

## 5 Binäre Nitride von Niob und Tantal

Die supraleitenden Eigenschaften von Nb- und Ta-Mononitriden (maximale Sprungtemperatur: 17.2 K bzw. 8.9 K [Riedel, 2000]) gaben in den 50–70er Jahren den Anstoß für präparative Untersuchungen in den Systemen Nb–N und Ta–N. Die Nitride von Niob und Tantal können im allgemeinen in vier Gruppen aufgeteilt werden: (1) die festen Lösungen des Stickstoffs in Niob- bzw. Tantalmetall; (2) die Phasen in der Nähe der Zusammensetzung  $M_2N$ ; (3) die Phasen mit einer beinahe 1:1-Zusammensetzung und (4) die stickstoffreichen Nitride. Ein Nitrid, in dem das Metall die maximale formale Oxidationszahl +5 aufweist, ist nur im System Ta–N bekannt ( $Ta_3N_5$ ), obwohl diese Oxidationszahl auch für Niob möglich ist. Die Besonderheit des Systems Nb–N ist die Existenz einer  $\gamma$ - $Nb_4N_{3+x}$ -Phase, deren Analogon im System Ta–N *bis dato* nicht gefunden wurde.

### 5.1 Allgemeines<sup>12</sup>

#### 5.1.1 System Nb–N

Das Phasendiagramm des Systems Nb–N ist in Abb. 5.1 dargestellt.

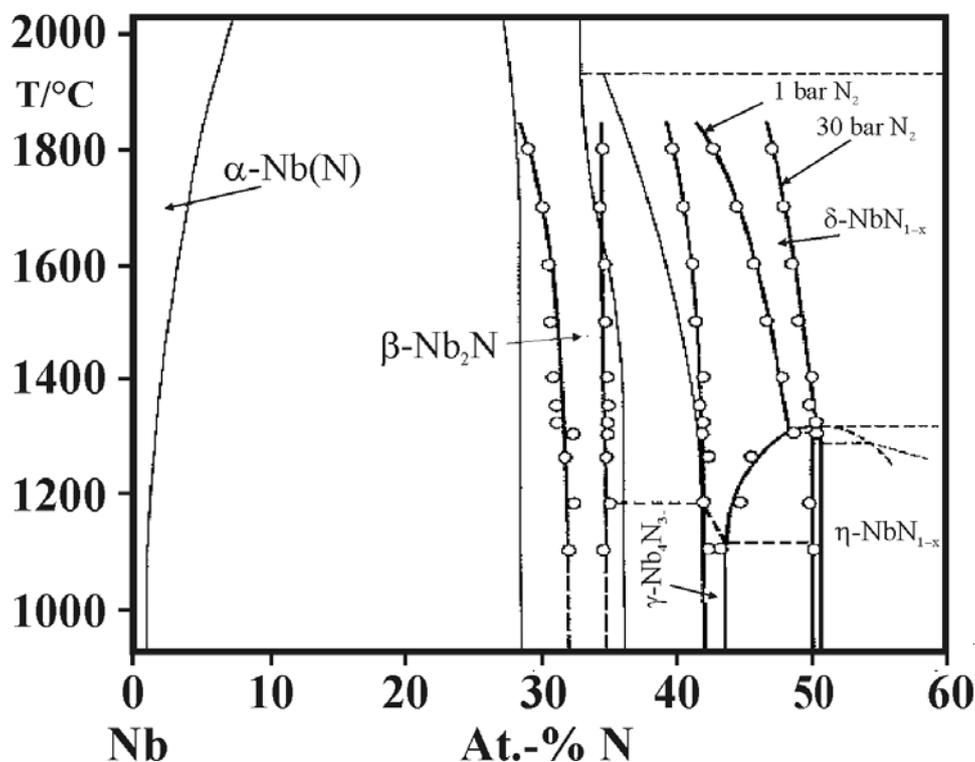


Abb. 5.1 Phasendiagramm des Systems Nb–N nach [Lengauer, 2000]. Die dünnen Linien stammen aus [Politis, 1978].

<sup>12</sup> Es wird im folgenden auf die Beschreibung der Synthese einzelner Nitride außer in besonderen Fällen verzichtet. Gewöhnlich stellt man die Nitride der Übergangsmetalle der 5. Nebengruppe bei hohen Temperaturen aus den Elementen oder durch Ammonolyse entsprechender Halogenide dar.

Die feste Lösung von Stickstoff in kubisch-raumzentriertem Niobmetall ( $Im\bar{3}m$ ,  $a = 3.3016 \text{ \AA}$  [Brauer, 1952]) liegt nur in einem sehr schmalen Homogenitätsbereich. Bereits ab 2 At.-% N ( $\sim\text{NbN}_{0.02}$ ) tritt ein zweiphasiges Gebiet ( $\alpha\text{-Nb(N)} + \beta\text{-Nb}_2\text{N}$ ) auf, das sich bis ca. 31 At.-% N ausbreitet.

Die reine  $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ -Phase existiert bei 31–34 At.-% N ( $\text{NbN}_{0.45-0.5}$ ) und weist nach Neutronenbeugungsuntersuchungen an einer einkristallinen  $\text{NbN}_{0.45}$ -Probe eine trigonale Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a = 5.285 \text{ \AA}$  und  $c = 4.919 \text{ \AA}$  auf [Christensen, 1976]. Die Kristallstruktur von  $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$  wird in Analogie zu anti- $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  [Hoppe, 1960] in der Raumgruppe  $P\bar{3}1m$  beschrieben.

Tetragonales  $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_{3\pm x}$  liegt in einem schmalen Homogenitätsbereich von 43 bis 44 At.-% N (ca.  $\text{NbN}_{0.75-0.79}$ ) vor (Abb. 5.1). Außerdem wurde über die Präparate mit den Zusammensetzungen  $\text{NbN}_{0.85}$  [Heger, 1980] bzw.  $\text{NbN}_{0.801}$  [Christensen, 1981] berichtet. Nach Neutronenbeugungsuntersuchungen an diesen Proben wurde die Kristallstruktur von  $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_{3\pm x}$  sowohl von Heger und Baumgartner als auch von Christensen et al. in der Raumgruppe  $I4/mmm$  mit den Gitterparametern  $a = 4.386 \text{ \AA}$  und  $c = 8.683 \text{ \AA}$  bzw.  $a = 4.377 \text{ \AA}$  und  $c = 8.719 \text{ \AA}$  beschrieben.

Es existieren mindestens drei verschiedene Nitridphasen, deren Zusammensetzung in der Nähe der Formel NbN liegt:

Hexagonales  $\eta\text{-NbN}$  liegt bei 50–51 At.-% N und kristallisiert gemäß dem TiP-Strukturtyp [Snell, 1967] in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit den Gitterparametern  $a = 2.952 \text{ \AA}$  und  $c = 11.25 \text{ \AA}$  [Schönberg, 1954a]. Seine Kristallstruktur besteht aus hexagonalen Schichten der Nb-Atome, welche eine entsprechende Stapelfolge AABB... bilden. Die N-Atome sind dabei trigonal prismatisch bzw. oktaedrisch von Metallatomen umgeben.

Bei einer Temperatur von  $1320 \text{ }^\circ\text{C}$  wandelt sich  $\eta\text{-NbN}$  in das kubisch-flächenzentrierte  $\delta\text{-NbN}_{1\pm x}$  mit der NaCl-Struktur um [Brauer, 1952].  $\delta\text{-NbN}_{1\pm x}$  stellt eine Hochtemperaturmodifikation von  $\eta\text{-NbN}$  dar und existiert in einem breiten Zusammensetzungsbereich ( $\text{NbN}_{0.86}\text{--NbN}_{1.06}$ ). Ebenso wie im System Ti–N weist  $\delta\text{-NbN}_{1\pm x}$  einen maximalen Gitterparameter von  $4.392 \text{ \AA}$  beim Verhältnis  $\text{Nb/N} \approx 1$  auf, wobei jede Abweichung von der idealen Zusammensetzung NbN durch die Abnahme des Gitterparameters begleitet wird ( $\text{NbN}_{0.86}$ :  $4.382 \text{ \AA}$ ;  $\text{NbN}_{0.98}$ :  $4.392 \text{ \AA}$ , auch  $\text{NbN}_{1.06}$ :<sup>13</sup>  $4.376 \text{ \AA}$  [Brauer, 1964]; ein ähnliches Verhalten der Gitterparameter wurde auch von anderen Autoren [Joguet, 1998; Lengauer, 1986c; Christensen, 1977b] beobachtet).

<sup>13</sup> Hergestellt unter einem Druck von 160 bar

Die metastabile  $\delta'$ -NbN<sub>0.95</sub>-Phase tritt nur vorübergehend während des Übergangs von  $\eta$ -NbN in  $\delta$ -NbN<sub>1±x</sub> auf [Terao, 1965; Guard, 1967]. Nach Terao kristallisiert  $\delta'$ -NbN<sub>0.95</sub> gemäß dem anti-NiAs-Strukturtyp in der Raumgruppe  $P6_3/mmc$  mit den Gitterparametern  $a = 2.967 \text{ \AA}$  und  $c = 5.538 \text{ \AA}$ .

Zwei Nitride — Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> und Nb<sub>5</sub>N<sub>6</sub> — existieren im stickstoffreichen Bereich.

Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> konnte durch Ammonolyse von NaNbO<sub>3</sub> bei 800 °C hergestellt werden, wobei es tetragonal in der Raumgruppe  $I4/m$  mit den Gitterparametern  $a = 6.853 \text{ \AA}$  und  $c = 4.270 \text{ \AA}$  kristallisiert [Marchand, 1999]. Nb<sub>4</sub>N<sub>5</sub> ist isostrukturell mit Ti<sub>4</sub>O<sub>5</sub> [Watanabe, 1968] und weist eine defekte NaCl-Struktur auf.

Hexagonales Nb<sub>5</sub>N<sub>6</sub> konnte *bis dato* nur in dünnen Schichten beobachtet werden [Terao, 1971a, Oya, 1974]. Von Terao wurde die Kristallstruktur dieses Nitrides anhand von Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Raumgruppe  $P6_3/mcm$  mit den Gitterparametern  $a = 5.193 \text{ \AA}$  und  $c = 10.380 \text{ \AA}$  beschrieben. Auch von Oya und Onodera wurden für das mittels CVD bei 950–1000 °C erzeugte Nb<sub>5</sub>N<sub>6</sub> so gut wie identische Gitterparameter  $a = 5.195 \text{ \AA}$  und  $c = 10.382 \text{ \AA}$  ermittelt.

### 5.1.2 System Ta–N

Das Phasendiagramm des binären Systems Ta–N ist in Abb. 5.2 dargestellt.

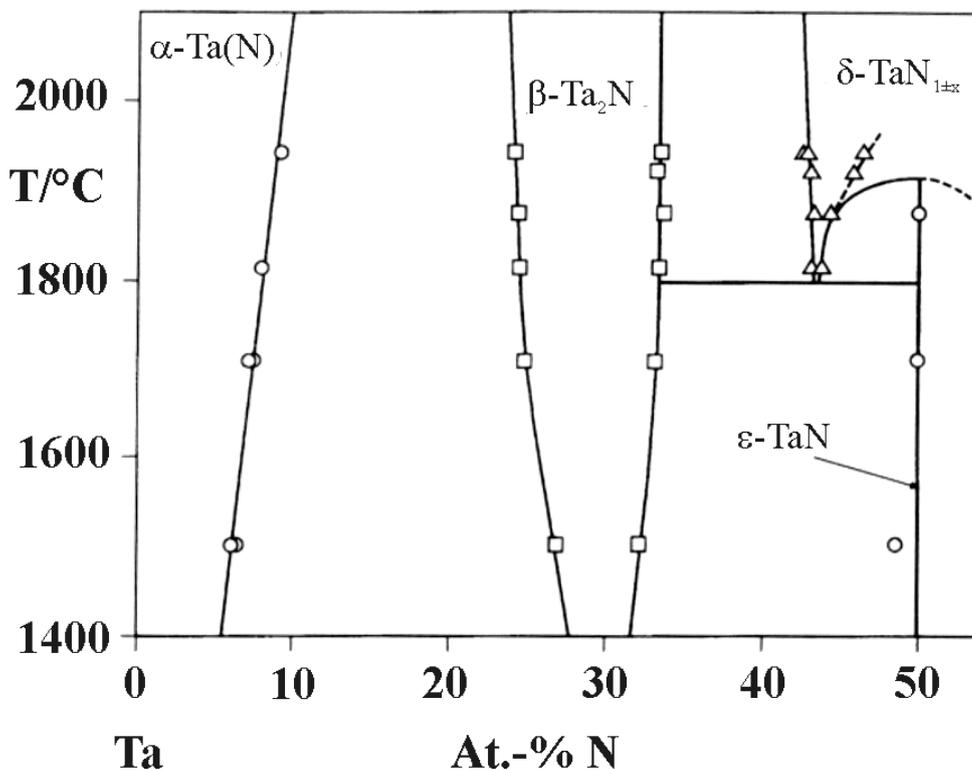


Abb. 5.2 Phasendiagramm des Systems Ta–N nach [Wiesenberger, 1998].

Die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen, die von verschiedenen Autoren an den im System Ta–N existierenden Verbindungen durchgeführt wurden, sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben.

**Tabelle 5.1** Zusammenfassung der Kristallstrukturen von bereits bekannten Tantalnitriden

Phase	Raumgruppe, Kristallstruktur	Formel	Gitterparameter, Å		Literatur
			<i>a</i>	<i>c</i>	
α-Phase	<i>Im</i> $\bar{3}m$ , kub. innenzentriert,	TaN <sub>0.00</sub>	3.311		[Schönberg, 1954b]
	A2 W-Typ	TaN <sub>0.04</sub>	3.315		[Brauer, 1954]
α-Phase	α-Phase mit einer kubischen 3×3×3 Überstruktur	TaN <sub>0.05</sub>	10.11 (3×3.369)		[Schönberg, 1954b]
γ-Phase	<i>P</i> $\bar{3}1m$ , hex. dichteste	TaN <sub>0.4</sub>	3.041	4.907	[Schönberg, 1954b]
(β-Ta <sub>2</sub> N)	Kugelpackung der Tantalatome	TaN <sub>0.5</sub>	3.048	4.919	[Brauer, 1954]
	<i>P</i> $\bar{3}1m$ ,	TaN <sub>0.5</sub>	5.283	4.928	[Terao, 1971b]
	anti-Li <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> -Typ		(√3 × 3.050)		
	Überstruktur mit <i>a</i> ' = √3 <i>a</i>	TaN <sub>0.43</sub>	5.285	4.919	[Conroy, 1977]
			(√3 × 3.051)		
ε-Phase	<i>P6/mmm</i> , hexagonal,	TaN <sub>1.00</sub>	5.185	2.908	[Schönberg, 1954b]
	B35 CoSn-Typ	TaN <sub>1.00</sub>	5.191	2.911	[Brauer, 1954]
		TaN <sub>1.00</sub>	5.188	2.903	[Terao, 1971b]
	<i>P</i> $\bar{6}2m$ , hexagonal, verzerrter CoSn-Typ	TaN <sub>1.00</sub>	5.196	2.911	[Christensen, 1978]
δ-Phase	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ ,	TaN <sub>0.91</sub>	4.337		[Gatter, 1975]
	kub.-flächenzentriert, B1 NaCl-Typ	TaN <sub>0.99</sub>	4.336		[Mashimo, 1993]
9-Phase	<i>P</i> $\bar{6}2m$ , hexagonal,	TaN <sub>1.00</sub>	2.936	2.885	[Brauer, 1972]
	Bh WC-Typ	TaN <sub>1.08</sub>	2.938	2.868	[Mashimo, 1994]
Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	<i>Cmcm</i> , orthorhombisch, Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> -Typ	Ta <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	3.8862	<i>b</i> = 10.2118 <i>c</i> = 10.2624	[Brese, 1991]
Ta <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	<i>I4/m</i> , tetragonal, defekter NaCl -Typ	Ta <sub>4</sub> N <sub>5</sub>	6.835	4.272	[Terao, 1971b]
Ta <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	<i>P6</i> <sub>3</sub> / <i>mcm</i> , hexagonal	Ta <sub>5</sub> N <sub>6</sub>	5.175	10.307	[Terao, 1971b]
Ta <sub>N<sub>x</sub></sub>	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ , kubisch, CaF <sub>2</sub> -Typ	TaN <sub>x</sub>	5.02		[Buvinger, 1965]
	CaF <sub>2</sub> -Typ mit einer innenzentrierten tetragonalen Überstruktur	TaN <sub>x</sub>	5.77	5.01	[Coyne, 1968]

Das kubisch innenzentrierte Gitter von Tantal nimmt bis zu etwa 4 At.-% N auf, wobei die feste Lösung  $\alpha$ -Ta(N) entsteht. Bei weiter zunehmendem Stickstoffgehalt erreicht man das zweiphasige Gebiet, das sich bis zum Subnitrid  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>N erstreckt. Unabhängig vom N-Gehalt (0.1 – 4 At.-%) weist der Gitterparameter von  $\alpha$ -Ta(N) einen Wert von 3.369 Å (reines Tantal:  $Im\bar{3}m$ ;  $a = 3.311$  Å) auf [Schönberg, 1954b]. Bei der Zusammensetzung TaN<sub>0.05</sub> beobachtete Schönberg in Röntgenbeugungsdiagrammen schwache Reflexe, die auf eine 3×3×3 Überstruktur mit einem Gitterparameter  $a_{\alpha\text{-Ta(N)}} = 10.11$  Å deuteten.

Das Subnitrid  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>N ist innerhalb des Zusammensetzungsbereichs TaN<sub>0.41–0.5</sub> homogen und wurde zuerst als hexagonal beschrieben [Schönberg, 1954b; Brauer, 1954]. Die späteren Untersuchungen mittels Neutronenbeugung deuteten auf eine Überstruktur mit  $a' = \sqrt{3} a_{hex}$  hin, was zu einer trigonalen Struktur führte. Die Kristallstruktur von  $\beta$ -Ta<sub>2</sub>N wurde wie für  $\beta$ -Nb<sub>2</sub>N isotyp mit dem anti-Li<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> [Hoppe, 1960] in der Raumgruppe  $P\bar{3}1m$  ( $a = 5.285$  Å,  $c = 4.919$  Å) beschrieben [Conroy, 1977].

