

# **Plasma-unterstützte Herstellung von Übergangsmetallnitriden**

Alexey Ganin

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2005



# Plasma-unterstützte Herstellung von Übergangsmetallnitriden

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart zur  
Erlangung der Würde eines Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

vorgelegt von

Alexey Ganin

aus Moskau

Hauptberichter:	Prof. Dr. A. Simon
Mitberichter:	Prof. Dr. Th. Schleid
Tag der Einreichung:	16.08.2005
Tag der mündlichen Prüfung:	27.10.2005

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

2005

*Моим Родителям*

## Teile dieser Arbeit wurden veröffentlicht:

### Publikationen:

- „*Tantalum Nitrides from Nitrogen Plasma*“  
A. Yu. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine  
*Z. Kristallogr.*, Suppl. 21 (2004) 157
- „*Anwendung von Stickstoffplasma zur Herstellung von Metallnitriden*“  
A. Yu. Ganin, G. V. Vajenine  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630 (2004) 1705
- „*Plasmaunterstützte Herstellung von Tantal- und Molybdännitriden*“  
A. Yu. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630 (2004) 1724
- „*Plasma-Enhanced CVD Synthesis and Structural Characterization of Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>*“  
A. Yu. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine  
*Eur. J. Inorg. Chem.*, (2004) 3233
- „*Plasmaunterstützte Herstellung und Kristallstruktur von δ-MoN*“  
A. Yu. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine  
*Z. Kristallogr.*, Suppl. 22 (2005) 69

### Konferenzbeiträge:

- „*Niobium Nitride Film Growth by Plasma CVD*“  
A. Yu. Ganin, G. V. Vajenine  
XVI International Conference on Chemical Vapor Deposition and EUROCVI 14, Paris,  
April-Mai 2003 (Posterbeitrag)  
9<sup>th</sup> European Conference on Solid State Chemistry, Stuttgart, September 2003  
(Posterbeitrag)

- *„Tantalum nitrides from nitrogen plasma“*  
A. Yu. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine  
Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Jena, März 2004  
(Posterbeitrag)
- *„Synthesis of Tantalum and Molybdenum Nitrides by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition“*  
A. Yu. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine  
Materials Chemistry Workshop, Münster, August 2004 (Vortrag)
- *„Anwendung von Stickstoffplasma zur Herstellung von Metallnitriden“*  
A. Yu. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine  
GDCh-Tagung (Festkörperchemie und Materialforschung), Marburg, September 2004  
(Vortrag von Dr. Grigori Vajenine)
- *„Plasmaunterstützte Herstellung von Tantal- und Molybdännitriden“*  
A. Yu. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine  
GDCh-Tagung (Festkörperchemie und Materialforschung), Marburg, September 2004  
(Posterbeitrag)
- *„Tantalum nitrides from nitrogen plasma“*  
A. Yu. Ganin, L. Kienle, G. V. Vajenine  
Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Kristallographie, Köln, März 2005  
(Posterbeitrag)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abstract</b>	10
<b>1 Einleitung</b>	14
<b>2 Plasma</b>	17
2.1 Definition des Plasmazustandes	17
2.2 Physikalische Grundlagen der Plasmachemie	18
2.2.1 Plasmatemperatur	18
2.2.2 Ionisierungsgrad	19
2.2.3 Quasineutralität	19
2.2.4 COULOMB-Wechselwirkung und Mikrofeld	19
2.2.5 Debyelänge	20
2.2.6 Plasmaschilde	20
2.2.7 Elementarprozesse im Plasma	21
2.3 Plasmaformen	21
2.3.1 Isothermes Plasma	22
2.3.2 Nichtisothermes Plasma	22
2.3.2.1 Elementarprozesse im nichtisothermen Plasma	24
2.3.2.2 Aktivierungsprozesse im nichtisothermen Plasma	26
2.3.2.3 Wirkung des nichtisothermen Plasmas auf den Reaktionsablauf	27
2.3.2.4 Erzeugung eines nichtisothermen Plasmas	29
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	31
3.1 Präparative Arbeitsmethoden	31
3.1.1 Luftempfindliche Substanzen	31
3.1.2 Schutzgasanlage und Handschuhkasten	31
3.1.3 Reinigung der Ausgangssubstanzen	32
3.2 PECVD-Verfahren	33
3.3 Aufbau der PECVD-Anlage	34
3.3.1 Gasaufbereitungssystem	36
3.3.2 Precursor-Versorgungssystem	36
3.3.3 Abscheidungskammer	36
3.3.4 Vakuumsystem	37
3.3.5 Vorbereitung der Anlage für die Abscheidung	37
3.3.6 Substrate	38

---

3.4 Spezielle Apparaturen	39
3.4.1 Apparatur zur Ammonolyse von Metallhalogeniden	39
3.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	39
3.6 Röntgenbeugungsanalyse	40
3.6.1 Probenpräparation	40
3.6.2 Diffraktometrie	40
3.6.3 Phasenanalyse und Rietveldverfeinerung	40
3.7 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Feinbereich Elektronenbeugungsaufnahmen (SAED)	42
3.8 Messung der magnetischen Eigenschaften	43
3.9 Elektrische Widerstandsmessungen	43
<b>4 Binäre Nitride von Titan, Zirkonium und Hafnium</b>	<b>45</b>
4.1 Allgemeines	45
4.1.1 System Ti–N	45
4.1.2 System Zr–N	48
4.1.3 System Hf–N	50
4.2 Ergebnisse und Diskussion	51
4.2.1 System Ti–N	51
4.2.2 System Zr–N	53
4.2.3 System Hf–N	55
4.3 Übersicht der Ergebnisse	55
<b>5 Binäre Nitride von Niob und Tantal</b>	<b>56</b>
5.1 Allgemeines	56
5.1.1 System Nb–N	56
5.1.2 System Ta–N	58
5.2 Ergebnisse und Diskussion	63
5.2.1 System Nb–N	63
5.2.2 System Ta–N	66
5.2.2.1 Herstellung von $\delta$ -TaN- und Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> -Schichten an (100)-Si- Substraten im N <sub>2</sub> -Plasma	67
5.2.2.2 Herstellung von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> -Schichten an (100)-Si- und BN- Substraten im N <sub>2</sub> -Plasma	70
5.2.2.3 Herstellung von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> -Schichten im N <sub>2</sub> /Ar-Plasma	73

---

5.2.3 Eigenschaften von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	73
5.2.3.1 Visuelle Erscheinung	73
5.2.3.2 Kristallstruktur	73
5.2.3.3 Gitterparameter	82
5.2.3.4 Effekt der Abscheidungszeit auf Schichtwachstum	83
5.2.3.5 Chemische Stabilität	83
5.2.3.6 Thermische Stabilität	83
5.2.3.7 Magnetische Eigenschaften	85
5.2.3.8 Elektrische Eigenschaften	85
5.2.3.9 Zusammensetzung	87
5.3 Übersicht der Ergebnisse	88
<b>6 Binäre Nitride von Molybdän</b>	89
6.1 Allgemeines	89
6.1.1 Niedervalente Molybdännitride	90
6.1.2 Hexagonales δ-MoN	91
6.1.3 Mo <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	95
6.2 Ergebnisse und Diskussion	96
6.2.1 Abscheidung von δ-MoN-Schichten	96
6.2.2 Abscheidung von γ-Mo <sub>2</sub> N <sub>1±x</sub> und B1-MoN <sub>1±x</sub>	101
6.2.2.1 γ-Mo <sub>2</sub> N <sub>1±x</sub>	101
6.2.2.2 B1-MoN <sub>1±x</sub>	103
6.2.2.3 HRTEM-Untersuchungen von γ-Mo <sub>2</sub> N <sub>1±x</sub> und B1-MoN <sub>1±x</sub>	103
6.3. Übersicht der Ergebnisse	106
<b>7 Zusammenfassung</b>	108
<b>8 Literaturverzeichnis</b>	110
<b>Anhang</b>	119
A. Zusätzliche Abbildungen	119
B. Ergänzende Tabellen	124
<b>Danksagung</b>	126
<b>Lebenslauf</b>	128

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abb. 2.1</b> Plasmen im Labor und in der Natur	22
<b>Abb. 2.2</b> Zunahme des Nichtgleichgewichtscharakters eines Stickstoffplasmas mit abnehmendem Neutralgasdruck	23
<b>Abb. 2.3</b> Temperaturen in einem nichtisothermen Stickstoffplasma als Funktion des Druckes	24
<b>Abb. 2.4</b> Vereinfachtes Potentialkurvendiagramm für das N <sub>2</sub> -Molekül	26
<b>Abb. 2.5</b> Innere Energie des Stickstoffgases in verschiedenen Systemen	27
<b>Abb. 2.6</b> Aktivierungsenergiendiagramm für eine thermische und eine plasmaunterstützte Reaktion	29
<b>Abb. 2.7</b> Schematischer Aufbau zweier RF-Anlagen mit unterschiedlicher Energiezufuhr	30
<b>Abb. 3.1</b> Berechnete Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke sublimierter Metallhalogenide	32
<b>Abb. 3.2</b> Experimentelle PECVD-Anlage	35
<b>Abb. 4.1</b> Phasendiagramm des Systems Ti–N	46
<b>Abb. 4.2</b> Abhängigkeit der Gitterparameter in $\delta$ -TiN <sub>1±x</sub> von der Zusammensetzung	47
<b>Abb. 4.3</b> Phasendiagramm des Systems Zr–N	48
<b>Abb. 4.4</b> Phasendiagramm des Systems Hf–N	50
<b>Abb. 4.5</b> Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen im System Ti–N. Zwei bei unterschiedlichen Temperaturen hergestellte Schichten von $\delta$ -TiN (Steinsalz-Strukturtyp) im Vergleich mit berechnetem Beugungsdiagramm	52
<b>Abb. 4.6</b> Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen im System Zr–N. Ein typisches in Reflexionsgeometrie aufgenommenes Beugungsdiagramm einer im System Zr–N abgeschiedenen ZrN-Schicht (Steinsalz-Strukturtyp)	54
<b>Abb. 4.7</b> Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen im System Hf–N. Der Vergleich zwischen dem typischen Beugungsdiagramm einer im System Hf–N abgeschiedenen $\delta$ -HfN-Schicht (Steinsalz-Strukturtyp) und dem berechneten Beugungsdiagramm	55

---

<b>Abb. 5.1</b> Phasediagramm des Systems Nb–N	56
<b>Abb. 5.2</b> Phasediagramm des Systems Ta–N	58
<b>Abb. 5.3</b> Projektion der Struktur von Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> auf der (100)-Ebene	62
<b>Abb. 5.4</b> Typische Röntgenbeugungsdiagramme der im System Nb–N erhaltenen Schichten	64
<b>Abb. 5.5</b> Röntgenbeugungsuntersuchungen von δ-TaN und Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	68
<b>Abb. 5.6</b> TEM- und HRTEM-Untersuchungen der Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> -Nanostäbchen	69
<b>Abb. 5.7</b> SAED-Untersuchungen der stäbchenartigen Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> -Kristallite	70
<b>Abb. 5.8</b> Beugungsdiagramme einer am Si-Substrat hergestellten Probe von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> im Vergleich mit dem anhand der Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Struktur simulierten Strichdiagramm	71
<b>Abb. 5.9</b> Typisches Pulverdiffraktogramm einer am BN-Substrat im N <sub>2</sub> -Plasma erhaltenen Schicht von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	73
<b>Abb. 5.10</b> Verwandtschaft der Kristallstruktur von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> mit den Fluorit- und Bixbyit-Strukturtypen	74
<b>Abb. 5.11</b> TEM- und HRTEM -Untersuchungen von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> -Aggregaten	75
<b>Abb. 5.12</b> Bestätigung der kubischen 2×2×2 Überstruktur von Fluorit (Bixbyit-Strukturtyp) für Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> durch SAED-Untersuchungen	76
<b>Abb. 5.13</b> HRTEM-Abbildungen von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> -Kristalliten: Zonenachse [110], verschiedene Defocuswerte mit Simulationen und eine Projektion der Kristallstruktur	77
<b>Abb. 5.14</b> Ta(1)- und N-Koordinationspolyeder innerhalb der Elementarzelle von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	79
<b>Abb. 5.15</b> Ansicht von um zwei verschiedene Tantalatome ausgebildeten Polyedern in der Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> -Struktur	79
<b>Abb. 5.16</b> Ta–N-Bindungslänge als Funktion der Ta(2)-Koordinate in einem Strukturmodell, das die Äquivalenz aller Ta–N-Abstände innerhalb der NTa <sub>4</sub> -Polyeder in der Kristallstruktur von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> voraussetzt	81
<b>Abb. 5.17</b> Gitterparameter einphasiger Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> -Proben im Bezug auf Reaktionsbedingungen	82

---

<b>Abb. 5.18</b> Pulverdiffraktogramme der durch Erhitzen von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> im Hochvakuum erhaltenen Proben im Vergleich mit berechneten Diagrammen	84
<b>Abb. 5.19</b> Temperaturverlauf des spezifischen Widerstand ( $\rho$ ) in einer 2 $\mu$ m-dicken Schicht von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	86
<b>Abb. 5.20</b> Rasterelektronenmikroskopaufnahme der Bruchfläche einer Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> -Schicht	87
<b>Abb. 6.1</b> Phasendiagramm des Systems Mo–N	89
<b>Abb. 6.2</b> Mögliche Kristallstrukturen für $\delta$ -MoN	92
<b>Abb. 6.3</b> Mögliche Clusterbildung der Mo-Atome in $\delta$ -MoN	94
<b>Abb. 6.4</b> Kristallstrukturuntersuchungen an ausgewählten Proben von hexagonalem $\delta$ -MoN	97
<b>Abb. 6.5</b> HRTEM-Abbildungen eines fehlergeordneten Kristallites einer Probe von $\delta$ -MoN (WC-Typ). Das starke Schwanken des Ordnungsgrades innerhalb des Kristallites ist anhand von selektiven Fourier-Transformationen belegt.	99
<b>Abb. 6.6</b> Typische TEM- und HRTEM-Abbildungen von $\delta$ -MoN-Kristalliten (verzerrter NiAs-Typ)	100
<b>Abb. 6.7</b> Temperaturabhängigkeit der magnetischen Molsuszeptibilität einer durch Ammonolyse von MoCl <sub>5</sub> dargestellten Probe von $\delta$ -MoN (WC-Typ)	101
<b>Abb. 6.8</b> Röntgenbeugungsuntersuchungen an Proben von $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N <sub>1<math>\pm</math>x</sub> und B1-MoN <sub>1<math>\pm</math>x</sub>	102
<b>Abb. 6.9</b> TEM-Aufnahme ausgewählter $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N <sub>1<math>\pm</math>x</sub> -Kristallite	104
<b>Abb. 6.10</b> SAED-Aufnahmen eines Kristallites aus der Probe von $\gamma$ -Mo <sub>2</sub> N <sub>1<math>\pm</math>x</sub> (geordnete Lückenstruktur)	105
<b>Abb. 6.11</b> SAED-Untersuchungen eines Kristallites von B1-MoN <sub>1<math>\pm</math>x</sub>	106
<b>Abb. A-1</b> Typische SAED-Aufnahmen eines $\delta$ -NbN-Kristallites	119
<b>Abb. A-2</b> Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (Si-Substrat; N <sub>2</sub> -Plasma)	119
<b>Abb. A-3</b> Beugungsdiagramme zweiphasiger Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> /Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub> -Probe	120

---

<b>Abb. A-4</b> Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $Ta_2N_3$ (BN-Substrat; $N_2/Ar$ -Plasma)	120
<b>Abb. A-5</b> Elementarzelle von $Mo_5N_6$ mit zwei verschiedenen Polyedern um Mo-Atome	121
<b>Abb. A-6</b> SAED-Untersuchungen geordneter Domänen mit relativ schwacher diffusen Streuung in einer Probe von $\delta$ -MoN (WC-Typ). Übergang zum unverzerrten NiAs-Strukturtyp	121
<b>Abb. A-7</b> Die auf 4-fache Überstruktur entlang [001] wie in $Mo_5N_6$ deutenden SAED-Untersuchungen eines Kristallites aus der Probe von $\delta$ -MoN (WC-Typ)	122
<b>Abb. A-8</b> Röntgenbeugungsuntersuchungen zweiphasiger Schichten von $\gamma$ - $Mo_2N_{1\pm x}$ und $\delta$ -MoN (verzerrter NiAs-Typ)	122
<b>Abb. A-9</b> Die auf Steinsalz-Strukturtyp deutenden SAED-Untersuchungen eines Kristallites von $\gamma$ - $Mo_2N_{1\pm x}$	123

## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 3.1</b> Eigenschaften sublimierter Metallhalogenide	33
<b>Tabelle 5.1</b> Zusammenfassung der Kristallstrukturen von bereits bekannten Tantalnitriden	59
<b>Tabelle 5.2</b> PECVD-Prozessbedingungen, Produktzusammensetzungen und Gitterparameter von Proben im System Nb–N	63
<b>Tabelle 5.3</b> Prozessbedingungen für PECVD, Zusammensetzung und Gitterparameter für ausgewählte Proben im System Ta–N	66
<b>Tabelle 5.4</b> Details der Kristallstrukturverfeinerung für Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	78
<b>Tabelle 5.5</b> Atompositionen in Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> im Vergleich zu den verwandten Verbindungen	78
<b>Tabelle 5.6</b> Interatomare Abstände (Å) in Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	80
<b>Tabelle 6.1</b> Bedingungen für PECVD, Zusammensetzung und Gitterparameter für ausgewählte Proben im System Mo–N	96
<b>Tabelle 6.2</b> Die ermittelten Kristallstrukturen von δ-MoN-Proben	100
<b>Tabelle B-1</b> Ausgewählte Atomabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) in einer auf Si-Substrat aus N <sub>2</sub> -Plasma hergestellten Probe von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (Erweiterung der <b>Tabelle 5.6</b> )	124
<b>Tabelle B-2</b> Ausgewählte Atomabstände (in Å) und Bindungswinkel (in °) in einer auf BN-Substrat aus N <sub>2</sub> /Ar-Plasma hergestellten Probe von Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (Erweiterung der <b>Tabelle 5.6</b> )	125

## Häufig verwendete Abkürzungen:

- CVD:** chemische Gasphasenabscheidung, engl. Chemical Vapour Deposition
- PECVD:** plasmaunterstützte CVD, engl. Plasma-Enhanced CVD
- EDXS:** energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl. Energy Dispersive X-Ray  
Spectroscopy
- SEM:** Rasterelektronenmikroskopie, engl. Scanning Electron Microscopy
- HRTEM:** hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, engl.: High Resolution  
Transmission Electron Microscopy
- SAED:** Feinbereich Elektronenbeugungsaufnahmen, engl.: Selected Area Electron  
Diffraction
- EP:** Elementarprozess

## Abstract

Due to the high stability of the  $N \equiv N$  bond in molecular nitrogen (dissociation energy: 945 kJ/mol) synthesis of transition metal nitrides occurs from the elements for the metals of 4<sup>th</sup>–6<sup>th</sup> subgroup of the periodic table only under severe reaction conditions. Thus, a direct nitridation of the appropriate metals requires extremely high temperatures (over 1000 °C) [**Brauer, 1952, 1954; Schönberg, 1954a,b,c**]. Furthermore, this method is unsuitable for the synthesis of nitrogen-rich phases since the metal valence of only up to +3 can be achieved. In order to overcome this restriction, the synthesis can be carried out under a high pressure, as in the case of recently reported high-temperature (above 2500 K) high-pressure (18 GPa and more) synthesis of cubic  $Zr_3N_4$  and  $Hf_3N_4$  phases [**Zerr, 2003**].

Instead of molecular nitrogen ammonia can also be used for nitride synthesis. This can be practically realised by ammonolysis of the appropriate oxides [**Brauer, 1965**], halides [**Juza, 1964; Strähle, 1973; Bezinge, 1987; Lerch, 1996**], and sulfides [**Marchand, 1999**]. In this case the  $N \equiv N$  bond does not have to be broken any more. Therefore, one can carry out the process at lower temperatures (600–700 °C). However, this method is often limited only to the synthesis of the nitrides with high metal valence (e.g.  $Zr_3N_4$ ,  $Ta_3N_5$ ).

Hence, in the preparative chemistry there has always been an interest in alternative synthetic routes leading to transition metal nitrides. In this context unique properties of some transition metal nitrides, e.g. hardness, superconductivity, and high thermal stability with high melting points [**Riedel, 2000**], have also played a key role. This has stimulated the development of different coating techniques, which can be applied to the synthesis of these nitrides. Using such processes as reactive sputtering, molecular beam epitaxy (MBE), pulsed laser deposition (PLD), and chemical vapour deposition (CVD) not only already known but also some new nitrides could be synthesised in the above mentioned M–N systems [**Martinu, 2000; Andrievski, 1997; Arnell, 1996; Oya, 1974; Terao, 1971a,b; Buvinger, 1965; Gerstenberg, 1964**].

