Argon als Prozessgas die Bildung von Nitriden bei dieser Probe nicht in Frage kommt, ist die Zuordnung der Reflexe etwas erleichtert. Eindeutig lässt sich wieder die Phase V_{16}O_3 identifizieren, deren Hauptreflex im Diffraktogramm eine sehr weit auslaufende Schulter zu größerem 2θ hin zeigt. Diese wurde reinem Vanadium bzw. der festen Lösung von Sauerstoff in Vanadium $\text{V}(\text{O})$ zugeordnet. Anhand Abb. III.46 lässt sich jedoch keine eindeutige Zuordnung treffen, aufgrund der sich überlagernden Reflexe.

SNMS-Tiefenprofile dieser beiden getemperten Schichten wurden aufgenommen, um den Verlauf der Diffusion von Stickstoff in die Schicht bzw. Sauerstoff aus dem Substrat ins Metall genauer zu untersuchen. Abb. III.47 zeigt das SNMS-Tiefenprofil der für drei Minuten in Ammoniak getemperten 200 nm dicken Vanadium-Schicht. Anhand der erhöhten Stickstoffkonzentration nahe der Oberfläche der Schicht erkennt man deutlich die Eindiffusion von Stickstoff aus dem Prozessgas. Aber auch die Sauerstoff- und die Kohlenstoffkonzentration weisen in diesem Bereich erhöhte Werte auf. Kohlenstoff kann während der Temperung über das Prozessgas in die Schicht gelangt sein. Die Proben befinden sich in der RTP-Kammer auf einem Graphit-Suszeptor, der mit Restsauerstoff aus dem Prozessgas zu Kohlenmonoxid reagiert haben könnte, welches dann über die Gasphase in

die Schicht gelangte. Aber auch ein erhöhter Kohlenstoffgehalt im Restgas des SNMS-Rezipienten könnte für den hohen Wert verantwortlich sein. Der starke Anstieg der Sauerstoffkonzentration an der Schichtoberfläche lässt sich durch die lagerungsbedingte Alterung der Schicht, deren Oberfläche mit der Zeit oxidiert wurde, erklären. Der erhöhte Gehalt im Inneren der Schicht, ist aber auf das, bei den Ausgangsschichten erwähnte, Messartefakt bei der Untersuchung von Vanadium-Schichten zurückzuführen.

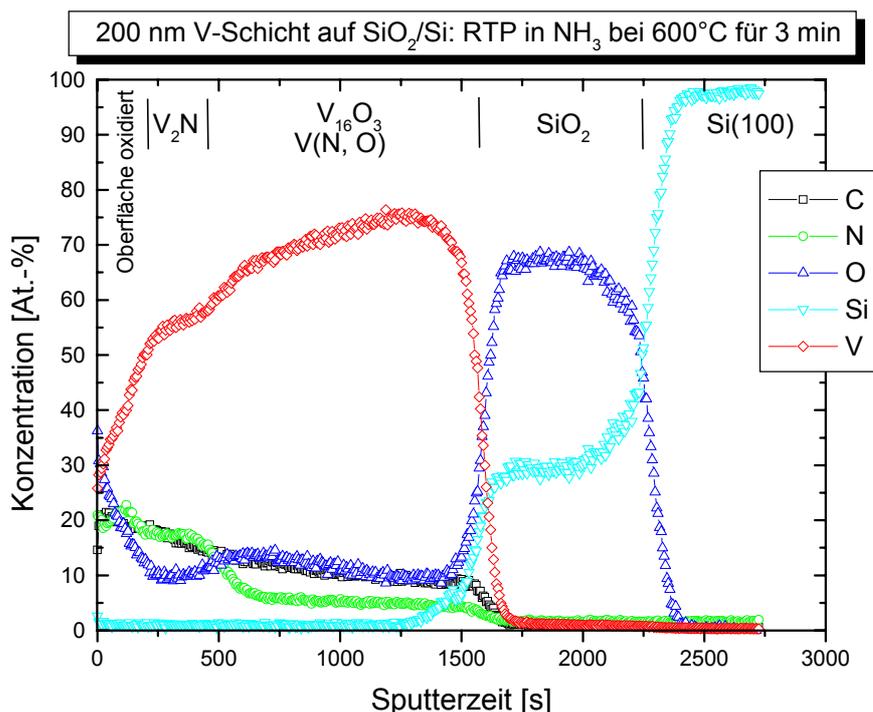


Abb. III.47: SNMS-Tiefenprofil einer aufgedampften V-Schicht die bei 600°C für 3 min in NH₃ getempert wurde

Das Profil für Vanadium verläuft von der Oberfläche zum Interface (SiO₂) hin stetig steigend, mit einem Absatz bei ca. 250 bis 500 Sekunden Sputterzeit. Das Verhältnis von Vanadium zu Stickstoff in diesem Bereich entspricht ungefähr dem Verhältnis 2 : 1, was darauf hindeuten würde, dass in diesem Bereich, die mittels XRD detektierte Phase, V₂N zu finden ist. Der Existenzbereich dieser Phase reicht von 29 bis 31 Atom-% Stickstoffgehalt, die hier allerdings nicht erreicht werden. Tiefer in der Schicht sinkt der Stickstoffgehalt auf 5 Atom-% ab. Dort könnte sich die feste Lösung von Stickstoff bzw. Sauerstoff in Vanadium gebildet haben. Die Reflexe dieser Phase konnten im Röntgendiffraktogramm jedoch nicht eindeutig zugeordnet werden. Vanadium und Stickstoff bzw. Sauerstoff liegen hier im Verhältnis ~ 15 : 1 vor, die Bildung von V(N) bzw. V(O) ist also durchaus denkbar. Die Phase V₁₆O₃ dagegen wurde eindeutig identifiziert. Es ist wahrscheinlich, dass letztere im unteren Teil der Schicht entstanden ist. Dort entspricht zwar das Verhältnis von Vanadium zu Sauerstoff nicht ganz der Stöchiometrie V₁₆O₃, doch ist es durchaus denkbar, dass sowohl Sauerstoff als auch Stickstoff an

der Bildung dieser Phase teilhaben. Manche Sauerstoffatome könnten durch Stickstoffatome ersetzt worden sein, ohne dass ein Einfluss auf die Kristallstruktur bemerkbar wurde. Ebenso könnte es sich für die im oberen Teil der Schicht entstandene Phase V_2N verhalten.

An der Grenzfläche zwischen Vanadium-Schicht und Substrat sieht man in Abb. III.47 eine geringe Ausdiffusion von Sauerstoff aus der SiO_2 -Schicht ins Metall. Der Vergleich mit der Tiefenprofil-Messung der ungetemperten Schicht (Abb. III.40) macht dies deutlich. Besonders am Si-Tiefenprofil und dem abgerundeten V-Profil nahe dem Interface ist diese Ausdiffusion von Sauerstoff zu erkennen. Zwischen der SiO_2 -Schicht und dem Si-Substrat ist ein leichtes „Ineinander-Laufen“ der Profile zu erkennen, was darauf hindeutet, dass es an dieser Grenzfläche zur Interdiffusion kam.

Das SNMS-Tiefenprofil der bei $600^\circ C$ für drei Minuten in Argon getemperten Vanadium-Schicht ist in Abb. III.48 dargestellt. Auch bei dieser Schicht kann man die Oxidation der Oberfläche erkennen. Weiterhin haben sich Stickstoff und Kohlenstoff im oberen Bereich der Schicht eingelagert. Die Stickstoffeinlagerung erfolgte trotz Verwendung von Argon als Prozessgas aufgrund eines Spül- und Abkühlschrittes nach der eigentlichen Temperung, der mit Stickstoffgas durchgeführt wurde. Der Kohlenstoffgehalt zeigt mit ca. 35 Atom-% einen sehr hohen Wert. Es kann vermutet werden, dass sich, im Vergleich zum Ammoniak, bei der Argon-Temperung mehr Restsauerstoff in der RTP-Atmosphäre befindet, der mit den Suszeptor reagieren und so CO freisetzen kann. Aufgrund der in Abb. III.48 zu erkennenden Konzentrations-Verhältnisse, wäre die Bildung einer Carbid-Phase der Stöchiometrie V_2C denkbar. Allerdings konnte eine solche Phase im Röntgendiffraktogramm nicht gefunden werden. Etwas tiefer in der Schicht stehen Vanadium und Sauerstoff im Verhältnis 6,4 – 6,8 : 1 zueinander. Dies entspricht nicht ganz der, mittels XRD eindeutig identifizierten, Phase $V_{16}O_3$. Nahe dem Interface ist kaum Sauerstoff in der Schicht zu finden, allerdings noch ein beträchtlicher Anteil an Kohlenstoff. Obwohl der Hauptreflex der festen Lösung von Sauerstoff bzw. Kohlenstoff in Vanadium im Röntgendiffraktogramm nicht eindeutig bestimmt werden konnte, ist es denkbar, dass diese Phase nahe der Grenzschicht zum SiO_2 entstanden ist. In wie weit der eingelagerte Kohlenstoff sich auf die Bildung der unterschiedlichen Phasen auswirkt bzw. an deren Bildung teilhat, kann aufgrund der hier gezeigten Tiefenprofile nicht ermittelt werden. Eine Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat konnte auch anhand dieses Tiefenprofils nur in sehr geringem Maße festgestellt werden. Das Profil der SiO_2 -Schicht wies leicht abgerundete Kanten auf, ebenso wie das Vanadium-Profil. Und aus dem Silizium war eine leichte Sauerstoffausdiffusion zu erkennen.

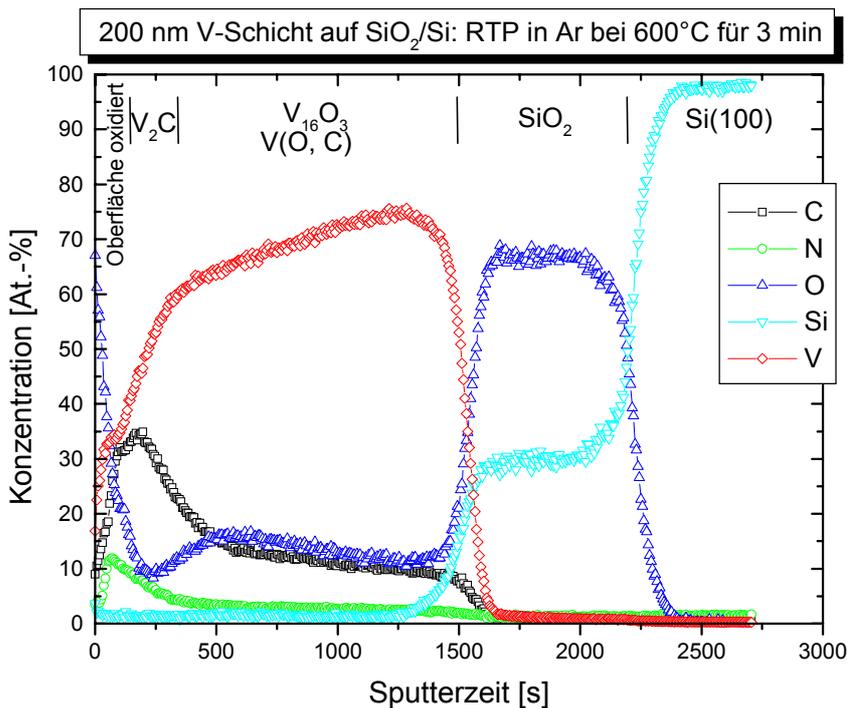


Abb. III.48: SNMS-Tiefenprofil der aufgedampften 200 nm V-Schicht, die bei 600°C für 3 min in Ar getempert wurde

Die getemperten Schichten wurden weiterhin mittels Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) untersucht. Von den, durch Ionendünnung hergestellten, ca. 50 nm dicken Querschnitten der Proben, wurden energiegefilterte Bilder (EFTEM), um die Elementverteilung in den Schichten sichtbar zu machen, und Elektronenenergieverlust-Spektren (EELS) aufgenommen, die eine punktuelle Analyse der Schicht ermöglichten.

Abb. III.49 a) – f) zeigt die TEM/EFTEM-Bilder der 200 nm Vanadium-Schicht, die bei 600°C für drei Minuten in Ammoniak getempert wurde.

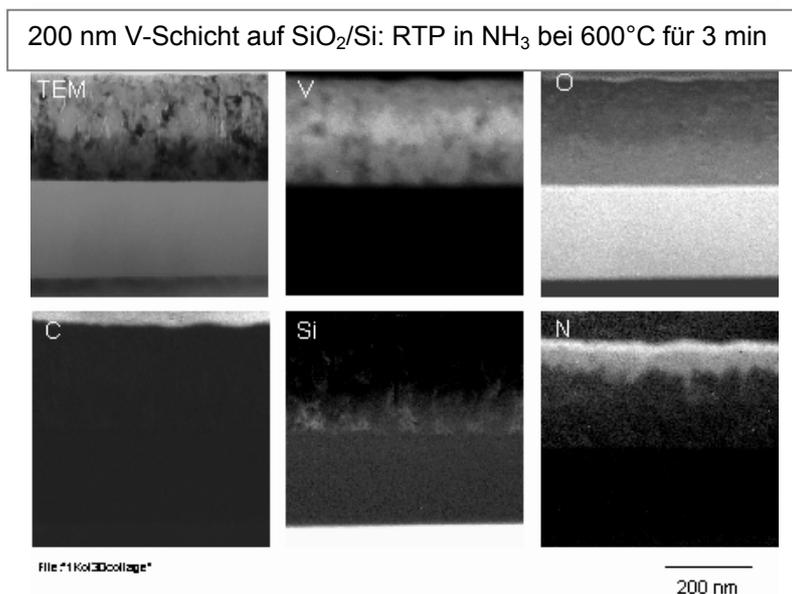


Abb. III.49: TEM/EFTEM-Bilder der aufgedampften 200 nm V-Schicht, die bei 600°C für 3 min in NH₃ getempert wurde
 a) TEM
 b) EFTEM von V
 c) EFTEM von O
 d) EFTEM von C
 e) EFTEM von Si
 f) EFTEM von N

In Abb. III.49 a) sieht man die transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme der Schicht. Anhand der hellen und dunklen Bereiche in der Vanadiumschicht sind deutlich Kristallite mit unterschiedlicher Orientierung zum Elektronenstrahl zu erkennen. Die SiO_2 -Schicht darunter hingegen ist amorph. Das Elementverteilungsbild für Vanadium (Abb. III.49 b)) zeigt, dass sich die Konzentration an Vanadium sowohl an der Oberfläche der Schicht als auch nahe dem Interface verringert hat (helle Bereiche in den EFTEM-Bildern zeigen eine hohe Konzentration des jeweiligen Elementes). Vergleicht man diese Abbildung mit dem EFTEM-Bild für Sauerstoff (Abb. III.49 c)) erkennt man, dass die Reduktion des Vanadium-Gehaltes im unteren Teil der Schicht auf die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat zurückzuführen ist. Auch das, mittels SNMS detektierte, Oberflächenoxid ist hier sichtbar. Anhand von Abb. III.49 e) wird deutlich, dass neben Sauerstoff auch Silizium aus der SiO_2 -Schicht in das Vanadium eindiffundiert. Das Elementverteilungsbild für Stickstoff ist in Abb. III.49 f) dargestellt. Es zeigt die Diffusion von Stickstoff von der Oberfläche her in die Schicht. Dabei sieht es so aus, als wären drei unterschiedliche Nitrid-Zonen entstanden: eine sehr dünne, mit sehr hohem Stickstoffgehalt direkt an der Oberfläche, eine mit weniger Stickstoff etwas tiefer in der Schicht und eine mit einem sehr geringen Gehalt an Stickstoff in der Schichtmitte. Mittels XRD (Abb. III.46) und SNMS (Abb. III.47) konnte aber nur eine Nitrid-Phase, V_2N , eindeutig detektiert werden. Aufgrund von Überlagerungseffekten im Röntgendiffraktogramm war die Identifizierung von $\text{V}(\text{N})$ nicht möglich. Dass beide Phasen nebeneinander vorlagen ist aber durchaus denkbar. Das EFTEM-Bild für Kohlenstoff (Abb. III.49 d)) zeigt keine Anwesenheit von Kohlenstoff in der Schicht und widerlegt damit die mittels SNMS (Abb. III.47) gefundenen hohen Werte. (Diese wurden wahrscheinlich während der Messung durch Restgas im SNMS-Rezipienten hervorgerufen.) Der helle Bereich im oberen Teil dieses Bildes ist der zur Präparation des Querschnitts verwendete Kleber, wie man beim Vergleich mit dem TEM-Bild (Abb. III.49 a)) deutlich sieht.

In Abb. III.50 a)-c) ist noch mal das TEM-Bild dargestellt, in den die Schichtdicken eingezeichnet sind. Außerdem wurden die Punkte, an denen die EELS-Messungen durchgeführt wurden, deren Ergebnisse in Abb. III.50 b) und c) dargestellt sind, markiert. Wie man sieht ist die 200 nm Vanadium-Schicht 240 nm dick. Auffällig ist hier aber die SiO_2 -Schicht, die mit 220 nm Dicke etwa doppelt so breit ist, wie vom Hersteller angegeben. Da die Grenzfläche zwischen Metall und Substrat sehr glatt ist, kann man eine diffusionsbedingte Verbreiterung der SiO_2 -Schicht ausschließen.

In dieser Schicht wurden an zwei Punkten EELS-Spektren aufgenommen, eines nahe der Oberfläche (Abb. III.50 b)) und eines nahe dem Interface (Abb.

III.50 c)). Während man nahe der Oberfläche deutlich die Stickstoff-K-Kante im Spektrum erkennen kann, fehlt diese im Spektrum, das im unteren Teil der Schicht, nahe dem Interface, aufgenommen wurde. Dort findet sich aber die Sauerstoff-K-Kante, die im oberen Teil der Schicht nicht zu sehen war. Die Vanadium-L23-Kante wurde in beiden Messungen detektiert.

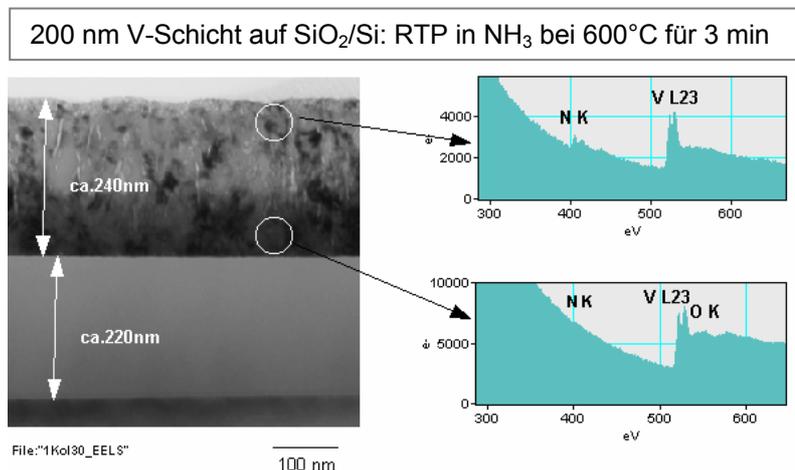


Abb. III.50:
TEM/EELS-Bilder
der aufgedampften
200 nm V-Schicht,
die bei 600°C für 3
min in NH₃
getempert wurde
a) TEM mit
Schichtdicke
b) EELS nahe
Oberfläche
c) EELS nahe
Interface

Dieses Ergebnis bestätigt die bereits durch die XRD, SNMS und TEM/EFTEM-Messungen erhaltenen Resultate: in der 200 nm Vanadium-Schicht hat sich nach der dreiminütigen Temperung in Ammoniak bei 600°C nahe der Oberfläche ein Nitrid gebildet, während es an der Grenzfläche Vanadium/SiO₂ zur Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat ins Metall und somit zur Oxid-Bildung kam.

Zum Vergleich dieser Daten mit denen der in Argon getemperten 200 nm Vanadium-Schicht, wurden auch an der letzteren TEM-, EFTEM- und EELS-Untersuchungen durchgeführt.

Abb. III.51 a) zeigt das TEM-Bild dieser Probe. Die Dickenmessung ergab hier einen Wert von 248 nm. Diese Probe stammte von dem selben Wafer, von dem auch die in Ammoniak getemperte Schicht entnommen wurde. Geringfügige Schwankungen in der Schichtdicke sind durch den Herstellungsprozess bedingt. Eine Vergrößerung der Schichtdicke aufgrund der Einlagerung von Stickstoff und / oder Sauerstoffatomen ist in diesem Fall auszuschließen, da die in die Schicht eindiffundierten Mengen zu gering sind um eine signifikante Ausdehnung der Schicht zu bewirken. In der Abbildung sieht man wieder die unterschiedlich orientierten Kristallite innerhalb der Vanadium-Schicht. Im Elementverteilungsbild von Vanadium (Abb. III.51 b)) erkennt man eine Verarmung der Schicht an Vanadium hauptsächlich im oberen Teil. Längs der, im TEM-Bild dunkel abgebildeten Strukturen, zieht sich diese Verarmung aber auch im Vanadium-Elementverteilungsbild bis zum Substrat hin. In Abb. III.51 c) bestätigt sich der, mittels SNMS detektierte,

hohe Kohlenstoffgehalt im oberen Bereich der Schicht. Auch hier erkennt man das Vordringen des Kohlenstoffs längs der bereits erwähnten Strukturen bis hin zur SiO_2 -Schicht. Gleiches gilt für die Darstellung der Verteilung von Stickstoff (Abb. III.51 d)). Obwohl der Stickstoff erst nach der eigentlichen Temperung in Argon durch einen Abkühl- und Spülschritt in die Schicht gelangen konnte, bildet er einen deutlich sichtbaren Anteil, insbesondere nahe der Oberfläche. Von dieser Probe existieren weder ein Sauerstoff- noch ein Silizium-Verteilungsbild, die Aufschluss über die Ausdiffusion aus der SiO_2 -Schicht ins Vanadium hätten geben können.

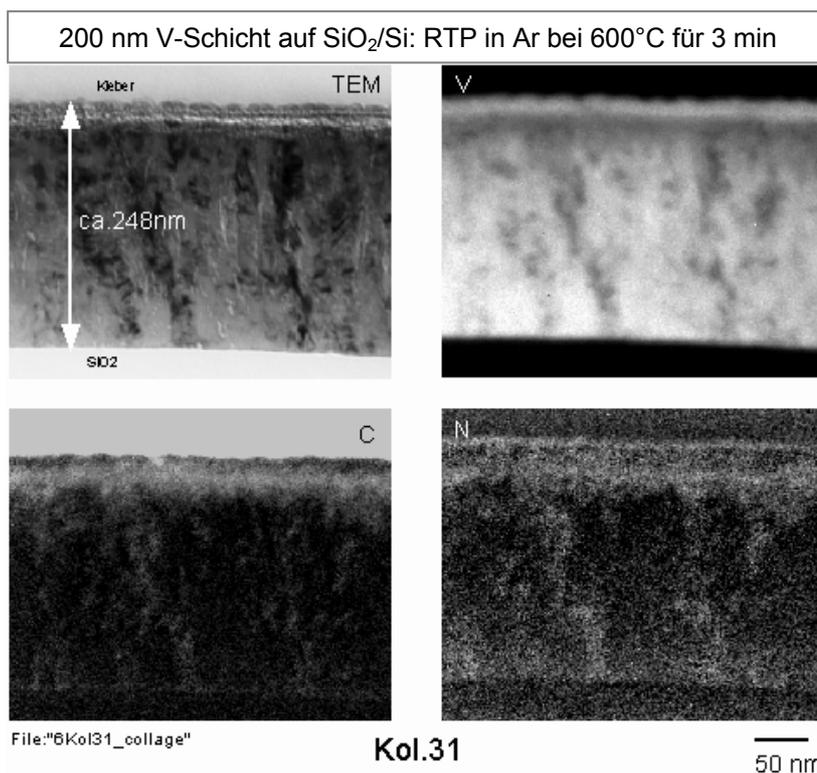


Abb. III.51:
TEM/EFTEM-
Bilder der
aufgedampften
200 nm V-Schicht,
die bei 600°C für 3
min in Ar
getempert wurde
a) TEM
b) EFTEM von V
c) EFTEM von C
d) EFTEM von N

Diese Information liefern aber die im Folgenden gezeigten EEL-Spektren. In Abb. III.52 a) sind die fünf Punkte, an denen die EEL-Spektren aufgenommen wurden, im TEM-Bild markiert. Abb. III.52 b) zeigt das Spektrum an der, im TEM-Bild mit der Zahl 5 gekennzeichneten, Stelle direkt an der Oberfläche der Schicht. Analoges gilt für die vier weiteren Stellen, markiert mit den Zahlen 4 bis 1, im oberen Teil der Schicht, in der Mitte, im unteren Teil nahe dem Interface und in der SiO_2 -Schicht. Durch einen Vergleich dieser Spektren (Abb. III.52 b)-f) mit Referenzspektren verschiedener Vanadium-Oxide, die von der Arbeitsgruppe von Prof. Schlögl, Berlin, stammen, erkennt man die Bildung von Oxiden im oberen Teil der Schicht. Sauerstoff ist also nicht, wie in der vorherigen Probe, aus der SiO_2 -Schicht ausdiffundiert und in das Metall gelangt. In diesem Fall stammt er aus dem Prozessgas und dringt von der

Oberfläche her in die Schicht ein. Dies wird aufgrund der zur Oberfläche hin ansteigenden Sauerstoffkonzentration deutlich. Energiedispersive Röntgenspektren (EDX), die hier nicht gezeigt werden, belegen weiterhin die Existenz von Silizium-Atomen in der Metallschicht. Es scheint also doch zumindest Silizium aus dem Substrat in die Schicht diffundiert zu sein.

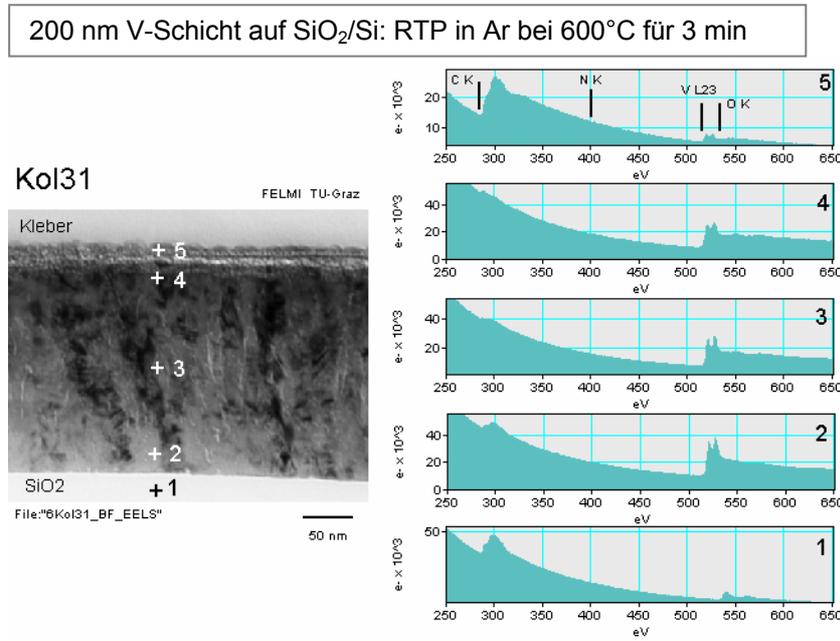


Abb. III.52:
TEM/EELS-Bilder
der aufgedampften
200 nm V-Schicht,
die bei 600°C für 3
min in Ar
getempert wurde
a) TEM mit
EELS-Punkten
b) EELS an der
Oberfläche
c) EELS nahe
Oberfläche
d) EELS in
Schichtmitte
e) EELS nahe
Interface
f) EELS in SiO₂

Die in Abb. III.53 gezeigten Röntgendiffraktogramme stammen von 200 nm Vanadium-Schichten auf SiO₂/Si-Substrat, die bei 600°C in Ammoniak bzw. Argon im RTP getempert wurden. Anstelle einer dreiminütigen Temperzeit wurden diese nur für eine Minute getempert. Diese kürzere Zeit für den RTP-Prozess wurde gewählt, um zu untersuchen, ob auch unter diesen Bedingungen die Sauerstoffausdiffusion aus dem Substrat stattfindet. Wie man in Abb. III.53 sieht unterscheiden sich die bei den einminütigen Temperungen entstandenen Phasen kaum von denen die bei der Temperung für drei Minuten entstanden sind. In der, in Ammoniak getemperten Schicht, dominiert auch nach der einminütigen Temperung die Phase V₁₆O₃. Die Phasen V₂N und V(N) lassen sich nicht eindeutig identifizieren. Da aber die Reflexe dieser Phasen sich gegenseitig und mit den Reflexen von V₁₆O₃ überlagern können, ist es möglich, dass beide Phasen in der Schicht nebeneinander vorliegen. Die Existenz von V₂N lässt sich vermuten, da ein weiterer Reflex bei 39,7° 2Θ andeutungsweise zu erkennen ist.