Der Homogenitätsbereich der hexagonalen  $\epsilon$ -Phase ist sehr schmal: Ein Präparat der Zusammensetzung TaN<sub>0.98</sub> enthält bereits eine sehr kleine, aber im Röntgenbeugungsdiagramm sicher nachweisbare Menge des Subnitrids Ta<sub>2</sub>N. Zur Beschreibung dieser Phase ist daher die Formel TaN sehr gut geeignet. Zuerst wurde die Kristallstruktur von  $\epsilon$ -TaN durch eine hexagonale Elementarzelle beschrieben [Schönberg, 1954b; Brauer, 1954]. Demnach sollte  $\epsilon$ -TaN gemäß dem B35 CoSn-Strukturtyp in der Raumgruppe  $P6/mmm$  kristallisieren, wobei die N-Atome die von Ta-Atomen geformten Oktaeder zentrieren. Später wurde jedoch anhand von Neutronenbeugungsuntersuchungen am Einkristall der Zusammensetzung TaN<sub>1.00</sub> gezeigt, dass die Stickstoffatome von diesen idealen Positionen im Zentrum des Oktaeders abweichen, und deshalb geht ihre Koordinationssphäre auf eine quadratische Pyramide zurück. Dementsprechend kristallisiert die  $\epsilon$ -Phase in der Raumgruppe  $P\bar{6}2m$  mit den Gitterparametern  $a = 5.196$  Å und  $c = 2.911$  Å [Christensen, 1978].

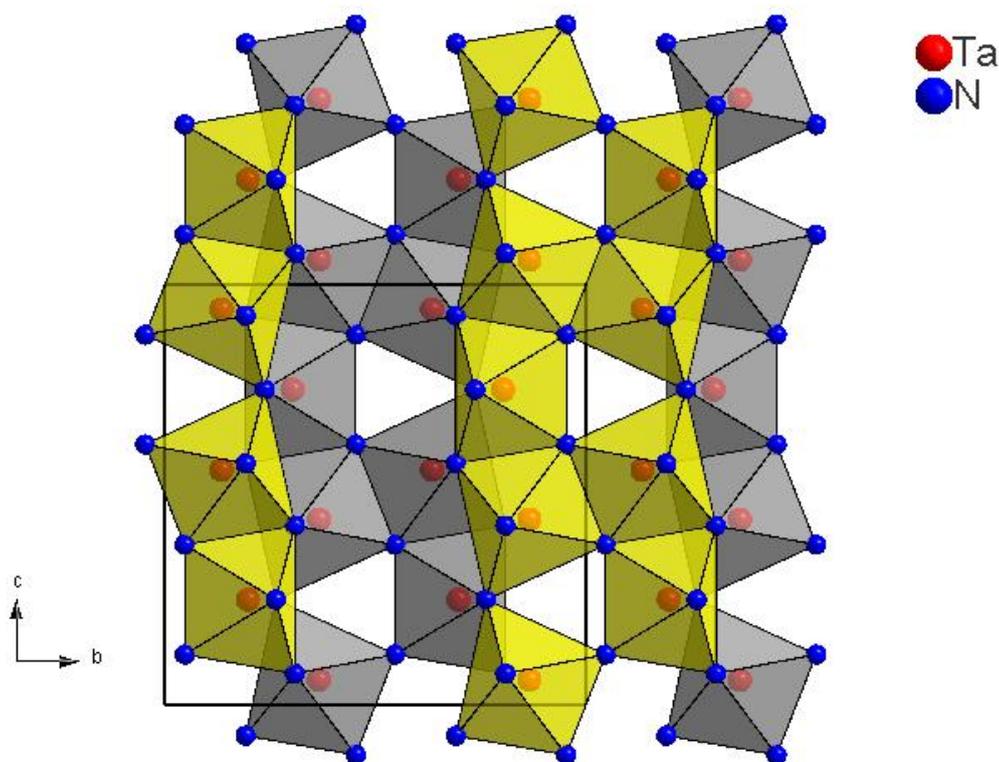
Die hexagonale  $\epsilon$ -TaN-Phase wandelt sich bei Luftausschluss und Temperaturen von 800 bis 950 °C und unter Drücken von 20 bis 100 kbar in die  $\vartheta$ -Phase um [Brauer, 1972]. Der Homogenitätsbereich von  $\vartheta$ -TaN liegt wie bei  $\epsilon$ -TaN sehr eng beim 1:1-Verhältnis. Nach Röntgenbeugungsuntersuchungen am Pulver weist  $\vartheta$ -TaN eine hexagonale Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a = 2.936$  Å und  $c = 2.885$  Å auf. Zudem kristallisiert die  $\vartheta$ -Phase im WC-Strukturtyp in der Raumgruppe  $P\bar{6}m2$  [Brauer, 1972]. Interessanterweise treten im Beugungsdiagramm von  $\vartheta$ -TaN auch schwache Fremdreflexe auf, die jedoch nicht von

Ausgangsnitrid  $\epsilon$ -TaN stammen und daher auf eine Überstruktur hinweisen. Auch durch Anwendung der „mechanical alloying“ Bedingungen war die Synthese von  $\vartheta$ -TaN möglich [Mashimo, 1994].

Eine andere Modifikation von Tantalmononitrid, die kubische  $\delta$ -Phase, wurde zuerst in dünnen Schichten beobachtet [Gerstenberg, 1964]. Nur zehn Jahre später wurde vermutet, dass  $\delta$ -TaN in Analogie zu  $\delta$ -NbN durch eine direkte Umwandlung von  $\epsilon$ -TaN hergestellt werden könnte [Gatterer, 1975]. Zudem muss bei hohen Temperaturen (ca. 1950 °C) ein Stickstoffüberdruck (mindestens 10 bar) aufrechterhalten werden, um die Zersetzung von TaN in Ta<sub>2</sub>N zu vermeiden. Ebenso wie  $\delta$ -NbN<sub>1±x</sub> kristallisiert  $\delta$ -TaN<sub>1±x</sub> im Steinsalz-Strukturtyp. Auch wie  $\delta$ -NbN<sub>1±x</sub> liegt  $\delta$ -TaN<sub>1±x</sub> im Gegensatz zu hexagonalem  $\epsilon$ -TaN in einem breiten Homogenitätsbereich, in dem der Gitterparameter mit steigendem Stickstoffgehalt wie bei ZrN<sub>1±x</sub> und HfN<sub>1±x</sub> (s. Kapitel 4) geringfügig abnimmt (TaN<sub>0,74</sub>: 4.344 Å; TaN<sub>0,91</sub>: 4.337 Å, TaN<sub>1,0</sub>: 4.328 Å [Gatterer, 1975]). Ausgehend von  $\epsilon$ -TaN können nicht nur stöchiometrische sondern auch stickstoffreiche Präparate von  $\delta$ -TaN<sub>1±x</sub> mit Zusammensetzungen TaN<sub>0,96–0,99</sub> bzw. TaN<sub>1,27–1,30</sub> hergestellt werden [Mashimo, 1993]. Während in den Elektronenbeugungsaufnahmen von TaN<sub>0,96–0,99</sub> nur die Reflexe vom kubisch-flächenzentrierten Gitter beobachtet werden, treten in den Elektronenbeugungsdiagrammen der stickstoffreichen Proben auch zusätzliche Überstrukturreflexe auf, die anhand einer tetragonalen Elementarzelle ( $a_t = b_t = \sqrt{5} a_{\text{NaCl}}$  und  $c_t = a_{\text{NaCl}}/2$ ) indiziert werden können. Somit weisen im Bezug auf die Steinsalz-Struktur die Gitterparameter der stickstoffreichen Proben wesentlich kleinere Werte ( $a = 4.312$  Å) als diejenige von den stöchiometrischen Präparaten ( $a = 4.336$  Å) auf. Im Zusammenhang mit der Arbeit von Mashimo et al. ist der jüngste Bericht über  $\delta$ -TaN<sub>1±x</sub>-Schichten besonders zu erwähnen [Shin, 2002]. Auch Shin et al. haben eine Abnahme der Gitterparameter, allerdings nicht so dramatisch wie diese von Mashimo et al., beobachtet (TaN<sub>0,94</sub>: 4.350 Å; TaN<sub>1,37</sub>: 4.324 Å).

Bei Untersuchungen im System Ta–N stoßen Brauer und Weidlein [Brauer, 1965] erstmals auf eine stickstoffreiche Phase Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>, die bei der Reaktion von Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mit Ammoniak als rotes Pulver hergestellt wurde. Die Autoren schlugen für Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> zunächst eine tetragonale Struktur vor, die allerdings nur in Bezug auf ihre Metrik richtig war, wie später gezeigt wurde [Strähle, 1973]. Strähle gelang es bei der Umsetzung von TaCl<sub>5</sub> mit NH<sub>4</sub>Cl, Einkristalle von Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> in hoher Reinheit herzustellen. Für Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> wurde dabei aus Röntgenbeugungsuntersuchungen die orthorhombische Kristallstruktur und die Raumgruppe *Cmcm* mit den Gitterparametern  $a = 3.893$  Å,  $b = 10.264$  Å,  $c = 10.264$  Å festgestellt.