CVD has several advantages which make it a useful process for synthesis of new compounds. For example, its flexibility allows changes in composition during deposition [**Pierson, 1999**]. CVD equipment does not normally require ultrahigh vacuum and generally can be adapted to many different processes. Since chemical vapour deposition is a synthetic process in which the chemical constituents (precursors) react in the gas phase near or on a heated surface to form a solid deposit, the choice of the proper precursors is very important. In the case of transition metal nitrides of the 4<sup>th</sup>–6<sup>th</sup> subgroups these precursors are already available commercially as halides of the appropriate metals. However, synthesis of transition metal nitrides from halides and nitrogen by applying the classical thermal CVD requires temperatures of 900 °C and above. One can use

the plasma-enhanced chemical vapour deposition (PECVD) method to overcome this problem. In this case the inert nitrogen molecule and the precursors are activated not only thermally but also by means of an electromagnetic field [Vepřek, 1971]. A plasma discharge generates in the system a large number of active species, which leads to lowering of the energy barriers for the desired chemical reaction. Therefore, the PECVD process can proceed under milder conditions. Furthermore, the plasma activation can result in such metastable substances, which could not be obtained under "normal" reaction conditions. Only a little attention has been given to this aspect in investigations to the synthesis of transition metal nitrides by means of PECVD. Works in this area have been mostly focused on the improvement of the physical properties of already known transition metal nitrides. The PECVD method has been almost never applied in solid state chemistry for the targeted preparation of new transition metal nitrides. This can explain the interest of a chemist in possibilities, which this promising process opens.

In this work different binary nitrides of elements Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, and Mo were synthesised and characterised. The syntheses were carried out from appropriate metal halide precursors and N<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>/Ar gas using the PECVD method. For this purpose a complete PECVD setup was developed. This setup should provide a high flexibility to a routine production of transition metal nitride films of different compositions on (100)-silicon and BN substrates. The deposition process depended on several parameters. By varying these parameters, such as composition of the gas phase, deposition temperature, plasma energy, pressure, and substrate material the conditions for the synthesis of already known and new transition metal nitride phases could be established and optimised.

Normally, the PECVD experiments yielded only very small amounts of products (0.5–1 mg). Therefore high resolution electron microscopy (HRTEM) and selected area electron diffraction (SAED) methods proved very useful for crystal structure investigations in addition to powder X-ray diffraction. The synthesised compounds were not only structurally characterised, also physical and chemical properties of selected samples were investigated.

In all studied binary systems the suitable PECVD conditions for the reproducible deposition of known MN<sub>1±x</sub> phases with the NaCl-type structure were determined. In the Ti–N, Hf–N and Ta–N systems the lattice parameters for the obtained films indicated a formation of stoichiometric phases. The corresponding deviation from ideal M/N ratio = 1 should be small, when the respective error in the analysed composition according to EDXS is taken into account. In contrast to these samples, the ones obtained in the Zr–N and Nb–N systems were characterised

as nitrogen-rich  $ZrN_{1+x}$  and  $NbN_{1+x}$  phases. In the Mo–N system films of metastable  $MoN_{1\pm x}$  ( $x \approx 0$ ) could only be obtained on BN substrates in a relatively small temperature range (660–700 °C; 4 torr).

A new binary phase could be added to the Ta–N system. This new tantalum nitride with an approximate composition  $Ta_2N_3$  forms depending upon pressure (2–4 torr), substrate (Si or BN) and carrier gas type ( $N_2$  or  $N_2/Ar$  mixture) in a relatively broad temperature range between 400 and 650 °C. The crystal structure of  $Ta_2N_3$  can be derived from the  $CaF_2$ -type structure by removing a quarter of all anions. This results in a  $2 \times 2 \times 2$  cubic superstructure of the bixbyite or  $C-Ln_2O_3$  type (space group  $Ia\bar{3}$  with  $a = 9.81\text{--}9.86$  Å). Two types of tantalum atoms are coordinated by distorted octahedra of nitrogen atoms. These  $TaN_6$  units are linked together by sharing edges and corners. The average Ta–N distance ranges thereby between 2.12 and 2.14 Å depending on the sample.  $Ta_2N_3$  decomposes in vacuum at 900 °C to  $\delta$ -TaN and  $N_2$ . Measurements of the electrical conductivity of a  $Ta_2N_3$  film produced at 500 °C (2 torr) from the Ar/ $N_2$  plasma on a BN substrate showed that  $Ta_2N_3$  is a small band gap semiconductor ( $\Delta E = 35$  meV). However, the semiconducting behaviour could be explained by a columnar microstructure of the sample, which is built from nanoneedles grown perpendicular to the substrate surface with a typical length of approximately 2  $\mu m$ .  $Ta_2N_3$  was not found to be superconducting by measuring its magnetic susceptibility down to 4 K.

Two-phase  $Ta_2N_3/Ta_3N_5$  products could be obtained in the temperature range from 650 to 700 °C ( $N_2$  plasma; Si substrate). At higher deposition temperatures (above 700 °C) formation of the orthorhombic  $Ta_3N_5$  [Strähle, 1973] was observed. Interestingly, the latter phase was obtained in form of crystalline nanorods.

In the Mo–N system the existence of the hexagonal  $\delta$ -MoN with the WC-type crystal structure [Bezinge, 1987] could not be confirmed. Samples described as such previously were likely disordered ones similar to those obtained in this work. The crystal structure of this modification of  $\delta$ -MoN is based rather on a disordered stacking of the hexagonal layers of nitrogen atoms along  $c$  axis in  $\delta$ -MoN with the NiAs-type structure.

Ordering of the nitrogen atoms at higher reaction temperatures resulted in an unknown hexagonal phase crystallising with the undeformed NiAs-type structure (space group  $P6_3/mmc$ ), which has not been characterised earlier. Therefore, this phase represents a new polymorph of the stoichiometric hexagonal  $\delta$ -MoN. It could be obtained at a pressure of 2 torr in the temperature range from 680 to 730 °C on a BN substrate together with another well-known modification of  $\delta$ -MoN [Bezinge, 1987; Bull, 2004]. The latter crystallises with a distorted NiAs-type structure (space group  $P6_3mc$ ), which is distinguished by the formation of triangular molybdenum clusters.

From additional HRTEM studies the structural similarity of these two  $\delta$ -MoN modifications can be underlined by a topochemical intergrowth of domains with the NiAs-type and the distorted NiAs-type structures.

It could be shown by a combination of the HRTEM and SAED methods, that for cubic  $\gamma$ -Mo<sub>2</sub>N<sub>1±x</sub> both of two previously suggested crystal structures (defect NaCl-type structure with ordered ( $Pm\bar{3}m$ ) [Troitskaya, 1959] or statistically disordered ( $Fm\bar{3}m$ ) vacancies [Evans, 1957]) are possible.

ZrN<sub>1±x</sub> and  $\delta$ -HfN<sub>1±x</sub> could only be synthesised by using N<sub>2</sub>/Ar plasma. Thereby an addition of argon in the plasma-chemical nitrogen/metal halide system led to a sensitisation effect. In the Ta–N system the deposition in N<sub>2</sub>/Ar plasma is suitable for the production of Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> films at lower temperatures as from a pure N<sub>2</sub> plasma.

The applicability of the PECVD method to synthesis of polycrystalline films of binary transition metal nitrides is demonstrated in this work. The advantages of this method for the preparation of novel and unusual products is clearly shown by the syntheses of new phases in the Ta–N and Mo–N systems. These promising results encourage further development of the PECVD method aiming at the synthesis and characterisation of new nitrides.

# 1 Einleitung

Aus Elementen geschieht die Synthese binärer Nitride von Übergangsmetallen der 4.–6. Nebengruppen des Periodensystems wegen der hohen Stabilität der  $N \equiv N$ -Bindung (Dissoziationsenergie: 945 kJ/mol) erst unter extremen Reaktionsbedingungen. So war Mitte der 50er Jahre die Nitridierung der entsprechenden Metalle bei hohen Temperaturen (über 1000 °C) wohl der einzige Weg, um diese Nitride herzustellen [Brauer, 1952, 1954; Schönberg, 1954a,b,c]. Diese Methode ist allerdings für die Synthese stickstoffreicher Phasen ungeeignet, da in den entstehenden Verbindungen die Metallvalenz von maximal +3 erreicht wird. Um diese Beschränkung zu überwinden, soll die Synthese unter hohem Druck (18 GPa und mehr) erfolgen, z. B. wie bei der Darstellung von kubischen Phasen  $Zr_3N_4$  und  $Hf_3N_4$  [Zerr, 2003].

Statt molekularem Stickstoff kann auch  $NH_3$  zur Synthese der Übergangsmetallnitride verwendet werden. Dies erfolgt durch Ammonolyse der entsprechenden Oxide [Brauer, 1965], Halogenide [Juza, 1964; Strähle, 1973; Bezinge, 1987; Lerch, 1996] oder Sulfide [Marchand, 1999]. Hierzu muss die  $N \equiv N$ -Bindung nicht mehr gebrochen werden und deshalb kann die Synthese bereits bei niedrigeren Temperaturen (600–700 °C) ablaufen. Das Verfahren beschränkt sich nun im Gegensatz zur Nitridierung meist nur auf die Herstellung der Nitride mit hoher Metallvalenz (z. B.  $Zr_3N_4$ ,  $Ta_3N_5$ ).

Die präparative Chemie interessierte sich deshalb immer stark für alternative Synthesewege zur Darstellung von Nitriden. So wurden auch die Versuche durchgeführt, bei denen das inerte Stickstoffmolekül nicht auf chemische, sondern auf physikalische Weise, z. B. durch die Auswirkung eines nichtisothermen Plasma, aktiviert wurde [Vepřek, 1971]. Im Plasma bewirkt das elektromagnetische Feld die Anregung des trägen Stickstoffmoleküls und steigert somit seine Reaktivität. Außerdem entsteht im plasmachemischen System eine große Zahl aktiver Spezies, die ihrerseits die Energiebarrieren für den Ablauf der chemischen Reaktion abbauen können.

Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften einiger binärer Übergangsmetallnitride, wie z.B. Härte und hohe thermische Beständigkeit bei hohem Schmelzpunkt, hat die Zahl der Anwendungen verschiedener Beschichtungstechniken zur Herstellung der Übergangsmetallnitride seit einiger Zeit erheblich zugenommen. Dadurch konnten nicht nur die bereits bekannten Nitride hergestellt, sondern auch die Zahl neuer Verbindungen in den entsprechenden Systemen M–N erweitert werden [Riedel, 2000; Martinu, 2000; Andrievski, 1997; Arnell, 1996; Oya, 1974; Buvinger, 1965; Gerstenberg, 1964]. Zwar wurden dabei meist physikalische Techniken verwendet, wie z.B. reaktives Sputtern, thermisches Aufdampfen im Hochvakuum (MBE: *Molecular Beam Epitaxy*) und Laserablation (PLD: *Pulsed Laser Deposition*), es hat sich zur Herstellung von Übergangsmetallnitriden auch chemische

Gasphasenabscheidung (CVD: *Chemical Vapour Deposition*) sehr gut empfohlen [**Pierson, 1999; Terao, 1971a,b**].

Das CVD-Verfahren beruht auf chemischen Reaktionen, die auf einer heißen Oberfläche stattfinden. Das Produkt dieser Reaktionen ist ein Festkörper, dessen Komponenten über die Gasphase als flüchtige Vorläuferverbindungen geliefert werden. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte lässt sich beim CVD-Verfahren in einem relativ breiten Bereich durch die Änderung der Prozessbedingungen variieren; deshalb kann dieses Verfahren bei der Herstellung der neuen Übergangsmetallnitride die Methode der Wahl sein. Dennoch sind beim konventionellen thermischen CVD-Verfahren wegen der hohen Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls die Reaktionen immer noch gehemmt und nach wie vor sind für die Synthese der Übergangsmetallnitride hohe Temperaturen (ab 800–900 °C) erforderlich, was die Chancen neue ungewöhnliche Verbindungen herzustellen wesentlich verringert.

Das CVD-Verfahren lässt sich jedoch durch das Plasma unterstützen, wobei die plasmagestützten Prozesse bereits unter milden Bedingungen ablaufen können. Und deshalb kann die Plasmaaktivierung zu solchen Substanzen führen, die sich unter „normalen“ Bedingungen nicht oder nur unter großem präparativen Aufwand herstellen lassen. Diesem Aspekt schenkte man bis jetzt bei den Untersuchungen zur Synthese von Übergangsmetallnitriden mittels plasmaunterstützten CVD-Verfahrens (PECVD: *plasma enhanced CVD*) nur wenige Beachtung, denn die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet beschränken sich meistens auf die Verbesserung der physikalischen Eigenschaften bereits bekannter Übergangsmetallnitride. Das PECVD-Verfahren wurde bei der gezielten Herstellung neuer Übergangsmetallnitride bisher so gut wie nie angewandt. Dieses kann wohl einen Festkörperchemiker dazu veranlassen sich mit dieser Herstellungsmethode näher zu beschäftigen.

Diese Arbeit widmet sich der plasma-unterstützten Herstellung von Übergangsmetallnitriden in folgenden sechs M–N-Systemen: Ti–N, Zr–N, Hf–N, Nb–N, Ta–N und Mo–N. Es wird zunächst auf die theoretischen Grundlagen des Plasmazustandes, die Plasmatechnik und die physikalischen Hintergründe eingegangen (Kapitel 2). Es folgt dann die Beschreibung der verwendeten präparativen und experimentellen Methoden (Kapitel 3), die zur Reinigung der Ausgangsstoffe für das PECVD-Verfahren (Stickstoffgas und die entsprechenden Metallhalogenide), sowie zur Charakterisierung aller in dieser Arbeit hergestellten Substanzen angewandt wurden. In diesem Kapitel liegt auch ein besonderer Schwerpunkt auf der Beschreibung einer kompletten PECVD-Versuchsanlage, die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut wurde. Der Ablauf des Abscheidungsprozesses ist in der vorgestellten Anlage durch eine Reihe von Parametern bestimmt. Durch gezieltes Variieren dieser Parameter — wie

---

Gasphasenzusammensetzung, Abscheidungstemperatur, Plasmaenergie, Druck und Substratmaterial — lassen sich die Bedingungen für die Herstellung literaturbekannter und neuer Übergangsmetallnitridphasen feststellen und optimieren. In folgenden drei Kapitel werden die oben eingeführten Systeme einzeln vorgestellt, wobei die literaturbekannten Übergangsmetallnitride detailliert besprochen werden und dann mit den mittels des PECVD-Verfahrens hergestellten Produkten verglichen. Die neuen bislang unbekannt Phasen werden ausführlich beschrieben und im Zusammenhang mit den bekannten Nitriden und weiteren verwandten Verbindungen diskutiert. Anschließend werden die wichtigsten Ergebnisse in einer kurzen Zusammenfassung aufgeführt (Kapitel 7).

## 2 Plasma

Dieses Kapitel befasst sich mit den wesentlichen Grundlagen, die den Plasmazustand betreffen. Zuerst werden die fundamentalen Eigenschaften und die Erscheinungsformen der Plasmen erläutert, dann wird auf das Gebiet eingegangen, das unter dem Begriff „Plasmachemie“ zusammengefasst wird, und anschließend wird die Plasmachemie in einem nichtisothermen Plasma besprochen. Der Schwerpunkt dieses Kapitels wird insbesondere auf Prozesse in einem nichtisothermen Plasma und auf die durch dieses Plasma verursachten Wirkungen auf den Reaktionsablauf gesetzt.

### 2.1 Definition des Plasmazustandes

Unter Plasma versteht man ein ionisiertes Gas,<sup>1</sup> das zu einem nennenswerten Anteil aus freien Ladungsträgern wie Ionen oder Elektronen sowie eventuell aus neutralen Teilchen (Atome, Moleküle, Radikale) besteht. Die Eigenschaften eines Plasmas sind dabei im wesentlichen von der elektromagnetischen Wechselwirkung der Ladungsträger und gegebenenfalls von äußerem elektromagnetischen Feld geprägt.

Das Wort „Plasma“, das aus dem Griechischen herkommt und „Gebilde“, „Bildwerk“ bedeutet, wurde in den zwanziger Jahren von LANGMUIR zum Begriff gewählt, um damit einen „leuchtenden, hoch ionisierten Teil einer Gasentladung“ zu kennzeichnen. Für das Plasma wird oft auch der Begriff „vierter Aggregatzustand der Materie“ verwendet, da seine Eigenschaften sich wesentlich von denen der gewöhnlichen Aggregatzustände — Festkörpern, Flüssigkeiten, Gasen — unterscheiden.

Das Plasma ist in der Natur und Technik allgegenwärtig: über 99% aller gesamten Materie im Weltall befindet sich im Plasmazustand. Aus Plasma bestehen interstellares Gas, alle Sterne, sowie die Ionosphäre und die Van-Allen-Gürtel, welche die Erde umgeben. Im täglichen Leben begegnet man Plasmen in Flammen oder auch in Lichtbögen beim Schweißen, sowie als Auslöser für das Licht aus den Leuchtstoffröhren. Das Plasma wird intensiv in Mikrosystemtechnik, Lichttechnik, Materialbearbeitung und Beschichtungstechnik verwendet. Wegen des „katalytischen Effektes“ wird das Plasma zum Abbau von Schadstoffen und zur Wasserreinigung benützt [Menz, 1993; Janzen, 1993].

---

<sup>1</sup> Das Plasma kann nicht nur als ein Gas, sondern auch als flüssiges oder festes Medium erfasst werden. Da es sich allerdings in dieser Arbeit nur um ein gasartiges Plasma handelt, wird im weiteren nur diese Plasmaart angesehen.

## 2.2 Physikalische Grundlagen der Plasmachemie

### 2.2.1 Plasmatemperatur

Die Temperatur eines Plasmas gehört zu seinen wesentlichen Erkennungszeichen. Da das Plasma als Ensemble von gasähnlichen Teilchen zu erfassen ist, lässt sich seine Temperatur aus der kinetischen Energie dieser Teilchen bestimmen. Befindet sich das System in thermischem Gleichgewicht, dann wird das ganze Ensemble nach der MAXWELL'schen Geschwindigkeitsverteilungsfunktion statistisch beschrieben. Diese Funktion stellt einen quantitativen Ausdruck für die Anzahl  $F$  aller Teilchen in einem schmalen Geschwindigkeitsbereich  $[V, V+dV]$  [Atkins, 2001] dar:

$$F = f(V)dV, \quad \text{mit } f(V) = \frac{2V^2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mV^2}{2kT}\right) \quad (2.1)$$

$m$ : Partikelmasse

$k$ : Boltzmannkonstante

$T$ : Partikeltemperatur

Aus (2.1) ist auch die Beziehung zwischen der mittleren kinetischen Energie ( $\bar{\varepsilon}$ ) und der quadratisch gemittelten Geschwindigkeit ( $\bar{V}_r$ ) zu ermitteln:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \bar{V}_r^2 = \frac{3}{2} kT \quad (2.2)$$

Jedoch unterscheidet sich ein Plasma von einem Gas in statistisch-thermodynamischer Hinsicht. Das Plasma besteht nicht nur aus einer Art von Teilchen sondern aus verschiedenen Teilchensorten — aus neutralen Teilchen, Ionen und Elektronen, von denen zunächst nicht angenommen werden kann, dass sie sich gleichartig verhalten. Dementsprechend zeichnet sich jede Teilchensorte durch eine eigene MAXWELL-Verteilung aus, so dass die Plasmatemperatur durch die Temperaturen entsprechender Plasmateilchensorten beschrieben wird: Elektronentemperatur  $T_e$ , Iontemperatur  $T_i$  und Neutralteilchentemperatur  $T_n$ .<sup>2</sup>

Aufgrund der internen Struktur seiner Bestandteile sind im Plasma auch weitere Beiträge zur Gesamtenergie von Bedeutung. Die gesamte Energie ( $\varepsilon$ ) eines Plasmas setzt sich nicht nur aus der Energie der Translationsbewegung ( $\varepsilon_{trans}$ ) sondern auch aus den Energieanteilen der Rotation der Moleküle ( $\varepsilon_{rot}$ ), aus den Kernschwingungen ( $\varepsilon_{schw}$ ) und aus den angeregten elektronischen Zuständen ( $\varepsilon_{elektr}$ ) zusammen [Shimamura, 1984]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{trans} + \varepsilon_{rot} + \varepsilon_{schw} + \varepsilon_{elektr} \quad (2.3)$$

<sup>2</sup> Wenn nicht zusätzlich erwähnt, wird im weiteren für Ionen und Neutralteilchen die gleiche Temperatur — Gastemperatur ( $T_g \sim T_i, T_n$ ) — angenommen.