Auch in der in Argon getemperten Schicht dominiert die Oxid-Phase V₁₆O₃. Auffällig ist hier, dass die Reflexe im Vergleich zu denen nach der dreiminütigen Temperung und den Literaturwerten zu größeren Winkeln

verschoben sind. Dies deutet darauf hin, dass die Phase nicht in der angegebenen Stöchiometrie entstanden ist, sondern weniger Sauerstoff eingelagert wurde, wodurch die Gitterkonstanten nicht die in der Literatur angegebenen Werte erreichen und somit die Reflexe zu größeren 2Θ - Winkeln verschoben sind. Die Sauerstoffquelle wird bei dieser Probe, analog zu der drei Minuten lang in Argon getemperten Probe, das Prozessgas sein. Die Existenz von der festen Lösung von Sauerstoff im Vanadium-Gitter konnte anhand dieses Diffraktogrammes nicht eindeutig nachgewiesen werden, da der Vanadium-Hauptreflex nicht zweifelsfrei erkannt werden konnte. Er könnte aber von den anderen vorhandenen Reflexen, insbesondere vom Hauptreflex von $V_{16}O_3$, überlagert sein. Die Asymmetrie der sich überlagernden Reflexe bei ca. $41^\circ 2\Theta$ lässt jedoch Rückschlüsse auf die Existenz von $V(O)$ zu. Wie in Kap. III.3.4.2.2 (Abb. III.61) noch gezeigt wird, bewirkt die zunehmende Einlagerung von Fremdatomen in das Metallgitter eine Vergrößerung der Gitterkonstante und somit eine Reflexverschiebung zu kleineren Winkeln.

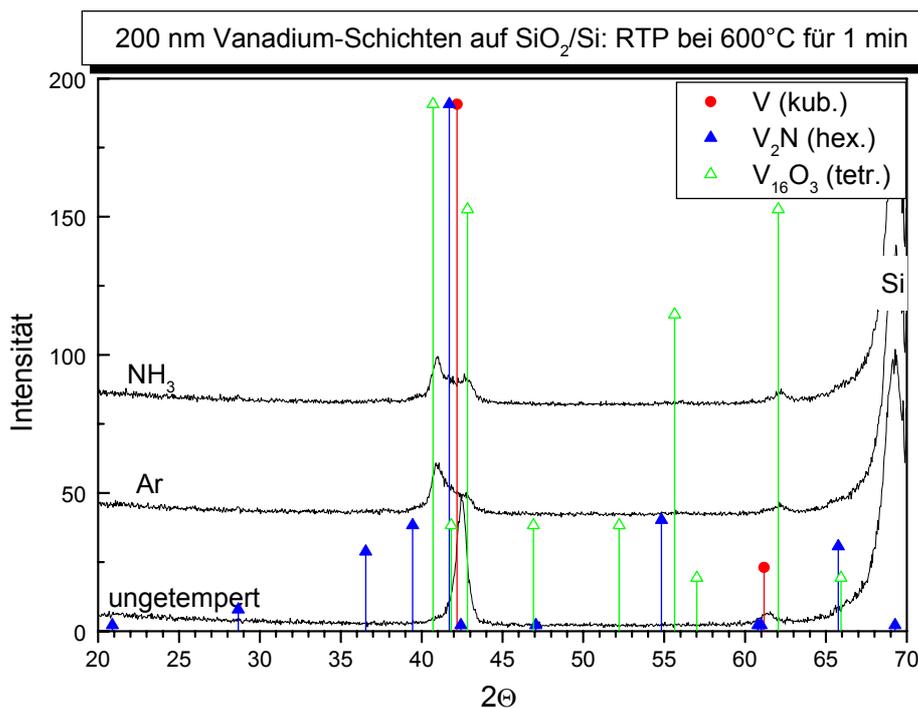


Abb. III.53: Diffraktogramme der aufgedampften 200 nm V-Schichten auf SiO_2/Si -Substrat, die bei $600^\circ C$ für 1 min in NH_3 bzw. Ar getempert wurden

Sowohl bei der in Ammoniak als auch bei der in Argon getemperten Schicht ist die Phase $V_{16}O_3$ nicht genau in der angegebenen Stöchiometrie entstanden, sondern sie enthielt weniger Sauerstoff als angegeben. Das deutet darauf hin, dass sich die Verkürzung der Temperzeit geringfügig auf die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat bei der, in Ammoniak getemperten Probe, und die Eindiffusion aus dem Prozessgas, bei der in Argon getemperten Probe, auswirkt. Die längere Temperung hatte die Ausdiffusion bzw. Eindiffusion von

mehr Sauerstoff zur Folge, wodurch die stöchiometrische Bildung von $V_{16}O_3$ möglich war, während aufgrund der kürzeren Temperzeit nicht genügend Sauerstoff in die Schicht gelangen konnte, um diese Stöchiometrie zu erfüllen. So entstand bei den einminütigen Temperungen zwar auch das Oxid $V_{16}O_3$, doch entsprach der Sauerstoffgehalt nicht ganz dieser Zusammensetzung. Er war geringer, was anhand der Reflexverschiebungen zu größeren Winkeln deutlich zu sehen war.

Zum Vergleich der Substrateigenschaften wurden auch 200 nm Vanadium-Schichten, die auf Saphir-Substrat aufgebracht waren, für eine Minute im RTP in Ammoniak bzw. Argon bei 600°C getempert (Abb. III.54).

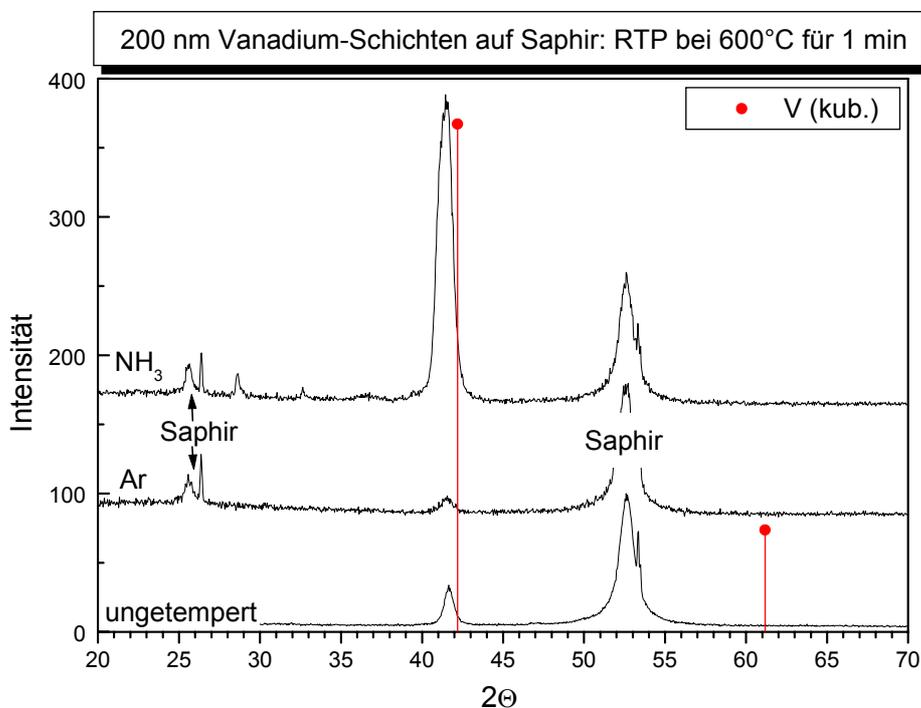


Abb. III.54: Diffraktogramme der aufgedampften 200 nm V-Schichten auf Saphir-Substrat, die bei 600°C für 1 min in NH_3 bzw. Ar getempert wurden

Im Vergleich zu den Vanadium-Schichten auf SiO_2/Si -Substrat sieht man nach der Temperung der Schichten auf Saphir-Substrat keine neu entstandenen Phasen. Während der Vanadium-Hauptreflex der in Argon getemperten Schicht an Intensität verliert, nimmt die Intensität des Reflexes in der Ammoniak-Probe stark zu. Nur bei dem Diffraktogramm der in Ammoniak getemperten Probe ist eine geringfügige Reflexverschiebung zu kleineren Winkeln zu beobachten, was auf eine Einlagerung von Fremdatomen (Stickstoff oder Sauerstoff) in das Gitter schließen lässt. Der Vergleich mit den Proben auf SiO_2 -Substrat macht aber deutlich, dass bei den Proben auf Saphir keine Reaktion mit dem Substrat und somit auch keine Ausdiffusion von Sauerstoff stattgefunden hat. Die Intensitätsunterschiede des Vanadium-

Hauptreflexes lassen sich nur durch eine Änderung der Kristallinität des Vanadium-Metalls in der Schicht erklären. Dass aufgrund von erhöhten Temperaturen Rekristallisationsprozesse auftreten, aus denen eine größere Kristallinität der Probe resultiert, ist verständlich. Warum aber die Intensität des Vanadium-Hauptreflexes der Probe, die in Argon getempert wurde, geringer wird ist unklar. Es könnte vermutet werden, dass Restsauerstoff im Argon in den Vanadium-Schichten auf Saphir-Substrat zur Bildung von amorphen Phasen führt, die mittels XRD nicht detektiert werden können. Das Diffraktogramm der in Ammoniak getemperten Probe zeigte noch drei weitere Reflexe, die allerdings keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten. Es könnte sich hierbei um Reflexe handeln, die durch eine Art Überstruktur bei der geordneten Einlagerung von Stickstoff ins Vanadiumgitter entstanden sind. Bei der Verwendung von SiO_2 als Substrat wird dieses möglicherweise durch die Sauerstoffausdiffusion ins Metall verhindert.

Festzuhalten ist bei dem Vergleich der Schichten auf den unterschiedlichen Substraten, dass Sauerstoff nur bei der Verwendung von Ammoniak als Prozessgas aus der SiO_2 -Schicht in das Vanadium diffundiert, nicht beim Einsatz von Argon. Daraus könnte man schließen, dass Ammoniak für die Sauerstoff-Ausdiffusion verantwortlich oder zumindest mit verantwortlich ist. Durch die Bildung von Wasserstoff während der Temperung könnte das Substrat angegriffen werden und Sauerstoff in Form von Silizium-Monoxid oder atomarem Sauerstoff in die Vanadium-Schicht gelangen. Das Saphir-Substrat dagegen ist bei beiden Gasen gegenüber einer Ausdiffusion von Sauerstoff inert.

Temperung bei 700°C

Da bei den beschriebenen Versuchen, die Sauerstoff-Ausdiffusion aus dem SiO_2 -Substrat nur dann auftrat, wenn Ammoniak als Prozessgas verwendet wurde, erfolgten weitere Untersuchungen bei etwas höheren Temperaturen (700°C). Es wurden 500 nm dicke Vanadium-Schichten auf SiO_2 -Substrat mittels RTP für eine Minute in Ammoniak bzw. Stickstoff bei 700°C getempert. Diese Schichten wurde durch Sputtern hergestellt.

Anhand der in Abb. III.55 gezeigten Röntgendiffraktogramme sieht man, dass sich in den in Ammoniak bzw. Stickstoff getemperten Schichten annähernd die gleichen Produkte gebildet haben. Dabei handelt es sich um die Phasen V_2N und V_7O_3 , die in etwa im gleichen Verhältnis nebeneinander vorliegen. Dies wurde aufgrund der Intensitäten der Hauptreflexe der jeweiligen Phase geschlossen. Die Peak-Fläche beim V_7O_3 -Hauptreflex ($39,8^\circ 2\theta$) hätte keine

eindeutige Aussage zugelassen, da dieser einen Reflex der Phase V_2N überlagert. Im Röntgendiffraktogramm der in Ammoniak getemperten Probe, kann man zusätzlich noch die Bildung von VN erkennen. Andeutungsweise ist diese Phase auch in der in Stickstoff getemperten Probe zu vermuten, allerdings ist der Hauptreflex von VN nicht zu sehen, da er von einem Reflex der Phase V_7O_3 überlagert wird. In der Ammoniak-Probe ist aber ein Reflex geringerer Intensität sichtbar. Dieser ist, im Vergleich zu den Literaturwerten, zu größeren 2Θ -Winkeln verschoben, was darauf hindeutet, dass die angegebene Stöchiometrie nicht ganz erreicht wird.

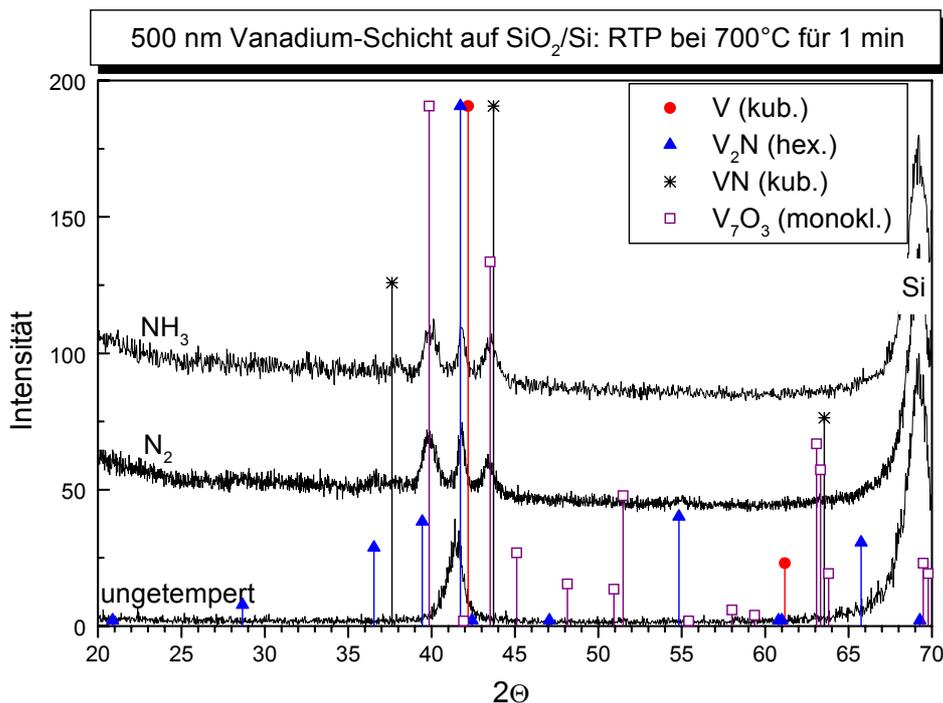


Abb. III.55: Diffraktogramme der gesputterten 500 nm V-Schichten auf SiO_2/Si -Substrat, die bei $700^\circ C$ für 1 min in NH_3 bzw. N_2 getempert wurden

In der entstandenen Phase ist weniger Stickstoff eingelagert, wodurch die Gitterkonstanten geringer sind als bei der stöchiometrischen Verbindung, und sich die Reflexe somit zu größerem 2Θ verschieben. Die in Stickstoff getemperte Probe weist diese Phase nicht auf, was aufgrund der geringeren Reaktivität von Stickstoff plausibel ist. Die feste Lösung von Stickstoff in Vanadium konnte anhand der Diffraktogramme nicht identifiziert werden, es ist aber möglich, dass der Hauptreflexe dieser Phase von einem V_2N -Reflex überlagert wird.

Im Vergleich zu den, bei $600^\circ C$ getemperten, Schichten fällt auf, dass die durch Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem SiO_2 entstandene Oxidphase einen viel größeren Sauerstoffgehalt hat. Es scheint also, bei der höheren Temperatur, mehr Sauerstoff aus dem SiO_2 -Substrat ausdiffundiert zu sein.

Von den bei 700°C getemperten Schichten wurden ebenfalls Tiefenprofile mittels SNMS aufgenommen. Abb. III.56 zeigt das Profil für die Elemente Vanadium, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Silizium, der in Ammoniak getemperten Schicht. Für diese Messung wurde eine Kalibrierung der erhaltenen Ergebnisse für die Elemente Vanadium und Stickstoff notwendig, da die Rohdaten einen Stickstoffgehalt im oberen Teil der Schicht von 70 bis 80 Atom-% lieferten. Da es keine bekannte Vanadium-Nitrid-Phase dieser Stöchiometrie gibt, wurden die Daten anhand der, im XRD eindeutig identifizierten, Phase V_2N kalibriert. Worauf der erhöhte Stickstoffgehalt in der untersuchten Schicht zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden. Referenzmessungen an einer Probe, die ausschließlich VN enthielt, konnten diesen Sachverhalt nicht aufklären und da die, in Stickstoff getemperten Proben, keinen überhöhten N-Gehalt aufwiesen, ist ein Messartefakt wahrscheinlich auszuschließen. Möglich wäre, dass sich Wasserstoff in den Schichten eingelagert hat (Vanadium ist bekannt als Wasserstoffspeicher) und bei der SNMS-Messung das Ergebnis verfälscht. Die beschriebene Kalibrierung wurde zum ersten Mal bei den hier untersuchten Proben nötig, und zwar nur bei denen, die in Ammoniak getempert wurden. Vielleicht hängt dieses Verhalten auch mit dem Herstellungsprozess zusammen, denn diese Schichten wurden durch Sputtern hergestellt, während alle vorherigen durch Elektronenstrahlverdampfung erzeugt wurden.

Anhand des in Abb. III.56 gezeigten Tiefenprofils erkennt man im oberen Teil der Schicht, nahe der Oberfläche, einen Stickstoffanteil von ca. 45 Atom-%, der nach einer Sputterzeit von ca. 100 Sekunden auf etwa 33 Atom-% abfällt. Das Tiefenprofil für Vanadium verhält sich in diesen beiden Bereichen invers zur Stickstoff-Konzentration, woraus man schließen kann, dass nahe der Oberfläche die Phase VN und etwas tiefer in der Schicht V_2N entstanden ist. Einen großen Teil der Schicht nimmt ein Bereich ein, in dem die Vanadium-Konzentration ca. 90 Atom-% beträgt, während Stickstoff und Sauerstoff nur noch im einstelligen Prozentbereich vorkommen. Diese Zone kann vom Verhältnis der Atome zueinander nur der festen Lösung von Stickstoff in Vanadium zugeordnet werden. Allerdings wurde mittels XRD auch die Phase V_7O_3 identifiziert, der anhand dieses Tiefenprofils kein Existenzbereich in der Schicht zugeordnet werden konnte. Auffällig ist, dass die Sauerstoffkonzentration im oberen Teil der Schicht nahezu gleich Null ist. Dass in diesem Bereich auch die durch das Messartefakt bedingte Konzentration von ca. 10 Atom-% unterschritten wird, liegt vermutlich daran, dass VN nicht als Getter für Sauerstoff fungiert und so das Artefakt gar nicht auftritt. Betrachtet man sich das Sauerstoff-Profil an der Grenzfläche zum Interface genauer und vergleicht es mit dem der Ausgangsschicht (Abb.

III.44), erkennt man, entgegen den Erwartungen, dass hier keine Ausdiffusion von Sauerstoff und Silizium aus dem Substrat in die Schicht stattfindet. Entweder sorgte die große Schichtdicke und das nahe der Oberfläche gebildete Vanadium-Nitrid dafür, dass das Prozessgas nicht tief genug in die Schicht eindringen konnte, um das Substrat anzugreifen oder es verhielt sich so, wie bei den 600°C-Temperaturen, dass eine Ausdiffusion stattfand, diese aber mittels SNMS nicht detektiert werden konnte und nur durch TEM/EELS-Messungen nachzuweisen wäre.

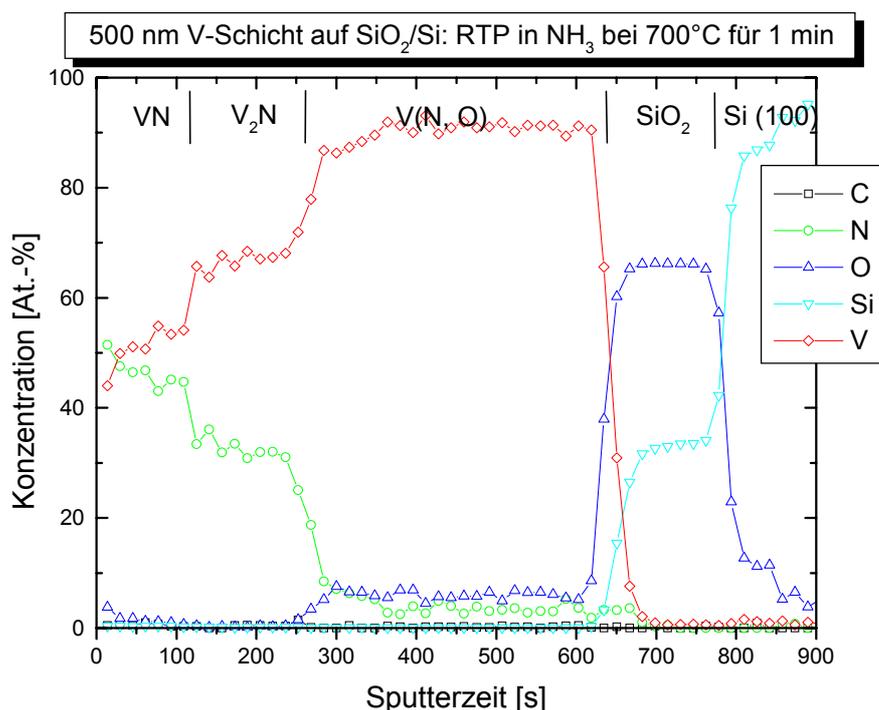


Abb. III.56: SNMS-Tiefenprofil der gesputterten 500 nm V-Schicht auf SiO₂/Si-Substrat, die bei 700°C für 1 min in NH₃ getempert wurde

Nach der einminütigen Temperung der 500 nm Vanadium-Schicht bei 700°C in Stickstoff wurde diese mittels SNMS untersucht (Abb. III.57). Ebenso, wie bei der in Ammoniak getemperten Probe, findet man hier im oberen Bereich der Schicht Vanadium und Stickstoff ungefähr im Verhältnis 1:1 vorliegen, was der Phase VN entspricht. Allerdings konnte diese Phase mittels Röntgenbeugung nicht identifiziert werden. Vielleicht ist ihr Existenzbereich in der Probe zu klein gewesen, um intensive Reflexe im Röntgendiffraktogramm zu erzeugen. Etwas tiefer, sinkt der Stickstoffanteil auf ca. 30 Atom-%, während der Gehalt an Vanadium auf 70 Atom-% ansteigt. Dort hat sich V₂N gebildet. Im restlichen Teil der Probe sinkt die Stickstoffkonzentration noch weiter auf 4 - 9 Atom-%. Nur im Bereich vor der Diffusionsbarriere SiO₂ hat sich etwas mehr Stickstoff aufgestaut. Mit einem Vanadium-Gehalt von ca. 90 Atom-% scheint sich in der hinteren Zone der Schicht V(N) gebildet zu haben.

Das Sauerstoffprofil in Abb. III.57 verhält sich ähnlich, wie das der in Ammoniak getemperten Probe. Allerdings kann man im Bereich der Grenzfläche zwischen Metall und Substrat bei dieser Schicht eine leichte Ausdiffusion von Sauerstoff und Silizium erkennen. Diese Ausdiffusion spiegelt sich zwar nicht in einem erhöhten O-Gehalt in der Schicht wieder, doch sprechen die abgerundeten Kanten des O-Profiles und der leicht verschmierte Verlauf des Si-Profiles dafür. Besonders deutlich wird das, wenn man diese Abbildung mit dem Tiefenprofil der ungetemperten Schicht (Abb. III.44) vergleicht.

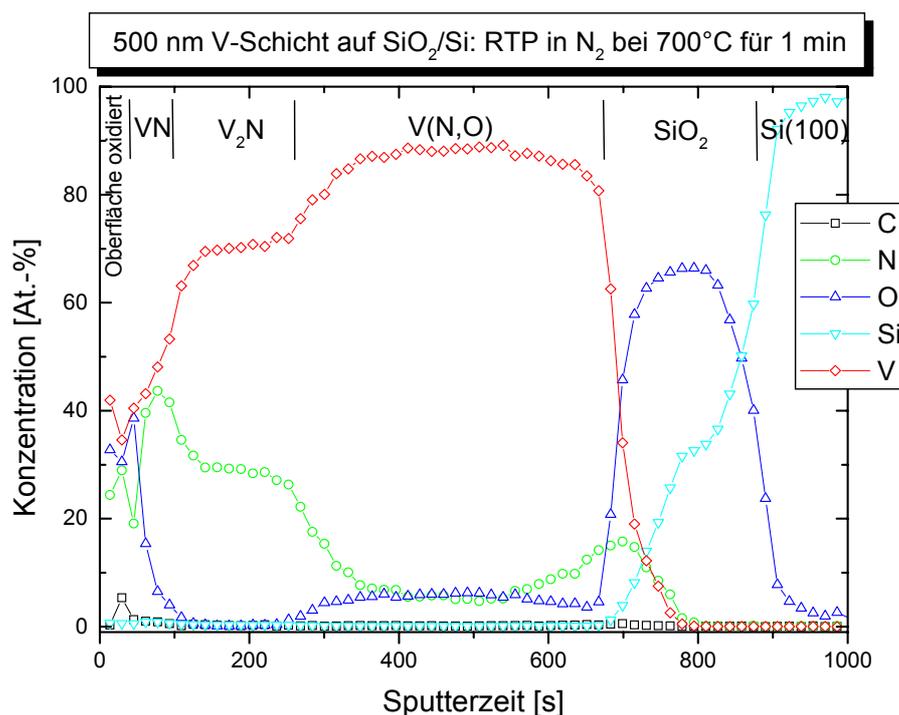


Abb. III.57: SNMS-Tiefenprofil der gesputterten 500 nm V-Schicht auf SiO₂/Si-Substrat, die bei 700°C für 1 min in N₂ getempert wurde

Eine Vermutung wie die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat zustande kommt ist folgende: während der Temperung in Ammoniak diffundiert Wasserstoff bis zur SiO₂-Schicht und bildet dort, infolge seiner reduzierenden Eigenschaften SiO oder atomaren Sauerstoff. Diese können dann in die Metallschicht eindiffundieren und werden dort detektiert. Die hier gemachte Beobachtung, dass bei einer Temperung mit Stickstoff als Prozessgas ebenfalls eine Sauerstoffausdiffusion aus der SiO₂-Schicht erfolgt, widerspricht allerdings der angestellten Vermutung.