Dennoch wurde die Kristallstruktur von  $Ta_3N_5$  auch in der monoklinen Symmetrie (Raumgruppe  $C2/m$ ,  $a = c = 10.229 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.875 \text{ \AA}$ ,  $\beta \approx 90.0^\circ$ ) beschrieben [Terao, 1977]. Spätere Neutronenbeugungsuntersuchungen bestätigen, dass  $Ta_3N_5$  orthorhombisch in der Raumgruppe  $Cmcm$  mit den Gitterparametern  $a = 3.8862 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.2118 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.2624 \text{ \AA}$  kristallisiert [Brese, 1991]. Es wurde jedoch von Brese *et al.* gezeigt, dass auch die monokline Struktur in Rahmen der Genauigkeit experimenteller Daten gültig ist. In  $Ta_3N_5$  weist Tantal seine maximale Oxidationszahl +5 auf, wobei eine mit Pseudobrookit ( $Fe_2TiO_5$ ) [Hamelin, 1958] verwandte Kristallstruktur ausgebildet wird. Die Struktur besteht aus Schichten verzerrter  $TaN_6$ -Oktaeder, die untereinander über Ecken und Kanten verknüpft sind. Die Stickstoffatome sind dabei 3- und 4-fach koordiniert (vgl. Abb. 5.3).



**Abb. 5.3** Projektion der Struktur von  $Ta_3N_5$  auf (100); die grauen Oktaeder sind um  $a/2$  zu den gelben verschoben.

In Argon- oder Ammoniak-Atmosphäre zersetzt sich  $Ta_3N_5$  oberhalb von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Bildung von zwei Nitriden:  $Ta_4N_5$  und  $Ta_5N_6$  [Gilles, 1968; Terao, 1971b]. Diese sind mit  $Nb_4N_5$  und  $Nb_5N_6$ -Phasen aus dem verwandten System Nb–N isostrukturell und kristallisieren tetragonal in der Raumgruppe  $I4/m$  bzw. hexagonal in der Raumgruppe  $P6_3/mcm$  (zu den Gitterparametern vgl. auch Tabelle 5.1). Außerdem wurde berichtet, dass durch Umsetzung

von TaCl<sub>5</sub> mit NH<sub>4</sub>Cl über 850 °C die beiden Nitride Ta<sub>4</sub>N<sub>5</sub> und Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> entstehen [Strähle, 1973]. Bei einer Temperatur von 1000 °C erhielten *Strähle und Kölmel* auch Einkristalle von Ta<sub>5</sub>N<sub>6</sub> in Form schwarzer, hexagonaler Plättchen.

Es wurde erstmals im Jahr 1965 über ein binäres Tantalnitrid TaN<sub>x</sub> berichtet [Buvinger, 1965], dessen Zusammensetzung und Kristallstruktur *bis dato* nicht zuverlässig ermittelt wurden. Das Nitrid wurde von *Buvinger et al.* in mittels Reaktive-Sputtering-Methode hergestellten dünnen Schichten beobachtet und zeichnet sich durch eine kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle mit dem Gitterparameter  $a = 5.02 \text{ \AA}$  aus. Der Gitterparameter ist also bemerkenswert größer als dieser von der anderen kubischen  $\delta$ -TaN-Phase ( $a = 4.34 \text{ \AA}$ ). Das Nitrid wurde später und zwar auch in dünnen Schichten beobachtet [Coyne, 1968]. *Coyne und Tauber* schlugen zuerst ebenso wie *Buvinger et al.* die Fluorit-Struktur mit dem in einem Bereich von 4.98 bis 5.05 Å liegenden Gitterparameter vor. Zusätzliche Überstruktur-Reflexe führten jedoch die Autoren dazu, eine tetragonal-innenzentrierte (bct)-Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a = 5.77 \text{ \AA}$  und  $c = 5.01 \text{ \AA}$  zu postulieren.

## 5.2 Ergebnisse und Diskussion

### 5.2.1 System Nb–N

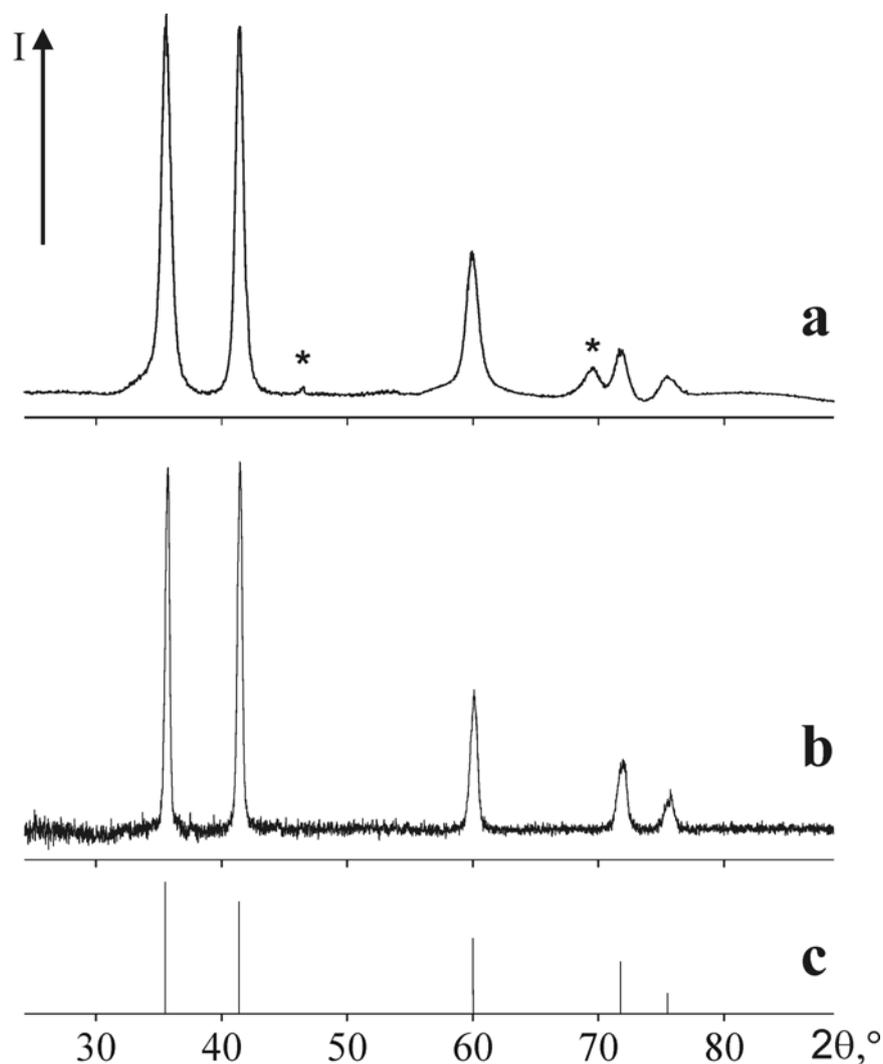
Im N<sub>2</sub>-Plasma fängt das Wachstum von silberfarbigen  $\delta$ -NbN-Schichten an den Si-Substraten aus dem NbCl<sub>5</sub>-Precursor bei einem Druck von 1.5 Torr erst bei einer Temperatur von 650 °C an. Wie auch für die binären Nitride von Ti, Zr und Hf (s. Kapitel 4) beobachtet wurde, wichen die Zusammensetzungen der erzeugten  $\delta$ -NbN-Schichten nach der EDXS-Analyse vom idealen 1:1-Verhältnis in die Richtung stickstoffreicher Produkte ab (vgl. Tabelle 5.2).

**Tabelle 5.2** PECVD-Prozessbedingungen, Produktzusammensetzung und Gitterparameter von Proben im System Nb–N

Probe	Phasen	N/Nb aus EDXS *	$a, \text{ \AA}$	Abscheidung T, °C	Substrate
Probe A	$\delta$ -NbN	1.36(6)	4.345(7)	650	Si (100)
Probe B	$\delta$ -NbN	1.32(6)	4.350(4)	700	Si (100)
Probe C	$\delta$ -NbN	1.34(6)	4.34(2)	720	Si (100)
Probe D	$\delta$ -NbN	1.34(7)	4.345(4)	650	BN
Probe E	$\delta$ -NbN	1.33(7)	4.343(3)	720	BN

\* In EDXS-Spektren aller Proben konnten keine Sauerstoff-Linien detektiert werden.

Die von diesen Proben in Reflexionsgeometrie aufgenommenen Beugungsdiagramme (vgl. Abb. 5.4a zu einem typischen Diagramm) entsprechen dem kubischen  $\delta$ -NbN. Allerdings sind die bei ca. 4.35 Å liegenden Gitterparameter (vgl. *Probe A, B, C* in der Tabelle 5.2) wesentlich kleiner als in der Literatur für nahezu stöchiometrisches  $\delta$ -NbN angegebene ( $\text{NbN}_{0.96}$ : 4.392 Å; vgl. Abschn. 5.1.1).



**Abb. 5.4** Typische Diffraktogramme der im System Nb–N erhaltenen Schichten. Beugungsdiagramm in Reflexionsgeometrie von *Probe B*, einer am Si-Substrat bei 700 °C abgeschiedenen  $\delta$ -NbN-Schicht (a) und Pulverdiffraktogramm von *Probe E*, einer am BN-Substrat bei 720 °C erhaltenen  $\delta$ -NbN-Schicht (b) im Vergleich mit einem simulierten Strichdiagramm mit  $a = 4.35$  Å (c). Die Reflexe des Si-Substrats in (a) sind mit \* markiert.

Auch an BN-Substraten erhält man, wie bei den Experimenten an den Si-Substraten, unter gleichen Bedingungen silberne Schichten stickstoffreicher Nitride. Die Ergebnisse von

EDXS-Untersuchungen sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Da in den EDXS-Spektren keine Borlinien beobachtet wurden, kann der Beitrag des BN-Substrats zur Probenzusammensetzung ausgeschlossen werden. Die Schichten können vom BN-Substrat isoliert und in Pulverform in eine Kapillare gebracht werden. Aus Pulverdiffraktogrammen (Abb. 5.4b) wurde wie vorher die Bildung von  $\delta\text{-NbN}_{1\pm x}$  mit den bei  $4.345 \text{ \AA}$  liegenden Gitterparametern bewiesen.