Anhand der BOLTZMANN-Verteilung [Atkins, 2001] kann jedem Energiezustand eine entsprechende Temperatur —  $T_{trans}$ ,  $T_{rot}$ ,  $T_{schw}$ ,  $T_{elektr}$  — zugeschrieben werden. Nicht aber den Elektronen, die im chemischen Sinne keine eigene, interne Struktur aufweisen. Der Energie der Elektronen entspricht dadurch nur die Elektronentemperatur —  $T_e$ .

### 2.2.2 Ionisierungsgrad

Es sei  $n_i$  — Ionendichte und  $n_n$  — Neutralteilchendichte, dann beträgt der Ionisierungsgrad [Konuma, 1992]:

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_n} \approx \frac{n_i}{n_n}, \text{ falls } n_n \gg n_i \quad (2.4)$$

### 2.2.3 Quasineutralität

Besteht ein Plasma aus verschiedenen Sorten von Ionen und besitzt eine Elektronenanzahl  $N_e$ , dann gilt Folgendes [Konuma, 1992]:

$$N_e + \sum_j Z_j N_j = \sum_i Z_i N_i \quad (2.5)$$

Anionen      Kationen

$Z_j$ : negative Ladung des  $j$ -ten Iones

$Z_i$ : positive Ladung des  $i$ -ten Iones

Danach ist die Anzahl der negativen ( $N_j$ ,  $N_e$ ) und positiven ( $N_i$ ) Ladungen in einem Volumenelement gleich groß — Quasineutralität des Plasmas, d.h. im Gleichgewichtszustand bleibt das Plasma elektrisch neutral.

### 2.2.4 COULOMB-Wechselwirkung und Mikrofild

Da die Existenz eines Plasmas im allgemeinen mit der Anwesenheit verschiedener Ladungsträger verbunden ist, beruhen die Wechselwirkungen zwischen den geladenen Teilchen auf der weitreichenden elektrostatischen COULOMB-Kraft. Dies bewirkt, dass im Plasma der Ladungsträger nicht nur jeweils mit einem einzigen Stoßpartner in Wechselwirkung tritt, sondern gleichzeitig mit vielen Elektronen und Ionen wechselwirkt.

Zur theoretischen Behandlung der COULOMB'schen Wechselwirkung in einem Plasma vereinigt man die elektrischen Felder aller Ladungsträger, die auf ein geladenes Teilchen wirken, zu einem gemeinsamen elektrischen Feld — *Mikrofild*, welches am Ort des Teilchens vereint und dort wirksam wird [Drost, 1978]. Die Mikrofelder repräsentieren die summierte Wirkung der im Plasma statistisch verteilten Ladungsträger. Auf diese Weise erscheint das

Plasma in viele Mikrozellen aufgeteilt und daher, statt der in der Kinetik üblichen „Zusammenstöße“, wird die Wechselwirkung eines Teilchen mit dem Mikrofild behandelt. Damit verliert gleichzeitig auch die mittlere freie Länge ihren Sinn, da sie sich auf den Zusammenstoß zweier Teilchen bezieht. An ihre Stelle tritt die sog. *Relaxationsstrecke*  $S_R$ . Diese beschreibt die mittlere Flugstrecke, auf welcher der Ladungsträger durch Wechselwirkung mit dem Mikrofild eine Energieänderung um die mittlere thermische Energie  $kT$  erfährt [Drost, 1978]. Experimentell ergeben sich für  $S_R$  relativ kleine Werte, die bedeutend kleiner sind als die unter gleichen Bedingungen im Gas gemessenen mittleren freien Weglängen. Der Energieaustausch im Plasma zwischen den energieübertragenden Elektronen oder Ionen ist demnach intensiver als vom Standpunkt der kinetische Gastheorie zu erwarten wäre.

### 2.2.5 Debyelänge

Die Bedingung der Quasineutralität wird dann gewährleistet, wenn die charakteristische Länge des Systems ( $L$ ) erheblich größer als die Debyelänge ( $\lambda_D$ ) ist. Diese wird folgendermaßen definiert [Vossen, 1991]:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}} = 743 \sqrt{\frac{T_e (eV)}{n_e (cm^{-3})}} (cm) \quad (2.6)$$

$\epsilon_0$ : elektrische Feldkonstante

$k$ : Boltzmannkonstante

$e$ : Elektronenladung

$T_e$ : Elektronentemperatur<sup>3</sup>

$n_e$ : Elektronendichte

In einem nichtisothermen Plasma (s. Abschn. 2.4) mit den typischen Werten  $n_e = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  und  $kT_e = 1 \text{ eV}$ , beträgt  $\lambda_D = 7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$  [Konuma, 1992]. Damit bleibt die Debyelänge wesentlich kleiner als typische Systemdimensionen (Entladungsrohr, z.B. 10 cm).

### 2.2.6 Plasmaschilde

Das COULOMB-Feld ist zwar weitreichend, jedoch wird seine Wirkung auf einen Ladungsträger teilweise abgeschirmt. Aufgrund der Anziehung ungleichgeladener und der Abstoßung gleichgeladener Ladungsträger tritt ein Effekt auf, der als DEBYE'sche

<sup>3</sup> Oft wird die Temperatur in eV angegeben, wobei  $1 \text{ eV} = 11604 \text{ K} \approx 10^4 \text{ K}$ .

Abschirmung bekannt ist. Im Plasma kann man ein Elektron oder ein Ion von einer Raumladungswolke (sog. *Plasmaschild*) des entgegengesetzten Vorzeichens umgeben denken [Konuma, 1992]. Dabei bezeichnet  $\lambda_D$  die endliche Reichweite der COULOMB-Wechselwirkung der Ladungsträger und gibt die charakteristische Schilddicke an, auf der die Abschirmung beinahe komplett ist.

Wird nun ein Plasma in Kontakt mit einer isolierten, aber metallisch leitenden Fläche gelangen, dann besteht wegen der größeren Elektronenmobilität in der Nähe der Fläche eine sehr niedrige Elektronendichte. Ein positiv geladener Plasmaschild wird ausgebildet um den Abfluss der Ladungsträger aus dem Plasma zu regulieren. Der Elektronenmangel in dieser Region bewirkt nur wenige Anregungen in den Gasspezies. Deshalb erscheint diese Region dunkel und wird infolgedessen auch Dunkelraum genannt.

### 2.2.7 Elementarprozesse im Plasma

Entsprechend der Definition ist ein Plasma ein System von verschiedenen miteinander in Wechselwirkung befindlichen Teilchen. Die zahlreichen Teilchenzusammenstöße sorgen für eine Vielzahl von Prozessen, in deren Verlauf sich die Teilchen ineinander umwandeln. Diese Umwandlungsprozesse der Plasmateilchen untereinander, die für die Ausbildung und Erhaltung eines Plasmas wesentlich sind, werden als Elementarprozesse (EP) bezeichnet [Drost, 1978].

Die Kenntnis über die Art und Eigenschaften der EP ist wichtig für das Verständnis der Vorgänge im Plasma. Dazu gehören nicht nur die Ausbildung eines Plasmas und seine Aufrechterhaltung, sondern auch die chemische Stoffumwandlung im Plasma, d.h. die EP sind verantwortlich für die im Plasma stattfindenden chemischen Reaktionen.

## 2.3 Plasmaformen

Plasmen werden hinsichtlich des Neutralgasdruckes, der Temperatur (des gesamten Plasmas oder seiner Bestandteile), des Ionisierungsgrades und der Teilchenkonzentration charakterisiert. In Abb. 2.1 sind die Temperatur- und Elektronendichtebereiche der in der Natur und im Labor vorkommenden Plasmen gezeigt. Dabei ist das Gebiet Plasmachemie von zwei Plasmaformen geprägt: einem isothermen und einem nichtisothermen Plasma. Allerdings kann in bestimmten Grenzfällen der Unterschied zwischen den beiden Plasmaformen verwischt werden.

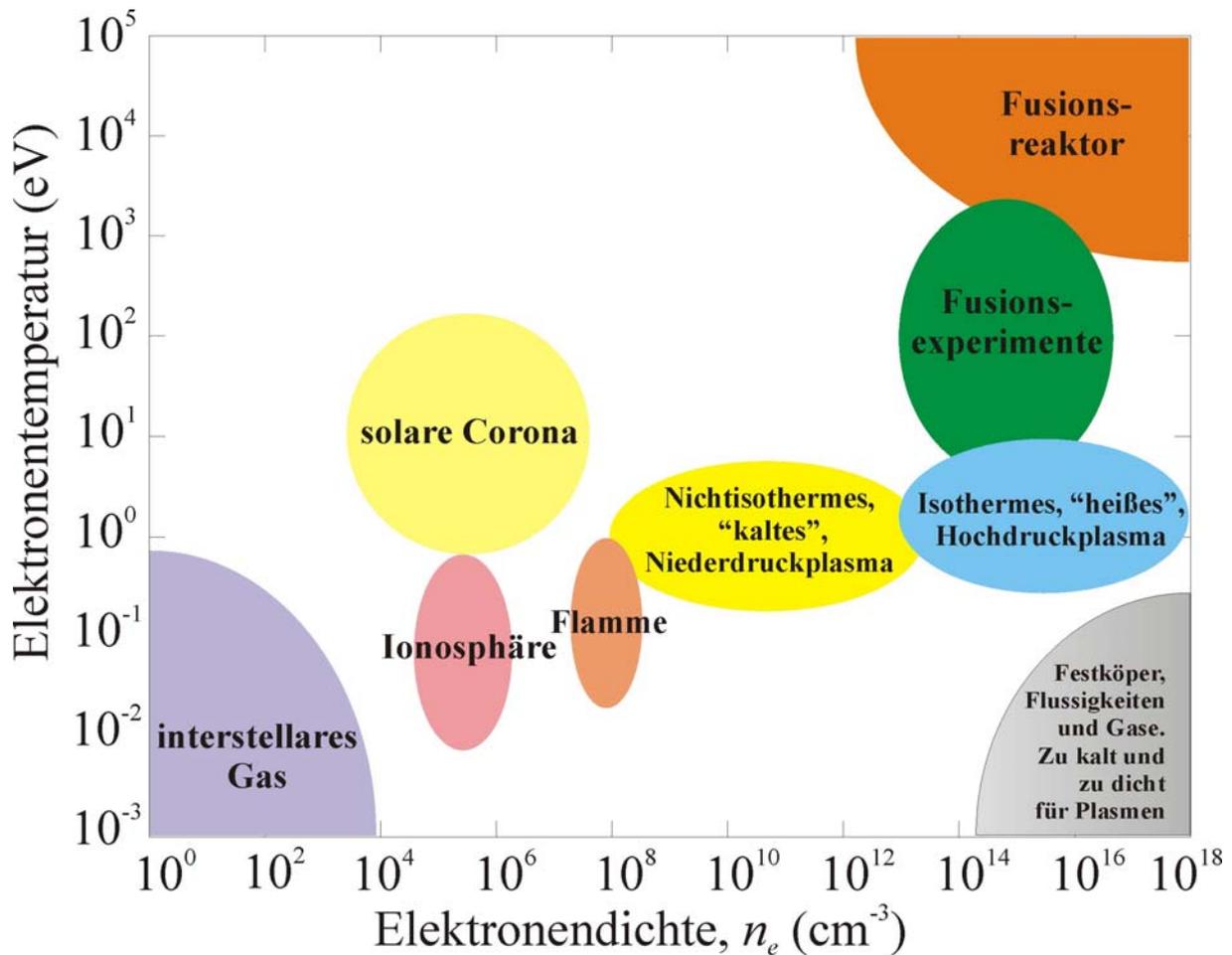


Abb. 2.1 Plasmen im Labor und in der Natur (nach [Hollahan, 1974; Goldston 1998]).

### 2.3.1 Isothermes Plasma

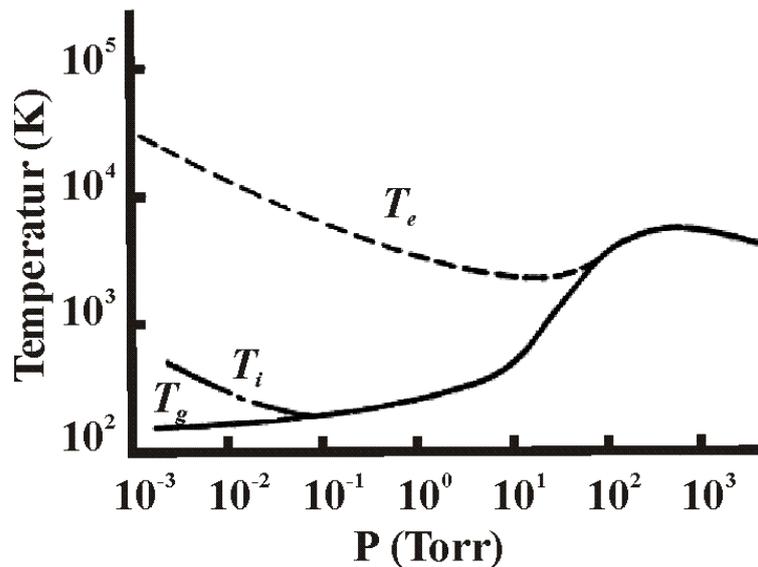
Das isotherme Plasma wird durch elektrische Entladung bei hohen Stromstärken und Drücken über 100 Torr erzeugt. Es besitzt dementsprechend die Elektronendichten von  $10^{14}$ – $10^{18}$   $\text{cm}^{-3}$  (Abb. 2.1). Da bei hohen Neutralgasdichten die Stoßprozesse zwischen den Plasmabestandteilen sehr häufig sind, liegen die Temperaturen schwerer Teilchen bei einigen Tausenden Kelvin (0.2–2 eV), und deshalb werden die isothermen Plasmen auch „heiße“ Plasmen genannt.

Bogenentladung, Funken- und Fackel-Entladung sind typische Techniken, durch die man ein isothermes Plasma erzeugen kann [Drost, 1978].

### 2.3.2 Nichtisothermes Plasma

Mit abnehmendem Druck fällt die Zahl energieaustauschender Stöße zwischen den Teilchen in einem Plasma ab. Wie Abb. 2.2 auf dem Beispiel eines Stickstoffplasmas zeigt, beginnen sich dabei die Temperaturen der Elektronen und der schweren Teilchen zu

unterscheiden. Bei einem Druck von unter 10 Torr nimmt das Plasma einen nichtisothermen Charakter an. Die Elektronentemperatur kann bei geeignet niedrigen Drücken mit einigen  $10^4$ – $10^5$  K sehr hohe Werte erreichen. Demgegenüber müssen Ionen- bzw. Neutralgastemperaturen von  $10^3$  oder sogar einigen  $10^2$  K als ausgesprochen „kalt“ gelten, was die Bezeichnung des nichtisothermen Plasmas als „kaltes Plasma“ rechtfertigt [Drost, 1978].

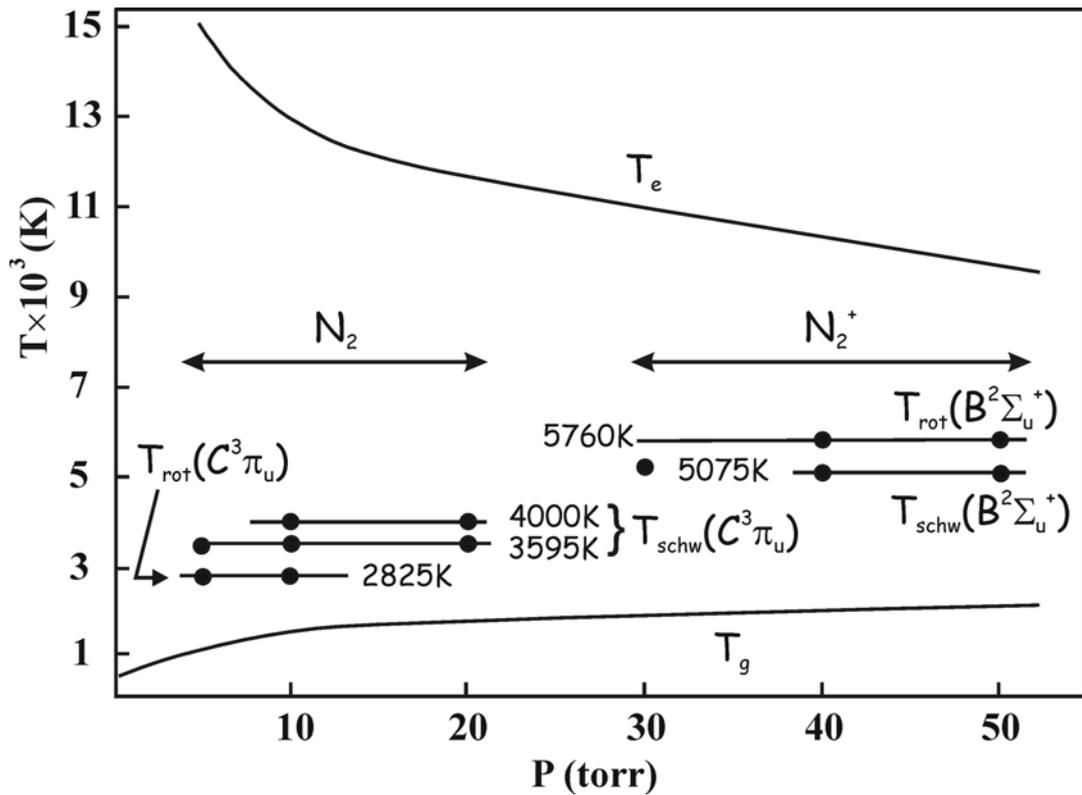


**Abb. 2.2** Zunahme des Nichtgleichgewichtscharakters eines Stickstoffplasmas mit abnehmendem Neutralgasdruck (nach [Baddour, 1967]).  $T_e$ ,  $T_i$ ,  $T_g$  entsprechen den Temperaturen von Elektronen, Ionen und Neutralgasteilchen.

Sind im Plasma auch Moleküle vorhanden, dann gilt für die relativen Temperaturen:

$$T_e > T_{elektr} > T_{schw} \geq T_{rot} > T_g$$

Wie sich diese im nichtisothermen Plasma verteilen, kann am Beispiel eines Stickstoffplasmas auch gezeigt werden (Abb. 2.3). Die Elektronentemperatur ( $T_e$ ) liegt über 10000 K, demgegenüber übersteigt die Gastemperatur ( $T_g$ ), die der Translationsenergie des Stickstoffgases entspricht, kaum 1000 K. Die Schwingungs- und Rotationstemperaturen, die aufgrund der inneren Struktur des Stickstoffmoleküls in Betracht genommen werden müssen, liegen dabei zwischen den beiden Temperaturen  $T_e$  und  $T_g$ .

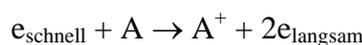


**Abb. 2.3** Temperaturen in nichtisothermem Stickstoffplasma als Funktion des Druckes.  $T_e$ : Elektronentemperatur,  $T_g$ : Gastemperatur,  $T_{schw}$ : Schwingungstemperatur,  $T_{rot}$ : Rotationstemperatur (nach [Cramarossa, 1974]).

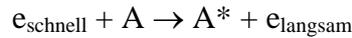
### 2.3.2.1 Elementarprozesse im nichtisothermen Plasma

Als Wesensmerkmal eines nichtisothermen Plasmas gilt seine Bildung durch ein elektrisches Feld. Dieses wirkt zwar auf Ionen und Elektronen gleichermaßen, setzt aber die Elektronen aufgrund ihrer geringen Masse in stärkere Bewegung. Durch Stoßprozesse übertragen die Elektronen die vom Feld aufgenommene Energie auf andere Plasmateilchen. In energetischer Hinsicht ist es dabei üblich, zwischen elastischen und inelastischen Prozessen zu unterscheiden. Bei den elastischen Stößen ist wegen der geringen Elektronenmasse die Summe an kinetischer Energie vor und nach dem Stoß unverändert. Bei den inelastischen wird ein Teil der kinetischen Energie als innere Energie auf die Stoßpartner übertragen. Da bei elastischen Stößen wenig Energie und bei inelastischen Stößen je nach den Wechselwirkungsbedingungen relativ viel Energie übertragen wird, spielen letztere eine wichtige Rolle bei EP in nichtisothermen Plasmen [Drost, 1978].