Zur Untersuchung des Substrateinflusses wurden 500 nm Vanadium-Schichten, die auf Saphir-Substrat aufgebracht waren, ebenfalls für eine Minute bei 700°C in Ammoniak bzw. Stickstoff mittels RTP getempert. Die Röntgendiffraktogramme der Proben sind in Abb. III.58 dargestellt. Anhand

dieser Abbildung erkennt man, dass sich im Vergleich zu den oben beschriebenen Proben, die auf SiO₂-Substrat aufgebracht waren, weniger Phasen gebildet haben. Es entstehen nur V₂N und VN. Dabei war erwartungsgemäß der VN-Anteil in der in Ammoniak getemperten Schicht größer als der in der Probe, die in Stickstoff getempert wurde. Die, bei den Proben auf SiO₂-Substrat, aufgetretene Phase V₇O₃ konnte hier nicht gefunden werden. Die Existenz der festen Lösung von Stickstoff in Vanadium wurde anhand dieser Diffraktogramme aufgrund möglicher Überlagerungseffekte nicht festgestellt.

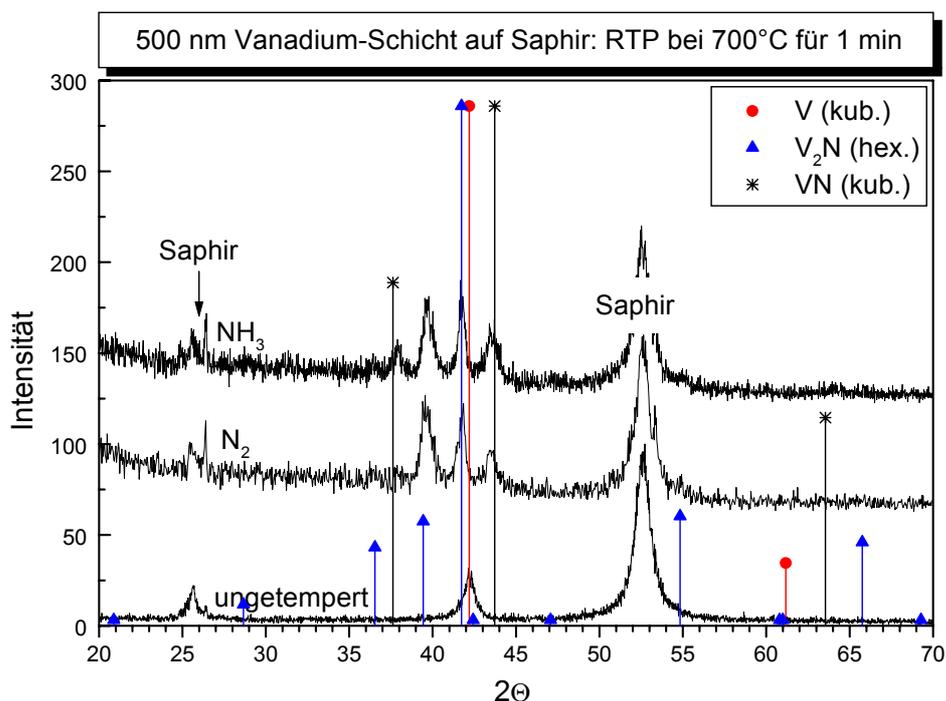


Abb. III.58: Diffraktogramme der gesputterten 500 nm V-Schichten auf Saphir-Substrat, die bei 700°C für 1 min in NH₃ bzw. N₂ getempert wurden

Abb. III.59 zeigt das mittels SNMS aufgenommene Tiefenprofil der 500 nm Vanadium-Schicht, die bei 700°C für eine Minute in Ammoniak getempert wurde. Auch für diese Messung war eine Kalibrierung der Elementkonzentrationen für Vanadium und Stickstoff nötig. Hier wurde wieder, die mittels XRD eindeutig identifizierte Phase V₂N als interne Referenz verwendet. Das Vanadium-Profil zeigt einen stufenförmigen Verlauf: beginnend bei ca. 55 Atom-% steigt es in zwei weiteren Stufen über 70 Atom-% bis auf 90 Atom-% an. Der Stickstoffgehalt im oberen Teil der Schicht, nahe der Oberfläche, beträgt ungefähr 43 Atom-%. Diese Zone lässt sich der Phase VN zuordnen, die einen weiten Existenzbereich besitzt¹.

Darauf folgt ein Bereich, dessen Vanadium zu Stickstoff-Verhältnis 2 : 1 entspricht, was darauf hindeutet, dass dort V₂N entstanden ist. Nach dieser Zone sinkt der Stickstoffgehalt soweit ab, dass sich dort nur noch V(N)

gebildet haben kann. Im Röntgendiffraktogramm wurde diese Phase allerdings nicht gefunden, was an Überlagerungseffekten liegen kann. Das Sauerstoffprofil dieser Probe weist im oberen Bereich der Schicht Konzentrationen nahe Null auf, während weiter unten die, durch das Artefakt bedingten, ~ 7 Atom-% erreicht werden. Auch in diesem SNMS-Tiefenprofil zeigt sich, wie bereits bei Abb. III.56 erwähnt, das Artefakt durch readsorbierten Sauerstoff nur in dem Bereich der Schicht, in dem reines Vanadium bzw. V(N) vorliegt, nicht aber dort, wo sich VN bzw. V_2N gebildet haben. Das Interface zwischen Saphir-Substrat und Vanadium-Schicht zeigt scharfe Kurvenverläufe, sowohl für die Elementkonzentrationen von Sauerstoff als auch für Aluminium. Das deutet darauf hin, dass es während dieser Reaktion nicht zur Ausdiffusion von Sauerstoff und Aluminium aus dem Substrat kam.

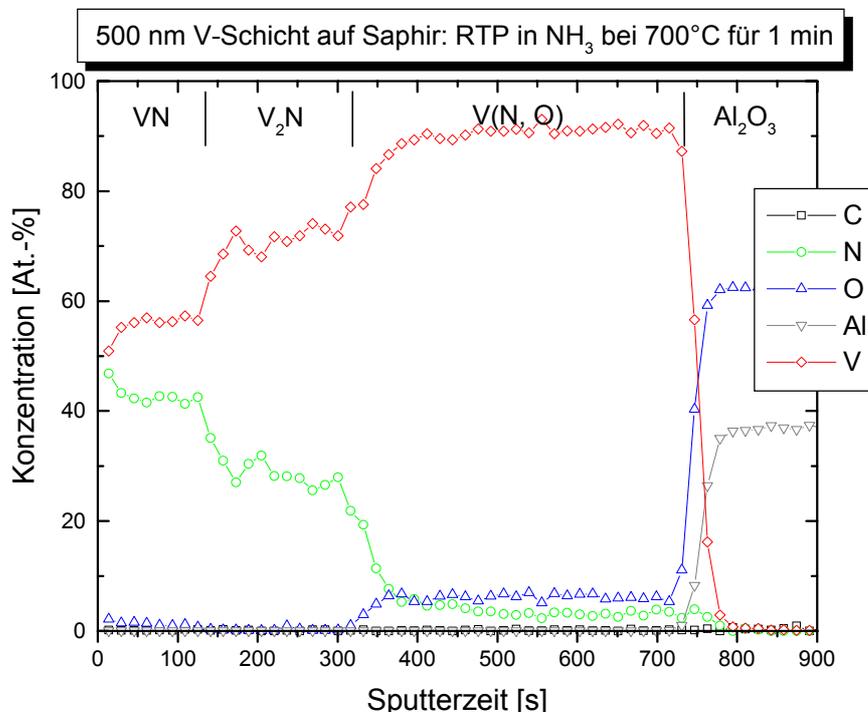


Abb. III.59: SNMS-Tiefenprofil der gesputterten 500 nm V-Schicht auf Saphir-Substrat, die bei $700^\circ C$ für 1 min in NH_3 getempert wurde

Ein Tiefenprofil der, bei $700^\circ C$ in Stickstoff getemperten, 500 nm dicken Vanadium-Schicht auf Saphir-Substrat wurde ebenfalls aufgenommen (Abb. III.60). Dieses unterscheidet sich deutlich von den anderen dieser $700^\circ C$ -Serie, die bislang gezeigt wurden. Im oberen Bereich der Schicht ist, neben einer Oxidation der Oberfläche, die Bildung von VN zu beobachten. Zwar übersteigt der Stickstoffgehalt den Anteil an Vanadium um einige Atom-% und somit die Stöchiometrie von 1 : 1, hier wurde jedoch keine Kalibrierung vorgenommen, da dieses Verhalten wahrscheinlich auf die starken Schwankungen der Elementprofile im vorderen Bereich der Probe zurückzuführen ist. In dieser Probe wurde auch Kohlenstoff detektiert, der

bislang in dieser Serie nicht aufgetreten ist. Etwas tiefer in der Schicht, scheint die Phase V_2N entstanden zu sein. Allerdings verlaufen die Profile von Vanadium und Stickstoff nicht stufenförmig, sondern sie steigen bzw. fallen kontinuierlich in Richtung zum Substrat. Der Existenzbereich von V_2N liegt zwischen 29 und 31 Atom-% Stickstoff. Diese Stöchiometrie wird hier nur annähernd erreicht, trotzdem wurde die Phase mittels XRD eindeutig identifiziert, und die Reflexlagen stimmten gut mit den Literaturwerten überein, so dass kein Hinweis auf eine verminderte Einlagerung von Stickstoff bestand. Nahe der Grenzfläche zum Saphir-Substrat ist das Verhältnis von Vanadium zu Stickstoff ungefähr 10 : 1, was der festen Lösung von Stickstoff im Vanadium-Metall entspricht. Wie bereits bei den oben beschriebenen Proben, konnte auch hier diese Phase nicht im XRD detektiert werden, da ihr Hauptreflex vermutlich vom V_2N -Hauptreflex überlagert wurde. Das Sauerstoffprofil in dieser Schicht zeigt einen kontinuierlichen Anstieg, abgesehen von dem Oberflächenoxid, in Richtung zum Substrat. Allerdings sieht man an der Grenzschicht zwischen Vanadium und Saphir aufgrund der steilen Profilverläufe keinerlei Anzeichen für eine Ausdiffusion von Sauerstoff und / oder Aluminium.

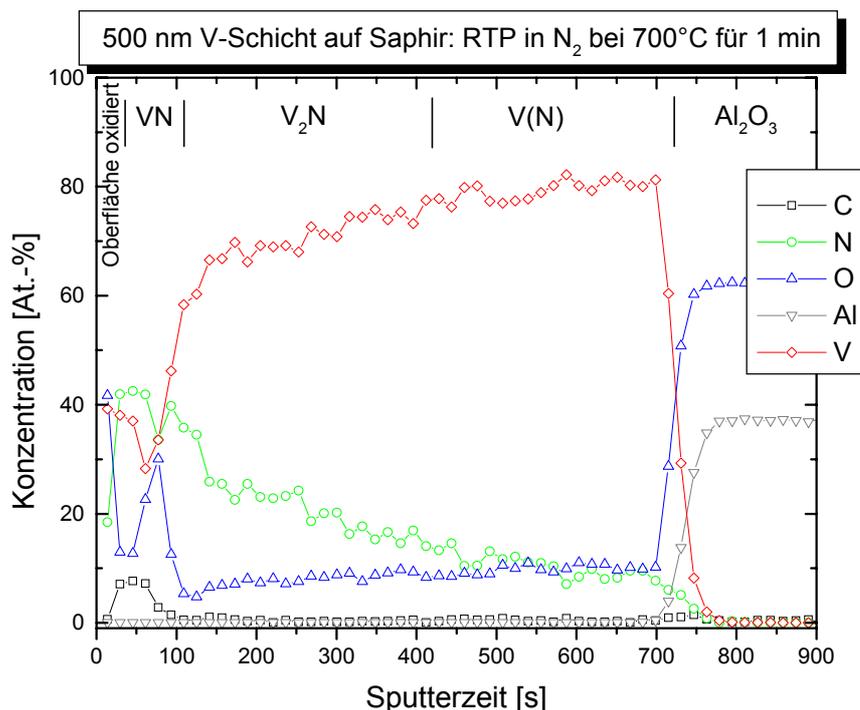


Abb. III.60: SNMS-Tiefenprofil der gesputterten 500 nm V-Schicht auf Saphir-Substrat, die bei $700^\circ C$ für 1 min in N_2 getempert wurde

III.3.4.2.2 Einfluss der Schichtdicke

Nicht nur das Substrat hat einen Einfluss auf die Sauerstoffausdiffusion aus dem Substrat, sondern auch die Dicke der Vanadium-Schicht scheint diesen Prozess zu beeinflussen. Da in den oben beschriebenen Versuchen festgestellt wurde, dass bei Temperungen in Argon das Prozessgas als Sauerstoffquelle dient, werden im Folgenden nur die Versuche, die mit Ammoniak als Prozessgas durchgeführt wurden, diskutiert.

In Abb. III.61 sind die Röntgendiffraktogramme der RTP-Temperungen von 200 nm Vanadium-Schichten auf SiO₂-Substrat dargestellt. Die Schichten wurden bei 600°C in Ammoniak mit steigender Prozessdauer getempert. Zur besseren Übersicht über die sich bildenden Phasen ist in Abb. III.61 nur der Winkelbereich von 35° bis 50° 2 θ gezeigt. Im Vergleich zur Ausgangsschicht, erkennt man schon nach einer 5-sekündigen Temperung eine breite Zone sich stark überlagernder Reflexe im Winkelbereich zwischen 40° und 45° 2 θ . In dieser breiten Zone scheinen drei Reflexe vorzuliegen. Bei den beiden äußeren könnte es sich um Reflexe der Oxid-Phase V₁₆O₃ handeln, während der in der Mitte der festen Lösung von Stickstoff in Vanadium V(N) zuzuordnen wäre. Die Abnahme der Intensität des Vanadium-Hauptreflexes könnte durch die Bildung von röntgenamorphen (nanokristallinen) Phasen, aufgrund der Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem SiO₂-Substrat, erklärt werden. Mit steigender Temperzeit bilden sich diese Reflexe weiter aus. Nach der einminütigen Temperung erkennt man die Oxid-Reflexe schon deutlich und nach einer Prozesszeit von zwei Minuten, kann man anstelle von V(N) die Bildung von V₂N vermuten. Es ist möglich, dass V(N) in dieser Probe immer noch vorliegt, doch ist das anhand des Diffraktogramms nicht zu erkennen. Bei der Schicht, die für drei Minuten getempert wurde, ist die Bildung von V₂N schon deutlich zu sehen. Erste Spuren von VN bilden sich erst nach einer Prozesszeit von fünf Minuten. Die Bildung der Nitridphasen ist, wie bereits aus früheren Untersuchungen bekannt^{49,50,54,55,56}, von der Temperzeit abhängig. Betrachtet man die Entwicklung der Oxid-Phase V₁₆O₃ erkennt man deutlich, dass sich der Hauptreflex dieser Phase mit steigender Temperzeit zu kleineren 2 θ -Winkeln hin bewegt. Nach der 5-sekündigen Temperung weicht er noch deutlich von dem Literaturwert ab und ist zu größerem 2 θ verschoben. Das spricht dafür, dass noch nicht genug Sauerstoff eingelagert ist, um die angegebene Stöchiometrie zu erreichen. Je länger die Temperung dauert, desto mehr Sauerstoff kann aus dem SiO₂-Substrat in die Vanadium-Schicht diffundieren und dort zur Bildung der Oxid-Phase führen. Bei der 4-minütigen Temperung entspricht der gemessene Hauptreflex genau dem Literaturwert. In dieser Schicht liegt V₁₆O₃ also auch wie angegeben vor, während nach der 5-Minuten-Temperung mehr Sauerstoff in der Phase

vorhanden ist, was durch die Reflexverschiebung zu kleinerem 2θ deutlich wird. Das Oxid $V_{16}O_3$ weist allerdings in dem gezeigten Bereich noch einen weiteren Reflex auf, bei dem die beschriebene Wanderung mit steigendem Sauerstoffgehalt nicht beobachtet werden konnte. Das voneinander abweichende Verhalten dieser beiden Reflexe wird durch die unterschiedliche Gitteraufdehnung bei der Einlagerung von Sauerstoff bzw. Stickstoff in die Gitterebenen verursacht. Die erwähnten Reflexe stammen aus unterschiedlichen Kristallebenen, von denen diejenige, die den Hauptreflex liefert, in einer günstigeren Ausrichtung zur Ausdiffusion des Sauerstoffs aus dem Substrat liegt und somit stärker der gitteraufweitenden Einlagerung der Fremdatome ausgesetzt ist.

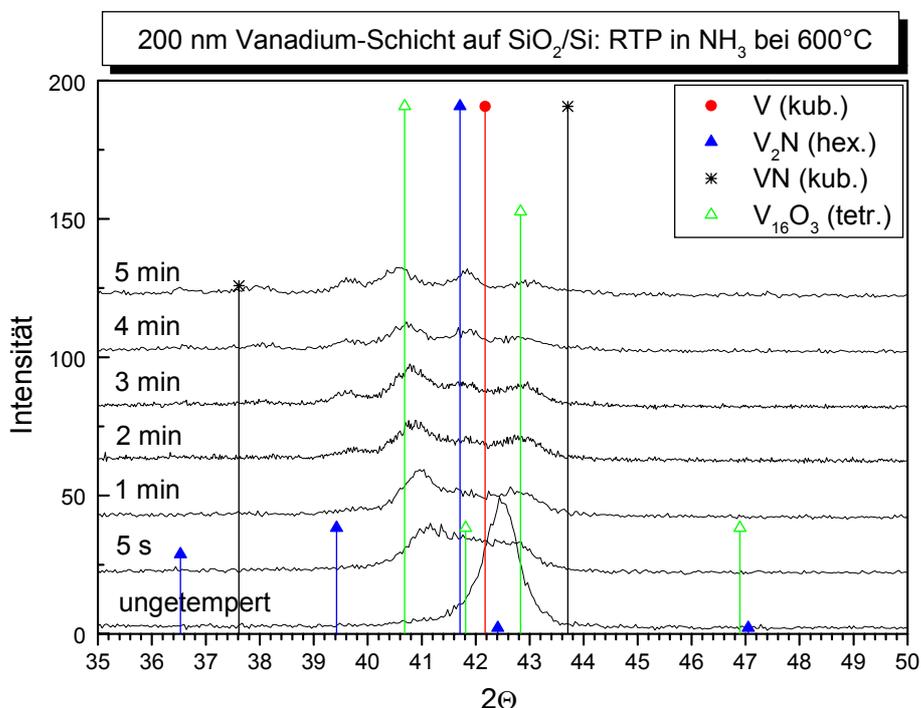


Abb. III.61: Diffraktogramme der aufgedampften 200 nm V-Schichten auf SiO_2/Si -Substrat, die bei $600^\circ C$ für 5s bis 5 min in NH_3 getempert wurden

Zum Vergleich der Schichtdicken wurden die gleichen Versuche auch mit 500 nm dicken Vanadium-Schichten durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme der Proben, die bei $600^\circ C$ für 5 Sekunden bis 6 Minuten in Ammoniak getempert wurden, sind an Abb. III.62 dargestellt. Hier wurde zur besseren Übersichtlichkeit eine größere Intensitätsskala verwendet. Den ersten Unterschied zu den dünneren Vanadium-Schichten erkennt nach der 5-Sekunden-Temperung. Während sich in der dünnen Schicht schon das Oxid ausgebildet hatte, erkennt man hier nur die feste Lösung von Stickstoff in Vanadium $V(N)$ anhand der Reflexverschiebung des Vanadium-Hauptreflexes zu kleinerem 2θ . Rechts und links an den Flanken des Reflexes sind leichte Schultern zu erkennen, die ein Hinweis auf die Ausbildung von $V_{16}O_3$ sein

könnten. Nach der einminütigen Temperung ist die Schulter auf der rechten Seite des Reflexes noch deutlicher zu erkennen. Der V(N)-Hauptreflex hat sich noch geringfügig weiter verschoben, die Phase kommt aber nach der einminütigen Temperung in ihren Sättigungsbereich. Ab einer Prozesszeit von zwei Minuten beginnt die Bildung von V_2N , was aufgrund der nahe beieinander liegenden Reflexlagen und der daraus resultierenden Überlagerungseffekte nur schwer zu erkennen ist. Nach der Temperung für drei Minuten ist der $V_{16}O_3$ -Reflex bei $42,8^\circ 2\theta$ schon deutlich zu erkennen und langsam entwickelt sich auch der Hauptreflex dieser Phase bei ca. $40,6^\circ 2\theta$, der jedoch, im Vergleich mit den Literaturdaten zu größeren Winkeln verschoben ist. Mit steigender Temperzeit entwickeln sich die Reflexe der Phase $V_{16}O_3$ und V_2N immer deutlicher, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass in diesen Schichten auch noch V(N) vorliegt. Im Gegensatz zu den 200 nm dicken Vanadium-Schichten, ist hier keine Wanderung von Reflexen der Phase $V_{16}O_3$ aufgrund der Einlagerung von immer mehr Sauerstoff zu beobachten. In den 500 nm Vanadium-Schichten wird dagegen ein Ansteigen der Reflexintensität mit zunehmender Temperzeit verzeichnet.

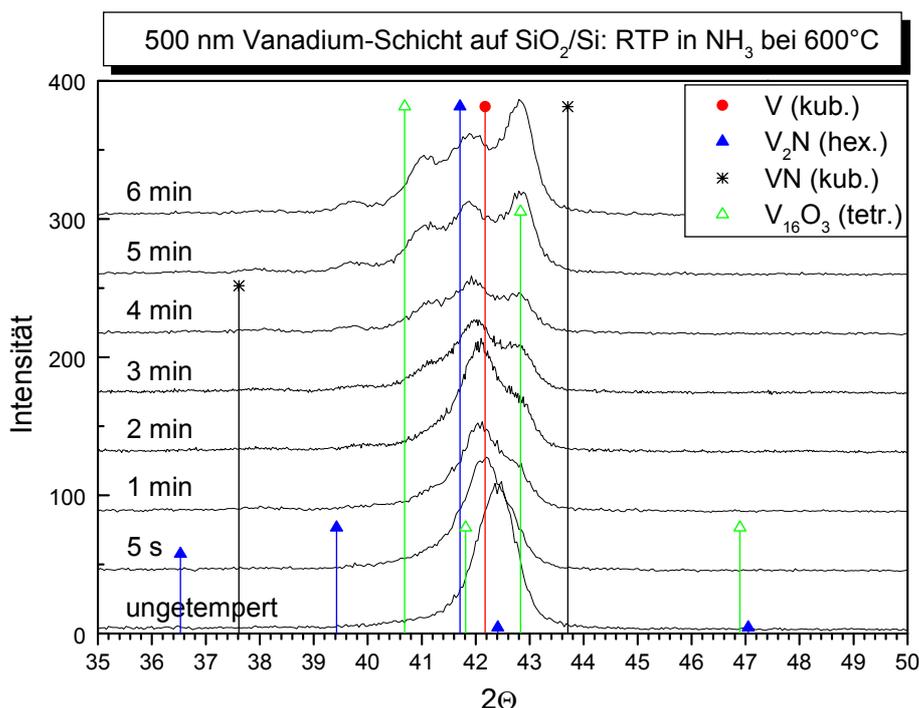


Abb. III.62: Diffraktogramme der aufgedampften 500 nm V-Schichten auf SiO_2/Si -Substrat, die bei $600^\circ C$ für 5s bis 5 min in NH_3 getempert wurden

Dieses unterschiedliche Verhalten lässt sich dadurch erklären, dass in den dünneren Schichten Stickstoff aus dem Prozessgas und Sauerstoff aus dem SiO_2 -Substrat in der Schicht aufeinander zu diffundieren. Treffen die Atome aufeinander, stellen sie füreinander eine Diffusionsbarriere dar aufgrund derer sie sich aufstauen. So steigt der Sauerstoffgehalt in der Oxid-Phase mit länger

werdender Temperzeit stetig an. In den 500 nm Vanadium-Schichten benötigen die Atome dagegen viel länger, bis sie aufeinander treffen und sich gegenseitig am Diffundieren hindern. So bildet sich die Oxid-Phase ganz ungestört nahe der Grenzfläche zum Substrat aus und wächst mit zunehmender Temperzeit in Richtung Schichtmitte.

III.3.5 Nitridierung dünner Niob-Schichten mittels Rapid Thermal Processing

Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Niob-Schichten auf SiO_2/Si - und Saphir-Substrat mittels RTP getempert und anschließend untersucht. Bei diesen Schichten handelte es sich, ebenso, wie bei den Vanadium-Schichten, um 200 bzw. 500 nm dicke Schichten, die mittels Elektronenstrahlverdampfung bzw. Magnetronspütern auf das jeweilige Substrat aufgebracht wurden.

III.3.5.1 Ausgangsschichten

In Abb. III.63 sind die Röntgendiffraktogramme der ungetemperten Schichten dargestellt. Wie auch schon bei den Vanadium-Schichten, erkennt man hier, mit zunehmender Schichtdicke eine größere Kristallinität der Probe, was anhand der geringer werdenden Halbwertsbreite der Reflexe zu beobachten

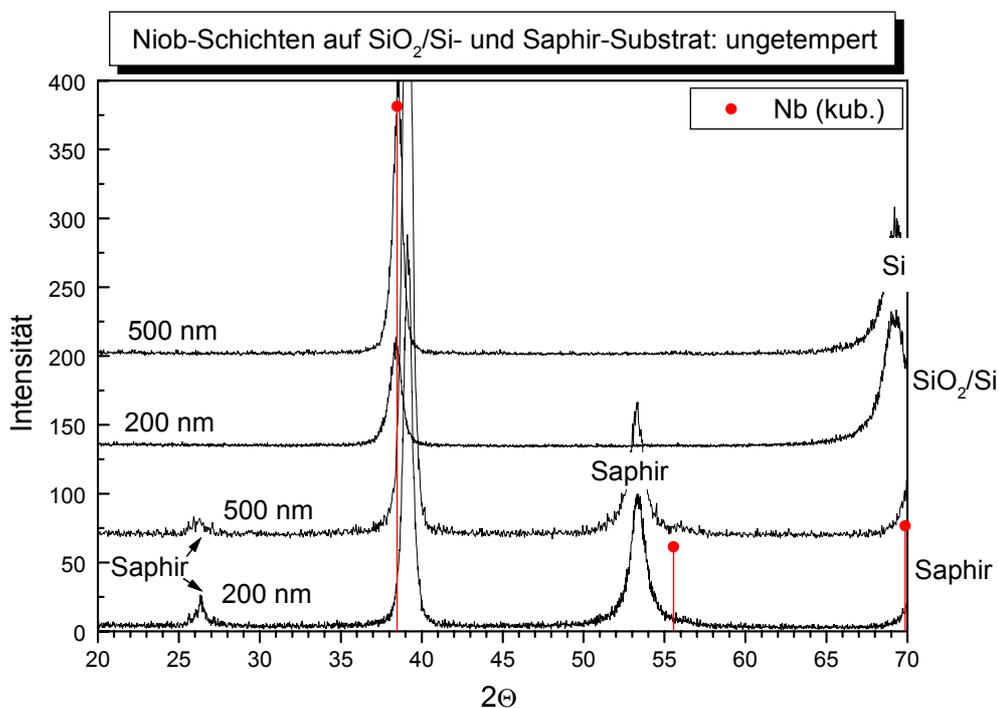


Abb. III.63: Diffraktogramme der gesputterten Nb-Schichten auf SiO_2/Si - und Saphir-Substrat, ungetempert

ist. Die Intensität des Niob-Hauptreflexes auf Saphir-Substrat übersteigt die Intensität des Niob-Reflexes der Schicht auf SiO₂-Substrat (weshalb für diese Abbildung eine größere Intensitätsskala verwendet wurde). Gleiches Verhalten wird bei den 200 nm Schichten beobachtet. Die größere Kristallinität der Schichten auf Saphir-Substrat ist dadurch zu erklären, dass Saphir ein schlechterer Wärmeleiter ist als SiO₂. Durch die höhere Temperatur des Substrates während des Herstellungsprozesses der Schichten auf Saphir, können diese stärker kristallisieren. Außerdem bietet Saphir, im Gegensatz zum amorphen SiO₂, weniger Kristallisationskeime.