Wie bereits im Abschn. 5.1.1 erwähnt, erreicht  $\delta\text{-NbN}_{1\pm x}$  den maximalen Gitterparameter von  $4.392 \text{ \AA}$  bei  $x \approx 0$ . Bei stickstoffreichem oder genauer niobarmem  $\delta\text{-NbN}_{1\pm x}$  zieht sich die Elementarzelle wegen der Bildung von Leerstellen im Metallgitter zusammen. Bereits an der  $\text{NbN}_{1.06}$ -Probe wurde von *Brauer und Kirner* [**Brauer, 1964**] eine Abnahme des Gitterparameters von etwa 0.4 % ( $\text{NbN}_{0.98}$ :  $4.392 \text{ \AA}$ ;  $\text{NbN}_{1.06}$ :  $4.376 \text{ \AA}$ ) beobachtet. Wenn man nun diese Tendenz auf unsere Proben bezieht, dann sollte der einprozentige Abstieg des Gitterparameters ( $a = 4.345 \text{ \AA}$ ) bei der Zusammensetzung  $\text{NbN}_{1.22}$  erreicht werden, was im Rahmen der Fehler von EDXS der von uns beobachteten Zusammensetzung entspricht. Außerdem wurde über Schichten von kubischem  $\delta\text{-NbN}_{1\pm x}$  mit den Zusammensetzungen  $\text{NbN}_{0.88-1.40}$  berichtet [**Pelissier, 1974; Spitz, 1974**]. Die Gitterparameter konnten von Autoren nur mit großen Standardabweichungen ermittelt werden. Sie lagen bei  $4.4 \text{ \AA}$ . Ein hoher Stickstoffgehalt ( $\text{NbN}_{1.35}$ ) wurde auch in den mittels MOCVD hergestellten  $\text{NbN}_{1\pm x}$ -Schichten beobachtet, die allerdings röntgenamorph waren [**Fix, 1993**].

Obleich die erhaltenen Diffraktogramme eindeutig nur die Reflexe von kubischem  $\delta\text{-NbN}$  aufzeigen, könnten die Proben auch eine zweite stickstoffreiche Phase wie z.B.  $\text{Nb}_4\text{N}_5$  oder  $\text{Nb}_5\text{N}_6$  enthalten, die dann zum erhöhten N/Nb-Verhältnis beitragen. Da die Intensität der Reflexe dieser Phase relativ schwach sein könnte, konnten sie bei geringer Kristallinität oder beim Vorliegen von Nanodomänen übersehen werden. Aus diesem Grund wurde *Probe E* zusätzlich mittels der lateral hochauflösenden Methoden HRTEM und SAED untersucht.

*Probe E* bestand nur aus zwei unterschiedlichen Partikelaggregaten, die  $\delta\text{-NbN}$ - bzw. BN-Phasen entsprachen. Aus dieser Partikelmischung konnten die einzelnen Kristallite von  $\delta\text{-NbN}$  mit Größen von ca. 50–100 nm ausgesucht und mittels SAED charakterisiert werden (vgl. Abb. A-1 im Anhang). Mit entsprechendem EDX-Detektor wurde außerdem die Punktanalyse an diesen  $\delta\text{-NbN}$ -Kristallen durchgeführt, wobei eine stickstoffreiche Phase ermittelt wurde.

Bei der Messung magnetischer Eigenschaften wurde für *Probe E* in einem Temperaturbereich von 4 bis 20 K keine Supraleitfähigkeit beobachtet. Dieses kann wegen der Abweichung vom 1:1-Verhältnis sowie aufgrund einer großen Zahl von Defekten in der

Kristallstruktur erklärt werden. Derartiges Verhalten ist typisch für B1-Mononitride, die bei starken Abweichungen von der idealen Zusammensetzung MN immer eine Abnahme von  $T_c$  aufweisen [Toth, 1971].

### 5.2.2 System Ta–N

Die PECVD-Experimente mit  $TaCl_5$ -Precursor führten im System Ta–N nach 2–3 Stunden Abscheidungszeit zu polykristallinen Schichten, die aus einphasigen oder mehrphasigen Proben bislang bekannter und unbekannter Tantalnitride bestanden. Die Schichten wurden unmittelbar nach der Abscheidung mittels EDXS analysiert und dann anhand der Röntgenbeugung untersucht. Die Phasenzusammensetzung der Proben hing von ausgewählten Temperatur- und Druckbedingungen sowie von verwendeten Substraten und Trägergasen ab (Tabelle 5.3).

**Tabelle 5.3** Prozessbedingungen für PECVD, Zusammensetzung und Gitterparameter für ausgewählte Proben im System Ta–N

Probe	Phase	N/Ta aus EDXS	$a$ , Å	T, °C	p, Torr	Substrat
Probe A	$\delta$ -TaN	1.09(7)	4.341(4)	715	1	Si
Probe B	$Ta_3N_5 + \delta$ -TaN	1.43(8)	s. Text	700	1.5	Si
Probe C	$Ta_3N_5$	1.48(8)	s. Text	715	2	Si
Probe D	$Ta_2N_3$	1.35(8)	9.841(4)	630	2	Si
Probe E	$Ta_2N_3$	1.40(7)	9.847(1)	600	2	BN
Probe F	$Ta_2N_3$	1.41(7)	9.8205(4)	640	2	Si
Probe G <sup>a</sup>	$Ta_2N_3$	1.45(8)	9.8372(3)	500	2	BN
Probe H	$Ta_2N_3$	1.37(8)	9.833(1)	630	4	Si
Probe I	$Ta_2N_3$	1.41(7)	9.830(1)	630	4	Si
Probe J	$Ta_2N_3$	1.38(7)	9.827(3)	635	4	Si
Probe H_A <sup>b</sup>	$\delta$ -TaN	1.03(6)	4.303(1)	900	$10^{-6}$	—
Probe K	$Ta_2N_3$	1.45(7)	9.864(2)	410	4	BN
Probe K_A <sup>b</sup>	$\delta$ -TaN	1.05(6)	4.2991(7)	900	$10^{-6}$	—
Probe L	$Ta_3N_5$	1.47(8)	vgl. <sup>c</sup>	715	4	BN
Probe M <sup>a</sup>	$Ta_3N_5$	1.48(8)	vgl. <sup>d</sup>	630	2	BN
Probe N <sup>a</sup>	$Ta_2N_3$	1.42(8)	9.843(5)	500	2	BN

<sup>(a)</sup>  $N_2/Ar$ -Plasma; <sup>(b)</sup> Nach EDXS geringe Spuren von Sauerstoff (maximal 5 At.-%); <sup>(c)</sup>  $a = 3.898(1)$  Å,  $b = 10.212(3)$  Å,  $c = 10.264(3)$  Å; <sup>(d)</sup>  $a = 3.8968(7)$  Å,  $b = 10.216(3)$  Å,  $c = 10.281(3)$  Å