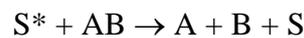
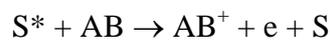
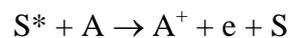
Wird durch einen Elektronenstoß die Energie auf das Atom übertragen, kann dies zu Ionisierung führen:



Parallel zur Ionisation werden Atome durch Elektronenstöße angeregt. In einem nichtisothermen Plasma ist die Anregung ein sehr häufiger und wohl einer der wichtigsten EP:

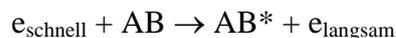


Die Lebensdauer in einem angeregten Zustand ist für die meisten Atome sehr kurz, da sie sehr schnell innerhalb von  $10^{-8}$  s, oder weniger, unter Emission eines Lichtquanten<sup>4</sup> in den Grundzustand übergehen [Konuma, 1992]. Der Übergang in den Grundzustand ist jedoch nicht von jedem Energieniveau erlaubt, sondern durch Auswahlregeln bestimmt wird. Wenn sich das Atom in einem Zustand befindet, aus dem die spontane Lichtquanten-Emission verboten oder sehr unwahrscheinlich ist, dann ist das Atom im sog. *metastabilen Anregungszustand*. Dieser kann dabei relativ lange Zeit (von  $10^{-3}$  bis einige Sekunden) stabil sein und wird im allgemeinen erst durch einen weiteren Stoßprozess gelöscht, wobei das metastabile Atom seine Anregungsenergie auf den Stoßpartner übertragen kann [Konuma, 1992]. Dieses kann zu sog. *Sensibilisierungsprozessen* führen, bei denen das energieübertragende Atom ( $S^*$ ) als Aktivator bzw. Sensibilisator auftritt [Drost, 1978, Cermak, 1966]. Solche Vorgänge führen zu neuen Anregungen oder Ionisationen, und bei molekularen Spezies auch zu Dissoziationen:

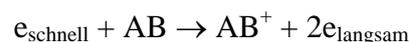
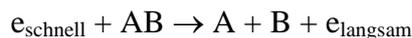


Oft wird das Plasmagas mit He- oder Ar-Spezies absichtlich verdünnt, um die Sensibilisierungsprozesse zu stimulieren [Henriques, 2002].

Die Elementarprozesse gestalten sich bei Anregung von Molekülen etwas komplexer als von Atomen, da neben den elektronischen auch Rotations- und Schwingungsanregungen möglich sind.



Außerdem können für Moleküle auch Dissoziationen sowie Ionisationsprozesse auftreten:



Durch die Stoßionisation kann es zur zusätzlichen Dissoziation kommen:




---

<sup>4</sup> Diese spontane Quantenemission ist die Ursache für ein charakteristisches Leuchten, das im Plasma beobachtet wird.

Die Energien der durch Elektronenstoß angeregten Zustände ergeben sich z. B. aus den Potentialkurvendiagrammen (Abb. 2.4).

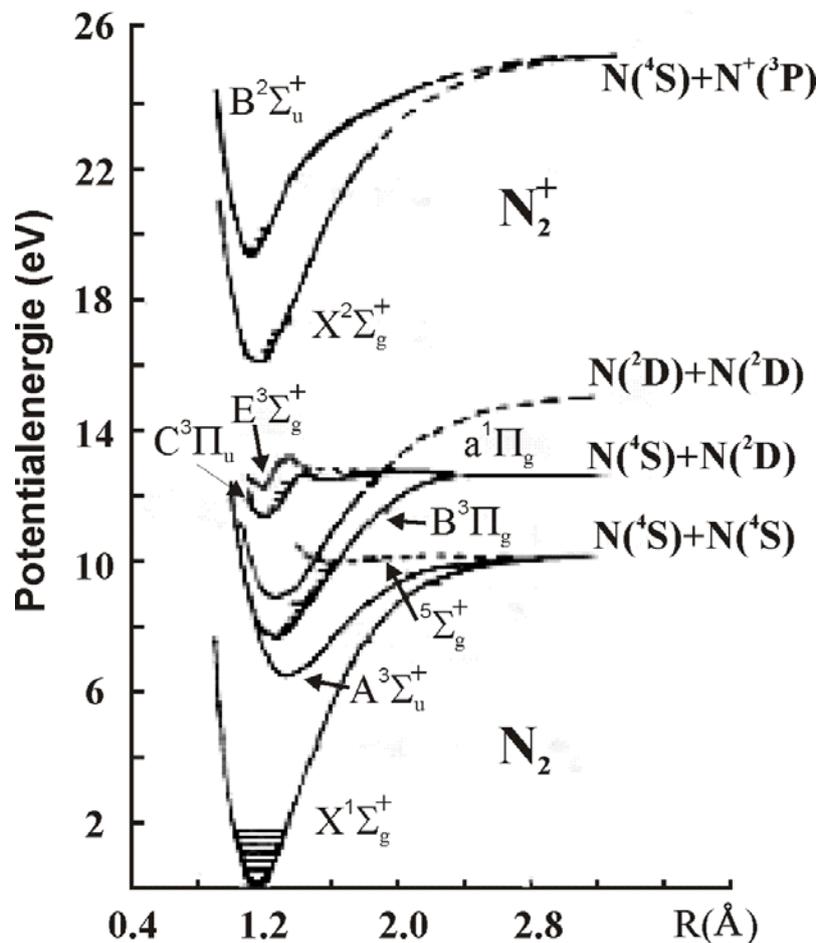
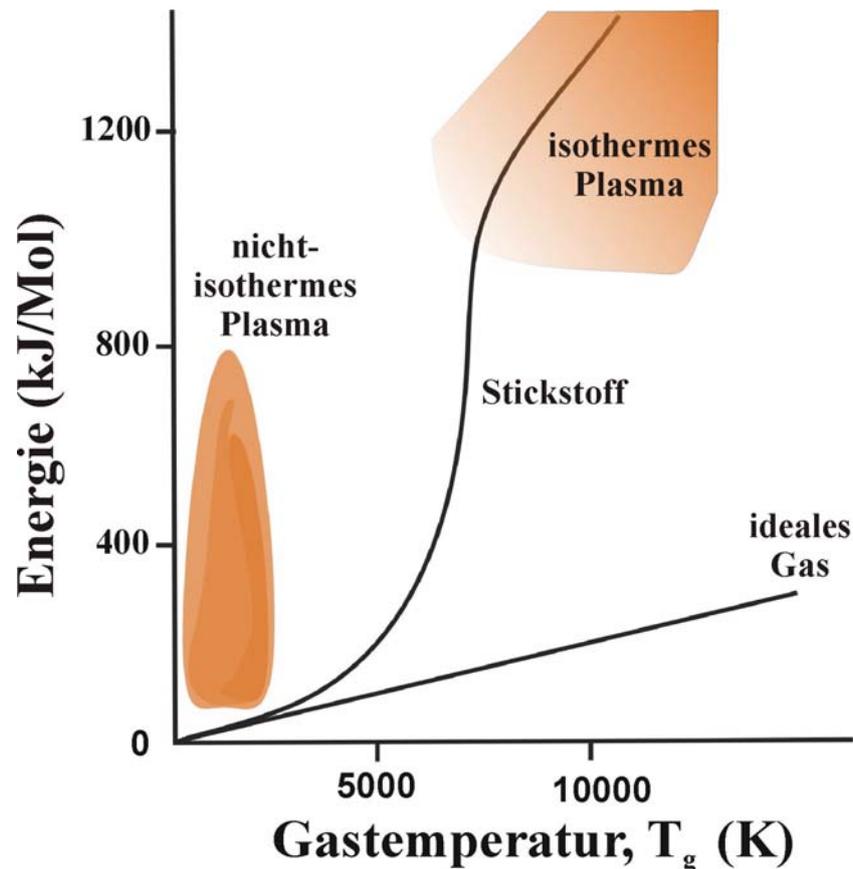


Abb. 2.4 Vereinfachtes Potentialkurvendiagramm für das  $N_2$ -Molekül (nach [Boisse-Laporte, 1997]).

Die angegebenen Beispiele repräsentieren einen wichtigen, dennoch geringen Teil der Stoßprozesse in einem nichtisothermen Plasma. Selbst in einfachsten Systemen können Zusammenstöße zwischen Ionen, neutralen Teilchen und den Plasma begrenzenden Wänden zu einer Vielfalt verschiedener Elementarprozessen führen.

### 2.3.2.2 Aktivierungsprozesse im nichtisothermen Plasma

Abb. 2.5 veranschaulicht am Beispiel des Stickstoffgases den Vergleich zwischen den inneren Energien des idealen Gases, des Stickstoffgases im Gleichgewichtszustand und eines isothermen bzw. eines nichtisothermen Stickstoffplasmas.



**Abb. 2.5** Innere Energie des Stickstoffgases in verschiedenen Systemen (nach [Vepřek, 1972]).

Da im nichtisothermen Plasma durch die Zusammenstöße mit Elektronen aus Neutralgaspartikeln stets angeregte Teilchen entstehen, weist dieses eine viel höhere innere Energie auf als das normale Gas bei gleicher Temperatur. Ein isothermes Plasma besitzt zwar auch eine große Zahl angeregter Teilchen, jedoch ist seine Existenz mit extrem hohen Gastemperaturen verbunden. Das isotherme Plasma kann deshalb als eine Variante der Hochtemperatur-Pyrolyse angesehen werden. Demgegenüber lässt das nichtisotherme Plasma die Reaktionen unter wesentlich mildereren Bedingungen ablaufen.

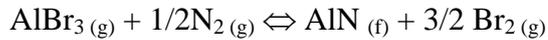
### 2.3.2.3 Wirkung des nichtisothermen Plasmas auf den Reaktionsablauf

Da bei nichtisothermen Plasmen außerhalb des thermodynamischen Gleichgewichts gearbeitet wird, weisen die Reaktionen in diesen Plasmen eine hohe Komplexität auf und lassen sich nur limitiert in Rahmen der klassischen chemischen Thermodynamik und Kinetik erfassen.

Die einfachsten Aussagen, die man aus thermodynamischen Untersuchungen erhalten kann, betreffen die Stabilität der Reaktionsprodukte. Ob bei einer Reaktion ein stabiles oder

instabiles Produkt vorliegt, kann man z. B. durch den Wert der freien Bildungsenthalpie ( $\Delta G$ ) der Reaktion bestimmen.

Als typisches Beispiel kann man die Synthese von AlN aus AlBr<sub>3</sub> und N<sub>2</sub> nehmen. Wegen der extrem hohen Dissoziationsenergie des Stickstoffmoleküls (945 kJ/mol) ist die Bildung von AlN gemäß:



ein endothermer Prozess, der bei 700 K in Richtung der Edukte verschoben ist ( $\Delta_{\text{R}}G_{700\text{K}} = 178 \text{ kJ/mol}$ ) [Knacke, 1991]. Dagegen findet in einem nichtisothermen Plasma eine weitgehende Anregung der Reaktanden statt, wobei durch Dissoziationen auch eine Möglichkeit zur Bildung des atomaren Stickstoffs besteht [Vepřek, 1971]. Dadurch lässt sich die Reaktion folgendermaßen (stark vereinfacht) umschreiben:



Nun ist die Bildung von AlN ein exothermer Prozess und der Reaktionsablauf entwickelt sich in Richtung der Produkte ( $\Delta_{\text{R}}G_{700\text{K}} = -76 \text{ kJ/mol}$ ).

Der Stoffwandlungsprozess im nichtisothermen Plasma ist auch ein dynamischer Prozess, der durch kinetische Vorgänge bestimmt wird. Dabei zeichnet sich die Plasmakinetik durch eine Reihe spezifischer Eigenschaften eines Plasmas aus. Hierzu gehören in erster Linie effektive Aktivierungsbedingungen, wodurch lokale Systeme von aktivierten Spezies existieren können. Überdies können für den Ablauf chemischer Reaktionen ganz andere Bedingungen veranlasst werden.

Die Entwicklung eines Stoffwandlungsprozesses kann dann in Anwesenheit des Plasmas vereinfacht wie folgend beschrieben werden:

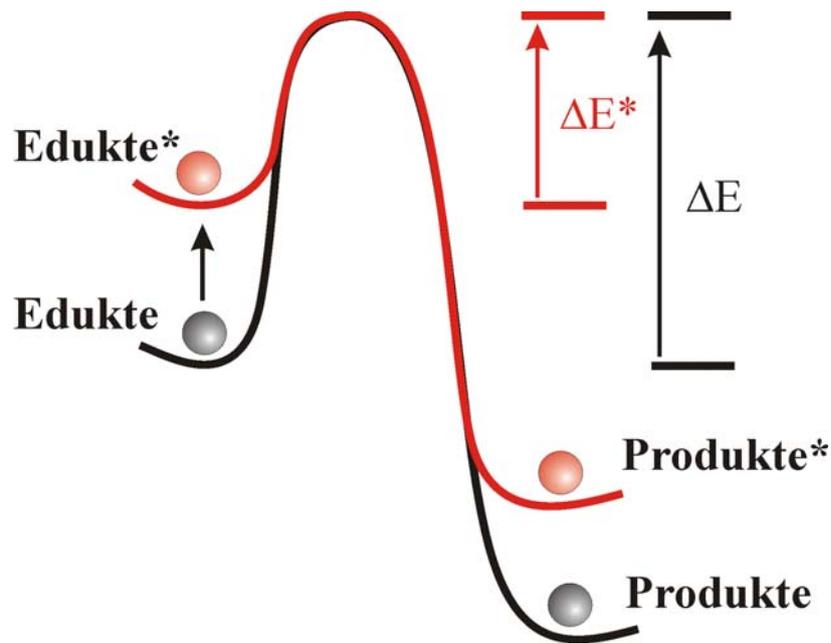
Zunächst werden die Edukte in die Reaktionszone transportiert, wo sie dem Plasma ausgesetzt werden. Dadurch entstehen im System hochaktive Spezies, die gemeinsam mit den Grundzustandspezies mit den Grenzflächen kollidieren. Bereits an dieser Stelle wird dem System durch diese angeregte Teilchen ein hoher Energiezustand verliehen. Vergleicht man jetzt bei gleichen Temperaturen die Aktivierungsenergie ( $\Delta E$ ) einer „normalen“, thermischen Reaktion (s. Abb. 2.6):



mit der entsprechenden Aktivierungsenergie ( $\Delta E^*$ ) einer Reaktion, in der die Edukte angeregt sind:



dann ist typischerweise  $\Delta E^* < \Delta E$ .<sup>5</sup>



**Abb. 2.6** Aktivierungsenergiediagramm für eine thermische (schwarze Kurve) und eine plasmaunterstützte (rote Kurve) Reaktion (nach [Rossnagel, 1990]).

Als Beispiel der plasmachemischen Aktivierung kann die Herstellung von Schichten im metastabilen quasibinären System AlN–TiN dienen [Prange, 2000].

Das kubische Titannitrid (TiN) kristallisiert im NaCl-Strukturtyp, dagegen kristallisiert Aluminiumnitrid (AlN) hexagonal, isotyp zu Wurtzit. Durch Anwendung des nichtisothermen Stickstoffplasmas kann mit dem Einbau von Aluminium in die TiN-Struktur die metastabile kubische  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ -Phase bis auf  $x = 0.83$  hergestellt werden. Die Kristallstruktur von  $\text{Al}_{0.83}\text{Ti}_{0.17}\text{N}$  bleibt trotz des hohen AlN-Gehaltes von der kubisch-flächenzentrierten TiN-Struktur geprägt. Dieses Phänomen kann aufgrund der Bildung der metastabilen, kubischen AlN-Phase mit der NaCl-Struktur erklärt werden [Lee, 1996], die unter den Plasmabedingungen entsteht und sich mit kubischem TiN zu den  $\text{Al}_x\text{Ti}_{1-x}\text{N}$ -Phasen mischt.

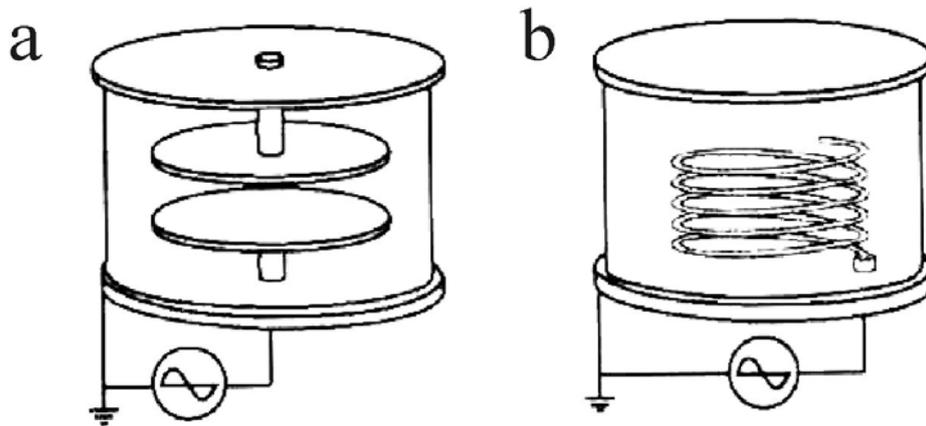
### 2.3.2.4 Erzeugung eines nichtisothermen Plasmas

Am einfachsten kann ein nichtisothermes Plasma erzeugt werden, wenn an zwei getrennten Elektroden in einem evakuierten (etwa  $10^{-1}$  Torr) Glasrohr eine elektrische Spannung angelegt wird [Boening, 1988]. Dadurch entsteht eine der bekanntesten

<sup>5</sup> Man darf nicht vergessen, dass ein Plasma vom kinetischen Standpunkt streng genommen ein Nichtgleichgewichtssystem ist. Unter dieser Bedingung braucht die klassische ARRHENIUS-Kinetik nicht unbedingt gültig zu sein. Hiermit kann man jedoch die klassische Vorstellung als sehr anschauliche zum Illustrieren des Einflusses eines Plasmas auf den Reaktionsablauf benutzen.

Entladungsformen, die z. B. in Leuchtstoffröhren angewendet wird, eine sog. *Glimmentladung*.

Eine andere Möglichkeit ist die Hochfrequenzmethode, in der die Energiezufuhr durch ein HF-Feld (Hochfrequenz) geschieht. Gewöhnlich wird eine RF-Entladung (Radiofrequenz) oder eine MW-Entladung (Mikrowellenfrequenz) bei Neutralgasdrücken von  $10^{-3}$  bis 10 Torr verwendet [Konuma, 1992]. Die Energiezufuhr an das Plasmagas erfolgt dabei entweder kapazitiv über zwei Elektroden (Abb. 2.7a) oder induktiv durch ein Wirbelfeld (Abb. 2.7b).



**Abb. 2.7** Schematischer Aufbau zweier RF-Anlagen mit einer kapazitiven (a) bzw. induktiven (b) Energiezufuhr (nach [Konuma, 1992]).

## 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden präparative, technische und analytische Methoden vorgestellt, die zur Synthese und bei den Untersuchungen der in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen verwendet wurden.

### 3.1 Präparative Arbeitsmethoden

#### 3.1.1 Luftempfindliche Substanzen

Beim Umgang mit halogenhaltigen Ausgangsstoffen zum PECVD-Verfahren (s. Abschn. 3.3–3.4) wurden folgende Sicherheitsmassnahmen getroffen:

- Handhabung und Präparation der Substanzen erfolgte unter Anwendung der SCHLENK-Technik oder in einem mit Argon befüllten Handschuhkasten
- Die Substanzen wurden im Handschuhkasten aufbewahrt, wobei eine zusätzliche Abdichtung der Gefäßen durch Parafilmband oder Schliffdeckel erfolgte

#### 3.1.2 Schutzgasanlage und Handschuhkasten

Alle präparativen Versuche wie die Sublimation der Ausgangsstoffe für PECVD oder die plasmachemische Darstellung von Nitriden wurden an einer Schutzgasanlage bei Anwendung der SCHLENK-Technik durchgeführt.

Das Schutzgas Argon (99.996%, Fa. MESSER-GRIESHEIM) wurde zur Trocknung über Blaugel (Silikagel mit  $\text{CoCl}_2$  als Indikator) und Molekularsieb (3 bis 5 Å) geleitet. Danach wurden Sauerstoff- und Stickstoffspuren mittels eines glühenden Titanschwammes entfernt. Mit Hilfe eines folgenden Oxisorb-Katalysators ( $\text{Cr}^{2+}$  auf Silicagel) [Krauss, 1969] wurden die Restsauerstoffspuren beseitigt.