Zu Reflexverschiebungen kam es insbesondere bei den Schichten auf Saphir-Substrat. In beiden Schichten, 200 nm und 500 nm, waren die Nb-Hauptreflexe zu größeren Winkeln verschoben. Die Reflexlagen in den Schichten auf SiO₂-Substrat stimmten gut mit den Literaturwerten überein.

Die Ausgangsschichten wurden neben der Röntgenbeugung auch mittels SNMS analysiert. Abb. III.64 zeigt beispielhaft das Tiefenprofil einer 200 nm Niob-Schicht, die aus der Dissertation von Dr. C. Angelkort⁵⁷ entnommen wurde, um den Vergleich mit Tiefenprofilen von getemperten Schichten herstellen zu können.

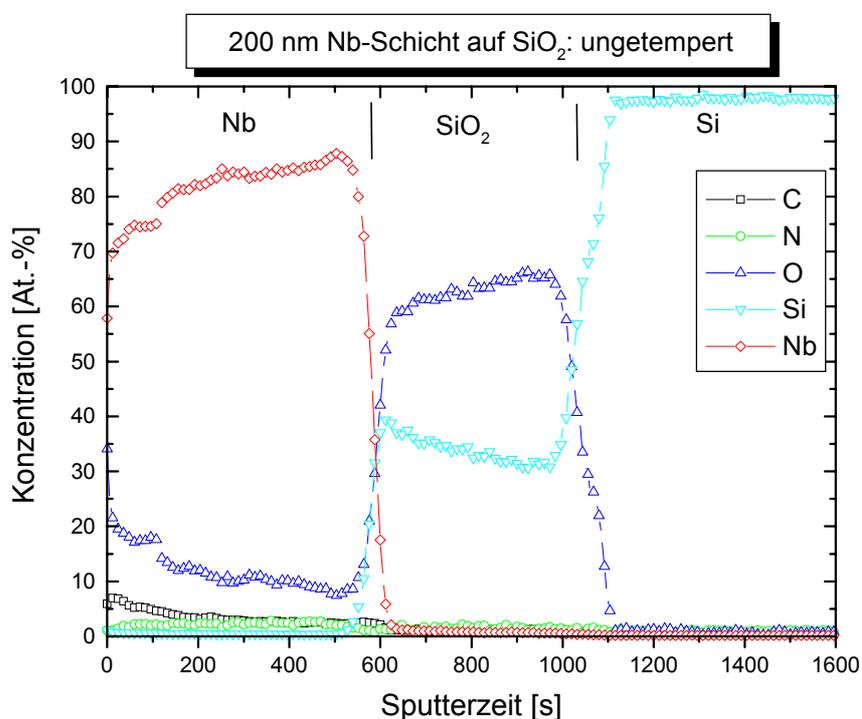


Abb. III.64: SNMS-Tiefenprofil der aufgedampften 200 nm Nb-Schicht auf SiO₂/Si-Substrat, ungetempert

Man erkennt an der Oberfläche der Schicht eine Oxidation, die durch die Alterung der Schicht bedingt ist. Neben Sauerstoff wurde in diesem oberen Bereich der Schicht auch etwas Kohlenstoff eingelagert. Auch bei den Niob-

Schichten erkennt man den erhöhten Sauerstoffgehalt durchgängig durch die ganze Schicht. Dieser ist in der gezeigten Abb. noch etwas höher, als der bei den Vanadium-Schichten gefundene Gehalt von ca. 7 Atom-%. Das ist dadurch zu klären, dass die hier abgebildete 200 nm Niob-Schicht durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellt wurde. In Kap. III.3.4.1 wurden aufgedampfte und gesputterte Vanadium-Schichten verglichen, die nur geringe Abweichungen in den Sauerstoffkonzentrationen aufwiesen. Durch die längere Präparationszeit bei der Elektronenstrahlverdampfung, die sich bei den Niob-Proben stärker auswirkt als bei Vanadium, kommt es zum vermehrten Einbau von Fremdatomen in die Schicht. Insbesondere Sauerstoff lagert sich als Verunreinigung ein. Allerdings könnte auch durch die Lagerung der Probe eine Oxidation, besonders im Oberflächenbereich, erfolgt sein. Die Grenzfläche zwischen dem Metall und dem SiO₂-Substrat ist sehr glatt, man erkennt keine Diffusion der verschiedenen Materialien ineinander.

III.3.5.2 Prozessgaseinfluss

Bei der Untersuchung von getemperten Vanadium-Schichten (Kap. III.3.4.2) hat sich herausgestellt, dass es neben der gewünschten Nitridierung zur Ausbildung von Oxiden durch die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat kam. Weitere Versuche mit unterschiedlichen Substraten belegten, dass nur das SiO₂/Si-Substrat als Sauerstoffquelle fungierte, während Saphir gegenüber einer Ausdiffusion von Sauerstoff inert schien.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch an Niob-Schichten durchgeführt. Dabei handelte es sich um, durch Sputtern hergestellte, 200 bzw. 500 nm Niob-Schichten auf SiO₂- oder Saphir-Substrat. Diese wurden bei 800°C für eine Minute im RTP getempert. Da Niob eine geringere Reaktivität als Vanadium ausweist^{50,57}, mussten für die Temperungen dieser Proben, höhere Temperaturen verwendet werden. Als Prozessgase wurden Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff eingesetzt. Die Verwendung von Wasserstoff sollte klären, in wie weit, bei der Zersetzung von Ammoniak entstehender, Wasserstoff Einfluss auf die Reaktion an der Grenzfläche zwischen Metall und Substrat hat.

In Abb. III.65 sind die Röntgendiffraktogramme von 200 nm Niob-Schichten auf SiO₂/Si-Substrat, die in den unterschiedlichen Prozessgasen für eine Minute bei 800°C getempert wurden, dargestellt. In der in Ammoniak getemperten Schicht zeigt sich deutlich die Bildung von Nb₂N. Die feste Lösung von Stickstoff in Niob Nb(N) liegt wahrscheinlich nicht vor, da ansonsten der Hauptreflexe von Nb zu kleineren Winkeln verschoben wäre und so, trotz der Überlagerung mit dem Nb₂N-Hauptreflex, zumindest als Schulter zu erkennen wäre. Es sind aber auch die Reflexe einer Oxid-Phase

(NbO) sichtbar. Diese liegen bei ca. 30° , 37° und $62,2^\circ$ 2θ . Ihre Intensitäten stimmen nicht mit denen der Literatur-Daten überein, was aufgrund von Textureffekten in der Schicht zu erklären ist. Besonders deutlich wird das bei dem Reflex bei 37° 2θ . Die in Stickstoff getemperte Schicht zeigt die Bildung der gleichen Phasen. Allerdings scheinen sowohl die Nitrid- als auch die Oxid-Phase etwas weniger intensive Reflexe zu liefern, was darauf hindeutet, dass ihr Anteil in der Schicht geringer ist, als bei der in Ammoniak nitridierten Probe. In der Schicht, die in Wasserstoff getempert wurde, bilden sich ausschließlich Oxide. Dabei handelte es sich um NbO und NbO₂, die gemessen an ihren Reflexintensitäten einen großen Teil der Schicht einzunehmen scheinen. Ein sehr geringer Anteil der festen Lösung von Sauerstoff in Niob könnte auch noch vorhanden sein, was an dem kleinen, leicht zu kleineren Winkeln verschoben Nb-Hauptreflex zu erkennen ist.

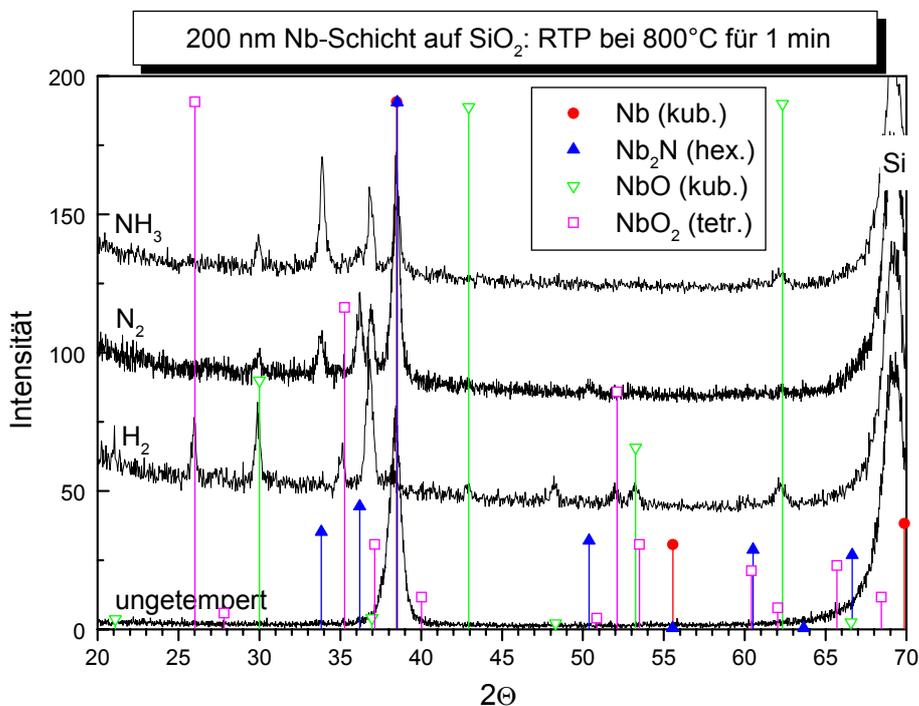


Abb. III.65: Diffraktogramme der gesputterten 200 nm Nb-Schichten auf SiO₂/Si-Substrat, die bei 800°C für 1 min in NH₃, N₂ oder H₂ getempert wurden

Die gleichen Versuche wurden mit 200 nm Niob-Schichten durchgeführt, die auf Saphir-Substrat aufgebracht waren. In Abb. III.66 sind die Röntgendiffraktogramme gezeigt. Der besseren Übersichtlichkeit halber ist hier die Intensitätsskala größer gewählt als bei den Diffraktogrammen in Abb. III.65. Das Ergebnis dieser Temperungen ähnelt dem der Versuche mit Niob-Schichten auf SiO₂-Substrat. Die Schicht, die in Ammoniak getempert wurde, zeigt die Bildung von Nb₂N, NbO und gegebenenfalls Nb(N). Auch in der Schicht, die auf Saphir-Substrat aufgebracht ist, hat sich, ebenso wie in der Schicht auf SiO₂-Substrat, bei der Verwendung von Ammoniak als

Prozessgas, ein Oxid gebildet. Gleiches gilt für die in Stickstoff getemperte Schicht. Neben dem Oxid NbO ist hier Nb₂N und eventuell Nb(N) zu finden. Die Intensität der Nitrid-Phasen scheint in diesem Diffraktogramm kleiner zu sein, als im Diffraktogramm der Ammoniak-Probe, was darauf hindeutet, dass weniger Nitrid in der in Stickstoff getemperten Schicht entstanden ist. Für das Oxid NbO scheint dies nicht der Fall zu sein. Die Probe, die in Wasserstoff getempert wurde, zeigt eindeutig die Bildung von NbO und NbO₂. Da der Niob-Hauptreflex fast vollständig verschwunden ist, kann davon ausgegangen werden, dass kaum Nb(O) in dieser Schicht vorhanden ist. Wasserstoff unterstützt demnach sowohl die Reaktion von Niob mit SiO₂ als auch mit Al₂O₃.

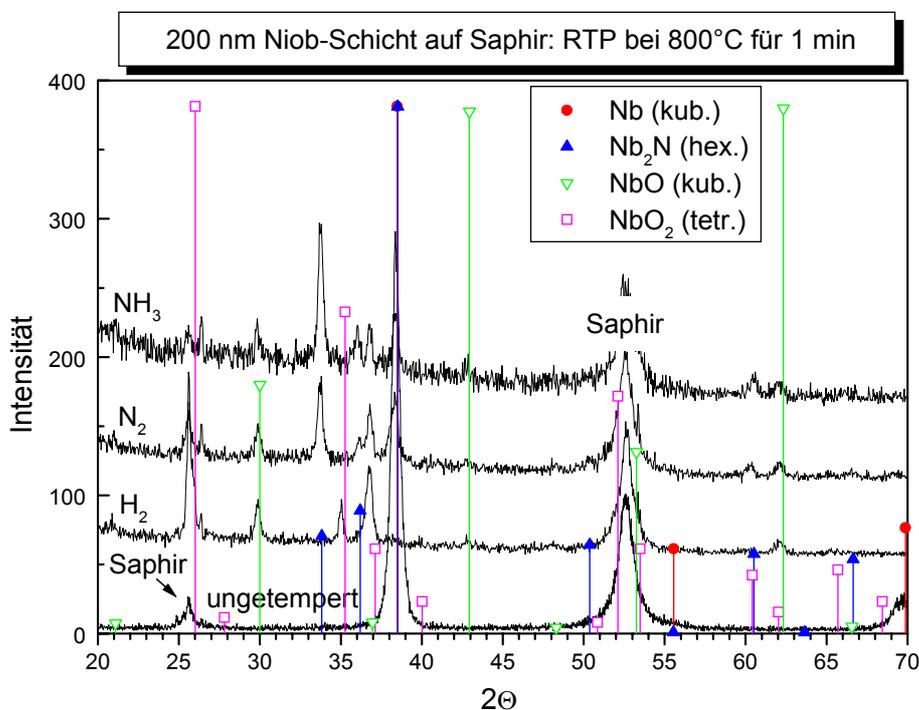


Abb. III.66: Diffraktogramme der gesputterten 200 nm Nb-Schichten auf Saphir-Substrat, die bei 800°C für 1 min in NH₃, N₂ oder H₂ getempert wurden

Da sich, wie bei den Versuchen mit Vanadium-Schichten festgestellt, die Dicke der verwendeten Proben auf die entstehenden Produkte auswirkt, wurden diese Versuche mit den unterschiedlichen Prozessgasen auch an 500 nm dicken Niob-Schichten, die ebenfalls durch Sputtern hergestellt wurden, durchgeführt. Dabei wurden dieselben Temperbedingungen verwendet: RTP-Temperung bei 800°C für eine Minute mit den Prozessgasen Ammoniak, Stickstoff bzw. Wasserstoff. Es wurden 500 nm Schichten untersucht, die entweder auf SiO₂- oder auf Saphir-Substrat aufgebracht waren. Abb. III.67 zeigt die Röntgendiffraktogramme der mit unterschiedlichen Prozessgasen getemperten Schichten.

Wie bei den 200 nm Schichten auf SiO_2 -Substrat bilden sich auch in der in Ammoniak getemperten 500 nm Schicht die Phasen: Nb_2N , NbO und eventuell $\text{Nb}(\text{N})$. Die Schicht, die in Stickstoff getempert wurde weist hauptsächlich die Bildung Nb_2N auf. Reflexe der Oxid-Phase sind, bis auf den, der bisher immer die größte Intensität gezeigt hat (bei $37^\circ 2\Theta$), nicht eindeutig zu erkennen. In der in Wasserstoff getemperten Schicht haben sich aber wieder die bereits bei den dünneren Proben gefundenen Phasen NbO und NbO_2 ausgebildet. Doch in dieser Schicht erkennt man, im Unterschied zu den 200 nm Proben, dass ein erheblicher Anteil von $\text{Nb}(\text{O})$ weiterhin vorliegt. Aufgrund der größeren Dicke wurde die Schicht also nicht vollständig oxidiert.

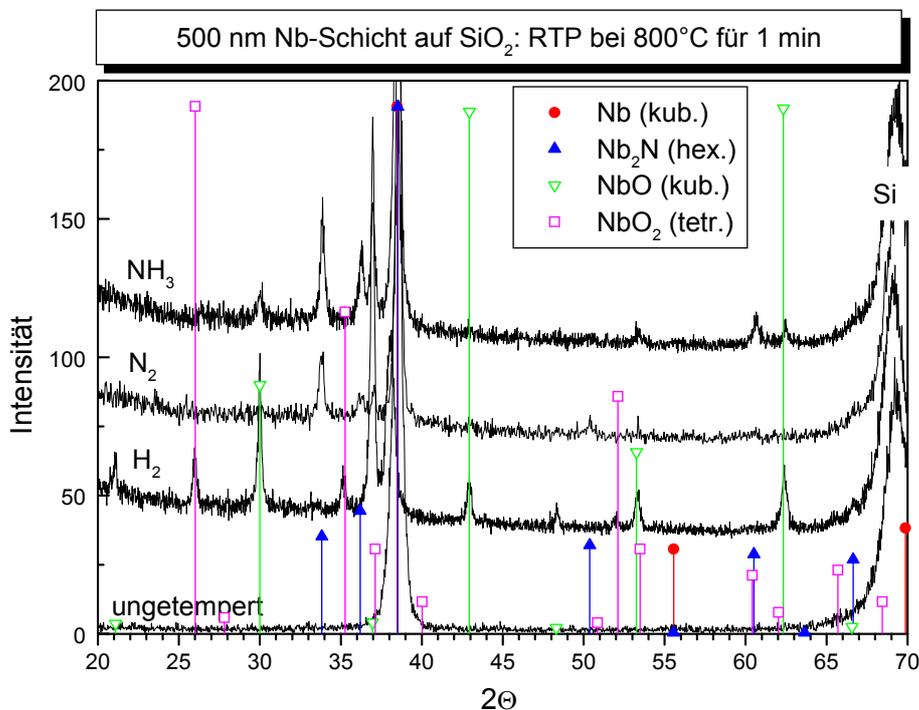


Abb. III.67: Diffraktogramme der gesputterten 500 nm Nb-Schichten auf SiO_2/Si -Substrat, die bei 800°C für 1 min in NH_3 , N_2 oder H_2 getempert wurden

Der Vergleich dieser Versuche mit denen von Niob-Schichten auf Saphir-Substrat, lieferte keine neuen Erkenntnisse. Die Diffraktogramme der unter den oben beschriebenen Bedingungen getemperten Schichten sind in Abb. III.68 dargestellt. Zur besseren Übersicht ist auch bei dieser Abbildung die Intensitätsskala vergrößert worden.

Die Reflexe des Diffraktogramms der in Ammoniak getemperten Schicht zeigen die Bildung von Nb_2N und NbO . Auch die Existenz der festen Lösung von Stickstoff in Niob kann hier zum ersten Mal beobachtet werden, da der Niob-Reflex bei $69,3^\circ 2\Theta$ nicht, wie bei den Schichten auf SiO_2 -Substrat von einem Si-Reflex überlagert wird. Bei den 200 nm dicken Niob-Schichten auf

Saphir-Substrat trat dieser Reflex aufgrund einer Textur nicht auf und so konnte auch keine eventuelle Stickstoffeinlagerung beobachtet werden. Auch bei der in Stickstoff getemperten Probe kann die Einlagerung von Stickstoff ins Niobgitter anhand der Verschiebung dieses Reflexes beobachtet werden. Neben Nb(N) entstehen in dieser Schicht noch Nb₂N und NbO. Die in Wasserstoff getemperte Schicht weist, wie bereits in den obigen Versuchen die Bildung von NbO und NbO₂ auf und, aufgrund der Schichtdicke, auch Nb(O).

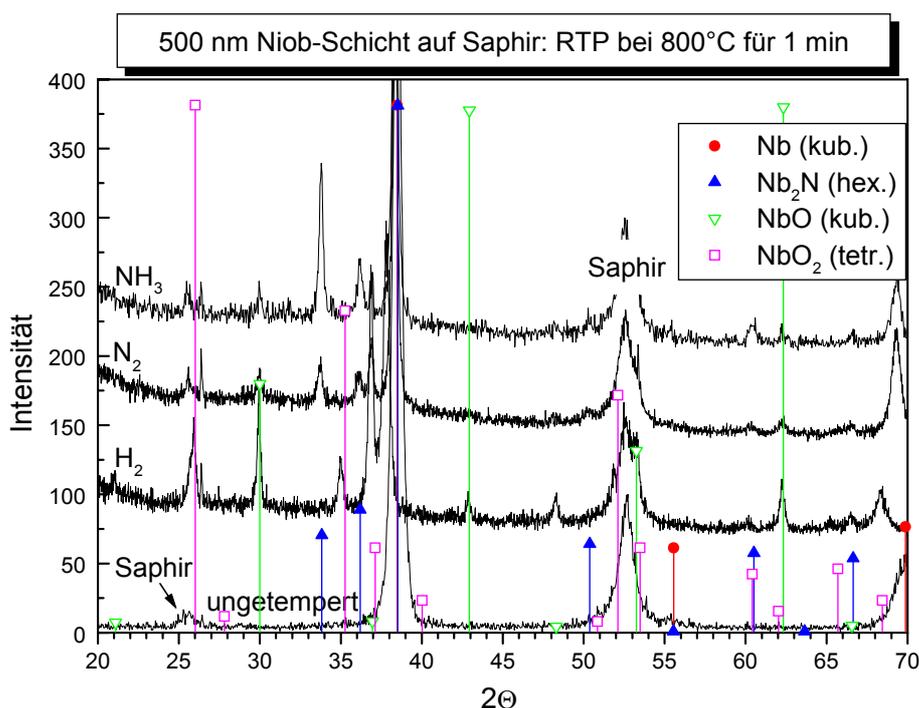


Abb. III.68: Diffraktogramme der gesputterten 500 nm Nb-Schichten auf Saphir-Substrat, die bei 800°C für 1 min in NH₃, N₂ oder H₂ getempert wurden

Der Vergleich der getemperten Niob-Schichten auf den unterschiedlichen Substraten lieferte ganz andere Ergebnisse, als es bei den Vanadium-Schichten auf SiO₂- und Saphir-Substrat der Fall gewesen war. Im Gegensatz zu den Vanadium-Schichten konnte bei den Niob-Proben kein Unterschied in den entstandenen Produkten, insbesondere bei der Bildung von Oxiden, festgestellt werden.

Um zu untersuchen woher der, in den Schichten eingelagerte, Sauerstoff kommt wurden SNMS-Tiefenprofile einiger ausgewählter Schichten aufgenommen. In früheren Versuchen wurden bereits durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellte 200 nm Niob-Schichten auf SiO₂/Si-Substrat, die in Ammoniak bzw. Stickstoff getempert wurden, mittels SNMS untersucht^{57,58}. Dabei wurde eindeutig nachgewiesen, dass Sauerstoff aus dem SiO₂-Substrat in die Niob-Schicht diffundiert und dort zur Bildung von

Oxiden führt. In den Abbildungen III.69 und III.70 sind die SNMS-Tiefenprofile von aufgedampften 500 nm Niob-Schichten auf SiO₂-Substrat dargestellt. Abb. III.69 zeigt die Schicht, die in Ammoniak getempert wurde. Man erkennt im oberen Teil der Probe die Bildung von kubischem NbN mit einem Stickstoffgehalt von ca. 42 Atom-%. Der Existenzbereich dieser Phase liegt zwischen 41 und 47 Atom-% Stickstoff. Allerdings konnte NbN im Röntgendiffraktogramm nicht detektiert werden. Vielleicht war der Anteil dieser Phase in der Schicht zu klein, um deutlich erkennbare Reflexe im XRD zu erzeugen. Nach einem Sprung der Elementtiefenprofile erreicht das Verhältnis Niob zu Stickstoff einen Wert von 1,8 : 1 und steigt danach kontinuierlich auf 2,4 : 1 an. In diesem Bereich der Schicht liegt Nb₂N vor mit einem, zur Substratschicht hin abfallenden, Stickstoffgehalt von 31 bis 27 Atom-%. Nahe der Grenzfläche zwischen Niob und SiO₂ sinkt der Stickstoffgehalt der Schicht

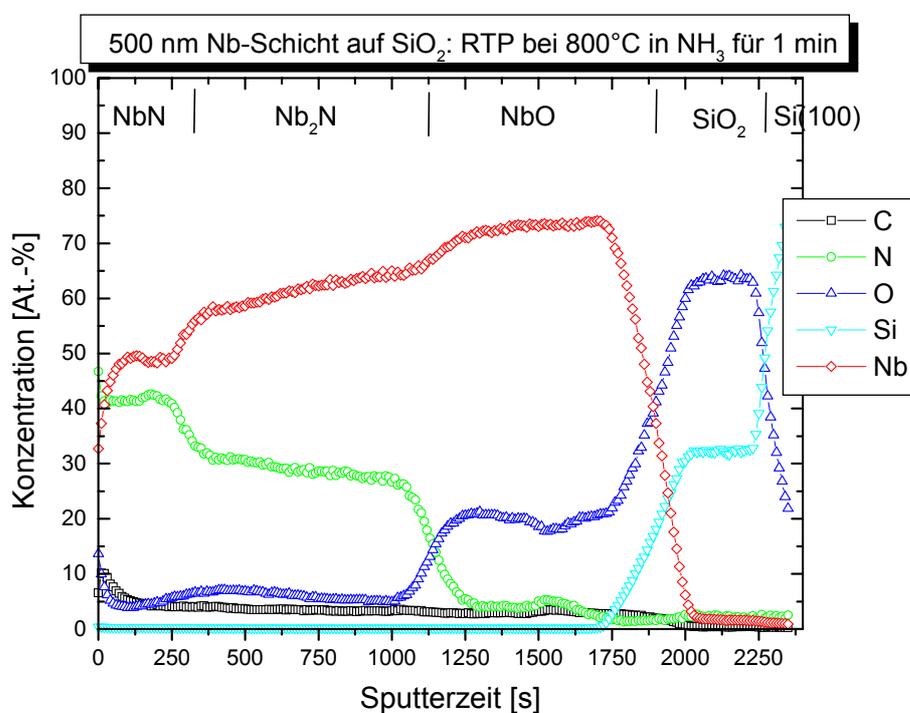


Abb. III.69: SNMS-Tiefenprofil der aufgedampften 500 nm Nb-Schicht auf SiO₂/Si-Substrat, die bei 800°C für 1 min in NH₃ getempert wurde

auf 5 Atom-% ab. Hier könnte die feste Lösung von Stickstoff in Niob vorliegen, die mittels XRD aufgrund von Überlagerungseffekten nicht eindeutig identifiziert werden konnte. In diesem unteren Teil der Schicht beträgt die Sauerstoffkonzentration ca. 20 Atom-%, während in der übrigen Schicht nur die üblichen 5 bis 8 Atom-% Sauerstoff (SNMS-Artefakt) gefunden werden. Der mittels SNMS detektierte Sauerstoffgehalt liegt weit unter dem Wert, der nötig wäre, um die Stöchiometrie der im XRD sichtbaren Oxid-Phase NbO zu erhalten. Man sieht deutlich, dass Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht ins Niob diffundiert. Auch ein gewisser Anteil an Silizium scheint aus dem Substrat in die Niob-Schicht einzudringen. Der Gehalt an Kohlenstoff ist durchgängig mit

5 Atom-% gering und zeigt nur an der Schichtoberfläche einen geringfügigen Anstieg, ebenso wie der Sauerstoffgehalt, was auf die Alterung der Probe zwischen Temperung und SNMS-Untersuchung zurückzuführen ist.