### 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<sup>14</sup>

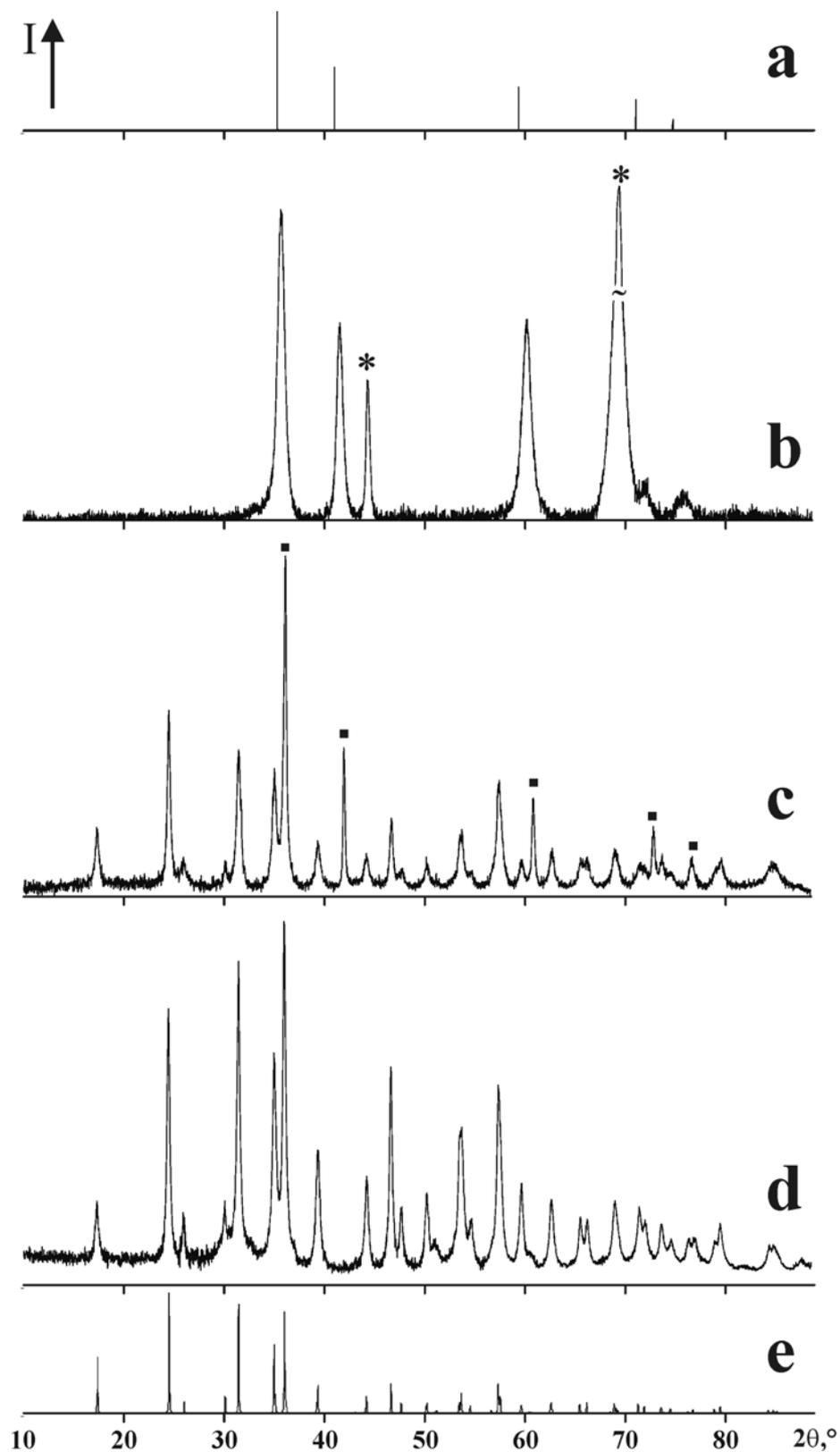
Dunkelgraue Schichten von kubischem  $\delta$ -TaN erhielt man bei einem Druck von 1 Torr und einer Temperatur von ca. 715 °C (*Probe A*, Tabelle 5.1). Wegen der guten Haftung der Probe zum Substrat mussten die Beugungsdiagramme in Reflexionsgeometrie aufgenommen werden (vgl. Abb. 5.5b). Der dabei für *Probe A* ermittelte Gitterparameter von 4.341(4) Å stimmte im Rahmen der Standardabweichungen mit den in der Literatur angegebenen Größen für stöchiometrisches TaN überein (TaN<sub>1.00</sub>: 4.336 [Mashimo, 1993]; vgl. auch Tabelle 5.1).

Bei weiteren Experimenten wurde der Druck im System bis auf 1.5 Torr erhöht. Dies ergab bei einer Temperatur von 700 °C eine braune, pulverartige Schicht (*Probe B*), die vom Substrat ohne Schwierigkeit abgetrennt und in eine Kapillare gebracht werden konnte. Das Pulverdiffraktogramm wies zusammen mit den Intensitäten von  $\delta$ -TaN ( $a = 4.313(1)$  Å) auch zusätzliche Reflexe auf, die der orthorhombischen Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub>-Phase ( $a = 3.890(2)$  Å,  $b = 10.209(5)$  Å,  $c = 10.275(5)$  Å) entsprachen (Abb. 5.5c). Bemerkenswert ist, dass bei *Probe B* ( $a = 4.313(1)$  Å) eine dramatische Abnahme des Gitterparameters von  $\delta$ -TaN im Vergleich mit *Probe A* (4.341(4) Å) beobachtet wurde. Dies könnte aufgrund der eventuellen Stöchiometrieabweichung (jedoch wegen des zweiphasigen Charakters von *Probe B* nicht beweisbar) erklärt werden.

Die Schichten, deren Pulveraufnahmen nur die Reflexe von Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> enthielten, ließen sich bei Temperaturen von 700 bis 750 °C und einem Druck von 2 Torr (am BN-Substrat auch bei einem Druck von 4 Torr, vgl. *Probe L* in der Tabelle 5.3) herstellen. An den Daten einer Pulveraufnahme von *Probe C* (Abb. 5.5d) wurde in der Raumgruppe *Cmcm* anhand der Kristalldaten von orthorhombischem Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> [Brese, 1991], welche als Startmodell dienten, die Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Dabei wurden die Gitterparameter von  $a = 3.8902(6)$  Å,  $b = 10.212(2)$  Å,  $c = 10.274(2)$  Å bei fixierten Atomkoordinaten ermittelt.

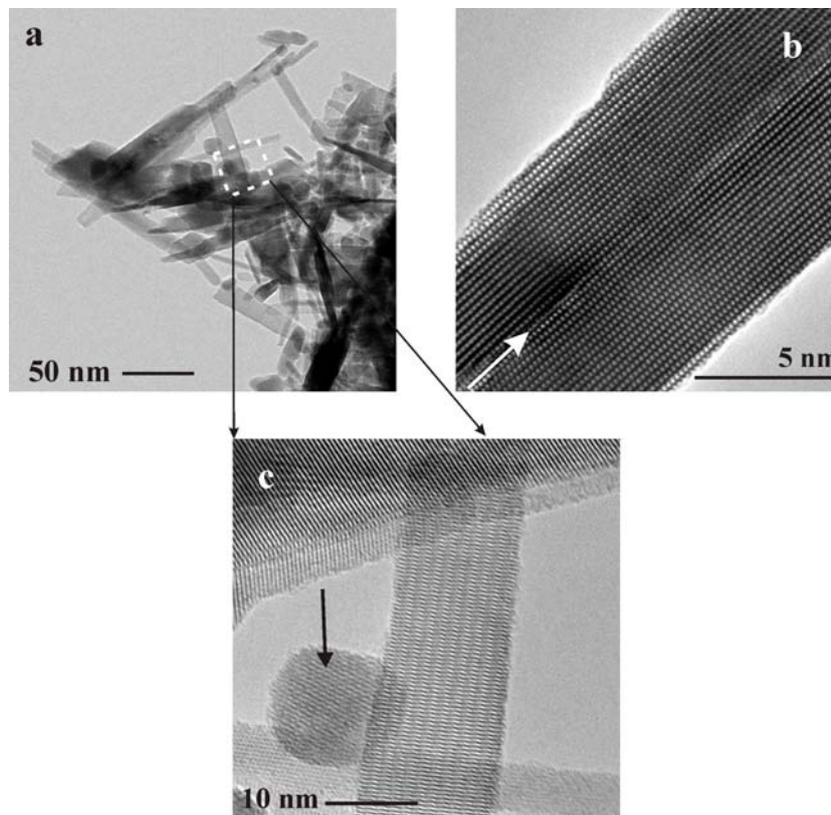
---

<sup>14</sup> Nach EDXS wurde die Bildung stickstoffreicher Produkte ermittelt. Die Sauerstoff- und Chlor-Linien wurden in den EDXS-Spektren nicht beobachtet.



**Abb. 5.5** Beugungsdiagramm in Reflexionsgeometrie von *Probe A* (b:  $\delta$ -TaN) bzw. Pulverdiffraktogramme von *Probe B* (c:  $Ta_3N_5/\delta$ -TaN) und *Probe C* (d:  $Ta_3N_5$ ) im Vergleich mit berechneten Diagrammen für  $\delta$ -TaN (a) bzw. für  $Ta_3N_5$  (e). Mit \* sind die Reflexe vom Si-Substrat in Probe A markiert. Die Reflexe von  $\delta$ -TaN (zweite Phase in der *Probe B*) sind mit ■ markiert.

*Probe C* wurde zusätzlich mittels HRTEM und SAED untersucht, was zu einem interessanten Ergebnis führte. Die Probe besteht im wesentlichen aus hochkristallinen Nanostäbchen mit einer typischen Größe von ca.  $10\text{ nm} \times 100\text{ nm}$  (Abb. 5.6a).

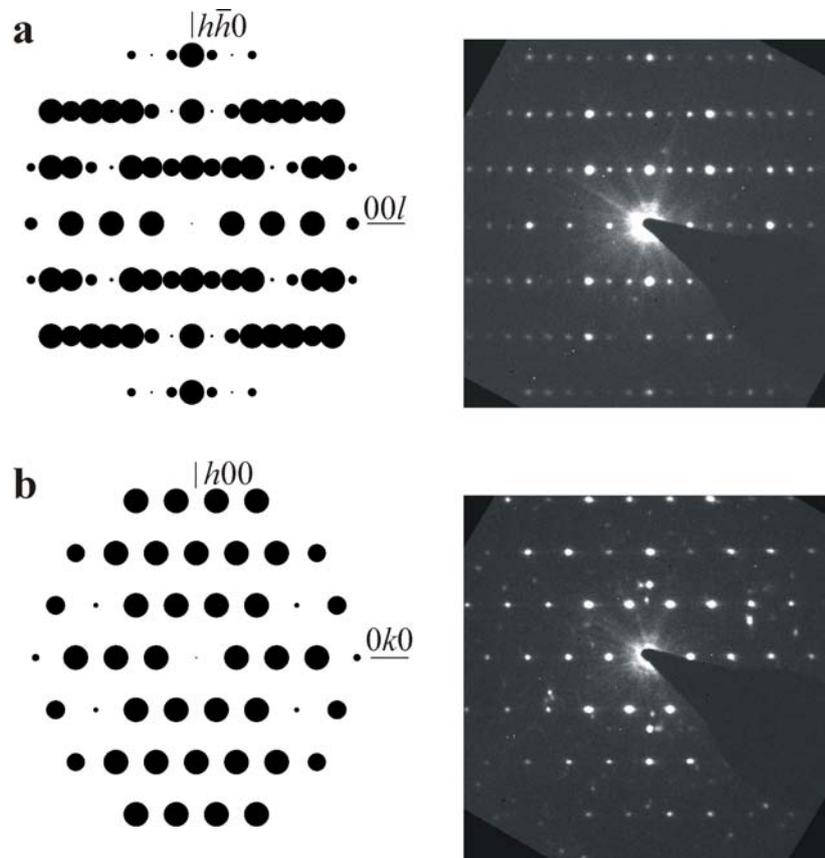


**Abb. 5.6** Typische TEM-Aufnahmen von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Nanostäbchen in *Probe C* (a); Defekte innerhalb der  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Kristallite, siehe die mit weißem Pfeil markierte Grenzlinie (b); vergrößerter Bereich (weißes Quadrat in Abb. 5.6a): ein Kristallit von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  (mit schwarzem Pfeil markiert) umgeben von  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Nanostäbchen (c).