Zur Handhabung luftempfindlicher Substanzen stand ein Handschuhkasten (Fa. M. BRAUN) zur Verfügung. Dieser wurde mit Argon (99.996%, Fa. MESSER-GRIESHEIM) gefüllt, von dem mittels Molekularsiebes und BTS-Katalysators (Fa. BASF) die Sauerstoff- und Wasserspuren entfernt wurden. Die Argonatmosphäre wurde stetig auf  $\text{O}_2$  ( $< 0.2$  ppm) und  $\text{H}_2\text{O}$  ( $< 0.4$  ppm) überprüft.

### 3.1.3 Reinigung der Ausgangssubstanzen

Die Reinigung von Metallhalogeniden, die als Ausgangsstoffe für die plasmachemische Darstellung von Nitriden dienen, erfolgte durch Sublimation im Vakuum, wozu eine Sublimationsanlage verwendet wurde [Brauer, 1975].

Zerkleinerte  $\text{TiBr}_4$  (98%, Fa. ALFA-AESAR),  $\text{ZrCl}_4$  (99.9%, Fa. ALDRICH),  $\text{HfCl}_4$  (98%, Fa. ALDRICH),  $\text{NbCl}_5$  (98%, Fa. ALDRICH),  $\text{TaCl}_5$  (99.99%, ALFA-AESAR) und  $\text{MoCl}_5$  (99.6 %, Fa. STREM CHEMICALS) wurden im Handschuhkasten in die Sublimationsanlage gebracht und konnten danach an einer Schutzgasanlage im Vakuum sublimiert werden.

Zunächst wurden die Sublimationstemperaturen der gegebenen Halogenide aus der Änderung ihrer Dampfdrücke mit der Temperatur gemäß der Gleichung (3.1) bestimmt:

$$\lg(p, K) = e \cdot 10^3 \cdot T^{-1} + f \cdot \lg(T) + g \quad (3.1)$$

$e, f, g$ : experimentell zu bestimmend Konstanten

Weiterhin wurden die aus Gleichung (3.1) berechneten Temperaturverläufe von Dampfdrücken jeweiliger Halogenide graphisch dargestellt (Abb. 3.1).

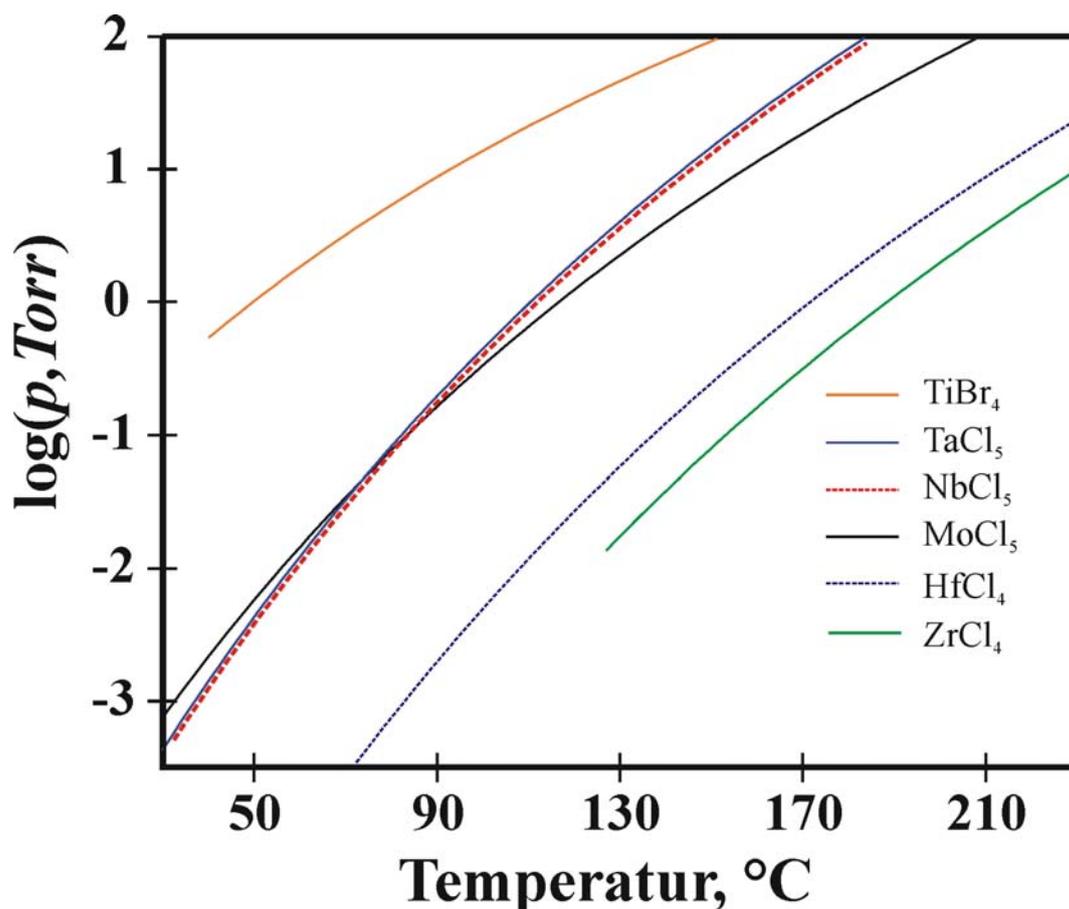


Abb. 3.1 Die aufgrund der experimentellen Daten [Binnewies, 2002] berechnete Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke sublimierter Metallhalogenide.

Die Halogenide wurden im Vakuum zur für den Druck von  $10^{-2}$  Torr berechneten Sublimationstemperatur langsam erhitzt, bis der Sublimationsanfang durch einen Drucksprung festgestellt wurde. Danach wurde die Sublimation in der Regel innerhalb von 1–2 Tage durchgeführt, währenddessen sich die Substanzen an einem Kühlfinger niederschlugen. Nach Abschluss der Sublimation wurde die Anlage in den Handschuhkasten gebracht, das Sublimat wurde vom Kühlfinger abgetrennt und in einem SCHLENK-Gefäß aufbewahrt.

Die Reinheit sublimierter Substanzen wurde anhand von Röntgenbeugung untersucht, wobei die erhaltenen Diffraktogramme denen aus der Literatur für die jeweiligen Chloride entsprachen. Tabelle 3.1 gibt die wichtigen Eigenschaften der untersuchten Metallhalogenide wieder.

**Tabelle 3.1** Eigenschaften sublimierter Metallhalogeniden

Substanz	$T_{\text{subl}}, ^\circ\text{C}^{\text{a}}$	Farbe	Raumgruppe	Literatur
$\text{TiBr}_4^{\text{b}}$	20 (–)	Gelb	$P\bar{a}\bar{3}$	[Trojanov, 1990]
$\text{TaCl}_5$	80 (58)	Weiß	$C2/m$	[Rabe, 2000]
$\text{NbCl}_5$	65 (58)	Gelb	$C2/m$	[Hönle, 1990]
$\text{MoCl}_5^{\text{c}}$	55 (57)	Braun	$P\bar{1}$	[Beck, 1997]
$\text{HfCl}_4$	120 (107)	Weiß	$P2/c$	[Niewa, 1995]
$\text{ZrCl}_4$	130 (123)	Weiß	$P2/c$	[Krebs, 1970]

<sup>a</sup> In Klammern sind die berechneten Werte der Sublimationstemperatur gegeben [Binnewies, 2001].

<sup>b</sup> Das aus der Flasche genommene Präparat von  $\text{TiBr}_4$  beginnt unter einem Druck von 1 Torr bereits bei Raumtemperatur zu sublimieren.

<sup>c</sup> In Röntgenbeugungsdiagrammen wurden Reflexe von zwei anderen polymorphen Formen von  $\text{MoCl}_5$  beobachtet, deren Strukturen in der Raumgruppe  $P2/c$  bzw.  $Pnma$  auch von Beck *et al.* beschrieben wurden.

## 3.2 PECVD-Verfahren

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD-Verfahren) geschieht die Abscheidung der Festkörperkomponenten aus einer chemischen Gasphasenreaktion an einer erhitzten Oberfläche [Pierson, 1999]. Die Festkörperkomponenten werden allgemein aus einem oder mehreren flüchtigen anorganischen sowie eventuell organometallischen Vorläuferverbindungen (engl.: Precursor<sup>6</sup>) gestellt, indem sie sich in der Gasphase in einer Reaktionskammer zersetzen. Um die Transportrate des Precursor in die Reaktionskammer zu

<sup>6</sup> Es wird im weiteren der englische Begriff „Precursor“ benutzt.

erhöhen, benutzt man oft ein Trägergas. Oft verwendet man auch ein reaktives Gas, das sich an der Abscheidung beteiligt.

Die Herstellung von Übergangsmetallnitriden erfolgt gewöhnlich durch thermische CVD oder Plasmaunterstützte CVD (PECVD-Verfahren<sup>7</sup>). Bei der thermischen CVD wird die Aktivierungsenergie thermisch zugeführt, wozu meist Substrattemperaturen oberhalb 900 °C erforderlich sind. Beim PECVD-Verfahren wird die Aktivierungsenergie für die gewünschten chemischen Prozesse durch ein nichtisothermes Plasma gestellt, was Abscheidungsprozesse bei deutlich niedrigeren Temperaturen ermöglicht (vgl. auch Abschn. 2.3.2.3).

### 3.3 Aufbau der PECVD-Anlage

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit lag einer der Schwerpunkte auf der Entwicklung und dem Aufbau einer experimentellen PECVD-Anlage. Die Anlage wurde maximal flexibel aufgebaut, um den Ansprüchen zur Herstellung verschiedener Übergangsmetallnitride schnell angepasst werden zu können.

Der Aufbau der PECVD-Anlage ist in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Sie besteht aus einem *Gasaufbereitungssystem*, einem *Precursor-Versorgungssystem*, einer *Abscheidekammer* und einem *Vakuumsystem*.

Stickstoff wird im *Gasaufbereitungssystem* gereinigt, um Wasser- und Sauerstoffspuren zu entfernen, und dann ins *Precursor-Versorgungssystem* geleitet. Dort vermischt er sich mit dem verdampften Precursor und wird in die Plasmaregion von der *Abscheidekammer* weitergeführt. Das Plasma entsteht dort innerhalb eines Quarzglasrohres zwischen zwei parallelen Elektroden. Bei dieser Anordnung wird ein Wechselstrom mit einer Frequenz von 13.56 MHz an die Elektrode **1** angelegt, die Elektrode **2** wird geerdet und dient als Halter für das Substrat. Das *Vakuumsystem* hält die Evakuierung der gesamten Anlage sowie den Prozessdruck in der *Abscheidekammer* konstant. Der Druck wird mittels zweier Druckmessgeräte (Fa. EDWARDS) kontrolliert, wobei der in dieser Arbeit angegebene Systemdruck immer vom Druckmessgerät **2** stammt. Die Abscheidungszeit beträgt normalerweise 2–4 Stunden.

---

<sup>7</sup> In der Literatur findet man auch andere Abkürzungen, z. B. PACVD (Plasma Activated CVD), PICVD (Plasma-Induced CVD) oder einfach Plasma CVD

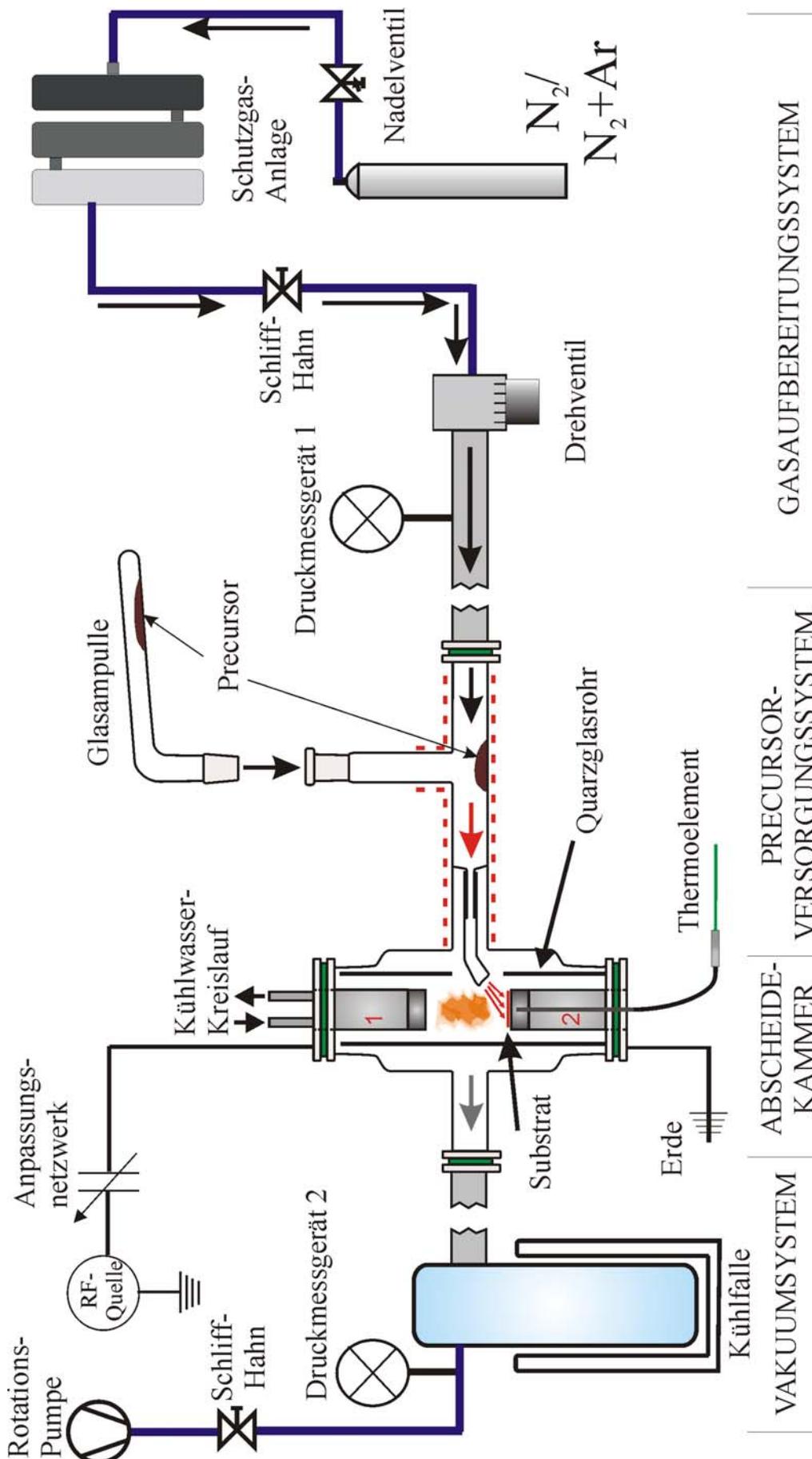


Abb. 3.2 Experimentelle PECVD-Anlage.

### 3.3.1 Gasaufbereitungssystem

Zur Abscheidung verschiedener Nitridschichten wird Stickstoff (99.999%, Fa. WESTFALEN AG) oder ein Stickstoff/Argon-Gasgemisch (10 Vol.-% N, beide Gase 99.999%, Fa. KRAISS&FRIZ) als Träger- und gleichzeitig als Reagensgas verwendet.

Gasaufbereitung wird an der Schutzgasanlage (vgl. auch Abschn. 3.1) durchgeführt (Abb. 3.2). Das Trägergas wird zunächst über Blaugel und Molekularsiebe getrocknet, dann sind aus ihm mit einem BTS-Katalysator und einem weiteren Oxisorb-Katalysator die Sauerstoffverunreinigungen zu entfernen. Danach wird das Gas ins *Precursor-Versorgungssystem* geleitet, wobei sich der Massendurchfluss ( $F$ ) mittels eines Drehventils regulieren lässt. In der Regel liegen die  $F$ -Werte zwischen 60 und 120 cm<sup>3</sup>/s, was Arbeitsdrücken von 1 bis 4 Torr entspricht.

### 3.3.2 Precursor-Versorgungssystem

Wie Abb. 3.2 zeigt, besteht das *Precursor-Versorgungssystem* aus zwei in T-Form zusammenschmolzenen Glasröhren mit jeweils den Maßen 18 mm × 170 mm und 13 mm × 120 mm (Innendurchmesser × Länge). Das Ganze ist von einer Seite an die *Abscheidekammer* angeschmolzen und von der anderen Seite über einen Vitonring an das *Gasaufbereitungssystem* angeschlossen.

Die Metallhalogenide (ca. 200 mg) werden im Handschuhkasten (s. auch Abschn. 3.1) in eine gebogene Glasampulle mit Schliff NS 14 gebracht, die dann mit einer Glaskappe geschlossen wird. Die Ampulle wird im Gegenstrom des Stickstoffs am System — das vorher evakuiert, aufgeheizt und mit Stickstoff gefüllt wurde — mittels der SCHLENK-Technik verbunden (Abb. 3.2).

Die Verdampfung halogenhaltiger Precursor erfolgt mit einer Heißluftpistole (HG3002LCD, Fa. STEINEL), wobei die Verdampfungstemperatur mit dem Temperaturmessgerät (Typ 902P, Fa. EUROTHERM) über das NiCr – NiAl-Thermoelement mit der Genauigkeit von ±2 °C gemessen wird.

### 3.3.3 Abscheidekammer

Die Kammer ist aus einem 160 mm hohen Glasgefäß aufgebaut, das aus zwei an ein Glasrohr (65 mm Innendurchmesser) angeschmolzenen NW 40 Glasflanschen besteht (Abb. 3.2). Die Seitenflächen des Gefäßes sind gegenüberliegend an das *Vakuumsystem* (links in Bezug auf Schema in Abb. 3.2) und das *Precursor-Versorgungssystem* angeschmolzen.

Das 38 mm × 160 mm Quarzglasrohr (Innendurchmesser × Höhe) ist in das Glasgefäß eingesetzt (fette Linien in Abb. 3.2), um die Plasmadichte zu erhöhen und das Erhitzen des Glases zu minimieren. Auf der Seitenfläche dieses Quarzglasrohres befindet sich ein 7 mm breites „Schlitz-Fenster“ (vgl. Abb. 3.2) für ein Precursorzufuhr-Röhrchen aus Quarzglas, so dass die untere Spitze des Röhrchens sich exakt im „Fenster“ befindet.

Zwei Elektroden von jeweils 22 mm Durchmesser sind gegeneinander über die NW40 Flansche mittels Metallringen mit Vitondichtungen am Glasgefäß festgeklemmt, so dass die Elektroden sich im Quarzglasrohr befinden. Der Abstand zwischen den Elektrodenoberflächen beträgt dabei 35 mm. Die beiden Elektroden werden über einen Wasserkreislauf gekühlt.

Ein Hochfrequenzgenerator (PFG 1000 RF, Fa. HÜTTINGER) liefert kapazitiv über die Elektroden seine Leistung (max. 1000 W) mit einer Frequenz von 13.56 MHz mittels eines Anpassungsnetzwerkes (PFM 1500 A, Fa. HÜTTINGER) in das Plasma.

Das Substrat ist auf der unteren, geerdeten Elektrode **2** platziert. In dieser befindet sich auch das mit dem Temperaturmessgerät (Typ 818P, Fa. EUROTHERM) verknüpfte NiCr – NiAl Thermoelement zur Bestimmung der Substrattemperatur.

### 3.3.4 Vakuumsystem

Eine Drehschieberpumpe (Fa. LEYBOLD) mit einer Pumpleistung von 65 l/min wird zur Evakuierung des Systems verwendet. Vor dem Abscheidungsbeginn erfolgt die Regelung des Druckes durch das Drehventil (s. Abschn. 3.3.1), das die Zufuhr des Trägergases steuert. Die aggressiven Gase (evtl. Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>), die während des PECVD-Prozesses entstehen, werden in einer Kühlfalle ausgefroren und nach der Abscheidung entsorgt.

### 3.3.5 Vorbereitung der Anlage für die Abscheidung

Zuerst wird die Anlage bis zu einem Druck von  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr evakuiert. Danach wird die *Abscheidekammer* mit dem geladenen Substrat im Plasma bei einer Temperatur von 400 °C in einem Stickstoffstrom von 60 cm<sup>3</sup>/s für 30 Minuten getempert. Sobald die *Abscheidekammer* bis auf Raumtemperatur abgekühlt ist, evakuiert man die ganze Anlage noch ein Mal bis zu einem Druck von  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr. Danach wird die Anlage mit Stickstoff gefüllt, die Ampulle mit Precursor wird angeschlossen und die Anlage wird wieder evakuiert ( $2 \cdot 10^{-3}$  Torr).

### 3.3.6 Substrate

Für die Abscheidungsexperimente wurden grundsätzlich Substrate aus Silizium (100) und BN verwendet.