In Abb. III.70 ist das SNMS-Tiefenprofil der 500 nm Niob-Probe, die bei 800°C für eine Minute in Stickstoff getempert wurde, dargestellt. Im oberen Bereich der Schicht ist die Bildung von Nb₂N zu erkennen. NbN, das in der in Ammoniak getemperten Probe aufgetreten war, bildet sich hier nicht aufgrund der geringeren Reaktivität von Stickstoff. Abgesehen von einer geringfügigen Oberflächenoxidation beträgt der Sauerstoffgehalt in diesem Bereich der Schicht 7 Atom-% (Artefakt). Nach der Nb₂N-Schicht steigt der

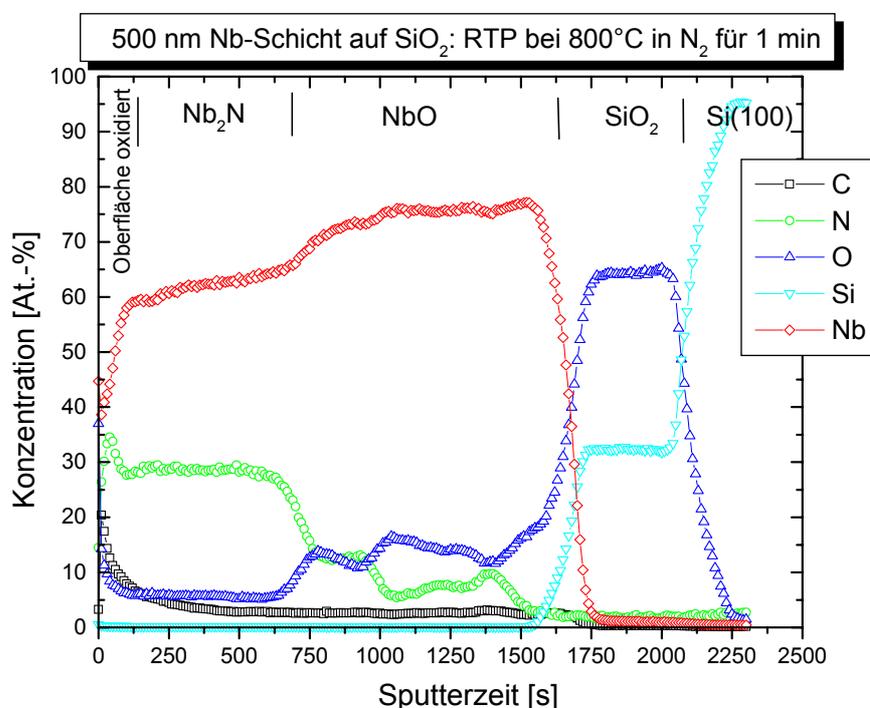


Abb. III.70: SNMS-Tiefenprofil der aufgedampften 500 nm Nb-Schicht auf SiO₂/Si-Substrat, die bei 800°C für 1 min in N₂ getempert wurde

Sauerstoffgehalt auf ca. 10 Atom-% an, während der Anteil von Stickstoff auf ebenfalls 10 Atom-% sinkt. Danach steigt die Sauerstoff-Konzentration weiter auf 15 Atom-% an. Ein weiteres Ansteigen wird nicht beobachtet, sondern der Sauerstoffgehalt fällt, je näher man der Grenzfläche Niob/SiO₂ kommt, wieder auf 10 Atom-% ab. In diesem Bereich verhält sich die Stickstoffkonzentration genau gegenläufig der des Sauerstoffs. Ganz dicht am Interface zur SiO₂-Schicht steigt der Sauerstoffanteil in der Schicht noch mal an und man kann gut die Ausdiffusion aus der Substrat-Schicht in das Metall beobachten. Diesem Bereich wurde die mittels XRD detektierte Phase NbO zugeordnet, obwohl das Verhältnis der Atome bei weitem nicht der Stöchiometrie dieser

Phase entspricht. Auch wenn man sich vorstellt, dass Stickstoff- und Sauerstoff-Atome gemeinsam an der Bildung der Phase beteiligt sind, reicht deren Anteil immer noch nicht aus, die benötigte Stöchiometrie zu erfüllen. Außerdem wäre eine solche Oxynitridphase anhand der Reflexlagen im Röntgendiffraktogramm zu erkennen. Das Stickstoffprofil zeigt an der Grenze zum SiO₂, welches als Diffusionsbarriere für Stickstoff wirkt, noch mal einen leichten Anstieg, der zeigt, dass Stickstoff dort aufgestaut wird. Neben der Ausdiffusion von Sauerstoff kann auch bei dieser Probe wieder die Diffusion von Silizium aus dem Substrat in die Niob-Schicht beobachtet werden. Der Kohlenstoffgehalt in dieser Schicht war mit 5 Atom-% sehr gering, trotz des Anstiegs an der Schichtoberfläche, der auf die Alterung der Probe zurückzuführen ist.

Weitere Untersuchungen der Schicht wurden mit TEM, EFTEM und EELS durchgeführt. Abb. III.71 a) – e) zeigen die Aufnahmen der 500 nm Niob-Schicht auf SiO₂, die bei 800°C für eine Minute in Ammoniak getempert wurde. In Abb. III.71 a) ist das TEM-Bild zu sehen. Man erkennt im oberen Bereich der Schicht Kristallite mit unterschiedlicher Ausrichtung, im unteren Teil der Probe ist aber nicht mehr viel zu sehen. Das liegt daran, dass die Querschnitte der Proben, die für die TEM-Messungen angefertigt werden, keilförmig verlaufen. Das dickere Ende dieser Keile ist dort, wo sich das Substrat befindet. Bei diesen 500 nm dicken Schichten entsteht nun das Problem, dass die Probe in ihrem unteren Teil, durch die Keilform zu dick ist und nicht mehr genug Elektronen für ihre Analyse passieren lässt. Insbesondere wenn es um die Analyse von Niob geht, das durch Eigenabsorption diesen Effekt noch verstärkt. Dadurch erscheint der untere Teil der Probe in Abb. III.71 a) dunkel. Auch bei den EFTEM-Bildern (III.71. b) – e)) wirkt sich diese Störung aus. Da bei diesen Aufnahmen anhand des Farbkontrastes auf die Elementkonzentration in einem bestimmten Bereich geschlossen wird, können diese Bilder für den unteren Bereich der Probe keine verlässlichen Aussagen liefern. Für Niob, ist dieses Problem noch schwerwiegender als für die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff. Bei den 200 nm Schichten, die mit dem TEM analysiert wurden, trat dieses Problem nicht auf, da aufgrund der geringeren Schichtdicke die keilförmige Präparation der Probe keinen Einfluss auf die Messung hatte. Anhand von Abb. III.71 b) kann man diesen störenden Einfluss der Schichtdicke besonders gut erkennen. Wie aus den SNMS-Daten hervorging, sollte der relative Niob-Gehalt der Schicht in Richtung zum Substrat ansteigen. Das EFTEM-Bild suggeriert aber ein abruptes Absinken ungefähr in der Mitte der Schicht. Das lässt erkennen, dass diese Daten nur für den oberen Teil der Probe verlässliche Informationen liefern. Für den Niob-Gehalt in der Probe kann man

anhand von Abb. III.71 b) sagen, dass nahe der Oberfläche ein geringerer Niob-Anteil zu sehen ist, als etwas tiefer in der Schicht. Das bestätigt die mittels SNMS gefundene Phase NbN an der Oberfläche, die im XRD nicht detektiert werden konnte. Etwas tiefer in der Schicht hat sich Nb₂N entwickelt. Das Sauerstoff-EFTEM-Bild (Abb. III.71 c)) zeigt die Ausdiffusion von Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht bis ungefähr zur Mitte der Probe. (Beim Sauerstoff wirkt sich der Abschwächungseffekt durch die keilförmige Probe nicht so stark aus, trotzdem erkennt man, besonders in der SiO₂-Schicht deutliche Farbkontraständerungen aufgrund der zunehmenden Dicke der Probe.) Das EFTEM-Bild von Kohlenstoff, in Abb. III.71 d) zeigt, dass kein Kohlenstoff in der Schicht eingelagert ist. Anhand des Stickstoffkonzentrationsprofils (Abb. III.71 e)) lässt sich die Diffusion von Stickstoff aus der Gasatmosphäre in die Schicht verfolgen: im oberen Teil hat sich sehr viel Stickstoff angesammelt, darunter ist die Konzentration geringer und nahe dem Interface ist nur noch wenig Stickstoff zu finden. Zu beachten ist aber, dass auch hier Abschwächungseffekte vorliegen können. Trotzdem lassen sich die drei, mittels SNMS detektierten, Stufen im N-Konzentrationsprofil nachweisen.

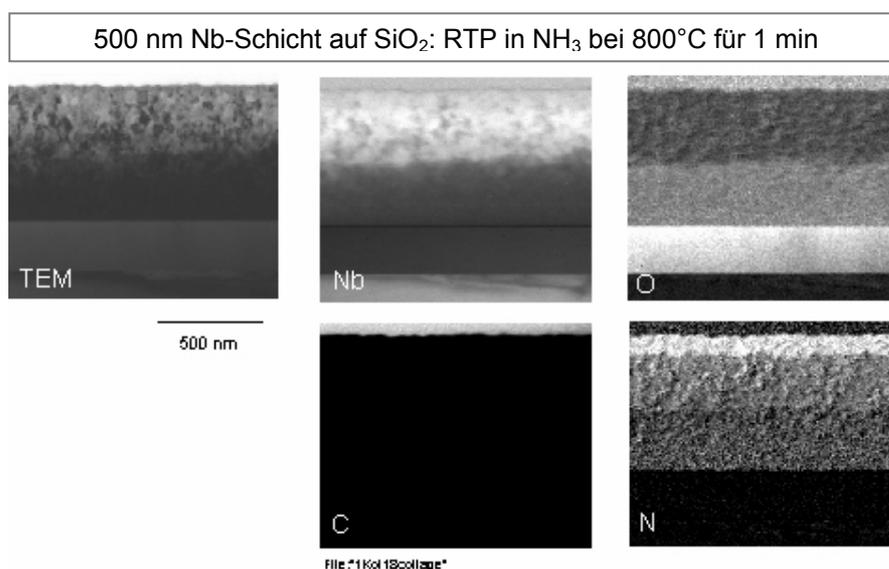


Abb. III.71:
TEM/EFTEM-
Bilder der
aufgedampften
500 nm Nb-
Schicht auf
SiO₂/Si-Substrat,
die bei 800°C für 1
min in NH₃
getempert wurde
a) TEM
b) EFTEM von
Nb
c) EFTEM von O
d) EFTEM von C
e) EFTEM von N

In Abb. III.72 a) – d) sind die EELS-Messungen, die an dieser Probe durchgeführt wurden, dargestellt. Abb. III.72 a) zeigt das EFTEM-Bild der Stickstoffverteilung, in dem die Stellen, an denen EELS-Messungen durchgeführt wurden, markiert sind. Weiterhin ist in dem Bild die Dicke der Schicht angegeben. Bei der Präparation der Proben wurde die Schichtdicke nicht gemessen, sondern mathematisch über die Sputterrate bestimmt. Wie man sieht, ist die 500 nm Niob-Schicht dicker als beabsichtigt, nämlich 645 nm. Trotzdem wird sie weiterhin als 500 nm Probe bezeichnet um die

Kontinuität zu wahren. Eine Vergrößerung der Schicht durch die Einlagerung von Stickstoff und / oder Sauerstoff ist auch denkbar. Diese würde für die hier gebildeten Phasen ca. 14 % betragen, was allerdings nur ein sehr ungenauer Wert ist. Da die Phasen im XRD (Abb. III.67) nicht genau die Stöchiometrie aufweisen, die in den Datenblättern angegeben ist, stimmen auch die, zur Berechnung verwendeten, Gitterparameter nicht genau mit denen der Phasen in der Schicht überein. Die Verschiebung der Reflexe zu kleineren Winkeln spricht für die Einlagerung von mehr Stickstoff bzw. Sauerstoff als in der Stöchiometrie angegeben, was eine Vergrößerung der Gitterparameter zur Folge hat. NbO wird im XRD zwar eindeutig gefunden, das SNMS-Tiefenprofil zeigt aber keinen Bereich, in dem Niob und Sauerstoff im Verhältnis 1 : 1 vorliegen. So ist, trotz der relativ gut bestimmbarer Dicke der einzelnen Nitrid- bzw. Oxidschichten im EFTEM-Bild, eine genaue Berechnung der Schichtdickenzunahme durch die Nitridierung nicht möglich. Aber auch die hier angegebenen 14 % reichen nicht aus, um den Unterschied zwischen der Ausgangsschicht und der getemperten zu erklären. Um genaue Aussagen treffen zu können müssten die TEM-Bilder der getemperten und der ungetemperten Probe miteinander verglichen werden.

EELS-Messungen an dieser Probe wurden an drei Stellen durchgeführt die, laut EFTEM- und SNMS-Messungen, alle einen unterschiedlichen Gehalt an Stickstoff haben sollten. In Abb. III.72 b) ist das EEL-Spektrum aus dem oberen Bereich der Probe dargestellt, in dem die Phase NbN vermutet wird. Man erkennt deutlich, die, für die Bildung von NbN charakteristischen zwei Peaks nahe der Stickstoff-K-Kante. (Nitride der Stöchiometrie 1 : 1 oder solche, die mehr Stickstoff als Metall enthalten, zeigen im EEL-Spektrum zwei Peaks.⁵⁹⁾ Auch am Punkt der zweiten EELS-Messung in der Mitte der Schicht (Abb. III.72 c)) ist der zweite Peak an der Stickstoff-K-Kante noch andeutungsweise zu erkennen, das Spektrum deutet aber eher auf die Anwesenheit von Nb₂N hin. Im unteren Teil der Schicht, nahe der Grenzfläche zum SiO₂, findet man keinen Stickstoffpeak mehr, dafür aber den von Sauerstoff (Abb. III.72 d)). An den Niob-Kanten wurden in den unterschiedlichen Zonen keine Veränderungen festgestellt. Die hier mittels EELS gefundenen Ergebnisse bestätigen die bereits vorher anhand von XRD, SNMS und TEM/EFTEM getroffenen Aussagen: die Nitridphasen bilden sich im oberen und mittleren Bereich der Schicht, während das Oxid, aufgrund der Sauerstoffausdiffusion aus der SiO₂-Schicht, im unteren Teil der Probe entsteht.

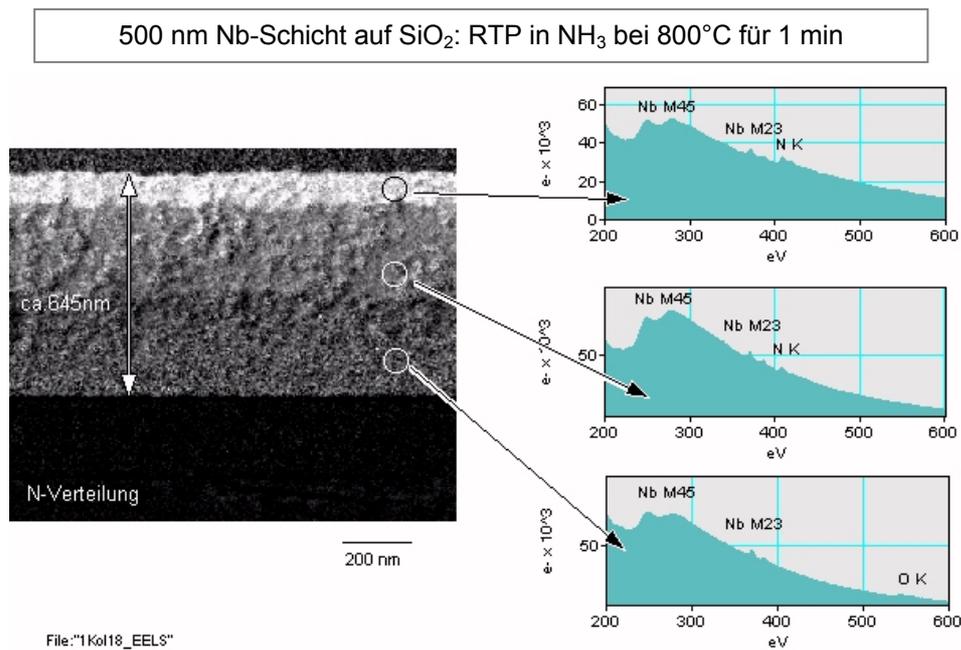


Abb. III.72:
TEM/EELS-Bilder
der aufgedampften
500 nm Nb-
Schicht auf
SiO₂/Si-Substrat,
die bei 800°C für 1
min in NH₃
getempert wurde
a) TEM mit
Schichtdicke
b) EELS nahe
Oberfläche
c) EELS in der
Schichtmitte
d) EELS nahe
Interface

Von der 500 nm Niob-Probe, die bei 800°C für eine Minute in Stickstoff getempert wurde, wurden ebenfalls TEM-, EFTEM- und EELS-Messungen aufgenommen. Auch bei dieser Probe ergab sich das Problem des Abschwächungseffektes aufgrund der keilförmigen Präparation der Probe für die Messungen. In Abb. III.73 a), dem TEM-Bild, sieht man das anhand des dunkeln unteren Bereiches der Niob-Schicht. Auf die SiO₂-Schicht und das Si-Substrat wirkt sich die Abschwächung nicht so stark aus, wie auf Niob. Abb. III.73 b) zeigt das Niob-Elementverteilungsbild der Schicht, das nur für den oberen Bereich der Probe verlässliche Aussagen liefert. Man erkennt nahe der Oberfläche eine hohe Stickstoffkonzentration, deren Abnahme zur Mitte der Schicht hin aber wahrscheinlich schon auf den Abschwächungseffekt zurückzuführen ist. Das Verteilungsbild für Sauerstoff (Abb. III.73 c)) zeigt, dass sich die Ausdiffusion von Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht über ca. 2/3 der Schicht erstreckt und keine wesentlichen Konzentrationsschwankungen aufweist. Kohlenstoff wurde auch in dieser Schicht nicht detektiert (Abb. III.73 d)). Im Bild für Stickstoff in Abb. III.73 e) sieht man deutlich, trotz des stark verrauschten Bildes, die mittels SNMS zugeordneten Nitrid-Phasen: im oberen Bereich hat sich mehr Stickstoff eingelagert als in der Mitte der Schicht. Nahe dem Interface Niob/SiO₂ scheint der Stickstoffgehalt im Vergleich zur Mitte der Probe etwas höher zu sein. Zwar wurde im SNMS-Tiefenprofil (Abb. III.69) ebenfalls eine geringfügige Aufstauung von Stickstoff an der Diffusionsbarriere SiO₂ gefunden, doch der hier andeutungsweise sichtbare Bereich scheint sehr groß im Vergleich zu den SNMS Daten.

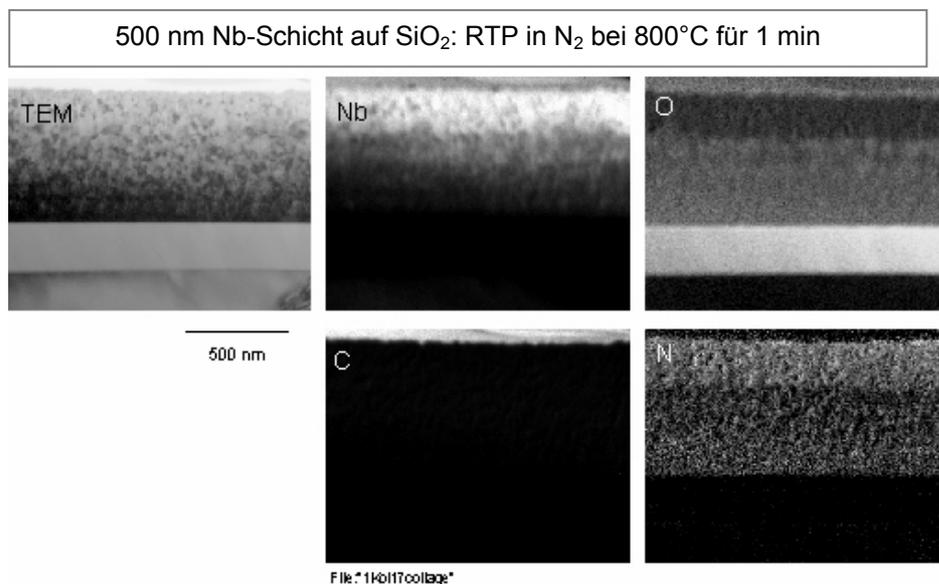
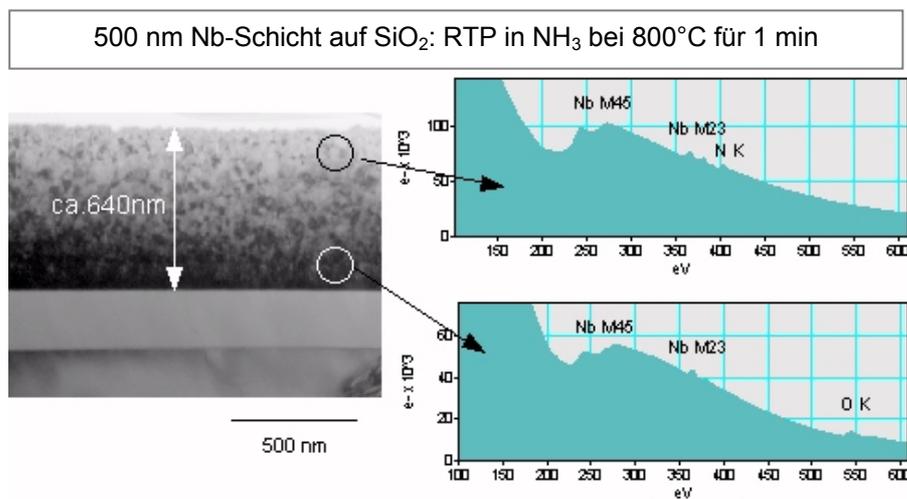


Abb. III.73:
TEM/EFTEM-
Bilder der
aufgedampften
500 nm Nb-
Schicht auf
SiO₂/Si-Substrat,
die bei 800°C für 1
min in N₂
getempert wurde
a) TEM
b) EFTEM von
Nb
c) EFTEM von O
d) EFTEM von C
e) EFTEM von N

EELS-Linescans wurden auch an dieser Probe durchgeführt. Abb. III.74 a) zeigt das TEM-Bild mit den markierten Stellen an denen EEL-Spektren aufgenommen wurden. Die Messung der Schichtdicke dieser Probe ergab einen Wert von 640 nm, sie wird aber weiterhin als 500 nm Probe bezeichnet. Die EELS-Messung im oberen Bereich der Probe (Abb. III.74 b)) zeigt einen Peak an der Stickstoff-K-Kante, der die Existenz einer Nitridphase nahe der Oberfläche bestätigt. Im unteren Teil der Probe, an der Grenzfläche zwischen Niob und SiO₂ wird kein Stickstoffpeak gefunden, sondern ein Peak für Sauerstoff. Dies bestätigt die bisherigen Ergebnisse, dass Sauerstoff aus dem SiO₂-Substrat in die Niob-Schicht diffundiert und dort zur Oxid-Bildung führt, während sich im oberen Teil der Schicht ein Nitrid durch die Reaktion zwischen Metall und Prozessgas bildet.

Da von Niob-Schichten auf Saphir-Substrat noch keine Elementverteilungsbilder aufgenommen wurden, konnte für diese Proben nicht definitiv bestimmt werden, woher der hohe Sauerstoffgehalt kam. Da, bei den, in Kap. III.3.4.2 beschriebenen Vanadium-Schichten auf Saphir-Substrat keine Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Saphir-Substrat erfolgte, könnte man annehmen, dass es sich bei den Niob-Schichten ähnlich verhält und der hohe Sauerstoffgehalt auf Verunreinigungen während des Herstellungsprozesses (Elektronenstrahlverdampfung) zurückzuführen ist, die im Laufe der Temperung eine Oxid-Phase ausbilden oder durch den eindiffundierenden Stickstoff in Richtung Substrat gedrängt werden. Die SNMS-Messungen widerlegen aber diese Vermutung, da an der Grenze zwischen Metall-Schicht

und Substrat eindeutig die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem SiO_2 in die Niob-Schicht zu erkennen ist. Denkbar wäre, dass aufgrund der, für die Temperung von Niob-Schichten erforderlichen, höheren Temperatur eine Ausdiffusion aus dem Saphir-Substrat stattfindet. Auch die Ergebnisse der Temperungen mit unterschiedlichen Prozessgasen, insbesondere Wasserstoff, sprechen dafür, dass Sauerstoff aus dem Saphir-Substrat ausdiffundiert. Weitere Untersuchungen, insbesondere Tiefenprofil-Messungen an Niob-Schichten auf Saphir-Substrat sind notwendig, um diese Fragestellung zu klären.



File: K0117_EELS*

Abb. III.74:
TEM/EELS-Bilder
der aufgedampften
500 nm Nb-
Schicht auf
 SiO_2/Si -Substrat,
die bei 800°C für 1
min in N_2
getempert wurde
a) TEM mit
Schichtdicke
b) EELS nahe
Oberfläche
c) EELS nahe
Interface

IV. Diskussion

IV.1 Nitridierung mit der Thermowaage

In der Thermowaage wurden Vanadium- und Niob-Pulver nitridiert und anschließend mittels der aufgezeichneten Massenänderung während der Reaktion und aufgenommenen Röntgendiffraktogramme analysiert. Dabei wurden die Temperatur-, Zeit- und Druckabhängigkeit, sowie der Einfluss unterschiedlicher Prozessgase untersucht. Anhand der Massenänderungen konnte man, trotz einiger Werte, die nicht in den Verlauf passten, die Tendenz erkennen, dass mit steigender Temperatur, längerer Temperzeit und höherem Druck die Massenzunahmen in den Proben größer wurden.

IV.1.1 Zeitabhängigkeit

Die Röntgendiffraktogramme der Proben, die in Stickstoff in der Thermowaage getempert wurden zeigen, dass sich bei 400°C und 500°C nur die Phasen V(N) und V₉O bilden. Mit steigender Temperatur und längerer Temperzeit, nimmt der Stickstoff-Gehalt in der festen Lösung von Stickstoff in Vanadium V(N) und der Anteil der Oxidphase in der Probe zu, was die Massenzunahmen erklärt. Bei 600°C erreicht die Phase V₉O ihr Intensitätsmaximum und die Bildung der Nitridphase V₂N beginnt. Auch die Einlagerung von zusätzlichem Stickstoff in V(N) ist bei dem Übergang von der 500°C- zur 600°C-Temperung nur noch gering. Aus der Oxidphase V₉O entwickelt sich langsam, durch zunehmende Sauerstoffeinlagerung, das sauerstoffreichere Oxid V₁₆O₃. Ab 700°C wird neben den erwähnten Phasen das Nitrid VN gefunden.

Durch die fortlaufende Diffusion von Stickstoff in das Vanadium-Metall, nimmt der Bereich, in dem V(N) vorhanden ist, immer weiter ab und es entstehen die Nitride V₂N und VN. Auch bei diesen Phasen erkennt man einen vermehrten Einbau von Stickstoff mit längerer Temperzeit. Anhand der Reflexverschiebung des VN-(200)-Reflexes wurde dies auch rechnerisch belegt. Eine Ausnahme bildet die einstündige Temperung, deren Diffraktogramme (Abb. III.13 und III.14) für alle entstandenen Phasen einen geringeren Stickstoff- bzw. Sauerstoffgehalt anzeigten, als es in den Proben, die für zehn Minuten getempert wurden, der Fall war. Trotz dieser anscheinend, geringeren Stickstoff- und Sauerstoff-Einlagerung, zeigten die Massenänderungen für die einstündigen Temperungen größere Werte. Ausschlaggebend für dieses abweichende Verhalten ist vermutlich, dass die Probennahme für die XRD-Messungen nicht immer aus dem gleichen Teil des

Reaktors erfolgte. Die Phasenbildung in der Pulverprobe ist von der Position im Reaktor abhängig: im oberen Teil werden Phasen mit höherem Stickstoff- bzw. Sauerstoffgehalt gefunden als im unteren Bereich des Reaktors.