Die an diesen Stäbchen aufgenommenen SAED-Diagramme sind mit den auf der Basis von Kristalldaten für orthorombisches  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  simulierten Beugungsdiagrammen ähnlich (vgl. Abb. 5.7). Die Intensitätsunterschiede der Reflexe in simulierten und experimentellen SAED-Diagrammen können dabei auf Basis folgender Gründe erklärt werden. Wegen der geringen Größe der Nanokristallite kommt es zur Verkipfung während des SAED-Experiments. Außerdem kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich kleinste verkippte Partikel innerhalb des virtuellen Bildes der SAED-Apertur befanden.

Die Stäbchen weisen eine eigenartige Mikro- und Nanostruktur auf, die von einer lamellaren Anordnung der  $(010)_{\text{ortho}}$ -Schichten geprägt ist (vgl. Abb. 5.6b). In seltenen Fällen wurden Defekte innerhalb der  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Kristallite beobachtet. Die parallel zu  $[100]_{\text{ortho}}$  liegende Grenze zwischen zwei geordneten Domänen wird in Abb. 5.6b mit einem Pfeil bezeichnet.

*Probe C* enthielt zusätzlich eine kleine Fraktion von  $Ta_2N_3$  (s. nächsten Abschn.). Partikel von  $Ta_2N_3$  mit einer typischen Größe von ca. 10 nm sind dabei zwischen den  $Ta_3N_5$ -Stäbchen verteilt (vgl. Abb. 5.6c).



**Abb. 5.7** Simulierte (links) und experimentelle Elektronenbeugungsaufnahmen der stäbchenartigen  $Ta_3N_5$ -Kristalliten (*Probe C*; Zonenachsen [110] (a) bzw. [001] (b)).

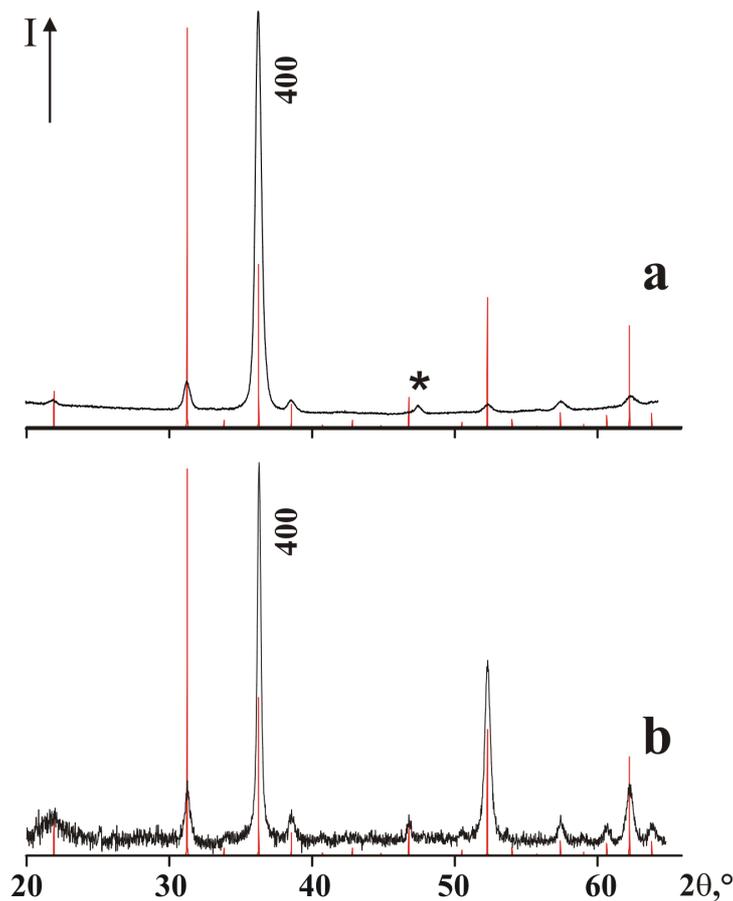
### 5.2.2.2 Herstellung von $Ta_2N_3$ -Schichten an den (100)-Si- und BN-Substraten aus $N_2$ -Plasma<sup>15</sup>

#### *Abscheidung an den Si-Substraten*

Die bei einem Druck von 2 Torr und einer Temperatur von 650 °C durchgeführte Abscheidung ergab eine graufarbige Schicht, die visuell der Probe von kubischem  $\delta$ -TaN ähnelt. Das von dieser Schicht in Reflexionsgeometrie aufgenommene Diffraktogramm wies allerdings Reflexe einer unbekannt Phase auf (Abb. 5.8a). Von der Schicht war trotz ihrer guten Haftung zum Si-Substrat eine kleine Probemenge als Pulver zu erhalten (*Probe D*). Auch das von diesem Pulver aufgenommene Röntgendiagramm (Abb. 5.8b) enthielt dieselben

<sup>15</sup> Alle  $Ta_2N_3$ -Proben wurden in der Regel unmittelbar nach der Abscheidung direkt auf dem Substrat mittels EDXS analysiert, wobei die Ausbildung stickstoffreicher Produkte ermittelt wurde. Die EDXS-Spektren der in der Tabelle 5.3 ausgeführten Proben weisen keine Chlor- und Sauerstofflinien auf.

unbekannten Reflexe, die einer Phase mit der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur ( $a \approx 5.0 \text{ \AA}$ ) zugeordnet werden konnte. An dieser Stelle könnte eine stickstoffreiche Phase mit dem  $\text{CaF}_2$ -Strukturtyp vorgeschlagen werden. Dennoch bleibt die ideale Zusammensetzung „ $\text{TaN}_2$ “ unwahrscheinlich, da dies entweder eine nicht sinnvolle Oxidationszahl  $\text{Ta}^{+6}$  oder Oxidation der Nitrid-Anionen erfordert. Außerdem beobachtete man im Pulverdiagramm allenfalls schwache zusätzliche Reflexe, die auf eine Überstruktur hinwiesen.



**Abb. 5.8** Beugungsdiagramm in Reflexionsgeometrie (a) und Pulverdiffraktogramm (b) von *Probe D*. Das anhand der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Struktur ( $Ia\bar{3}$ ,  $a = 9.84 \text{ \AA}$ ) simulierte Strichdiagramm ist zum Vergleich rot angegeben. Mit \* ist der Reflex des Si-Substrats markiert. Der Textureffekt entlang der  $[100]$ -Achse ist zu beachten.

Wie vorstehend im Abschn. 5.1.2 erwähnt wurde, haben *Coyne und Tauber* [**Coyne, 1968**] über eine ähnliche  $\text{TaN}_x$ -Phase im Fluorit-Strukturtyp berichtet. Auch die von ihnen ermittelten Gitterparameter für eine kubisch-flächenzentrierte Zelle stimmen mit unserem Gitterparameter von etwa  $5.0 \text{ \AA}$  gut überein. Auch schwache Überstrukturreflexe, die identisch mit denen aus unserer Untersuchung sind, haben *Coyne und Tauber* ebenso beobachtet. Die von den Autoren anhand dieser Überstrukturreflexe vorgeschlagene tetragonal-innenzentrierte „bct“-Elementarzelle mit  $a = 5.77 \text{ \AA}$  und  $c = 5.01 \text{ \AA}$  wies das  $c/a$ -

Verhältnis von  $0.867 \approx \sqrt{3}/2$  auf. Dies deutet auf eine Äquivalenz der  $200_{bct}$ - und  $111_{\text{Fluorit}}$ -Reflexe hin, was Nichtorthogonalität von  $a_{bct}$ - und  $c_{bct}$ -Achsen bedeutet und die „bct“-Überstruktur unzulässig macht.

Von uns wurde daher eine kubische  $2 \times 2 \times 2$ -Elementarzelle als Überstruktur des Fluorit-Typs vorgeschlagen. Nach Analogie mit dem wohlbekannten Bixbyit- oder C- $\text{Ln}_2\text{O}_3$ -Strukturtyp (Raumgruppe  $Ia\bar{3}$ ) [Galasso, 1970; Wells, 1975] wurde die gleiche Struktur und eine Zusammensetzung  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  für unser Tantalnitrid postuliert.

Ein großer Unterschied, der zwischen den Intensitäten von 400-Reflexen eines mit der  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Kristallstruktur [Smrcok, 1989] simulierten Strichdiagramms und unseres experimentellen Diagramms beobachtet wurde, konnte dabei anhand der stark geprägten (100)-Textur von *Probe D* (vgl. Abb. 5.8) erklärt werden. Die wenig texturierten Proben von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  am Si-Substrat konnten bei verschiedenen Drücken (2 und 4 Torr) und Temperaturen von 470 bis 640 °C hergestellt werden (vgl. z. B. Abb. A-2 und Abb. 5.17).