#### *Silizium*

Die Siliziumsubstrate wurden durch Sägen einer (100)-orientierten 500 µm dicken Silizium-Scheibe ( $\varnothing$  100 mm) erstellt, so dass ihre Größen von  $5 \times 10$  bis  $10 \times 20$  mm variierten.

Das Substrat wurde zunächst mit destilliertem Wasser gespült, dann wurde es im Ultraschallbad für 20 Minuten in einem Glas mit Ethanol (chemisch rein, Fa. MERCK) gereinigt und weiterhin ebenso für 20 Minuten mit Aceton (chemisch rein, Fa. MERCK) behandelt. Anschließend war das Substrat bei Temperatur von 100 °C zu trocknen.

#### *Bornitrid*

Scheiben aus hexagonalem Bornitrid mit je 20 mm Durchmesser und einer Dicke von 1 mm wurden für die Abscheidungen verwendet, die bereits auf Siliziumsubstraten erfolgreich waren. Der Vorteil eines BN-Substrates gegenüber einem Si-Substrat liegt darin, dass der bei der Abscheidung entstehende Belag vollständig — wenn auch mit einer BN-Verunreinigung — vom Substrat als Pulver zu erhalten ist. Auch zu Messungen elektrischer Eigenschaften abgeschiedener Schichten sind dielektrische BN-Substrate gegenüber den Si-Substraten, die wegen der p-Dotierung leitfähig sind, besser geeignet.

Zur Reinigung der BN-Substrate wird dieselbe Prozedur wie bei den Si-Substraten verwendet. Zusätzlich werden die BN-Substrate bei einer Temperatur von 900 °C im Vakuum ( $10^{-6}$  Torr) innerhalb von 8 Stunden ausgeheizt.

#### *Analyse*

Keine Verunreinigung von Sauerstoff oder anderen Elementen wurde anhand EDXS-Untersuchungen (s. Seite 35) auf der Oberfläche der präparierten Silizium- bzw. BN-Substrate nachgewiesen.

Kleine Proben von jeweiligen Substraten wurden auch als Pulver mittels Röntgenbeugung untersucht (s. Seite 36). Das vom Si-Substrat erhaltene Pulverbeugungsdiagramm stimmte mit dem entsprechenden Beugungsdiagramm für kubisches Si (Raumgruppe  $Fd\bar{3}m$  [Batchelder, 1964]) überein. Das vom BN-Substrat erhaltene Beugungsdiagramm konnte einer aus der Literatur bekannten hexagonalen BN-Phase (JCPDS Nr. 45-896) zugeordnet werden.

### 3.4 Spezielle Apparaturen

#### 3.4.1 Apparatur zur Ammonolyse von Metallhalogeniden

Zur Ammonolyse von Metallhalogeniden wurde eine von *Lengauer* beschriebene Anlage verwendet [**Lengauer, 1988**].

Im Handschuhkasten wurde ein Mo-Schiffchen mit ca. 1 g Metallhalogenid-Pulver in ein Quarzglasreaktionsrohr gebracht. Das Rohr wurde danach von beiden Seiten mit Schlifffähnen geschlossen und in einen Rohrofen eingesetzt. Nachdem die Hähne geöffnet waren, wurde Ammoniak [99.98%, Fa. GERLLING HOLZ+CO] durch das Rohr geleitet. Nach Einstellen des Ammoniakstroms auf etwa 0.1 l/min wurde das Rohr innerhalb einer Stunde bis auf die Reaktionstemperatur aufgeheizt. Nach zwei Stunden wurde das Produkt auf Raumtemperatur abgekühlt und weiter untersucht.

### 3.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDXS) und Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die nichtluftempfindlichen Proben wurden mittels EDXS (s. auch Seite 9) mit einem OXFORD Si-Detektor bei Elektronenstrahlenergien von 10–20 keV und Signalakkumulation von 60–120 s am Rasterelektronenmikroskop (TESCAN 5120MM) untersucht. Die Messungen wurden nicht nur qualitativ durchgeführt, die Zusammensetzung der Probe konnte, auch wenn nur halbquantitativ, analysiert werden. Dazu wurden im Schnitt 3–4 Messungen auf verschiedenen Bereichen der Probe durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden dann für jedes Element summiert und gemittelt. Die minimale Detektierungsgrenze von Sauerstoff wurde auf 4–5 At-% gesetzt.

Da es sich bei den meisten Messungen um Schichtproben handelte, wurden die Untersuchungen nicht nur auf der Probenoberfläche, sondern auch auf der Flanke eines in die Schicht vor der Messung gemachten Kraters durchgeführt. Diese Prozedur gewährleistet, dass es sich bei der gemessenen Zusammensetzung nicht um eventuelle oberflächliche Verunreinigungen oder eine nach der Abscheidung gebildete oberflächliche Oxidschicht handelt.

## 3.6 Röntgenbeugungsanalyse

### 3.6.1 Probenpräparation

Die luftempfindlichen Proben (s. auch Abschn. 3.1.1) wurden in Glaskapillaren (Fa. HILGENBERG) mit verschiedenen Durchmesser (in der Regel 0.1–0.3 mm) untersucht. Die Proben wurden im Handschuhkasten gemörsert und in die Kapillaren gebracht. Danach wurden die Kapillaren mit Vakuumfett versiegelt, aus dem Handschuhkasten entnommen und abgeschmolzen.

Für nichtluftempfindliche Proben wurden außer Kapillaren auch Flachbett-Probenträger (Fa. STOE) verwendet.

### 3.6.2 Diffraktometrie

Röntgenbeugungspulverdiagramme der untersuchten Proben wurden mittels eines automatischen Röntgendiffraktometers (STADI-P, Fa. STOE) bei Raumtemperatur in Debye-Scherrer- und Transmissionsgeometrie mit fokussierter Cu-K $\alpha_1$ -Strahlung ( $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Dabei standen verschiedene ortsempfindliche Detektoren zur Verfügung: ein linearer Mini-PSD mit  $6^\circ$ , ein gebogener PSD mit  $40^\circ$  und ein „online“ Image-Plate-PSD mit  $130^\circ$  Sehfeld.

Da in vielen Fällen die Abtragung der Schicht vom Si-Substrat als Pulver nicht möglich war, wurden die Beugungsdiagramme derartiger Proben direkt an Substraten in Reflexionsgeometrie aufgenommen. Dazu wurde das oben beschriebene Röntgendiffraktometer mit einem Probenträger für die Messungen in Reflexionsgeometrie (Fa. STOE) ausgerüstet. Die Schichten wurden rotierend in Bragg-Brentano-Geometrie vermessen.

### 3.6.3 Phasenanalyse und Rietveldverfeinerung

Die anhand von Strukturmodellen berechneten Beugungsdiagramme bekannter und neuer Verbindungen wurden mit dem Programm WinXPOW erzeugt und graphisch dargestellt [WinXPOW]. Auch zur Bearbeitung der Beugungsdiagramme wurde dasselbe Programm verwendet, womit auch die qualitative Phasenanalyse aus der PDF-Datenbank sowie die Bestimmung der Reflexlagen und Gitterparameterverfeinerung (nach einem einfachen ungewichteten Kleinste-Quadrate-Algorithmus) möglich war. Zur grafischen Darstellung von Strukturmodellen wurde das Programm Diamond verwendet [Diamond].

Die Rietveldverfeinerungen von einigen Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Proben (s. Abschn. 5.2.2) wurden mit dem Programmpaket CSD durchgeführt [CSD, 1989]. Der Untergrund war dabei parabelförmig eingepasst. Eine PSEUDO-VOIGT-Funktion [CSD, 1994; Young, 1995] wird zur Profilanpassung verwendet.

Zur Expressverfeinerung von Gitterkonstanten bereits bekannter Verbindungen wurde außerdem das Programmpaket GSAS [GSAS&EXPGUI] verwendet. Der Untergrund wurde allgemein mit einer CHEBYSCHEV-POLYMONIAL-Funktion angepasst. Die PSEUDO-VOIGT'sche Funktion wurde für die Profilanpassung benutzt.

Die Übereinstimmung zwischen den Beobachtungswerten ( $y_{oi}$ ) und den berechneten ( $y_{ci}$ ) Werten ( $y_i$  – Höhe über dem Untergrund für den Reflex an der Stelle  $i$ ) wird durch den *Residuum* (den ungewichteten Profil-R-Wert  $R_p$  und gewichteten Profil-R-Wert  $R_{wp}$ ) in % angegeben [Allmann, 2003]:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{oi} - y_{ci}|}{\sum_i y_{oi}} \quad (3.2) \quad R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i w_i (y_{oi})^2}} \quad (3.3)$$

Die  $R_{wp}$  sind die Größen, die bei der Methode der kleinsten Quadrate minimalisiert werden ( $S_y$  - minimierte Größe):

$$S_y = \sum_i w_i (y_{oi} - y_{oc})^2 \quad \text{mit } w_i = \frac{1}{y_{oi}} \quad (3.4)$$

Als Erwartungswert für  $R$  kann man

$$R_{Erw} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i y_{oi}}} \quad (3.5)$$

berechnen mit  $N$  = Zahl der Messpunkte und  $P$  = Zahl der variierenden Parameter.

Das Gütekriterium einer Verfeinerung wird durch den „goodness of fit“ ( $GOF$ ) angegeben:

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{Erw}} \quad (3.6)$$

Nach der Aufspaltung in die einzelnen Reflexe lässt sich die Güte der Einzelintensitäten aufgrund des verwendeten Startmodells vergleichen. Hierzu verwendet man auch den sog. *Bragg-R-Wert* ( $R_{Bragg}$ ):

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_{ok} - I_{ck}|}{\sum_k I_{ok}} \quad (3.7)$$

Die  $I_{ok}$  entsprechen nur bei aufgelösten Einzelreflexen den beobachteten Intergralintensitäten. Bei überlappenden Reflexen werden diese entsprechend den berechneten Werten ( $I_{ck}$  = berechnete Integralintensität des k-ten Reflexes) aufgeteilt.

Im CSD-Programm wird die Gleichung (3.3) modernisiert, indem auch der Untergrund berücksichtigt wird:

$$R(Pr) = \frac{\sum_i \left| (y_{oi} - \text{Untergrund}_i) - \sum_j y_{cj} \right|}{\sum_i |y_{oi} - \text{Untergrund}_i|} \quad (3.8)$$

Für (3.5) und (3.7) stehen auch modernisierte Gleichungen zur Verfügung:

$$R(Exp) = \frac{\sum_i \sigma y_{oi}}{\sum_i y_{oi}} \quad (3.9) \quad R(I) = \frac{\sum_i \left| I_{ok} - \sum_j I_{cj} \right|}{\sum_i I_{oi}} \quad (3.10)$$

### 3.7 Hochoflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Feinbereich-Elektronenbeugungsaufnahmen (SAED)

HRTEM-Untersuchungen (engl.: High Resolution Transmission Electron Microscopy) wurden in Kombination mit SAED (engl.: Selected Area Electron Diffraction) an einem Transmissionselektronenmikroskop (CM30/ST, Fa. PHILIPS) mit LaB<sub>6</sub>-Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt. Das Punktauflösungsvermögen betrug 0.19 nm bei einer sphärischen Aberrationskonstante von  $C_s = 1.15$  mm.

Die Proben wurden gemörsert und in *n*-Butanol suspendiert. Die Suspension wurde auf ein engmaschiges Kohlenstoff/Kupfernetz (Fa. PLANO) aufgetragen. Nach der Trocknung wurde das Netz mittels eines  $\pm 25^\circ$  Doppelkipphalters (Fa. GATAN) in das Mikroskop gebracht. Alle Abbildungen wurden mit einer Multiscan-CCD-Kamera (Fa. GATAN) aufgenommen.

Die Computersimulationen von HRTEM-Abbildungen (Multislice-Methode [Cowley, 1990]) und von SAED-Diagrammen (kinematische Approximation der Intensitäten) wurden anhand des EMS Programmpakets [EMS] durchgeführt. Für die Simulationen wurden Defokusunschärfe  $\Delta = 7$  nm und Halbwinkel der Strahlkonvergenz  $\alpha = 1.2$  mrad verwendet. Die Fouriertransformationen der Abbildungen wurden mit dem Programm Digital Micrograph [DigMic] berechnet.

Mit einem entsprechenden EDX Detektor (Hp-Ge, Fa. NORAN) konnten die Proben auch am Transmissionsmikroskop qualitativ und bezüglich ihrer Zusammensetzung halbquantitativ analysiert werden.

### 3.8 Messung der magnetischen Eigenschaften

Da die maximal verfügbare Substanzmenge für die Messung nur etwa 1–2 mg (je nach der Probe) betrug, konnten die Proben nur qualitativ auf supraleitende Eigenschaften in Messungen der diamagnetischen Abschirmung eines äußeren Magnetfelds mit einem SQUID-Magnetometer (MPMS-Magnetometer, Fa. QUANTUM DESIGN) untersucht werden.

Die Proben wurden zunächst in eine Gelatine-Kapsel gebracht, die dann in das Magnetometer eingesetzt wurde. Nach Abkühlen der Probe auf 2 K im Nullfeld wurde bei angelegtem äußeren Feld von 6mT die Magnetisierung  $M$  zwischen 2 K und 15 K (Abschirmungseffekt) aufgenommen [van den Berg, 1988]. Im gleichen Magnetfeld wurden die Proben dann beim Abkühlen von 15 K nach 2 K gemessen (Meissner-Effekt). Die kritische Temperatur ( $T_c$ ) supraleitender Proben wurde graphisch aus der Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung ( $M$ ) abgeschätzt.

### 3.9 Elektrische Widerstandsmessungen

Der elektrische Widerstand wurde direkt auf den an BN-Substraten hergestellten Schichten mittels einer Gleichstrom-Vierpunkt-Technik gemessen [van der Pauw, 1958]. Die Widerstandsmessungen wurden mit einem Micro-Ohmmeter (Typ 580, Fa. KEITHLEY) und einer Stromquelle (Typ 224, Fa. KEITHLEY) computergesteuert durchgeführt. Die Proben wurden mit einer Rate von 1K/min von 300 bis 4 K abgekühlt und dann wieder bis auf 300 K aufgeheizt. Der Widerstand wurde währenddessen in 2 K-Schritten bei driftender Temperatur gemessen. Der spezifische Widerstand  $\rho(T)$  konnte aus der Schichtdicke  $d$  und dem gemessenen Widerstandswert  $R(T)$  ermittelt werden:

$$\rho(T) = R(T) \cdot d \cdot \frac{\pi}{\ln 2} \quad (3.11)$$

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands konnte danach graphisch dargestellt werden.

Aus der Messungen des elektrischen Widerstands lässt sich die Energielücke ( $\Delta E$ ) zwischen Valenz- und Leitungsband in Halbleitern anhand der Gleichung

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp\left[-\frac{\Delta E}{kT}\right] \quad (3.12)$$

---

bestimmen [**Rudden, 1995**]. Da bei steigenden Temperaturen  $\rho$  sich asymptotisch an  $\rho_0$  annähert, kann  $\Delta E$  durch Auftragung von  $\ln(\rho(T))$  über  $1/T$  berechnet werden.

## 4 Binäre Nitride von Titan, Zirkonium und Hafnium

Die Mononitride von Ti, Zr und Hf sind von großer industriellen Bedeutung und wurden seit langem intensiv untersucht [Ullmann, 1979]. Sie kristallisieren im Steinsalz-Strukturtyp und sind typische Vertreter von Einlagerungsverbindungen, bei denen die Oktaederlücken des metallischen Gitters vollständig oder teilweise statistisch mit Stickstoffatomen besetzt sind. Deshalb können diese Nitride in sehr breiten Homogenitätsbereichen existieren. Im Hinblick auf ihre elektronische Struktur und die damit verbundenen physikalischen Eigenschaften sind TiN, ZrN und HfN von besonderem Interesse: Sie sind metallisch und werden bei tiefen Temperaturen supraleitend (maximale Sprungtemperatur: 5.6 K (TiN); 10.0 K (ZrN) und 8.7 K (HfN) [Lengauer, 1990]).

In den Systemen Ti–N und Hf–N, nicht aber im System Zr–N, sind auch zahlreiche Subnitride mit unterschiedlichen Kristallstrukturen zu finden. Im Zr–N System ist jedoch das orthorhombisch kristallisierende  $Zr_3N_4$  bekannt. Vor kurzem wurde aber auch über zwei neue stickstoffreiche kubische Verbindungen berichtet:  $c$ - $Zr_3N_4$  und  $c$ - $Hf_3N_4$  [Zerr, 2003].

### 4.1 Allgemeines<sup>8</sup>

#### 4.1.1 System Ti–N

Das Phasendiagramm des Systems Ti–N ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Das hexagonale Gitter des  $\alpha$ -Titans (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ,  $a = 2.951 \text{ \AA}$  und  $c = 4.684 \text{ \AA}$  [Wood, 1962]) kann bis zu 5 At.-% Stickstoff ( $\sim TiN_{0.05}$ ) aufnehmen, wobei sich der Homogenitätsbereich der festen Lösung ( $\alpha$ -Ti(N)) bei hohen Temperaturen bis zu etwa  $TiN_{0.3}$  ausbreiten kann. Auch die Hochtemperaturform des Titans, das kubisch-raumzentrierte  $\beta$ -Titan (Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ ,  $a = 3.3111 \text{ \AA}$  [Spreadborough, 1959]), bildet bei hohen Temperaturen eine feste Lösung mit Stickstoff aus, wobei bis zu 6 At.-% Stickstoff ( $\sim TiN_{0.06}$ ) aufgenommen wird (Abb. 4.1).

---

<sup>8</sup> Es wird im folgenden die Darstellungsart der einzelnen Nitride außer in besonderen Fällen nicht erwähnt. Man stellt die Übergangsnitride der 4. Nebengruppe gewöhnlich bei hohen Temperaturen aus den Elementen oder durch Ammonolyse der entsprechenden Halogenide dar. Ist dies nicht der Fall, wird darauf hingewiesen. Wenn nicht besonders erwähnt, beziehen sich die angegebenen Homogenitätsbereiche der Nitridphasen auf Raumtemperatur.

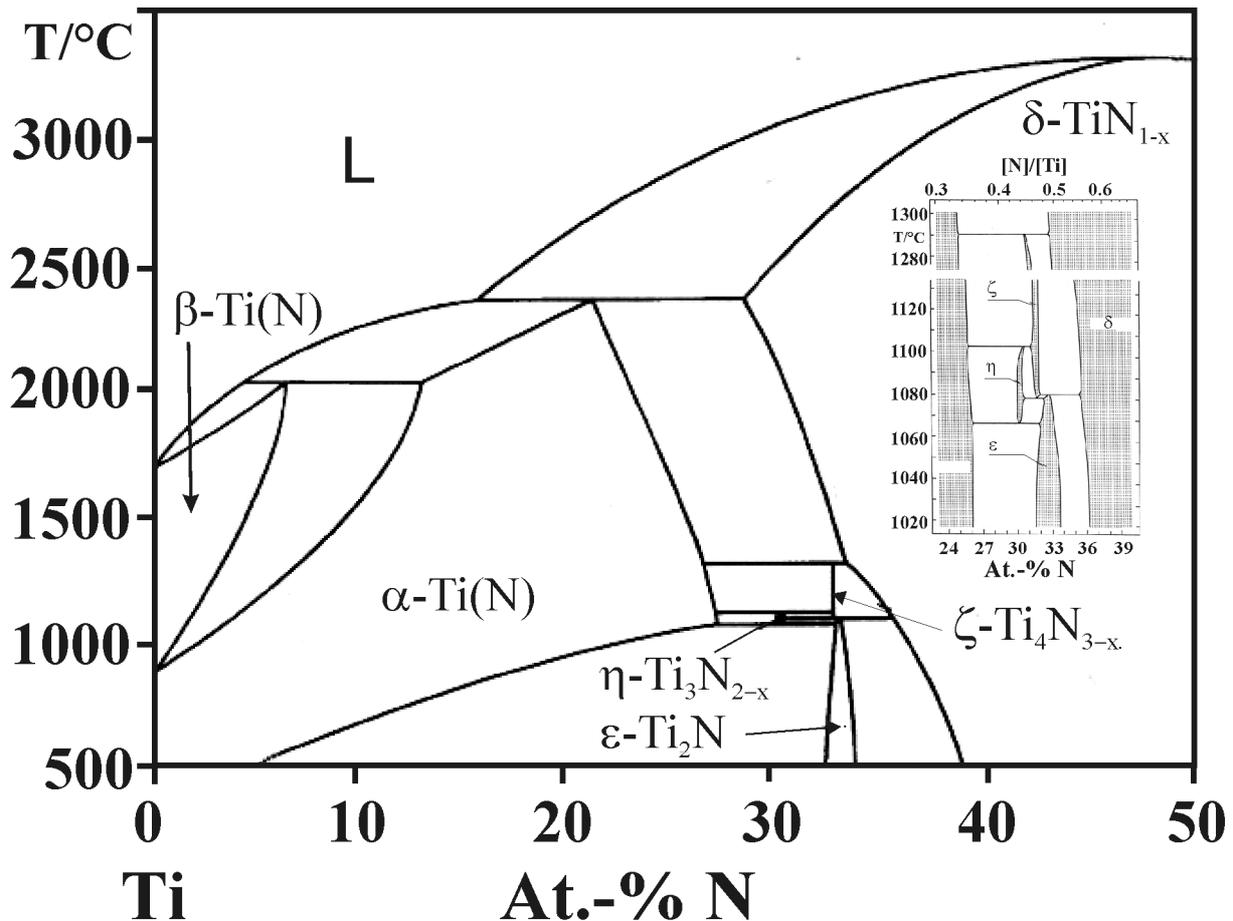


Abb. 4.1 Phasendiagramm des Systems Ti–N (nach [Lengauer, 1991; Wriedt, 1987]). Die Einfügung stellt zusätzlich den Subnitridbereich des Phasendiagramms im System Ti–N dar.