IV.1.2 Druckabhängigkeit

Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Nitridbildung führte zu folgendem Ergebnis: Mit steigendem Druck erhöhten sich die Massenzunahmen in den untersuchten Proben. (Auch bei diesen Versuchen gab es Ausreißer-Werte, die nicht in die Reihe der Massenzunahme passten.) Da zur Druckerzeugung in der Thermowaage Argon verwendet wurde, konnten keine Nitride mit höherem Stickstoffgehalt bei den Temperaturen bei 5 bzw. 10 bar gefunden werden. Anhand der Bildung von V_9O konnte man aber den Einfluss des Sauerstoffgehaltes in der Temperatmosphäre (Restsauerstoff im Argon) deutlich erkennen. Während bei den Temperaturen unter Normaldruck bis zu einer Temperatur von 600°C die Phase $V(N)$ in den Pulverkörnern dominierte, stellt V_9O nach den Temperaturen bei 600°C unter Druck den Hauptanteil der Probe dar. Dieses Verhalten war bei der 5 bar-Temperatur noch ausgeprägter als bei der Temperatur bei 10 bar. Eine Sauerstoffphase mit hohem Sauerstoffgehalt (V_2O_4) wurde erst nach der Temperung bei 700°C unter 10 bar Druck gefunden. Wahrscheinlich reichten die Bedingungen vorher nicht zur Bildung dieses Oxids aus. Die Nitridbildung bei 700°C erfolgte trotz des erhöhten Sauerstoffangebotes, allerdings konnte man anhand der Röntgendiffraktogramme feststellen, dass der Gehalt an Nitrid in den Proben, die unter Druck getempert wurden, geringer war. Durch die vorhandene Konfiguration der Thermowaage wurde bei Druckversuchen der Stickstoff-Partialdruck nicht erhöht, sondern blieb gleich. Da mehr Argon vorhanden ist, werden die Oberflächen der Pulverkörner stärker mit Argon besetzt, was das Eindiffundieren von Stickstoff erschwert, die Oxidation durch Restsauerstoff im Argon allerdings begünstigt. Aus diesem Grund wurden sauerstoffreichere Phasen bei höheren Drücken detektiert.

IV.1.3 Prozessgas

Durch die Verwendung von Ammoniak als Prozessgas, sollte die Nitridbildung in den Pulverproben verstärkt werden. Es stellte sich in den wenigen Versuchen (Ammoniak führte zur Korrosion in der Thermowaage, was dessen weiteren Einsatz als Prozessgas unmöglich machte) jedoch heraus, dass es kaum Unterschiede beim Einsatz der beiden Prozessgase Stickstoff und

Ammoniak gab. Die Bildung der Nitride V_2N und VN begann bei den einminütigen Temperungen erst bei einer Temperatur von 700°C , unabhängig vom verwendeten Gas. Allerdings konnte man bei der Entwicklung der Phase $V(N)$ bei Temperaturen zwischen 500°C und 600°C die höhere Reaktivität des Ammoniaks sehen. Es zeigte sich im Vergleich zu den in Stickstoff getemperten Proben, dass die Reflexe der Phase $V(N)$ für die Proben, die in Ammoniak getempert wurden, bei kleineren Winkeln lagen. Das deutete darauf hin, dass mehr Stickstoff eingelagert wurde. Ein weiterer Unterschied bei der Verwendung von Ammoniak als Prozessgas war die Bildung der Phasen V_9O und $V_{16}O_3$. Diese blieb zwar, trotz der reduzierenden Atmosphäre, nicht aus, doch waren die Reflexe dieser Phasen deutlich kleiner als bei den Temperungen in Stickstoff.

Durch die Versuche in der Thermowaage unter der Verwendung verschiedener Prozessgase (Ammoniak und Stickstoff), unterschiedlicher Temperaturen und Temperzeiten, sowie erhöhter Drücke, ließen sich folgende Schlüsse ziehen: Eine Erhöhung der Temperzeit führt zu einer größeren Massenänderung der getemperten Probe. Die Entstehung der unterschiedlichen Nitrid- und Oxidphasen ist weitestgehend von der Dauer der Temperung unabhängig. Allein die Temperatur während des Prozesses gibt den Ausschlag, welche Phasen in der Probe gebildet werden. Eine Verlängerung der Temperzeit bewirkt lediglich eine geringfügig erhöhte Aufnahme von Stickstoff in der Probe ohne dass es zu einer Phasenumwandlung kommt. Auch eine Gesamtdruckerhöhung, die mittels Argon vorgenommen wurde, beeinflusst die Nitridierung nur in sofern, dass größere Massenzunahmen auftreten. Der Stickstoffgehalt der Nitridphasen im XRD hingegen nimmt nicht zu, sondern die Intensität dieser Phasen wird eher verringert. Weiterhin bewirkt die Druckerhöhung eine zusätzliche Bildung von Oxiden, wie in Kap. IV.1.2 diskutiert, die auf Restsauerstoff im Argon zurückgeführt werden kann. Ammoniak ist als Prozessgas reaktiver als Stickstoff, was die stärkere Massenzunahme der in Ammoniak getemperten Proben erklärt. Aber auch in diesem Vergleich ist die Bildung der unterschiedlichen Nitrid- und Oxidphasen allein von der Temperatur abhängig. Lediglich die reduzierenden Eigenschaften des Ammoniaks bedingen eine geringere Größe des Bereichs in dem das Oxid im Vanadium-Pulver auftritt.

Das Verhalten des unbekanntes Reflexes in den Diffraktogrammen der NH_3 -Temperungen deutet darauf hin, dass es sich um eine Oxidphase handelt, da mit steigender Temperatur bis zu 600°C die Reflexe geringfügig wachsen. Bei einer Temperatur von 700°C nimmt die Reflexintensität wieder ab, da hier die Konkurrenzreaktion der Nitridbildung einsetzt. Diese Phase entsteht nur in

sehr geringem Maße, da die gefundenen Reflexe nur eine sehr geringe Intensität aufweisen. Aus diesem Grund können auch nur die Hauptreflexe dieser Phase andeutungsweise detektiert werden. Intensitätsschwächere Reflexe gehen im Rauschen unter.

IV.1.4 Dünne Schichten

Die Nitridierung von dünnen Vanadium-Schichten in der Thermowaage verlief nicht erfolgreich, da es aufgrund einer Sauerstoffquelle anstelle der Bildung von Nitriden ausschließlich zur Oxidbildung kam. Als Sauerstoffquelle fungierte vermutlich das Reaktorglas, wobei ein, durch die Korrosion der Edeltahlgasleitungen abgeschiedener Belag, katalytisch mitwirkte. Diese Bildung von Oxiden wurde bereits vorher bei den Pulvertemperaturen beobachtet, doch wirkte sie sich bei den dünnen Schichten viel stärker aus, aufgrund der kleineren Dimensionen. Das Prozessgas und die zur Stabilisierung der Probe verwendete Quarzwolle konnten als Sauerstoffquelle ausgeschlossen werden. So kam es zu der Vermutung, dass das Glaselement und der, durch die ammoniakbedingte Korrosion der Thermowaage, entstandene Belag im Reaktor für die Bildung der Oxide verantwortlich ist. Da es aber nicht möglich war, diesen zu entfernen, wurden weitere Versuche mit der Thermowaage eingestellt.

IV.2 Vergleich Thermowaage - RTP als Präparationsmethode

Die nitridierten Vanadium- und Niob-Proben wurden durch zwei unterschiedliche Präparationsmethoden hergestellt. Dabei handelte es sich zum einen um eine Thermowaage, ein Gerät, in welchem das Prozessgas an der Probe vorbeiströmt, während diese erhitzt wird. Gleichzeitig zeichnet die Thermowaage reaktionsbedingte Massenänderungen der Probe in situ auf. Das RTP bietet ebenfalls die Möglichkeit, die Probe in einem Prozessgasstrom zu erhitzen. Die Unterschiede zwischen diesen beiden Methoden bestehen hauptsächlich in der Dauer der Aufheiz- und Abkühlphasen des jeweiligen Gerätes. Während die Thermowaage mit Aufheiz- und Abkühlraten von 56 K/min bzw. 8 K/min mit einem herkömmlichen Ofen zu vergleichen ist, werden im RTP Aufheizraten von bis zu 400 K/s erreicht. Durch diese unterschiedlichen Zeitrahmen für die Temperungen kommt es folglich auch zu unterschiedlichen Produkten. Bei einer Temperung in der Thermowaage bilden sich aufgrund der langen Dauer auch immer, und bei manchen Prozessgasen fast ausschließlich, die thermodynamisch begünstigten Oxide. Durch die kurzen Prozessdauern besteht im RTP dagegen die Möglichkeit Nitride, sowie kinetisch kontrollierte Produkte und metastabile Phasen abzufangen. Zum Vergleich und damit man eine ungefähre Vorstellung von den Unterschieden in den Prozesszeiten bekommt, seien diese hier am Beispiel einer einminütigen Temperung bei 700°C erwähnt: während der Prozess, samt Aufheiz- und Abkühlphase, in der Thermowaage ca. 90 Minuten in Anspruch nimmt, ist er im RTP nach ca. drei Minuten beendet. Trotz der hohen Heizrate benötigt der Prozess im RTP einige Zeit, da die Temperatur in definierten Schritten gesteigert wird, um zu verhindern, dass die gewünschte Maximaltemperatur überschritten wird.

Beide Geräte weisen also sowohl Vorteile als auch Nachteile auf. Während es im RTP nicht möglich ist die Massenänderung der Probe zu verfolgen, aus der Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus hätte gezogen werden können, bildeten sich in der Thermowaage anstatt der gewünschten Nitride bevorzugt Oxide. Durch die Verwendung von Ammoniak als Prozessgas sollte die Oxidbildung in der Thermowaage möglichst gering gehalten werden und der Anteil an Nitriden in den untersuchten Proben sollte steigen. Doch durch den Einsatz von Ammoniak kam es zur Korrosion in der Thermowaage. Die Gasleitung und insbesondere die Übergangsstelle zwischen dem Gasrohr und dem schwingenden Glaselement, in dem sich der Reaktor befand, korrodierte. Durch die Korrosion wurden Partikel aus dem angegriffenen Material gelöst, die sich im Reaktor niederschlugen und dort die Messung der Massenänderungen beeinflussten. Die Korrosion schritt sogar soweit fort, bis

der Reaktorteil der Thermowaage zerstört wurde. Aufgrund dieser gerätetechnischen Probleme eignete sich die Thermowaage nicht für die Präparation von dünnen Nitrid-Schichten, obwohl die durch sie gebotenen Optionen, wie die Aufzeichnung der reaktionsbedingten Massenänderungen, oder die Durchführung von Temperungen unter Druck, sicherlich hilfreich bei der Untersuchung der Nitrid-Schichten gewesen wären.

IV.3 Vergleich aufgedampfter und aufgesputterter Schichten

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten wurden mit zwei unterschiedlichen Präparationsmethoden hergestellt: Elektronenstrahlverdampfung und Magnetron-Sputtern. Diese beiden Methoden unterscheiden sich zum einen durch die Prozessdauer, zum anderen durch die Kristallinität und Reinheit der entstehenden Schichten. Sowohl für Vanadium als auch für Niob wiesen die aufgedampften Schichten kleinere Kristallitgrößen auf als die gesputterten, was anhand der Halbwertsbreite des Hauptreflexes des jeweiligen Metalls zu erkennen war. Die Atome oder Atomcluster, die bei Sputterprozessen entstehen, weisen höhere Energien auf als Atome, die verdampft werden. Die höhere Energie der sich auf dem Substrat abscheidenden Teilchen führt zum einem zur besseren Haftung der Schicht auf dem Substrat, zum anderen zur Bildung größerer Kristalle, da die energiereichen Teilchen eine hohe Mobilität auf der Oberfläche aufweisen. So können sie sich zu den energetisch bevorzugten Plätzen bewegen und dort große Aggregate bilden. Die mittels Röntgenbeugung detektierten Reflexe wiesen zum Teil Abweichungen in ihrer Lage und Intensität von den Literaturdaten auf. Das ist dadurch zu erklären, dass die Referenz-Werte aus der Analyse von Pulvern resultierten, während es hier zur Messung von Schichtsystemen kam. In den verwendeten Schichten kann es zu Verspannungen kommen, wenn sich die Schichten auf dem Substrat abscheiden. Die Eigenschaften des Substrats, insbesondere dessen Kristallorientierung, wirken sich auf das Schichtwachstum aus und beeinflussen die Kristallstruktur der entstehenden Schicht. Bei dünnen Schichten, wirkt sich dieser Effekt stärker aus, da mit wachsender Schichtdicke der Einfluss des Substrates abnimmt. Auch Textureffekte, die dazu führten, dass die gemessenen Intensitäten der Reflexe nicht mit den Literaturwerten übereinstimmten, resultierten daraus, dass Schichten und keine Pulver vermessen wurden. Während bei Pulvermessungen Vorzugsorientierungen aufgrund der statistischen Verteilung der Körner eliminiert werden, kann es in einer Schicht zur Ausprägung einer bestimmten Vorzugsrichtung kommen. Diese beiden Effekte traten bei den hier

beschriebenen Proben auf, doch es konnte kein Bezug zu der jeweils verwendeten Präparationsmethode der Schicht hergestellt werden. Textureffekte wurden in allen Schichten beobachtet. Zu Reflexverschiebungen aufgrund von Verspannungen kam es bei den gesputterten Schichten nur in den 200 nm Vanadium-Schichten auf SiO₂-Substrat und bei den aufgedampften Schichten (200 nm und 500 nm) auf SiO₂-Substrat. Die Reflexverschiebung in der gesputterten Schicht erfolgte zu kleinerem 2 θ , während die Reflexe der beiden aufgedampften Proben zu größeren Winkeln verschoben waren. Die Saphir-Proben, von denen nur gesputterte Exemplare existierten, wiesen diese Verspannungen nicht auf. Ganz im Gegenteil zu den gesputterten Niob-Schichten auf Saphir-Substrat, von denen die 200 nm Schicht zu kleineren 2 θ , die 500 nm Schicht zu größerem 2 θ verschoben war. Die Niob-Proben auf SiO₂-Substrat, die mittels Magnetron-Sputtern hergestellt wurden, wiesen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten auf, während die aufgedampften Schichten eine leichte Abweichung der Reflexlagen zu größeren Winkeln zeigten. Diese Abweichung wird durch eine Druckspannung erzeugt, die beim Aufwachsen der Schicht auf einem Substrat dadurch zustande kommt, dass der Abstand der sich bildenden Gitterebenen kleiner ist als im Pulver.

Da aufgrund möglicher Verspannungen und daraus resultierender Reflexverschiebungen keine Aussagen bezüglich der Verunreinigung der Schichten durch Fremdatome gemacht werden konnten, wurden SNMS-Tiefenprofile der Schichten aufgenommen. Durch den Vergleich der unterschiedlich hergestellten Schichten stellte sich heraus, dass der Sauerstoffgehalt in den aufgedampften Schichten etwas höher war, als in den mittels Magnetron-Sputtern präparierten. Diese Differenz könnte einerseits durch die unterschiedlichen Methoden gegeben sein, könnte andererseits aber auch auf die längere Lagerung der aufgedampften Probe vor der Messung zurückgeführt werden, wodurch eine weitere Oxidation erfolgt sein könnte. Da sich die Präparationsbedingungen bei der Elektronenstrahlverdampfung und dem Sputtern ähneln (es werden Targets gleicher Reinheit verwendet und der Druck während der Prozesse ist ähnlich) könnte der erhöhte Sauerstoffgehalt in der Probe durch die stärkere Erwärmung der Probe bei der Elektronenstrahlverdampfung (aufgrund der längeren Dauer) verursacht worden sein. Die Tatsache, dass die Sauerstoffkonzentration mit steigender Dauer des Herstellungsprozesses ansteigt, spricht dafür. Es ist aber auch möglich, dass die kleineren Kristallite, die in der aufgedampften Probe vorliegen, eine leichtere Oxidation der Schicht ermöglichen, da durch die vermehrten Korngrenzen eine Diffusion in die Schicht erleichtert wird.

IV.4 Sauerstoffdiffusion aus dem Substrat

Die Sauerstoffdiffusion aus dem Substrat in die Metallschicht wurde als unerwünschte Nebenreaktion bei der Nitridierung von Vanadium- und Niob-Schichten beobachtet. Durch das Eindringen von Sauerstoff in die Schicht bildeten sich an der Grenzfläche zwischen Metall und Substrat zum Teil Oxide und / oder Oxynitride.

IV.4.1 Herstellungsprozess (aufdampfen / sputtern)

Zur Herstellung der untersuchten Schichten wurde zwei unterschiedliche Verfahren eingesetzt: Elektronenstrahlverdampfung und Magnetronsputtern. Wie bereits in Kap. IV.3 diskutiert unterschieden sich die verschieden präparierten Proben hauptsächlich in der Größe der in den Schichten entstandenen Kristallite. Die mittels Elektronenstrahlverdampfung hergestellten Schichten wiesen eine geringere Kristallinität auf als die gesputterten Proben. Bei den Verunreinigungen, insbesondere der Einlagerung von Sauerstoff, ließen sich kaum Unterschiede feststellen. Allerdings wiesen die aufgedampften Schichten einen etwas höheren Sauerstoffgehalt auf, als die gesputterten Schichten. Insbesondere bei den Niob-Proben wurde das deutlich, da die Sauerstoffeinlagerung wahrscheinlich auf die längere Dauer bei der Herstellung im Elektronenstrahlverdampfer zurückzuführen ist. Diese ist bei dem spezifisch schwereren Niob länger als bei Vanadium. Während des Prozesses erwärmen sich Probe und Rezipient, so dass eine erhöhte Einlagerung von Verunreinigungen in der Schicht möglich ist. Trotz der sich kaum unterscheidenden Ausgangsschichten war es denkbar, dass es aufgrund der unterschiedlichen Kristallinität der Proben zur Bildung verschiedener Produkte in den Schichten kommen könnte. Insbesondere an der Grenzfläche der Metallschicht zum Substrat und an der Oberfläche der Schicht könnten durch die schnellere und vermehrte Diffusion von Sauerstoff bzw. Stickstoff unterschiedliche Phasen entstehen. Dieses Verhalten wurde aber bei den hier angewandten moderaten Temperaturen im Bereich zwischen 600°C und 700°C für die Vanadium-Schichten und 800°C für die Niob-Schichten nicht beobachtet, während bei höheren Temperaturen eine größere Reaktivität der aufgedampften Proben festgestellt werden konnte⁵².

IV.4.2 Substrat

Schon bei den ungetemperten Schichten konnte man Unterschiede zwischen den Schichten, die auf SiO_2 - und Saphir-Substrat aufgesputtert wurden, erkennen. Da der gleiche Herstellungsprozess verwendet wurde, sollten die unterschiedlichen Eigenschaften auf das jeweilige Substrat zurückzuführen sein. Die Schichten auf Saphir-Substrat wiesen eine größere Kristallinität auf, als die, die auf SiO_2 abgeschieden wurden. Ein Grund dafür könnte in der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit der verwendeten Substrate liegen. Saphir ist ein schlechterer Wärmeleiter als Silizium (das nur mit einer 100 bzw. 300 nm dünnen, schlecht wärmeleitenden SiO_2 -Schicht bedeckt war), wodurch das Saphir-Substrat während des Aufbringens der Metallschicht eine höhere Temperatur auswies, die zur stärkeren Kristallisation der Metallschicht beigetragen haben könnte. Auch die unterschiedlichen Kristallgitter von Substrat und aufzubringender Schicht könnten das Aufwachsen der Schicht und die Kristallinität beeinflussen. Während sich das kubische Metallgitter (Vanadium und Niob bilden kubisch innenzentrierte Kristallgitter) auf dem einkristallinen Saphir leicht ausbilden kann, da sie ähnliche Gitterkonstanten besitzen, kommt es beim Abscheiden auf dem amorphen SiO_2 zu Spannungen.

Die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem SiO_2 -Substrat in die Metallschicht und die daraus resultierende Bildung von Oxiden und /oder Oxynitriden im unteren Teil der Schicht wurde anhand von SNMS-Tiefenprofilen und TEM/EELS-Bildern eindeutig belegt. Bereits bei, für die Nitridierung von Übergangsmetallen, niedrigen Temperaturen wurde Sauerstoff nahe der Grenzschicht im Metall gefunden. Die Verwendung eines Saphir-Substrates sollte diese unerwünschte Nebenreaktion verhindern.

Zum Vergleich der Reaktionen am Interface zwischen Metall und Substrat, sind hier die Röntgendiffraktogramme von 500 nm Vanadium-Schichten, die für eine Minute bei 700°C in Stickstoff getempert wurden, gegenüber gestellt (Abb. IV.1). In der Schicht auf Saphir-Substrat sind folgende Phasen entstanden: V_2N und VN. Eventuell ist auch noch ein geringer Anteil an V(N) vorhanden, was aber aufgrund der Reflexüberlagerung der Hauptreflexe von V(N) und V_2N nicht eindeutig bestimmt werden kann. In der Schicht auf SiO_2 -Substrat hat sich neben den eben erwähnten Phasen das Oxid V_7O_3 gebildet. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Reflexlagen mit den Literaturdaten für V_7O_3 und der verbreiterten Reflexformen kann davon ausgegangen werden, dass in dieser Schicht VN, V_2N und V_7O_3 nebeneinander vorliegen. VN konnte im XRD zwar nicht eindeutig nachgewiesen werden, doch ließ das SNMS-Tiefenprofil (Abb. III.57) auf die Existenz von VN schließen. Die

Existenz von V(N) ist hier ebenfalls möglich, konnte aber mittels XRD nicht nachgewiesen werden.

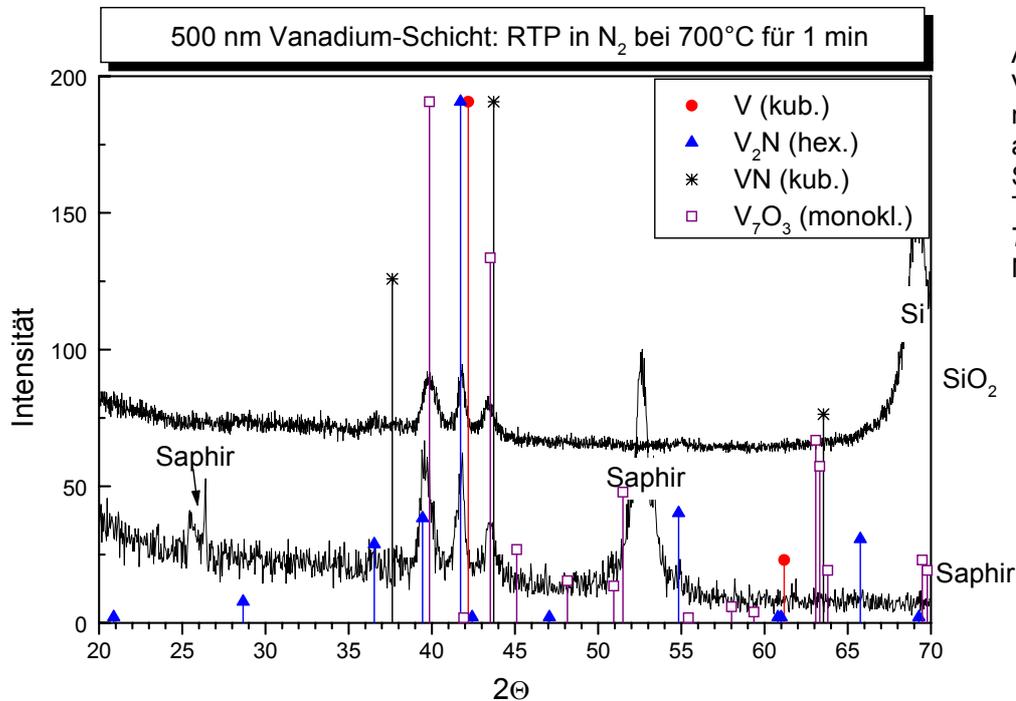


Abb. IV.1:
Vergleich von 500 nm V-Schichten auf SiO₂/Si- und Saphir-Substrat, Temperung bei 700°C für 1 min in N₂

Anhand der SNMS-Daten konnte eine leichte Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem SiO₂-Substrat (Abb. III.57) in die Vanadium-Schicht vermutet werden, während das bei dem Saphir-Substrat (Abb. III.60) nicht der Fall war.

Auch Untersuchungen bei tieferen Temperaturen (600°C) bestätigten dieses Ergebnis. Während es bei der Temperung von Vanadium-Schichten auf SiO₂-Substrat zur Ausdiffusion von Sauerstoff kam, war das bei den Proben auf Saphir-Substrat nicht der Fall. Interessant war bei diesen Versuchen, dass bei der Verwendung von Argon als Prozessgas die Sauerstoffausdiffusion aus dem Substrat nicht aufzutreten schien. Die Oxidbildung in der Schicht wurde wahrscheinlich durch, im Prozessgas enthaltenen, Restsauerstoff bedingt. Allerdings waren die Ergebnisse der Untersuchungen, insbesondere der Elementverteilungsuntersuchungen, hinsichtlich dieser Beobachtung nicht eindeutig. Während EELS-Messungen die Anwesenheit von Sauerstoff im unteren Teil der Schicht, nahe der Grenzfläche zum SiO₂ ausschlossen, belegten EDX-Messungen das Vorhandensein von Silizium-Atomen in diesem Teil der Schicht. Diese sind aus dem Substrat ins Metall diffundiert, was vermuten lässt, dass Sauerstoff ebenfalls ausdiffundiert ist.

Bei den getemperten Niob-Proben wurde ein anderes Ergebnis beobachtet. Abb. IV.2 zeigt beispielhaft den Vergleich von Schichten auf SiO_2 - und Saphir-Substrat, die bei 800°C für eine Minute in Stickstoff getempert wurden. Man erkennt sowohl in den Diffraktogrammen der Probe auf SiO_2 - als auch auf Saphir-Substrat die Bildung des Oxids NbO. SNMS-Tiefenprofile wurden nur von den Schichten auf SiO_2 -Substrat aufgenommen (Abb. III.70). Sie ließen deutlich die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat in die Metallschicht erkennen. Die SNMS-Messungen von Niob-Schichten auf Saphir-Substrat stehen noch aus. Dass bei diesen Versuchen auch aus dem Saphir-Substrat Sauerstoff in die Metall-Schicht ausdiffundiert, könnte an der höheren Temperatur liegen, die zur Temperung der Niob-Schichten benötigt wurde. Eine andere Theorie ist, dass Wasserstoff, der bei der Zersetzung von Ammoniak entsteht, die SiO_2 -Schicht angreift und so Sauerstoff in Form von SiO oder atomarem Sauerstoff in die Metallschicht diffundiert. Diese Vermutung konnte dadurch widerlegt werden, dass auch bei den in Stickstoff getemperten Schichten die Ausdiffusion aus dem SiO_2 beobachtet wurde.

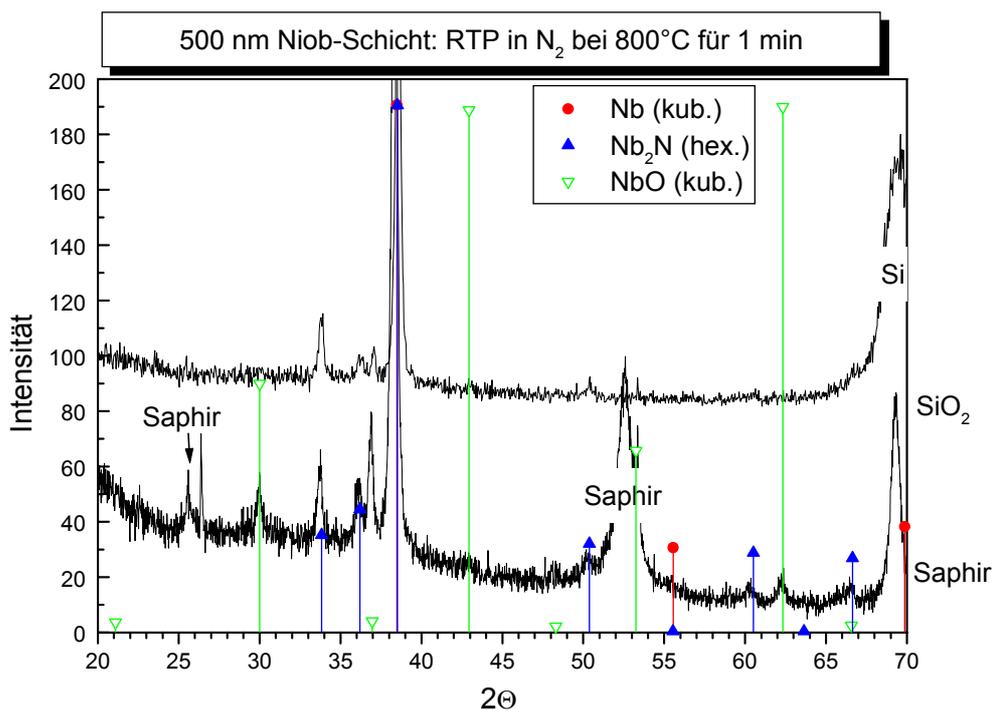


Abb. IV.2: Vergleich von 500 nm Nb-Schichten auf SiO_2/Si - und Saphir-Substrat, Temperung bei 800°C für 1 min in N_2

Für die Niob-Schichten lässt sich also feststellen, dass bei der Nitridierung der Schichten Sauerstoff aus dem Substrat in die Schicht eindiffundiert, unabhängig vom verwendeten Prozessgas oder Substrat. Im unteren Teil der Schicht kommt es infolge dessen zur Bildung von Oxiden bzw. Oxynitriden. Diese Beobachtung steht ganz im Gegensatz zu dem Verhalten der

Vanadium-Schichten. Dort kann man die Sauerstoffausdiffusion aus dem Substrat nur bei der Verwendung von SiO₂ feststellen, während das Saphir-Substrat inert zu sein scheint. Auch bei diesen Versuchen wurde weitestgehend eine Unabhängigkeit der Sauerstoff-Diffusion vom Prozessgas festgestellt.

IV.4.3 Schichtdicke

Die Dicke der getemperten Schichten hat ebenfalls Einfluss auf die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat in die Metall-Schicht. Schon in den ungetemperten Ausgangsschichten lassen sich Unterschiede erkennen. Während die Reflexintensität der Hauptreflexe in den 500 nm dicken Schichten zunimmt, nimmt die Halbwertsbreite mit steigender Schichtdicke ab. Dieses Verhalten belegt die größere Kristallinität der dickeren Probe. Mit steigender Schichtdicke erhöht sich die Herstellungsdauer der Probe. Dadurch kommt es zu einer stärkeren Erwärmung des Substrates was zu einer größeren Mobilität der Atome auf der Oberfläche der Schicht führt. Die mobilen Teilchen können sich zu energetisch begünstigten Orten bewegen und dort große Aggregate bilden. Auch die mittels XRD detektierten Verspannungen und Textur-Effekte reduzieren sich in den dickeren Proben, da das Substrat mit steigender Schichtdicke Einfluss auf das Wachstum der Schicht verliert.

Die Diffusionsprozesse in den kubisch raumzentrierten Metallen Vanadium und Niob finden über die Oktaederlücken in dieser Kristallstruktur statt. Stickstoff diffundiert von der Oberfläche her in die Schicht ein, während Sauerstoff aus dem Substrat austritt und von unten her in die Schicht eindringt. Diese beiden Diffusionsprozesse verlaufen gegenläufig, bis sie aufeinander treffen. Anhand von SNMS-Tiefenprofilen konnte beobachtet werden, dass sich Sauerstoff und Stickstoff bei der Diffusion in der Schicht gegenseitig behindern und aufstauen. Sie wirken also als Diffusionsbarriere für die jeweils andere Atomart. Je dicker eine untersuchte Schicht ist, desto länger benötigen die diffundierenden Atome um aufeinander zu treffen und sich gegenseitig zu stoppen. So kommt es, dass der Bereich in dem die Oxidphase entsteht mit steigender Schichtdicke der Probe größer wird. Dieses Verhalten kann auch anhand von Röntgendiffraktogrammen beobachtet werden, wird aber besonders deutlich, wenn man die SNMS-Tiefenprofile betrachtet. Um dies zu zeigen, werden hier eine 200 nm und eine 500 nm dicke Niob-Schicht miteinander verglichen, die im RTP bei 800°C für eine Minute in Ammoniak getempert wurden. Die 500 nm Niob-Schicht wurde bereits in Kapitel III.3.5.2 (Abb. III.69) beschrieben. Das Tiefenprofil der 200

nm Schicht wurde zu Vergleichszwecken aus der Dissertation von Dr. C. Angelkort⁵⁷ entnommen.

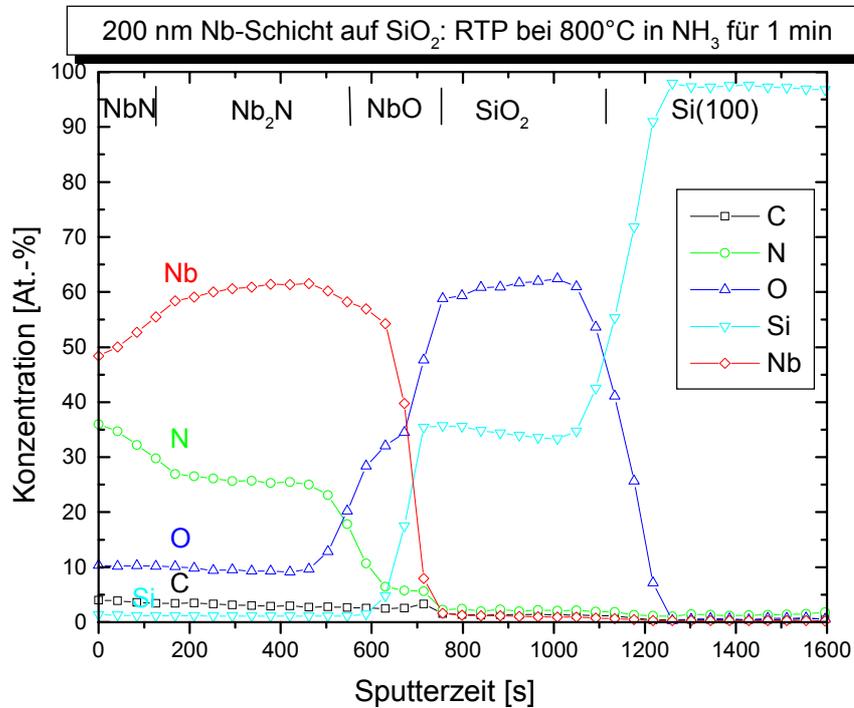


Abb. IV.3: SNMS-Tiefenprofil der aufgedampften 200 nm Nb-Schicht auf SiO₂/Si-Substrat die bei 800°C für 1 min in NH₃ getempert wurde⁵⁷

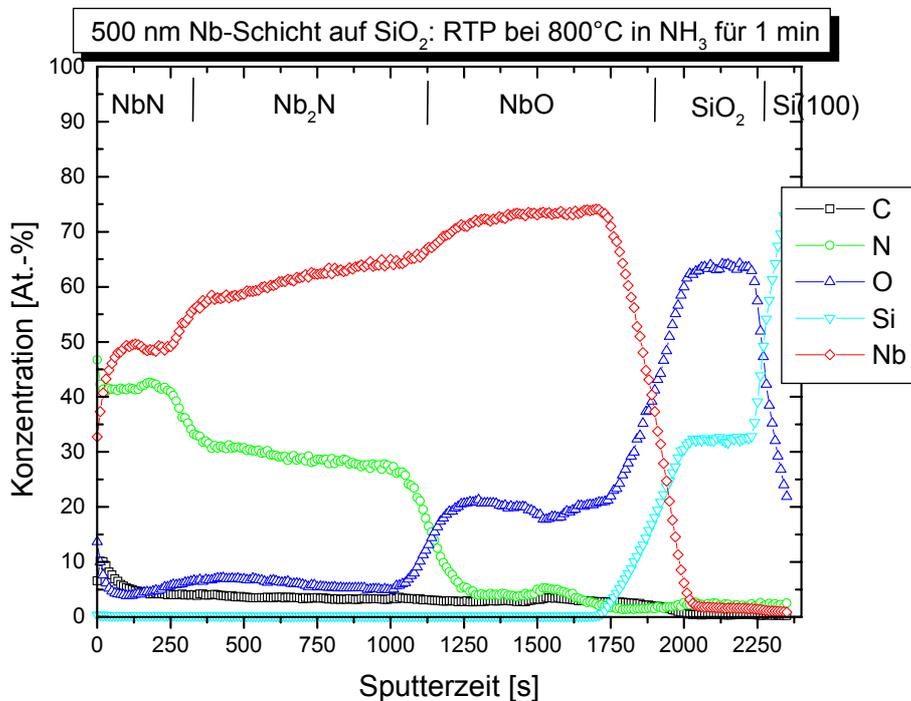


Abb. IV.4: SNMS-Tiefenprofil der aufgedampften 500 nm Nb-Schicht auf SiO₂/Si-Substrat die bei 800°C für 1 min in NH₃ getempert wurde

Röntgenographisch bildeten sich in beiden Schichten die gleichen Phasen aus. Sowohl in der 200 nm als auch in der 500 nm Niobschicht wurden Nb₂N

und NbO detektiert. NbN konnte in keiner der beiden Proben mittels XRD nachgewiesen werden. In den SNMS Tiefenprofilen findet man allerdings an der Oberfläche der Schichten (Abb. IV.3 und IV.4) einen Bereich, der dem stöchiometrischen Nitrid NbN zugeordnet werden kann. In der 500 nm Probe, ist dieser Bereich größer als in der 200 nm dicken Schicht. Auch die, im mittleren Teil der Niob-Schichten gebildete Phase Nb₂N, weist in der 500 nm Probe eine größere Ausdehnung auf. Ganz besonders deutlich wird der Schichtdickeneinfluss aber beim Betrachten der Ausdiffusion von Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht in das Metall. Während bei der 200 nm Probe der Bereich in dem die Phase NbO entstanden ist nur relativ klein ist, erfolgt die Ausdiffusion von Sauerstoff bei der 500 nm Probe sehr weit in die Schicht hinein. Da bei der dickeren Schicht der Stickstoff aus der Prozessgasatmosphäre viel länger braucht um durch das Metall bis zum Substrat zu diffundieren, kann Sauerstoff aus der SiO₂-Schicht viel weiter in das Niob gelangen. Bei der 200 nm Niob-Schicht hingegen wird er, durch eindiffundierenden Stickstoff aufgestaut, was nicht nur an der kleineren Ausdehnung der Oxid-Phase in der Schicht, sondern auch am ihrem höheren O-Gehalt zu sehen ist. Auch bei den Nitridphasen wird dieses Verhalten beobachtet.

Die selben Effekte wurden auch für Vanadium-Schichten beobachtet und dort, anhand der Reflexlagen der entstandenen Phasen in den Röntgendiffraktogrammen untersucht (Abb. III.61 und III.62). Die Nitrid- und Oxid-Phasen in den dickeren Schichten enthalten weniger Stickstoff bzw. Sauerstoff als die in den dünneren Schichten. Anhand der „Wanderung“ von Reflexen zu kleinerem 2 θ , die durch die vermehrte Einlagerung von Atomen verursacht wird (Kap. III.3.4.2.2), ist der Unterschied zwischen den 200 nm und 500 nm dicken Schichten deutlich zu erkennen. Es wurde aber auch beobachtet, dass bestimmte Reflexe (diejenigen aus günstig zur Diffusionsrichtung liegenden Kristallebenen), besonders von dieser, durch die Einlagerung von Atomen bewirkten, „Wanderung“ betroffen sind, während andere ihre Lage nicht veränderten.

Der Einfluss der Schichtdicke zeigt sich ganz deutlich, wenn man die Temperungen der Schichten im RTP und die Pulver-Temperungen in der Thermowaage betrachtet. Vergleicht man Temperungen unter gleichen Bedingungen (700°C, 1 min; abgesehen von den längeren Aufheiz- und Abkühlraten in der Thermowaage) findet man in den Pulver-Proben hauptsächlich das Oxid V₉O neben etwas V₁₆O₃, während es in den Schichten, aufgrund der geringeren Dicke, fast ausschließlich zur Bildung von V₇O₃, einem Oxid mit höherem Sauerstoffgehalt, kam. Allerdings hat auch die Temperatur einen gewissen Einfluss auf die Oxidbildung: bei der Temperung einer 200 nm V-Schicht bei niedrigerer Temperatur (600°C), wurde ebenfalls

nur die sauerstoffärmere Phase $V_{16}O_3$ gefunden (Abb. III.53). Die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat ist also, wie bei der Diskussion der Niob-Schichten in Kap. IV.4.2 bereits erwähnt, auch von der Temperatur abhängig.

IV.4.4 Prozessgas

Bei der Untersuchung der Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat in die Metall-Schicht wurde bereits festgestellt, dass dieser Vorgang unabhängig vom verwendeten Prozessgas ist. Weitere Versuche mit den Prozessgasen Ammoniak, Stickstoff und Wasserstoff an 200 nm und 500 nm Niob-Proben bestätigten das Ergebnis. Bei den Temperungen in Ammoniak und Stickstoff bildete sich neben den Nitridphasen ein Oxid, während die Temperung in Wasserstoff nur die Bildung von Oxiden zur Folge hatte. In den Röntgendiffraktogrammen dieser Versuche konnten nur geringfügige Unterschiede in den Reflexintensitäten zwischen den verschiedenen Schichten festgestellt werden, die auf die Textur in den Proben zurückzuführen sind. Die Ausdiffusion von Sauerstoff wurde für diese Niob-Proben also sowohl für das SiO_2 - als auch für das Saphir-Substrat beobachtet, unabhängig davon, welches Prozessgas verwendet wurde. Der Einsatz von Wasserstoff hatte die Bildung von mehr Oxiden, die auch einen höheren Gehalt an Sauerstoff aufwiesen, zur Folge. Das lässt vermuten, dass Wasserstoff das jeweilige Substrat angreift und es so zu einer verstärkten Ausdiffusion von Sauerstoff kommen kann. Dabei gibt es aber keinen Unterschied zwischen SiO_2 - und Saphir-Substrat.

Neben der Temperatur, die die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat unterstützt, scheint also auch Wasserstoff einen Einfluss auf die Reaktion an der Grenzfläche Metall / Substrat zu nehmen.

V. Zusammenfassung

Die Übergangsmetalle Vanadium und Niob wurden in einer neuartigen Thermowaage bzw. mit dem Rapid Thermal Processing (RTP) unter Verwendung von Ammoniak und Stickstoff als Prozessgas nitridiert.

In der Thermowaage, die die in situ Aufzeichnung von Massenänderungen während der Reaktion möglich macht, wurde die Nitridierung hauptsächlich an pulverförmigen Proben durchgeführt. Es stellte sich heraus, dass sowohl Temperatur- und Druckerhöhung, als auch eine Verlängerung der Temperzeit zu größeren Massenzunahmen führten. Die Bildung der unterschiedlichen Nitridphasen war aber allein von der Temperatur während des Versuches und dem verwendeten Prozessgas abhängig. Die detektierten Massenzunahmen bei der Erhöhung von Temperzeit und Druck wurden nur von der vermehrten Einlagerung von Stickstoff bzw. Sauerstoff in das Metall verursacht, die keine neue Phasenbildung zur Folge hatte. Sauerstoff wurde in allen getemperten Proben gefunden, was die Untersuchung von dünnen Schichten in der Thermowaage verhinderte, da aufgrund des erhöhten Sauerstoffgehaltes die Schichten vollständig oxidierten. Der Sauerstoff wurde hauptsächlich von dem Glasreaktor geliefert. Ein dort abgelagerter Belag, der sich durch Korrosion der Edelmetallgasleitung gebildet hatte, wirkte vermutlich katalytisch. Aus diesem Grund war die Thermowaage in dieser Konfiguration nicht für Nitridierungsversuche geeignet und konnte ihren eigentlichen Zweck, die genaue Untersuchung des Reaktionsmechanismus mit Hilfe der Massenänderung und der anschließenden massenspektrometrischen Untersuchung des Prozessgases nach der Reaktion, nicht erfüllen.

200 nm und 500 nm Vanadium- und Niob-Schichten wurden im RTP nitridiert. Auch hier konnte man eine Bildung von Oxiden bzw. Oxynitriden beobachten, diese bildeten sich aber durch die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat in die Metallschicht, was anhand von SNMS- und TEM/EFTEM/EELS-Untersuchungen eindeutig belegt werden konnte. Um dieses Phänomen zu untersuchen wurden Schichten auch auf Saphir-Substrat, welches gegenüber der Ausdiffusion von Sauerstoff inert sein sollte, aufgebracht. Für die beiden verwendeten Metalle wurden unterschiedliche Ergebnisse gefunden. Während bei den Vanadium-Schichten nur aus dem SiO_2 -Substrat Sauerstoff ausdiffundierte, wurde dies bei den Niob-Schichten bei beiden Substraten festgestellt. Die Temperatur während der Versuche (V: 600 und 700°C; Nb: 800°C) scheint also auch einen Einfluss auf die Ausdiffusion von Sauerstoff zu haben. Dabei zeigt Saphir eine etwas größere Temperatur-Stabilität als SiO_2 . Ein Einfluss des Prozessgases auf die

Reaktion an der Grenzfläche Metall/Substrat konnte nicht nachgewiesen werden. Zwar kam es bei der Verwendung von Wasserstoff zur Bildung von mehr und sauerstoffreicheren Phasen, was dafür spricht, dass die Substrate stärker angegriffen werden, aber auch beim Einsatz von Inert-Gas (N_2) wurde eine Ausdiffusion von Sauerstoff aus den Substraten beobachtet.

Allerdings wirkte sich die Schichtdicke der Probe auf die Ausdiffusion von Sauerstoff und die Bildung der Oxid-Phase aus. Da von der Oberfläche der Schicht eindiffundierender Stickstoff die Diffusion von Sauerstoff behindert, kann Sauerstoff mit zunehmender Schichtdicke weiter in das Metall vordringen. Bei dünneren Schichten wird er eher aufgestaut und es bilden sich Oxide mit höherem Sauerstoffgehalt.

Ein Einfluss der unterschiedlichen Herstellungsverfahren (Elektronenstrahlverdampfung / Magnetronspütern) für die Ausgangsschichten auf die Ausdiffusion von Sauerstoff aus dem Substrat konnte, trotz der größeren Kristallinität der gesputterten Proben, nicht nachgewiesen werden.

VI.1 Anhang A

Zeitbedingter Massendrift bei der Thermowaage

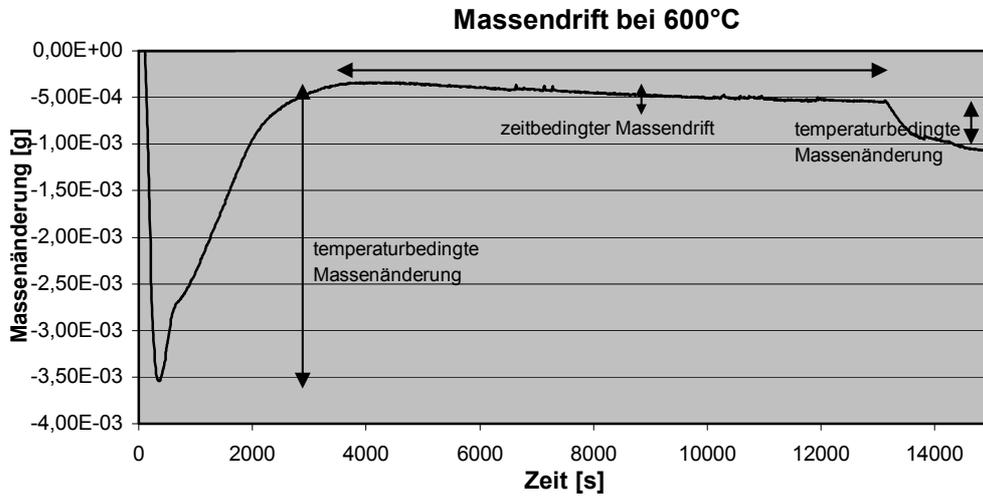


Abb. VI.1:
Zeitbedingter
Massendrift bei
der Thermowaage;
Reaktorfüllung:
Quarzwolle;
Temperung bei
600°C

VI.2 Anhang B

Versuche zur Korrosionsbeständigkeit der neuen Thermowaagen-Materialien

Temperung der Thermowaagen-Testelemente in einem Ofen bei 470°C und anschließende Untersuchung im Rasterelektronenmikroskop (Einstellungen: T = 0; Z = 6991 (für Kovar-TE Z = 7208), 20 keV; 15 mm Abstand, Kondensorlinse = 3,0; Vergrößerung ~ 460x)

Test 1: 1h NH₃ bei 470°C

NH₃-Gasfluß: 10 l/min

Unter NH₃ aufheizen auf 470°C in ~ 16 min

60 min bei 470°C halten

abkühlen auf RT ~ 9h

Test 2: 5h NH₃ bei 470°C

NH₃-Gasfluß: 10 l/min

Unter NH₃ aufheizen auf 470°C in ~ 16 min

300 min bei 470°C halten

abkühlen auf RT ~ 9h

Test 3: 10h NH₃ bei 470°C

NH₃-Gasfluß: 10 l/min

Unter NH₃ aufheizen auf 470°C in ~ 16 min

600 min bei 470°C halten

abkühlen auf RT ~ 10h

Test 4: 15h NH₃ bei 470°C

NH₃-Gasfluß: 10 l/min

Unter NH₃ aufheizen auf 470°C in ~ 16 min

900 min bei 470°C halten

abkühlen auf RT ~ 11h

Test 5: 20h NH₃ bei 470°C

NH₃-Gasfluß: 10 l/min

Unter NH₃ aufheizen auf 470°C in ~ 16 min

900 min bei 470°C halten

abkühlen auf RT ~ 11h

Test 6: 25h NH₃ bei 470°C

NH₃-Gasfluß: 10 l/min

Unter NH₃ aufheizen auf 470°C in ~ 16 min

900 min bei 470°C halten

abkühlen auf RT ~ 13h

Test 7: 30h NH₃ bei 470°C

NH₃-Gasfluß: 10 l/min

Unter NH₃ aufheizen auf 470°C in ~ 16 min

900 min bei 470°C halten

abkühlen auf RT ~ 13h

Test 8: 96h NH₃ bei 470°C

NH₃-Gasfluß: 10 l/min

Unter NH₃ aufheizen auf 470°C in ~ 16 min

900 min bei 470°C halten

abkühlen auf RT ~ 20h

Test 9: 100h NH₃ bei 470°C

NH₃-Gasfluß: 10 l/min

Unter NH₃ aufheizen auf 470°C in ~ 16 min

900 min bei 470°C halten

abkühlen auf RT ~ 20h

Ergebnisse:

TE Edelstahl (SS304)

- ungetestet (2.3.01): Oberfläche relativ glatt mit muldenförmigen Vertiefungen
- Test 1 (6.3.01):
opt. Veränderung: schwarze Ablagerungen im Glas-Teil (TXRF: Fe, Ni, Cr, Cu, Zn, Ti, V, Ca, Sr); dunkle Striche auf Edelstahlteil am Übergang zum Glaselement (anderes Ende noch hell)
REM: Ausscheidungen, Risse
- Test 2 (12.3.01):
opt. Veränderung: Ablagerungen im Glas noch stärker, Verdunklung am Edelstahl (vorne beim Übergang zum Glas) noch dunkler geworden
- Test 3 (2.4.01):
opt. Veränderung: es scheint noch etwas mehr Belag in TE entstanden zu sein
REM: deutliche Risse nahe des Übergangs zu erkennen, Bildung / Zusammenlagerung von Ausscheidungen (kugelförmig)
- Test 4 (18.4.01):
opt. Veränderung: TE nach Temperung an Übergang zerbrochen
REM: Bildung/ Zusammenlagerung von Ausscheidungen (kugelförmig)

TE SiO₂-beschichtet

- ungetestet (2.3.01): Oberfläche sehr glatt, ab und zu kleine Ausscheidungen
- Test 1 (7.3.01):
opt. Veränderungen: keine sichtbaren Veränderungen
REM: schwarze Flecke, Risse
- Test 2 (13.3.01):
opt. Veränderung: keine (etwas blaues vom Edelstahlteil abgeblättert kann durch mech. Kräfte verursacht worden sein)
TXRF: Fe, Cr, Ni
REM: dunkle Ausscheidungen, Vertiefungen
- Test 3 (5.4.01):
opt. Veränderung: TE nach Temperung an Übergangsstelle auseinander gebrochen (glatte Bruchstelle), etwas Beschichtung abgeblättert

REM: große Risse nahe Übergang, viele Ausscheidungen nahe Übergang, weiter hinten schwarze Flecke

TE Kovar 1

- ungetestet (2.3.01): auf Oberfläche einzelne Ausscheidungen; Struktur ist rillen- / wabenförmige
- Test 1 (8.3.01):
opt. Veränderungen: Farbänderung am Kovar-Teil von dunkel-grau nach hell(silber)grau
REM: Oberfläche angegriffen, Risse, schwarze Flecke, Struktur zersetzt sich
- Test 2 (14.3.01):
opt. Veränderungen: sichtbare Ablagerungen von Kovar-Teilchen im Glaselement (aber keine bevorzugten Stellen wie bei TE normal), Struktur zersetzt sich (TXRF: Fe, Ti)
REM: Oberfläche angegriffen, Risse, schwarze Flecke
- Test 3 (9.4.01):
opt. Veränderung: es scheint nicht so als wäre der Belag im TE mehr geworden
Struktur zersetzt sich
REM: Oberfläche angegriffen, Risse, schwarze Flecke
- Test 4 (19.4.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: große Risse und viele herausgebrochene Stellen, große dunkle Flecke
- Test 5 (25.4.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: Bildung größerer Dellen, sehr viele Risse nahe Übergang, nahe Übergang andere Struktur als weiter hinten, helle Stellen weiter hinten
- Test 6 (4.5.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: Bildung größerer Dellen, sehr viele Risse nahe Übergang, nahe Übergang andere Struktur als weiter hinten, helle Stellen weiter hinten
- Test 7 (7.5.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: große Stücke nahe dem Übergang abgeplatzt, viele Risse, nahe Übergang andere Struktur als weiter hinten, helle Stellen weiter hinten
- Test 8 (11.5.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: große Stücke nahe dem Übergang abgeplatzt, viele Risse, nahe Übergang andere Struktur als weiter hinten, helle Stellen weiter hinten
- Test 9 (15.8.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: große Stücke nahe dem Übergang abgeplatzt, viele Risse, nahe Übergang andere Struktur als weiter hinten, helle Stellen weiter hinten

TE Kovar 2

- ungetestet (31.5.01): Ausscheidungen nahe Übergang, nahe Übergang andere Struktur als weiter hinten; keine wabenförmige Struktur wie beim ersten Kovar-Test-Objekt
- Test 1 (5.6.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: Ausscheidungen nahe Übergang, nahe Übergang andere Struktur als weiter hinten
- Test 2 (12.6.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: Ausscheidungen nahe Übergang, leichte Ausscheidungsbildung auch weiter entfernt von Übergangsstelle
- Test 3 (31.7.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: Ausscheidungen nahe Übergang, leichte Ausscheidungsbildung auch weiter entfernt von Übergangsstelle
- Test 4 (6.8.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: Ausscheidungen nahe Übergang, stärkere Ausscheidungsbildung auch weiter entfernt von Übergangsstelle
- Test 5 (7.8.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: starke Ausscheidungen nahe Übergang, starke Ausscheidungsbildung auch weiter entfernt von Übergangsstelle
- Test 6 (9.8.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: starke Ausscheidungen nahe Übergang, starke Ausscheidungsbildung auch weiter entfernt von Übergangsstelle
- Test 7 (13.8.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: sehr starke Ausscheidungen nahe Übergang, starke Ausscheidungsbildung auch weiter entfernt von Übergangsstelle, sehr ausgefranzte Struktur
- Test 8 (15.8.01):
opt. Veränderung: keine weiteren
REM: sehr starke Ausscheidungen nahe Übergang, starke Ausscheidungsbildung auch weiter entfernt von Übergangsstelle, sehr ausgefranzte Struktur

TE Inconel

- Test 1 (17.4.01):
opt. Veränderung: keine
REM: Bildung von Ausscheidungen, nahe Übergang besonders stark, sonst hauptsächlich an den Pressrillen

- Test 2 (23.4.01):
opt. Veränderung: keine
REM: Bildung von Ausscheidungen, nahe Übergang besonders stark, sonst hauptsächlich an den Pressrillen
- Test 3 (3.5.01):
opt. Veränderung: kleines Stück aus Glas heraus gebrochen, Glas an Übergangsstelle abgeplatzt
REM: Bildung größerer Dellen nahe Übergang, Risse nahe Übergang
- Test 4 (16.5.01):
opt. Veränderung: komplett auseinander gebrochen
REM: Risse nahe Übergang

VI.3 Anhang C

XRD Daten

V (kub.)