Durch schnelles Abschrecken im System Ti–N konnten zwei Hochtemperatur-Subnitridphasen —  $\eta$ -Ti<sub>3</sub>N<sub>2-x</sub> und  $\zeta$ -Ti<sub>4</sub>N<sub>3-x</sub> — kristallisiert werden [Lengauer, 1986a].  $\eta$ -Ti<sub>3</sub>N<sub>2-x</sub> existiert in einem schmalen Homogenitätsbereich bei ca. 30 At.-% N ( $\sim$ TiN<sub>0,43</sub>) und in einem engen Temperaturintervall (1066–1103 °C);  $\zeta$ -Ti<sub>4</sub>N<sub>3-x</sub> tritt bei ca. 32 At.-% N ( $\sim$ TiN<sub>0,47</sub>) und einer Temperatur zwischen 1078 und 1290 °C auf (Abb. 4.1 in der Einfügung). Die beiden Nitride kristallisieren trigonal in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  und weisen eine rhomboedrische Elementarzelle mit  $a = 7.4236 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 23.16^\circ$  (hex. Aufstellung:  $a_h = 2.9809 \text{ \AA}$ ;  $c_h = 21.6642 \text{ \AA}$ ) bzw.  $a = 9.8070 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 17.47^\circ$  (hex. Aufstellung:  $a_h = 2.9795 \text{ \AA}$ ;  $c_h = 28.965 \text{ \AA}$ ) auf. Die Kristallstrukturen dieser Nitride bestehen aus hexagonalen Ti-Atomschichten, deren Packung einer dichtesten Anordnung ABABCBCAC... ( $\eta$ -Ti<sub>3</sub>N<sub>2-x</sub>) bzw. ABABCACABCBC... ( $\zeta$ -Ti<sub>4</sub>N<sub>3-x</sub>) entspricht. Stickstoffatome besetzen dabei die Oktaederlücken des Metalluntergitters.

Das Subnitrid  $\text{Ti}_2\text{N}$  liegt in einem engen Homogenitätsbereich um 33 At.-% N vor (Abb. 4.1) und kristallisiert tetragonal, im *anti*-Rutil-Strukturtyp in der Raumgruppe  $P4_2/mnm$  ( $a = 4.9452 \text{ \AA}$  und  $c = 3.0342 \text{ \AA}$ ) [Holmberg, 1962].

Die seit langem bekannte goldgelbe Phase  $\delta\text{-TiN}_{1\pm x}$  [van Arkel, 1924] kristallisiert kubisch im NaCl-Strukturtyp (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ) und tritt in einem sehr breiten Homogenitätsbereich auf (vgl. Abb. 4.1).<sup>9</sup> Die großen Abweichungen vom idealen Verhältnis  $\text{N/Ti} = 1$  sind durch Unterbesetzung des Stickstoff- oder Metallteilgitters bedingt [Lengauer, 1992a]. Da derartige Unterbesetzungen von einer Gitterkontraktion begleitet sind, erscheint das Maximum des Gitterparameters beim 1:1-Verhältnis in der Abb. 4.2 als einfachste Folge dessen, dass bei  $\delta\text{-TiN}$  diese Idealzusammensetzung  $\text{TiN}_{1.00}$  mit der geringsten Fehlordnung verbunden ist. In der Tat weist Lengauer darauf hin, dass die beiden Gitter in stöchiometrischem TiN vollständig besetzt sind.

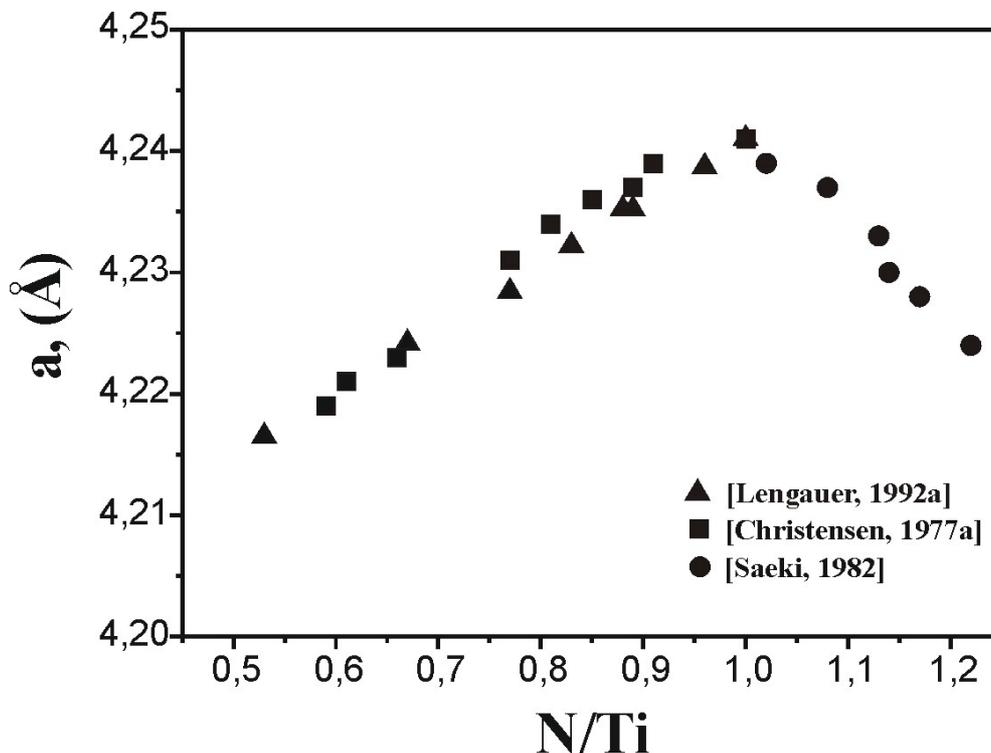


Abb. 4.2 Abhängigkeit der Gitterparameter in  $\delta\text{-TiN}_{1\pm x}$  von der Zusammensetzung.

Die kubische  $\delta\text{-TiN}_{1\pm x}$ -Phase erfährt einen Ordnung-Unordnung-Übergang ( $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ ) in die metastabile Phase  $\delta'\text{-TiN}_{1-y}$ , die bei Temperaturen um ca.  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  und in einem Homogenitätsbereich von 33.3–37.5 At.-% N ( $\sim \text{TiN}_{0.5-0.6}$ ) existiert [Lobier, 1969; Lengauer, 1992b]. Nach Neutronenbeugungsuntersuchungen weist  $\delta'\text{-TiN}_{1-y}$  ( $y = 0.5$ ) eine tetragonale

<sup>9</sup> Das überstöchiometrische  $\delta\text{-TiN}_{1+x}$  ( $x$  bis zu 0.22) kann z. B. durch Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{NH}_3$  hergestellt werden [Saeki, 1982].

Überstruktur (Raumgruppe  $I4_1/amd$ ;  $a = 4.1493 \text{ \AA}$  und  $c = 8.7858 \text{ \AA}$ ) auf und stellt eine geordnete Strukturvariante des kubischen  $\delta\text{-TiN}_{1\pm x}$  dar [Christensen, 1985].

Ogleich die Existenz der  $\text{Ti}_3\text{N}_4$ -Phase unter hohem Druck und bei hoher Temperatur theoretisch vorhergesagt wurde [Ching, 2000; Kroll, 2004a], konnte sie *bis dato* noch nicht hergestellt werden. Zwar hat man die Präparation der überstöchiometrischen Titanitride mittels unterschiedlicher Beschichtungstechniken realisiert [Arnell, 1996; Fix, 1991; Perry, 1988], jedoch handelte es sich immer um Produkte im Steinsalz-Strukturtyp.

#### 4.1.2 System Zr–N

Das Phasendiagramm des binären Systems Zr–N ist in Abb. 4.3 dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass hier keine Subnitridphasen wie in den benachbarten Systemen Ti–N und Hf–N existieren.

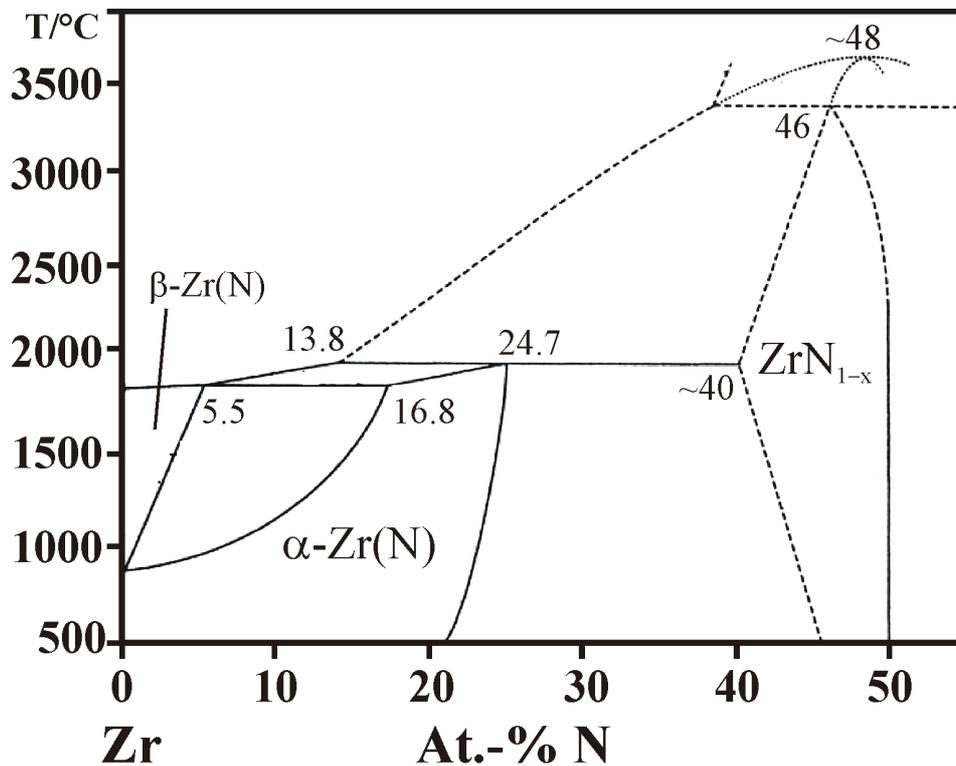


Abb. 4.3 Phasendiagramm des Systems Zr–N (nach [Gribaudo, 1994]).

Ebenso wie im System Ti–N sind im System Zr–N zwei feste Lösungen zu finden (Abb. 4.3). Die Löslichkeitsgrenze des Stickstoffs in hexagonalem  $\alpha$ -Zirkonium (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ,  $a = 3.2318 \text{ \AA}$  und  $c = 5.1483 \text{ \AA}$  [Russel, 1954a]) liegt bei ca. 21 At.-% N ( $\sim\text{ZrN}_{0.27}$ ). Die Mischkristalle des kubisch-raumzentrierten  $\beta$ -Zirkoniums (Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ ,  $a = 3.5453 \text{ \AA}$  [Russel, 1954b]) existieren nur bei hohen Temperaturen bis 5.5 At.-% N ( $\sim\text{ZrN}_{0.06}$ ).

Das beim perfekten Verhältnis  $N/Zr = 1$  goldgelbe  $ZrN_{1\pm x}$  kristallisiert wie  $\delta$ - $TiN_{1\pm x}$  kubisch im Steinsalz-Strukturtyp [Becker, 1925]. Eine Einkristallprobe mit der Zusammensetzung  $ZrN_{1.00}$  wurde anhand von Neutronenbeugung untersucht [Christensen, 1975], wobei die volle Besetzung aller Oktaederlücken des kubisch-flächenzentrierten Metalluntergitters ( $a = 4.585 \text{ \AA}$ ) von N-Atomen festgestellt wurde. Bei Abweichung vom idealen 1:1-Verhältnis ändert sich der Gitterparameter im stickstoffarmen Existenzbereich von  $ZrN_{1\pm x}$  im Gegensatz zu  $\delta$ - $TiN$  nur sehr wenig ( $ZrN_{0.83}$ :  $4.585 \text{ \AA}$ ;  $ZrN_{1.00}$ :  $4.584 \text{ \AA}$ ) [Rudy, 1961]; ( $ZrN_{0.86}$ :  $4.580 \text{ \AA}$ ;  $ZrN_{1.00}$ :  $4.578 \text{ \AA}$ ) [Christensen, 1977a]. Bei stickstoffreichen Präparaten von  $ZrN_{1+x}$  wurde eine kleine Abnahme des Gitterparameters mit steigendem  $x$ -Wert beobachtet ( $ZrN_{1.02}$ :  $4.569 \text{ \AA}$ ;  $ZrN_{1.22}$ :  $4.550 \text{ \AA}$ ) [Juza, 1964]. Juza *et al.* wiesen allerdings darauf hin, dass ihre Proben eine zweite Phase mit der Zusammensetzung  $Zr_3N_4$  enthielten. Allem Anschein nach handelte es sich um die orthorhombische  $Zr_3N_4$ -Phase.

Das Zirkonium erreicht seine maximale Valenz in rotbraunem Zirkoniumnitrid  $Zr_3N_4$ , das sich durch Ammonolyse von  $ZrCl_4$  herstellen lässt [Lerch, 1996]. Es ist isostrukturell mit  $Eu_3O_4$  [Bärnighausen, 1962] und kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pnam$  mit den Gitterparametern  $a = 9.7294 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.8175 \text{ \AA}$  und  $c = 3.0342 \text{ \AA}$  [Baur, 1996]. Die Kristallstruktur von  $Zr_3N_4$  besteht aus drei verschiedenen Sorten von Zr-Atomen, die oktaedrisch, überkappt trigonal prismatisch und verzerrt oktaedrisch von N-Atomen koordiniert sind. Die Zr-Polyeder bilden Ketten, die über Ecken und Flächen bzw. Kanten und Flächen sowie nur über Flächen miteinander verknüpft sind.

Über die Hochdrucksynthese eines neuen kubischen Zirkoniumnitrides der Zusammensetzung  $Zr_3N_4$  wurde vor kurzem berichtet [Zerr, 2003]. Die Synthese erfolgte in einer Diamantstempelzelle bei Reaktion von Zr-Metall bzw. Zr/ZrN-Mischung mit Stickstoff bei Temperaturen von 2500 bis 3000 K (15.6–18 GPa). Nach Zerr *et al.* kristallisiert  $c$ - $Zr_3N_4$  isostrukturell mit  $Th_3P_4$  [Meisel, 1939] in der Raumgruppe  $I\bar{4}3d$  ( $a = 6.740 \text{ \AA}$ ). In dieser Kristallstruktur werden die Metallatome durch N-Atome 8-fach koordiniert, wobei sich das Zr-Koordinationspolyeder als ein Trigondodekaeder beschreiben lässt. Vor kurzer Zeit wurde auch über die Herstellung dünner Schichten von  $c$ - $Zr_3N_4$  berichtet [Chhowalla, 2005]. Bedauerlicherweise machen die Autoren keine Angaben über die Gitterparameter des hergestellten Nitrides.

### 4.1.3 System Hf–N

Abb. 4.4 gibt das Phasendiagramm des Systems Hf–N wieder.

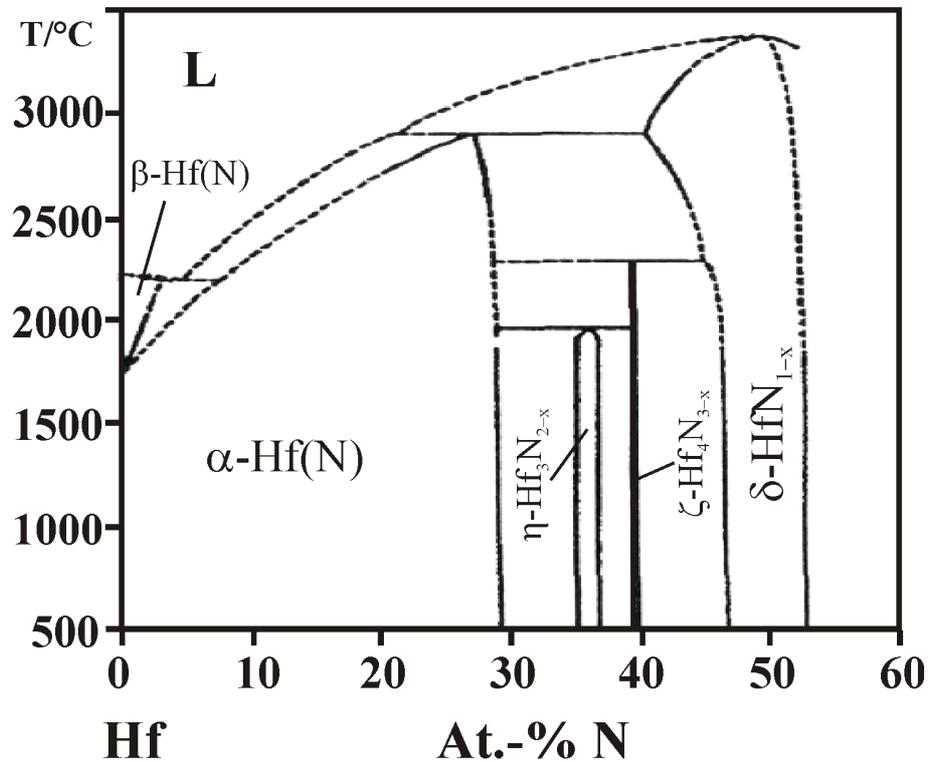


Abb. 4.4 Phasendiagramm des Systems Hf–N (nach [Lengauer, 1996]).

Hexagonales  $\alpha$ -Hafnium (Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ,  $a = 3.193 \text{ \AA}$  und  $c = 5.052 \text{ \AA}$  [Glaser, 1953a]) bildet eine feste Lösung mit Stickstoff in einem Homogenitätsbereich von 0 bis 29.7 At.-% Stickstoff ( $\text{HfN}_{0-0.42}$ ) aus. Auch für die Hochtemperaturform von Hafnium, kubisch-raumzentriertes  $\beta$ -Hafnium (Raumgruppe  $Im\bar{3}m$ ,  $a = 3.615 \text{ \AA}$  [Romans, 1965]), liegt eine feste Lösung mit Stickstoff in einem schmalen Bereich bis etwa 5 At.-% N vor.

Zwei Subnitrid-Phasen sind im System Hf–N bekannt:  $\zeta$ - $\text{Hf}_4\text{N}_{3-x}$  und  $\eta$ - $\text{Hf}_3\text{N}_{2-x}$  [Rudy, 1970]. In  $\eta$ - $\text{Hf}_3\text{N}_{2-x}$  kann  $x$  die Werte von 0.47 bis 0.59 (34.9–37.2 At.-% N) annehmen;  $\zeta$ - $\text{Hf}_4\text{N}_{3-x}$  existiert in einem schmalen Homogenitätsbereich (38.9–39.6 At.-% N), der einer Zusammensetzung von etwa  $\text{HfN}_{0.64-0.66}$  entspricht (Abb. 4.4). Ebenso wie  $\zeta$ - $\text{Ti}_4\text{N}_{3-x}$  und  $\eta$ - $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$  im System Ti–N kristallisieren die beiden Nitride trigonal in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit den Gitterparametern  $a = 7.972 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 23.12^\circ$  (hexagonale Aufstellung:  $a_h = 3.206 \text{ \AA}$  und  $c_h = 23.26 \text{ \AA}$ ) bzw.  $a = 10.54 \text{ \AA}$  und  $\alpha = 17.32^\circ$  (hexagonale Aufstellung:  $a_h = 3.214 \text{ \AA}$  und  $c_h = 31.12 \text{ \AA}$ ). Die Strukturen bestehen aus neun ( $\eta$ - $\text{Hf}_3\text{N}_{2-x}$ ) bzw. zwölf ( $\zeta$ - $\text{Hf}_4\text{N}_{3-x}$ ) dicht gepackten Schichten der Hf-Atome, die gemäß ABABCBCAC... bzw. ABABCACABCBC... gestapelt sind. Die N-Atome nehmen dabei die Plätze in den Oktaederlücken des Metallgitters an.