2 θ	Intensität	hkl
42,171	1	110
61,16	0,12	200
77,079	0,19	211
92,046	0,05	220
107,118	0,08	310
123,63	0,03	222
144,359	0,11	321

V₂N (hex.)

2 θ	Intensität	hkl
19,407	0,08	001
20,859	0,01	100
28,643	0,04	101
36,526	0,15	110
39,419	0,2	002
41,704	1	211
42,401	0,01	200
47,045	0,01	201
54,818	0,21	112
60,778	0,01	003
60,977	0,01	311
65,738	0,16	300
69,258	0,01	301
73,038	0,12	213
77,6	0,01	220
79,415	0,1	302
80,914	0,09	221
84,84	0,02	004
90,737	0,03	422
95,794	0,01	303
96,1	0,03	114
107,3	0,04	223

VN (kub.)

2 θ	Intensität	hkl
37,61	0,66	111
43,7	1	200
63,521	0,4	220
76,223	0,17	311
80,281	0,11	222
96,213	0,03	400
108,421	0,02	331

112,663	0,08	420
131,475	0,07	422

V₉O (tetr.)

2 θ	Intensität	hkl
20,258	0,2	200
26,914	0,1	105
29,159	0,5	221
29,756	0,5	006
32,172	0,1	310
32,655	0,1	311
36,805	0,5	320
37,12	0,5	321
37,603	0,1	216
38,1	0,1	117
41,265	1	400
42,214	1	226
42,506	0,8	410
43,715	0,8	330
44,141	0,5	331
44,553	0,1	316
44,832	0,1	325
46,383	0,5	420
46,61	0,5	421
48,238	0,5	326
49,525	0,1	
51,345	0,1	(308)
52,164	0,8	430
53,177	0,2	510
53,445	0,2	511
53,886	0,1	336
55,990	0,1	426
56,027	0,1	417
58,518	0,2	505
59,64	1	440
61,66	0,1	(2111)
61,797	0,2	530
62,304	1	0012
63,734	0,5	600
63,881	0,2	601
64,276	0,2	507
64,376	0,1	2211
64,828	0,1	611
65,133	0,2	526
65,442	0,2	445
68,708	0,8	540
69,171	0,2	
70,297	0,1	615
70,6	0,1	(543)
71,401	0,2	(4210)

72,222	0,2	630
72,543	0,1	631
72,802	0,5	616
74,334	0,1	545
75,442	0,1	2213
75,583	1	626
77,398	1	4012

V₁₆O₃ (tetr.)

2 θ	Intensität	hkl
40,681	1	402
41,805	0,2	103
42,823	0,8	440
46,89	0,2	303
52,196	0,2	413
55,622	0,6	004
57,5	0,1	503
62,027	0,8	800
65,91	0,1	732
72,673	0,6	444
76,88	0,8	842

V₇O₃ (monokl.)

2 θ	Intensität	hkl
39,837	1	401
41,906	0,009	310
43,494	0,7	311
45,091	0,14	402
48,13	0,08	113
50,915	0,07	204
51,469	0,25	204
55,403	0,009	313
57,993	0,03	114
59,345	0,02	601
63,058	0,35	602
63,298	0,3	512
63,783	0,1	205
69,463	0,12	115
69,758	0,1	115
73,861	0,01	006
75,583	0,009	315

V₂O₃ (rh.-hedr.)

2 θ	Intensität	hkl
24,519	6,56	012
33,191	9,99	104
36,635	8,07	110
38,641	0,68	006
41,607	2,96	113

44,58	0,74	202
50,261	2,94	024
54,301	8,58	116
56,979	0,06	018
57,794	0,01	211
59,021	0,62	122
63,785	2,26	214
65,961	3,26	300
67,231	0,01	125
69,672	0,01	208
70,972	1,27	1010
71,949	0,26	119
76,05	0,01	220
77,889	0,65	306
79,139	0,53	223
81,079	0,15	128
81,382	0,09	131
82,076	0,01	312
82,619	0,7	0210
82,86	0,57	0012
83,13	0,34	134
87,326	0,66	226

V₅O₉ (triklin)

2 θ	Intensität	hkl
11,453	0,061	010
13,972	0,002	101
15,278	1E-3	111
17,353	0,127	002
19,211	0,042	012
22,358	0,496	012
23,023	0,035	202
24,199	1E-3	121
25,067	1E-3	103
25,82	0,002	111
26,579	0,072	022
26,818	0,999	210
27,12	0,097	113
28,158	0,096	202
29,038	0,166	200
29,453	0,721	220
30,408	0,006	121
30,837	0,106	222
31,202	0,711	022
32,834	0,002	113
33,548	0,318	131
34,837	0,021	030
35,164	0,373	014
35,281	0,238	121
35,977	0,021	230

36,439	0,381	032
37,063	0,314	204
37,191	0,189	214
37,64	0,3	222
38,059	0,196	232
38,873	0,029	014
38,991	0,082	311
39,112	0,14	202
39,626	0,003	321
40,581	0,011	214
40,934	0,003	224
41,394	0,074	105
41,563	0,165	131
41,809	0,216	301
41,809	0,216	222
42,26	0,08	232
42,353	0,046	323
42,801	0,116	303
43,707	0,068	331
43,865	0,039	141
44,066	0,021	220
44,492	1E-3	133
44,732	0,005	321
44,911	0,014	212
45,628	0,013	024
45,8	0,007	034
46,127	1E-3	131
47,047	0,013	040
47,19	0,009	123
47,444	0,006	242
47,558	0,005	042
47,676	0,002	311
48,23	1E-3	301
48,71	1E-3	125
49,571	0,051	242
50,097	0,002	115
50,528	1E-3	341
50,88	1E-3	305
51,382	0,003	214
51,543	0,002	224
51,867	0,011	232
52,373	0,008	422
52,852	1E-3	412
53,154	0,006	016
53,351	0,008	042
53,475	0,006	141
53,818	0,078	006
54,486	0,265	230
54,669	0,156	315
55,265	0,011	420

55,475	0,018	250
55,714	0,037	414
55,857	0,111	321
55,929	0,123	424
56,123	0,307	402
56,309	0,153	135
56,884	0,236	133
57,086	0,128	151
57,234	0,014	016
58,01	0,002	141
58,224	0,005	404
58,862	0,042	434
59,423	1E-3	214
59,856	0,05	050
60,078	0,028	036
60,205	0,006	153
60,933	1E-3	325
61,115	1E-3	440
61,931	0,003	412
62,061	0,002	117
62,354	1E-3	343
63,112	0,002	026
63,27	0,004	414
64,023	0,015	422
64,245	0,01	444
64,423	0,005	416
65,078	0,007	044
65,321	0,075	236
65,676	0,043	412
65,924	0,023	331
66,105	0,016	244
66,348	18	151
66,936	0,064	224
67,129	0,049	046
67,308	0,045	153
67,669	0,004	450
67,89	0,003	254
68,125	1E-3	143
68,233	0,002	513
68,518	0,03	436
69,053	0,004	208
69,303	0,031	335
69,76	0,009	402
70,009	0,005	361
70,248	0,031	416
70,447	0,017	262
71,128	1E-3	036
71,429	1E-3	107
71,824	0,003	454
72,023	0,003	135

72,179	0,004	206
72,479	0,003	331
72,57	0,003	335
72,735	0,002	355
72,778	0,002	062
72,934	1E-3	535
73,095	1E-3	018
73,552	1E-3	060
73,759	1E-3	228
73,894	0,002	452
74,115	0,004	446
74,391	0,009	246
74,614	0,041	242
75,064	0,006	531
75,981	0,002	252
76,192	0,005	462
76,289	0,003	460
76,429	0,004	234
76,625	0,006	426

48,578	0,002	191
49,496	0,3	002
50,392	0,004	112
51,036	0,007	551
51,968	0,022	202
52,105	0,012	132
52,834	0,002	222
53,015	0,015	042
53,141	0,008	621
53,501	0,025	391
53,723	0,099	660
55,318	0,035	0120
55,45	0,06	4100
56,152	0,002	571
57,188	0,243	1111
57,614	0,008	2120
58,941	0,096	402
59,477	0,025	262
59,981	0,143	711
61,635	0,133	3111
62,246	0,011	800
62,534	0,008	591
62,745	0,011	082
63,019	0,004	820
64,187	0,035	4120
64,63	0,1	751
65,305	1E-3	840
65,582	0,004	532
65,91	0,051	462
66,413	0,045	6100
66,533	0,024	1131
67,667	0,002	2140
69,027	0,006	860
69,107	0,007	771
69,5	0,088	0102
69,578	0,095	602
70,031	0,006	5111
70,308	0,006	622
71,073	0,002	482
71,53	0,004	2102
71,789	0,002	6101
72,749	0,004	642
73,752	0,007	4140
74,428	0,008	6120
74,88	1E-3	791
76,043	0,045	662
76,267	0,024	712
76,479	0,016	0160
76,667	0,008	1151
77,378	0,019	0122

V₆O₁₃ (orthoromb.)

2θ	Intensität	hkl
8,875	0,253	020
14,849	0,571	200
17,325	0,026	220
17,803	0,25	040
23,261	1E-3	240
25,706	0,999	111
26,842	0,845	060
28,707	0,13	131
29,955	0,543	400
30,811	0,061	260
31,301	0,004	420
33,463	0,35	311
33,983	0,275	151
35,062	1E-3	440
35,875	0,109	331
36,055	0,044	080
39,19	0,008	280
40,323	0,029	351
40,653	0,146	460
40,767	0,099	171
43,038	1E-3	441
45,516	0,269	1100
45,618	0,355	600
46,324	0,048	371
46,57	0,016	620
47,413	0,003	531
47,556	0,005	480
48,14	0,011	2100

77,49	0,025	4102
77,748	0,013	732
77,926	0,007	931
78,462	0,017	113
79,332	0,002	2122
79,581	1E-3	6121
79,859	0,003	133
80,496	0,016	752
80,571	0,016	3151
80,718	0,009	951
80,945	0,009	682
81,191	0,005	1020
81,887	0,08	7111
82,344	0,015	313
82,634	0,016	153
83,386	0,006	802
83,521	0,003	6140
83,725	0,006	333
84,077	0,003	063
84,248	0,008	4160
85,128	0,022	4122
86,142	1E-3	842
86,48	0,006	353
86,711	0,012	1060
87,155	0,028	6102
87,761	0,014	1171
88,012	0,01	8120
88,265	0,005	0180

V₂O₄ (unind.)

2 θ	Intensität	hkl
26,914	0,3	
27,857	1	
33,407	0,3	
37,009	0,6	
39,709	0,4	
42,256	0,5	
44,645	0,1	
48,845	0,1	
52,944	0,1	
55,403	0,2	
55,512	0,3	
56,896	0,15	
57,518	0,3	
60,501	0,1	
64,777	0,1	
64,98	0,1	
70,056	0,15	
72,03	0,1	

Nb (kub.)

2 θ	Intensität	hkl
38,474	1	110
55,54	0,16	200
69,858	0,2	211
82,451	0,05	220
94,9	0,04	310
107,598	0,01	222
121,281	0,04	321
137,44	0,01	400

Nb₂N (hex.)

2 θ	Intensität	hkl
33,849	0,17	100
36,281	0,23	002
38,558	1	101
50,463	0,19	102
60,545	0,19	110
66,761	0,19	103
71,214	0,02	200
72,673	0,18	112
74,13	0,14	201
77,027	0,03	004
82,608	0,04	202
86,808	0,03	104
96,558	0,08	203
100,758	0,02	210
103,597	0,16	211
106,507	0,11	114
112,372	0,06	212

NbN (kub.)

2 θ	Intensität	hkl
35,352	1	111
41,049	0,84	200
59,449	0,44	220
71,1	0,28	311
74,784	0,12	222
89,048	0,05	400

NbO (kub.)

2 θ	Intensität	hkl
21,08	0,018	001
29,985	0,471	011
36,943	0,02	111
42,919	0,99	002
48,287	0,01	012
53,24	0,344	112
62,314	0,996	022

66,563	0,012	003
70,685	0,192	013
74,697	0,022	113
78,642	0,441	222
86,385	0,32	123
94,061	0,255	004
101,81	0,189	033
109,781	0,913	024
118,178	0,104	233
127,298	0,822	224

NbO₂ (tetr.)

2θ	Intensität	hkl
26	1	400
27,8	0,03	321
35,25	0,61	222
37,104	0,16	440
40	0,06	402
50,836	0,02	721
52,1	0,45	262
53,478	0,16	800
60,4	0,11	840
62,017	0,04	004
65,68	0,12	662
68,423	0,06	404
74,546	0,02	444
79,03	0,03	880
84,904	0,04	325
86,337	0,05	804
89,607	0,06	1062

VI.4 Anhang D

LEBENS LAUF

PERSÖNLICHE DATEN: Antje Berendes (Dipl.-Chem.)
geboren am 13.12.1974 in Langen/Offenbach

STUDIUM:

Jan. 2000 – Febr. 2004 Promotionsstudium an der J.W. Goethe
Universität Frankfurt/Main bei Prof. Dr. B. O.
Kolbesen; Arbeitstitel: „*Nitridierung von
Vanadium und Niob mit einer Thermowaage
bzw. dem Rapid Thermal Processing*“

5. Aug. 1999 Diplom: Gesamtergebnis: sehr gut

Feb. – Aug. 1999 Diplomarbeit an der J.W. Goethe Universität
Frankfurt/Main bei Prof. Dr. B. O. Kolbesen
Thema: „*Präparation und Charakterisierung
von Nitridschichten der Übergangsmetalle
Vanadium, Niob und Tantal*“

1994 –1998 Studium Chemie (Diplom) an der J.W.
Goethe-Universität Frankfurt/Main

BERUFLICHE TÄTIGKEITEN:

Projektarbeiten:

Aug. 1999 - Febr. 2004 Anschaffung, Aufbau und Instandhaltung einer
Thermowaage im Rahmen eines DFG-
Projektes sowie analytische Untersuchungen

Mai 1999 – Febr. 2004 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der J.W.
Goethe-Universität; Aufgabenfeld: analytische
Servicemessungen und Kundenbetreuung,
hauptverantwortliche Organisation und
Leitung von Studentenpraktika,
Präsentationen auf Tagungen, Kongressen
und Messen, Erstellen von wissenschaftlichen
Veröffentlichungen für Zeitschriften

Konferenz-/Seminarteilnahmen:

Sept. 2001 2. Dresdner Sommerschule für
Mikroelektronik

Sept. 2000 – Febr. 2004 Teilnahme an der Tagung für Festkörper-
analytik (GDCh) mit Posterpräsentationen

Juli 1999 – Febr. 2004 Teilnahme an Workshops und User-Meetings

des Herstellers der Thermowaage in den USA und im europäischen Ausland

Juni 1999 – Febr. 2004 Teilnahme an DFG-Tagungen im Rahmen eines Projektes (im Halbjahres-Rhythmus) durch Vorträge bzw. Posterpräsentationen

Organisation und Planung von Messeauftritten:

Mai 2003 hauptverantwortliche Planung und Organisation des Messeauftritts auf der Achema 2003; Aufgaben: Organisation, Standdesign und -betreuung, Kundenkontakte knüpfen und pflegen, Vortrag zum neuen Chemiestudium

Mai 2000 Präsentation auf der Achema 2000

Ablauforganisation und Betreuung von Praktika:

Jan. – Febr. 2004 Betreuung eines Chemie-Praktikums für Medizin-Studenten

2001 - 2004 hauptverantwortliche Organisation und Leitung von Studentenpraktika im Bereich Allgemeine und Anorganische Chemie

1999 - 2004 Betreuung von Studentenpraktika im Bereich Allgemeine und Anorganische Chemie

März 1998 Betreuung eines Praktikums für organische Chemie für Biologie-Studenten

Sonstiges:

2001 - 2004 Erstellung und Pflege der Homepage des Arbeitskreises von Prof. Kolbesen

Aug. - Sept. 1997 Werksstudent bei der ehem. Hoechst AG im Bereich Umweltschutz / Analytik

SCHULE:

1985 - 1994 Gymnasium: Marienschule in Limburg/Lahn
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

1981 - 1985 Grundschule: Mittelpunktschule „Goldener Grund“ in Niederselters/Ts.

Niederselters, 2. März 2004

VI.5 Anhang E

MEINE AKADEMISCHEN LEHRER WAREN:

Prof. Dr. N. Auner, Prof. Dr. G. Brey, Prof. Dr. H. Bock, Prof. Dr. B. Brutschy, Prof. Dr. E. Egert, Prof. Dr. J. Engels, Prof. Dr. M. Göbel, Prof. Dr. C. Griesinger, Prof. Dr. K. Hensen, Prof. Dr. C. Jochum, Prof. Dr. G. Kohlmaier, Prof. Dr. B.O. Kolbesen, Prof. Dr. J. Mulzer, Prof. Dr. D. Rehm, Prof. Dr. W. Püttmann, Prof. Dr. F. Schüth, Prof. Dr. W. Sterzel, Prof. Dr. H. Ströbele

VERÖFFENTLICHUNGEN:

Galesic I., Angelkort C., Lewalter H., Berendes A., Kolbesen B.O., „*Formation of transition metal nitrides by rapid thermal Processing*“, Phys. Stat. Sol. (a); 177 (2000) 15

Galesic I., Reusch U., Angelkort C., Lewalter H., Berendes A., Schweda E., Kolbesen B.O., „*Nitridation of vanadium in molecular nitrogen: a comparison of rapid thermal processing (RTP) and conventional furnace annealing*“, Vacuum 61(2-4) (2001) 479

Berendes A., Galesic I., Mertens R., Bock W., Oechsner H., Warbichler P., Hofer F., Theodossiu E., Baumann H., Kolbesen B.O., „*Vanadium nitride films formed by rapid thermal processing (RTP): Depth profiles and interface reactions studied by complementary analytical techniques*“, ZAAC 629(19) (2003) 1769

Angelkort C., Berendes A., Lewalter H., Kolbesen B.O., „*Formation of tantalum nitride films by rapid thermal processing*“, Thin solid films 437(1-2) (2003) 108

Berendes A., Brunkahl O., Angelkort C., Bock W., Hofer F., Warbichler P., Kolbesen, B.O., „*Niobium nitride films formed by rapid thermal processing (RTP): a study of depth profiles and interface reactions by complementary analytical techniques*“, eingereicht

VORTRÄGE:

Achema: „*Chemie – ein Studium mit Perspektiven und Zukunft*“ (2003)
DFG: - „*Nitridierung von Übergangsmetallen und intermetallischen Phasen mittels thermischer Kurzzeitprozesse*“ (2002)
- „*Nitridierung von Übergangsmetallen mit einer Thermowaage / dem Rapid Thermal Processing*“ (2002)

POSTERPRÄSENTATIONEN:

GDCh: - „*Nitridierung von Übergangsmetallen mittels Rapid Thermal Processing*“ (2003)
- „*Bildung von Übergangsmetallnitriden mittels Rapid Thermal Processing (RTP)*“ (2001)
- „*Bildung von Übergangsmetallnitriden mittels Rapid Thermal Processing (RTP)*“ (2000)
DFG: - „*Nitridierung von Übergangsmetallen mittels thermischer Kurzzeitprozesse*“ (2002)
- „*Nitridierung von Übergangsmetallen mit einer Thermowaage / dem Rapid Thermal Processing (RTP)*“ (2002)
- „*Thermowaage: Problematik bei der Anwendung eines neuen Konzepts*“ (2001)
- „*In situ-Untersuchung der Nitridierung von Metallen und intermetallischen Phasen mit einer Thermowaage*“ (2000)

VI.6 Anhang F

Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Thema

*„Nitridierung von Vanadium und Niob mit einer Thermowaage
bzw. dem Rapid Thermal Processing“*

selbstständig 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 Angaben der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Niederselters, 2. März 2004

VII. Literatur

- ¹ S T. Oyama; The chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides; Blackie Academic and Professional, Glasgow (1996)
- ² K. H. Min, K. C. Chun, K. B. Kim; J. Vac. Sci. Techn. B14, 3263 (1999)
- ³ A. E. Kaloyeros, X. Chen, T. Stark et al.; J. Electrochem. Soc. 146, 170 (1999)
- ⁴ R. B. Fair; Rapid Thermal Processing Science and Technologie; Academic Press, London (1993)
- ⁵ A. Guinier, R. Jullien, W. J. Duffin; The solid state: From superconductors to superalloys; Oxford University Press (1989)
- ⁶ C. Zener; Diffusion – Imperfections in Nearly Perfect Crystals; John Wiley and Sons, Inc. New York (1950)
- ⁷ A. Le Claire; Diffusion in Metals II. Progress in Metal Physics; Pergamon Press, London (1949); Vol. 4
- ⁸ C. Wert, C. Zener; Phys. Rev. 76, 1169 (1950)
- ⁹ C. Wert; Phys. Rev. 79, 601 (1950)
- ¹⁰ R. M. Barrer; Discussions Faraday Soc. 4, 48 (1948)
- ¹¹ A. Ferro; J. Appl. Phys. Vol. 28, no. 8, 895 (1957)
- ¹² T. B. Massalski; Binary Alloy Phase Diagrams; ASM Metals Park, Ohio (1991)
- ¹³ Landolt-Börnstein; New Series III-V, Springer-Verlag (1993)
- ¹⁴ H. Hahn; Z. Anorg. Allg. Chem. 258, 58-68 (1949)
- ¹⁵ G. Hörz; J. Less-Common Met. 35, 207 (1974)
- ¹⁶ W. Rostocker, A. Yamamoto; Trans. Am. Soc. Met. 46, 1136 (1954)
- ¹⁷ N. Kieda, K. Uematsu, N. Mizutani, M. Kato; J. Less-Common Met. 99, 131 (1984)
- ¹⁸ W. Lengauer, P. Ettmayer; J. Less-Common Met. 109, 351 (1985)
- ¹⁹ W. Lengauer; J. Phys. Chem. Solids 49, 59 (1988)
- ²⁰ J. Stringer; J. Less-Common Met., 8, 1-14 (1965)
- ²¹ G. Brauer, W.-D. Schnell; J. Less-Common Met., 6, 326-332 (1964)
- ²² W. R. Price, J. Stringer; J. Less-Common Met., 8, 165-185 (1965)
- ²³ J. L. Henry, S. A. O'Hare, R. A. McCune, M. P. Krug; J. Less-Common Met., 21, 115-135 (1970)
- ²⁴ G. W. Tichelaar, R. V. Coleman, D. Lazarus; Phys. Rev., Vol. 121, no. 3 (1961)
- ²⁵ G. W. Tucker, A. U. Seyboldt, H.T. Sumsion; Act. Met., Vol. 1 (1953)
- ²⁶ R. J. Lauf, C. J. Altstetter; Act. Met. Vol. 27, 1157 (1979)
- ²⁷ N. P. Allen, O. Kubaschewski, O. von Goldbeck; J. Electrochem. Soc., Vol. 98, no. 11 (1951)
- ²⁸ N. Schönberg; Act. Chem. Scand. 8, no. 2 (1954)
- ²⁹ H. Holleck; Binäre und ternäre Carbide- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle; Materialkundl.-Techn. Reihe, Gebr. Borntraeger (1984)
- ³⁰ Gmelin; Handbuch der Anorg. Chemie, VCH Weinheim
- ³¹ N. Terao; J. Less-Common Met. 23, 159-169 (1971)
- ³² G. Samsonov; Russ. J. Inorg. Chem. 6, 1381 (1961)
- ³³ R. Elliot, S. Komjathy; Met. Soc. Conf. 10, 367 (1960)
- ³⁴ R. Barrer; Diffusion in and through Solids, Cambridge (1951)
- ³⁵ W. Dürrschnabel, G. Hörz; Naturwissenschaften 50, 687 (1963)
- ³⁶ N. Terao, Japan. J. Appl. Phys. 4, 353 (1965)
- ³⁷ G. Brauer, R. Esselborn; Z. Anorg. Allgem. Chem. 309, 151 (1963)
- ³⁸ G. Brauer, J. Jander.; Z. Anorg. Allgem. Chem. 270, 160 (1952)
- ³⁹ G. Brauer, H. Kirner; Z Anorg. Allgem. Chem. 328, 34 (1964)

- ⁴⁰ R. Musenich, P. Fabbrecaore, G. Gemme, R. Parodi, M. Viviani, B. Zhang; Journ. of Alloys and Compounds, 209, 319-328 (1994)
- ⁴¹ C. Yu, S. T. Oyama; J. Mat. Sci. 30(16), 4037-4042 (1995)
- ⁴² H. Wiame et al.; Sol. State Ionics 101-103, 755-759 (1997)
- ⁴³ H. S. Kim et al.; Appl. Catal. A: Gen. 119, 223 (1994)
- ⁴⁴ V. Schwartz, S. T. Oyama; Chem. Mat. 9, 3052-3059 (1997)
- ⁴⁵ E. P. Gusev et al.; J. Appl. Phys. Vol. 84, 2980-2982 (1998)
- ⁴⁶ B. Wang et al.; J. Sol. State Chem. 122, 376-383 (1996)
- ⁴⁷ K. KYamada et al.; J. Sol. State Chem. 150, 36-42 (2000)
- ⁴⁸ A. Yu Necheav et al.; Geterogennye Protsessy Uchastiem Tverd. Faz, 42-52 (1970)
- ⁴⁹ I. Galesic, Dissertation, Universität Frankfurt / Main (1999)
- ⁵⁰ A. Berendes, Diplom-Arbeit, Universität Frankfurt / Main (1999)
- ⁵¹ A. Berendes et al.; Z. Anorg. Allg. Chem. 629, 1769-1777 (2003)
- ⁵² O. Brunkahl, unveröffentlichte Ergebnisse, Universität Frankfurt / Main (2003)
- ⁵³ I. Galesic, C. Angelkort, H. Lewalter, A. Berendes, B.O. Kolbesen; Phys. Stat. Sol. (a) 177, 15 (2000)
- ⁵⁴ I. Galesic, U. Reusch, C. Angelkort, H. Lewalter, A. Berendes, E. Schweda, B.O. Kolbesen; Vacuum 61(2-4) 479 (2000)
- ⁵⁵ I. Galesic, B.O. Kolbesen; Thin solid films 349 14 (1999)
- ⁵⁶ C. Angelkort, A. Berendes, H. Lewalter, B.O. Kolbesen; Thin solid films 437(1-2) 108 (2003)
- ⁵⁷ C. Angelkort, Dissertation, Universität Frankfurt / Main (2000)
- ⁵⁸ A. Berendes, O. Brunkahl, C. Angelkort, W. Bock, F. Hofer, P. Warbichler, B.O. Kolbesen; eingereicht
- ⁵⁹ F. Hofer, P. Warbichler, A. Scott, R. Brydson, I. Galesic, B. O. Kolbesen; J. Microsc. 204, 166 (2001)