Das grüngoldene zu Steinsalz isotype  $\delta$ -HfN<sub>1±x</sub> [Glaser, 1953b] existiert in einem relativ breiten Homogenitätsbereich von etwa 46.0 bis 52.0 At.-% N (HfN<sub>0.80–1.08</sub>). Bei einer Abweichung vom 1:1-Verhältnis ändert sich der Gitterparameter wie im System Zr–N nur geringfügig (HfN<sub>0.80</sub>: 4.525 Å, HfN<sub>1.00</sub>: 4.520 Å [Lengauer, 1996]; HfN<sub>0.80</sub>: 4.524 Å, HfN<sub>1.00</sub>: 4.518 Å; auch HfN<sub>1.08</sub>: 4.515 Å [Rudy, 1961]).

Ebenso wie im System Zr–N konnte bei Anwendung eines hohen Druckes von 18 GPa (2800 K) beim Nitridieren von Hf-Metall eine neue kubische *c*-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Phase hergestellt werden [Zerr, 2003]. *c*-Hf<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kristallisiert wie auch *c*-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> analog zur Th<sub>3</sub>P<sub>4</sub>-Struktur (Raumgruppe  $I\bar{4}3d$ ,  $a = 6.701$  Å).

## 4.2 Ergebnisse und Diskussion

### 4.2.1 System Ti–N

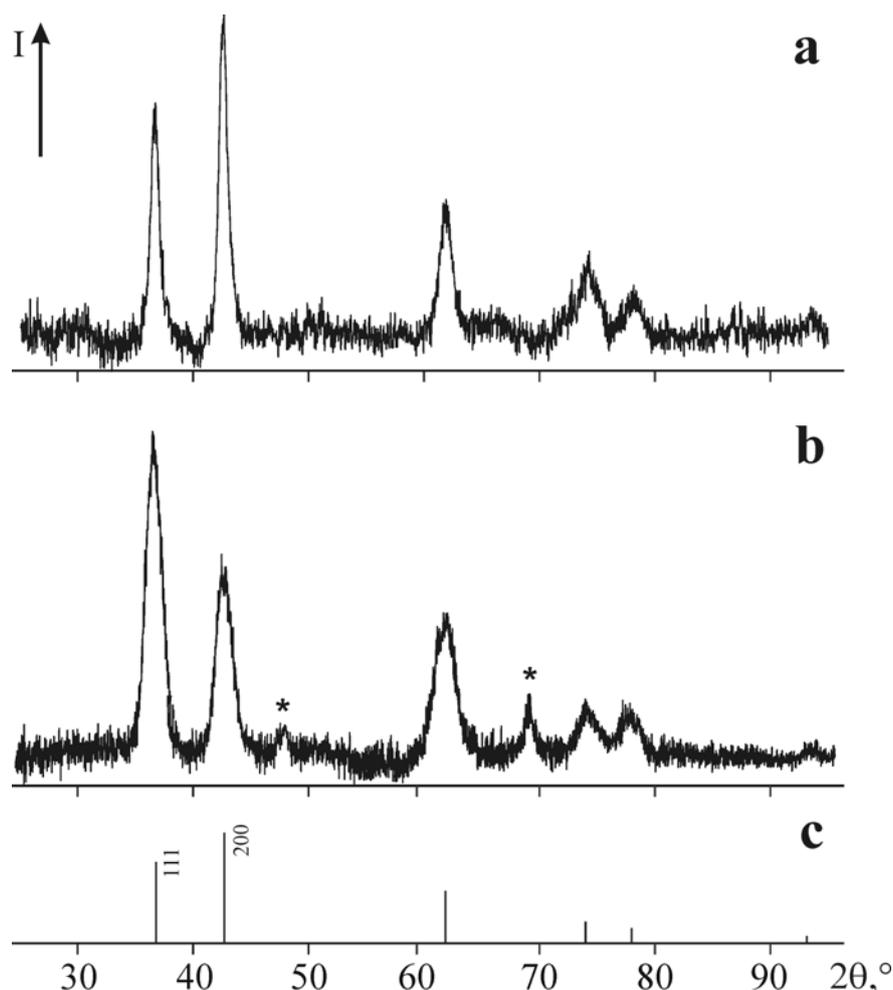
Da über die Herstellung von dünnen Schichten im System Ti–N (auch mittels PECVD-Verfahren) am meisten berichtet wurde [Vepřek, 1971; Weber, 1997; Kim, 1999],<sup>10</sup> diente dieses als Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen. Damit wurde die experimentelle PECVD-Anlage zuerst in Betrieb genommen und eingefahren. Dabei wurden die optimalen Bedingungen oder eventuelle Schwierigkeiten, die während des Abscheidungsprozesses auftreten können, ermittelt.

Die plasmaunterstützte Abscheidung von Schichten im System Ti–N erfolgte an den Si-Substraten bei einem Druck von 2 Torr in einem Temperaturbereich von 400 bis 500 °C aus TiBr<sub>4</sub> und Stickstoffgas.

Die bei Temperaturen von 400–430 °C hergestellten Schichten wurden unmittelbar nach der Abscheidung mittels EDXS untersucht, wobei die Bildung eines stickstoffreichen Produktes mit den Zusammensetzungen TiN<sub>1.12(6)–1.14(5)</sub> festgestellt wurde. Danach, da die Schicht nur eine schwache Haftung am Substrat zeigte, konnte sie als feinkristallines, goldgrünes Pulver vom Substrat abgetrennt werden (in der Regel erhielt man nur eine sehr kleine Probenmenge von etwa 0.5 mg). Die Pulverbeugungsdiagramme ließen sich kubisch mit bei 4.24 Å liegenden Gitterparametern indizieren und waren somit mit denen von  $\delta$ -TiN<sub>1±x</sub> identisch (Abb. 4.5a).

---

<sup>10</sup> Wegen der großen Zahl von Arbeiten sind hier nur einzelne Berichte und solche mit Bezug auf PECVD-Abscheidung zu erwähnen. Im Zusammenhang mit dem System Ti–N sind auch zwei ausführliche Übersichtsartikel von besonderem Interesse [Andrievski, 1997; Martinu, 2000]



**Abb. 4.5** Typisches Pulverdiffraktogramm einer bei 430 °C hergestellten Schicht der Zusammensetzung  $\text{TiN}_{1.12(5)}$ ,  $a = 4.239(3) \text{ \AA}$  (a) bzw. ein typisches in Reflexionsgeometrie aufgenommenes Beugungsdiagramm einer bei 500 °C hergestellten Schicht der Zusammensetzung  $\text{TiN}_{1.13(5)}$ ,  $a = 4.24(1) \text{ \AA}$  (b) im Vergleich mit einem berechneten Strichdiagramm,  $a = 4.24 \text{ \AA}$  (c). Die Reflexe des Si-Substrats sind mit \* markiert.<sup>11</sup>

Auch die bei höheren Temperaturen von 450–520 °C erzeugten goldenen Schichten wiesen nach EDXS-Analysen einen hohen Stickstoffgehalt auf. Die ermittelten Zusammensetzungen lagen bei  $\text{TiN}_{1.11(5)-1.14(5)}$ . Da die Schichten in dem Fall eine hervorragende Haftung zum Substrat hatten, musste ihre röntgenographische Untersuchung in Reflexionsgeometrie erfolgen (Abb. 4.5b). Wie vorher wurde am Si-Substrat die Bildung der  $\delta\text{-TiN}_{1\pm x}$ -Phase ermittelt, wobei die Gitterparameter bei 4.24 Å lagen. Bei einigen Proben machen sich starke Textureffekte bemerkbar (Abb. 4.5b). So wird im Diffraktogramm der

<sup>11</sup> Hier und im weiteren wurde in allen gemessenen Diagrammen der Untergrund abgezogen.

Reflex 200 gegenüber dem Reflex 111 im Vergleich mit dem berechneten Diagramm zu schwach gemessen. Die Schicht bevorzugt deshalb ein (111)-orientiertes Wachstum.

Der starke (111)-Textureffekt ist typisch für an den (100)-Si-Substraten unter gleichen Bedingungen erzeugte  $\delta$ -TiN-Schichten, die aus kompakt gepackten (111)-Plättchen von  $\delta$ -TiN parallel zur Substrat-Oberfläche bestehen [Manaila, 1998].

Obwohl alle hergestellte Proben nach der EDXS-Analyse einen hohen Stickstoffanteil aufwiesen, könnte dieser wegen der Überlagerung der Ti- $L_{\alpha}$  und N- $K_{\alpha}$ -Linien eventuell überschätzt werden. Deshalb war die Abweichung von idealem 1:1-Verhältnis eher unwahrscheinlich, wie es auch die Gitterparameter zeigten. In den sowohl auf der Oberfläche als auch im Inneren der Schicht aufgenommenen EDXS-Spektren wurden keine Linien von Sauerstoff und Brom beobachtet. Dies spricht über einen geringen Sauerstoff- bzw. Bromgehalt, der unterhalb der Detektierungsgrenze des EDXS (von weniger als 4-5 At.-%) liegt.

#### 4.2.2 System Zr–N

Die Abscheidungsexperimente an Si-Substraten aus  $ZrCl_4$  ergaben im  $N_2$ -Plasma bis zur für die aufgebaute Anlage maximal zulässigen Temperatur von 780 °C nur röntgenamorphe Schichten. Diese waren außerdem nach der EDXS-Analyse je nach der Probe mit Sauerstoff von ca. 8–15 At.-% und gegebenenfalls auch mit Chlor verunreinigt. Wegen vermuteter Sauerstoffverunreinigungen wurde der  $ZrCl_4$ -Precursor mehrmals sublimiert, doch die Versuche führten zu denselben Ergebnissen.

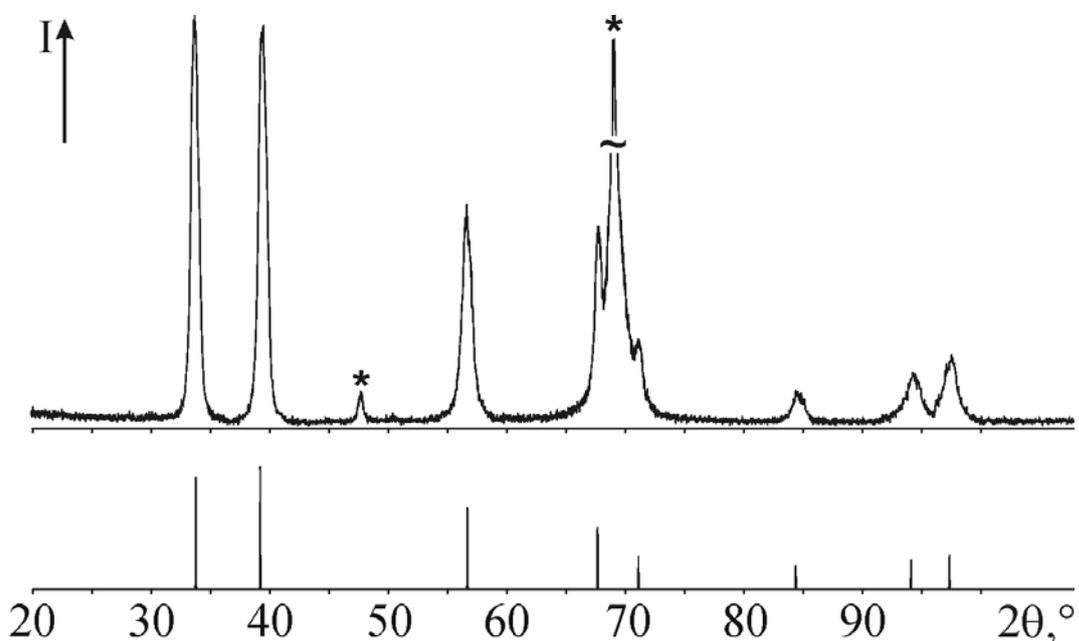
Da reaktionsaktivierende Zusätze zum Grundgas zur Sensibilisierung plasmachemischer Reaktion führen können, wurde in diesem Zusammenhang Argon, dessen sensibilisierende Wirkung bereits besprochen wurde (s. Abschn. 2.3.2.1), als Sensibilisator ausgewählt. Hierzu wurden die präparativen Ansätze im System Zr–N bei Anwendung einer  $N_2/Ar$ -Gasmischung und  $ZrCl_4$ -Precursor wiederholt.

Zunächst entstand auf Si-Substrat bei der Temperatur von 620 °C (2 Torr) eine goldene Schicht, in deren EDXS-Spektrum keine spektralen Linien von Sauerstoff und Chlor beobachtet wurden. Das N/Zr-Verhältnis von 1.25(6) entsprach dabei einem stickstoffreichen Zirkoniumnitrid. Das von dieser Probe in Reflexionsgeometrie aufgenommene Röntgenbeugungsdiagramm zeigte zwar sehr schwache und breite Reflexe, jedoch konnten diese der ZrN-Phase mit der Steinsalz-Struktur zugeschrieben werden.

Die Abscheidung wurde bei einer höheren Temperatur von 750 °C (2 Torr) wiederholt, wobei wie vorher eine goldene Schicht erzeugt wurde. EDXS-Analyse zeigte, dass die

Schicht Stickstoff und Zirkon im Verhältnis von 1.30(8) enthält. Gemäß dieser Zusammensetzung könnte man für die Verbindung die Formel  $Zr_3N_4$  erwarten, also die Bildung der orthorhombischen  $Zr_3N_4$ -Phase vermuten. Die Schicht wurde mittels Röntgenbeugung in Reflexionsgeometrie untersucht. Im erhaltenen Diagramm entsprachen die Reflexe, trotz der Überlappung der 311- und 222-Reflexe mit dem 400-Reflex des Si-Substrats, der Steinsalz-Struktur von  $ZrN_{1\pm x}$  (s. Abb. 4.6). Der daraus ermittelte Gitterparameter von  $4.575(2) \text{ \AA}$  ist allerdings ähnlich zu den aus der Literatur bekannten Werten für stöchiometrisches  $ZrN_{1\pm x}$  (vgl. Abschn. 4.1.2).

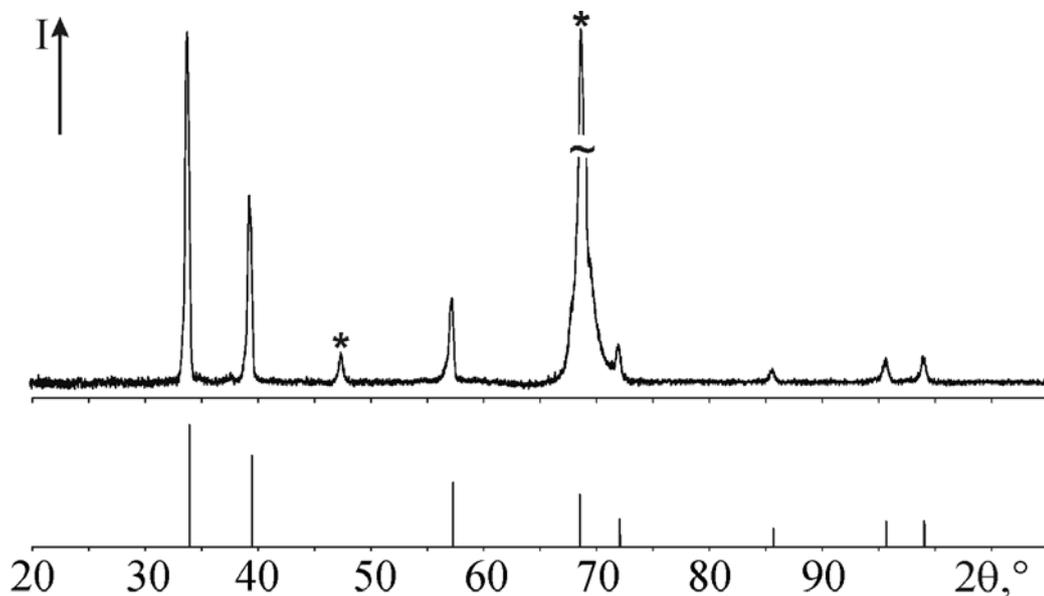
Abweichung vom 1:1-Verhältnis wurde zwar in dünnen Schichten von  $ZrN_{1\pm x}$  (bis zur Zusammensetzung  $ZrN_{1.35}$ ) beobachtet [**Ristolainen, 1987**], jedoch wiesen die Autoren darauf hin, dass in dieser Probe der Gitterparameter bei  $4.60 \text{ \AA}$  lag. Dass die Steinsalzstruktur trotz des hohen Stickstoffgehalts in unserer Probe bevorzugt wird, kann zwar unter Annahme der Unterbesetzung des Metallgitters erklärt werden, viel eher möglich scheint allerdings die Überschätzung des Stickstoffgehalts durch die EDXS-Analyse. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass die Probe orthorhombisches  $Zr_3N_4$  als zweite Phase enthält. Diese kann allerdings röntgenamorph sein und wird deshalb in Beugungsdiagrammen nicht erkennbar. Weitere Versuche unter gleichen Bedingungen (Si-Substrat;  $700\text{--}750 \text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 Torr) führten ebenso zu stickstoffreichen Schichten von  $ZrN_{1\pm x}$  im Steinsalz-Strukturtyp.



**Abb. 4.6** Das typische in Reflexionsgeometrie aufgenommene Beugungsdiagramm einer auf dem Si-Substrat bei  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  abgeschiedenen  $ZrN$ -Schicht ( $a = 4.575(2) \text{ \AA}$ ; oben) im Vergleich mit dem berechneten  $ZrN$ -Strichdiagramm ( $a = 4.575 \text{ \AA}$ ). Die Reflexe des Si-Substrats sind mit \* markiert.

### 4.2.3 System Hf–N

Ebenso wie im Zr–N System konnten polykristalline Schichten von  $\delta$ -HfN nur aus  $N_2/Ar$ -Plasma hergestellt werden. Die Abscheidung wurde unter gleichen Bedingungen wie im System Zr–N (2 Torr; 650–780 °C) durchgeführt, wobei an den Si-Substraten gold-grüne Schichten entstanden. Nach der EDXS-Analyse waren die Schichten sauerstofffrei, gleichzeitig wich ihre Zusammensetzung  $ZrN_{1.07(8)-1.10(7)}$  weniger stark vom idealen Verhältnis  $M/N=1$  ab als bei den in Systemen Ti–N und Zr–N hergestellten Proben. Die in Reflexionsgeometrie erhaltenen Röntgenbeugungsdiagramme zeigten Reflexe, die der Kristallstruktur von  $\delta$ -HfN entsprachen (vgl. Abb. 4.7). Die Gitterparameter lagen bei  $a = 4.52 \text{ \AA}$  und stimmten mit dem von *Lengauer et al.* (vgl. Abschn. 4.1.3) für stöchiometrisches Hafniummononitrid ermittelten Gitterparameter überein.



**Abb. 4.7** Typisches Beugungsdiagramm einer am Si-Substrat bei 750 °C abgeschiedenen  $\delta$ -HfN-Schicht ( $a = 4.518(1) \text{ \AA}$ ; oben) im Vergleich mit berechnetem Strichdiagramm ( $a = 4.52 \text{ \AA}$ ). Die Reflexe des Si-Substrats sind mit \* markiert.

### 4.3 Übersicht der Ergebnisse

Mittels PECVD-Verfahren können nach EDXS-Analyse sauerstofffreie  $MN_{1\pm x}$ -Schichten im Steinsalz-Strukturtyp an den Si-Substraten abgeschieden werden. In allen Systemen weisen die Gitterparameter hergestellter Schichten immer auf stöchiometrische 1:1-Phasen hin, und da der Fehler in der Zusammensetzung laut EDXS recht groß ist, sollte die Abweichung von idealer  $MN_{1.00}$ -Zusammensetzung in erhaltenen Proben in Systemen Ti–N und Hf–N nur gering sein. Im System Zr–N kann jedoch die Bildung einer stickstoffreichen  $ZrN_{1+x}$ -Phase nicht ausgeschlossen werden.