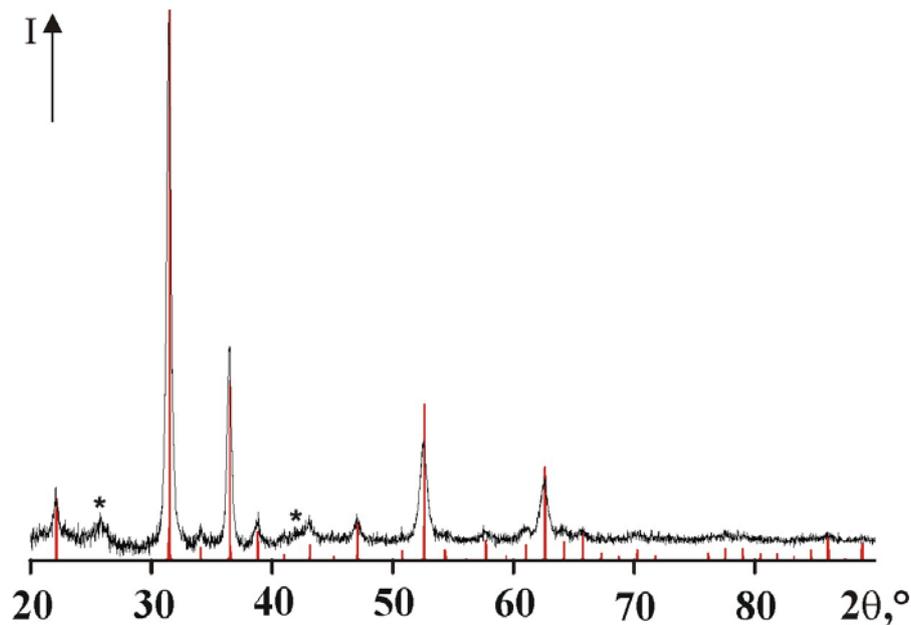
Um die vorgeschlagene Kristallstruktur von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  zu prüfen, wurde die *Probe D* zusätzlich mittels HRTEM in Verbindung mit SAED untersucht, wobei die Gültigkeit der C- $\text{Ln}_2\text{O}_3$ -Struktur für unser Tantalnitrid qualitativ bewiesen wurde (für Details s. Abschn. 5.2.2.3).

Wegen der sehr guten Haftung am Si-Substrat konnten nur sehr winzige Probenmengen erhalten werden, die nur für Röntgenbeugungsuntersuchungen genügten. Das Wachstum von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  an einem anderen Substrat wäre ein Beweis dafür, dass die  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ -Präparate keine substratspezifischen Produkte sind. Es wurden die BN-Substrate ausgewählt, die sich während der Abscheidungen im System Nb–N bewährt haben.

#### *Abscheidung an den BN-Substraten*

Schichten von reinem  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  konnten bei Drücken von 2 bzw. 4 Torr und Temperaturen zwischen 450 und 600 °C abgeschieden werden. Abb. 5.9 gibt ein typisches Pulverdiffraktogramm einer bei 600 °C abgeschiedenen Schicht (*Probe E* in der Tabelle 5.3) wieder. Oberhalb einer Temperatur von 600 °C wurde nur das Wachstum zweiphasiger  $\text{Ta}_2\text{N}_3/\text{Ta}_3\text{N}_5$  Schichten beobachtet (Abb. A-3 im Anhang). Ebenso wie am Si-Substrat schieden sich am BN-Substrat einphasige  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Schichten (*Probe L* in der Tabelle 5.3) nur dann ab, wenn das Experiment oberhalb einer Temperatur von 700 °C durchgeführt wurde.

Trotz der guten Haftung zum BN-Substrat ließen sich die  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ -Schichten vom Substrat isolieren, wobei man in der Regel maximal 1.0 bis 1.5 mg Pulver, das allerdings mit BN verunreinigt war, erhielt.



**Abb. 5.9** Typisches Pulverdiffraktogramm einer bei 600 °C am BN-Substrat erhaltenen Schicht von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  (*Probe E*). Das simulierte Strichdiagramm ( $a = 9.847 \text{ \AA}$ ) wird zum Vergleich in rot angegeben. Mit \* sind die Reflexen des BN-Substrats markiert.

### 5.2.2.2 Herstellung von $\text{Ta}_2\text{N}_3$ -Schichten aus $\text{N}_2/\text{Ar}$ -Plasma

Die Abscheidungen wurden nur an den BN-Substraten bei einem Druck von 2 Torr durchgeführt. Reines  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  kann nur im relativ engen Temperaturintervall (410–500 °C) erzeugt werden (*Probe G*, Tabelle 5.3; zu einem typischen Beugungsdiagramm vgl. Abb. A-4a). Versuche bei höheren Temperaturen führen unvermeidlich zu zweiphasigen  $\text{Ta}_2\text{N}_3/\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Präparaten. Die Abscheidung von reinem  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  wird zunächst bei ca. 630 °C beobachtet (vgl. *Probe M* in der Tabelle 5.3).

## 5.2.3 Eigenschaften von $\text{Ta}_2\text{N}_3$

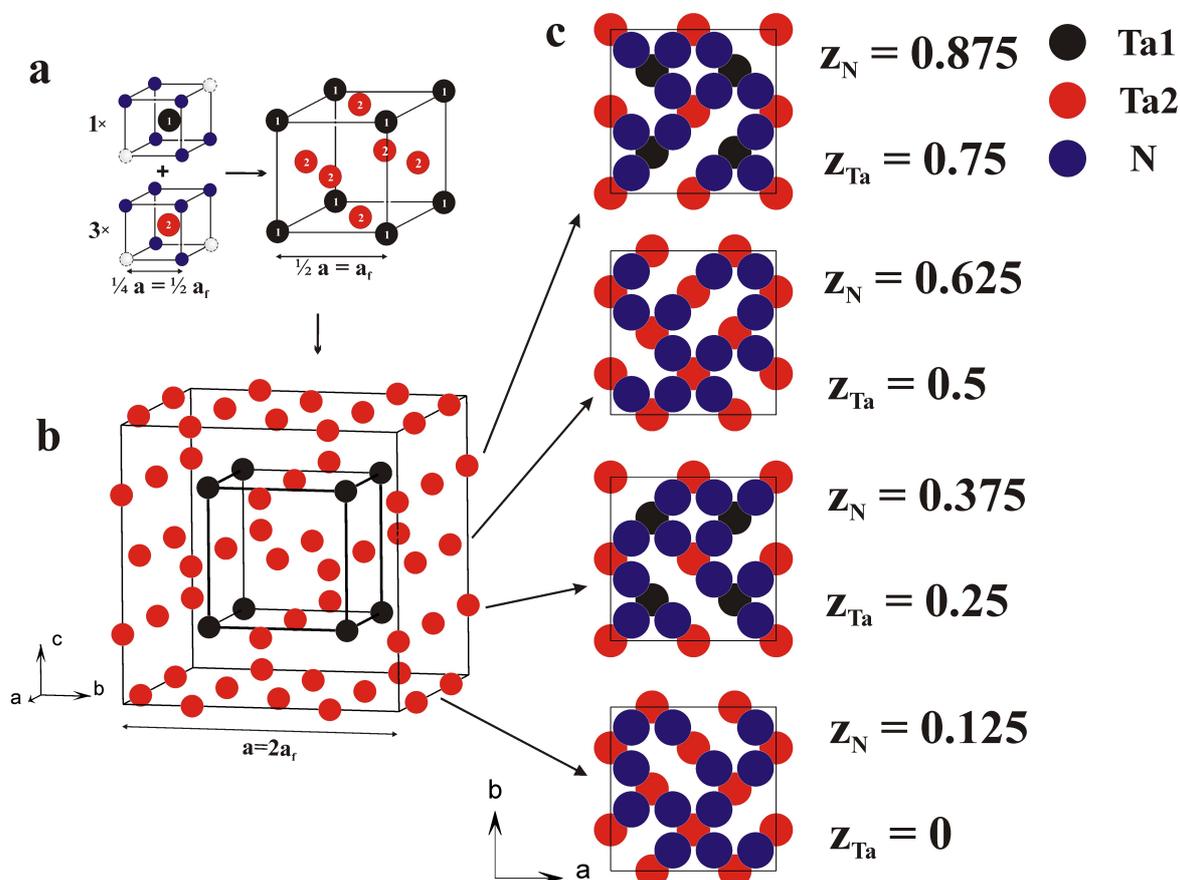
### 5.2.3.1 Visuelle Erscheinung

Wie am weißen BN-Substrat sehr gut zu erkennen ist, variiert die Farbe von reinem  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  sehr wenig in der Tönung zwischen grau und dunkelgrau. Außerdem sind die an Si-Substraten bzw. an polierten BN-Substraten abgeschiedenen Schichten metallisch glänzend. Bei signifikanter  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Verunreinigung sind Präparate jedoch braun gefärbt.

### 5.2.3.2 Kristallstruktur

Der Bixbyit-Strukturtyp kann als eine geordnete, defekte Variante der Fluorit-Struktur beschrieben werden, indem die Elementarzelle von Fluorit in allen drei Richtungen

verdoppelt und ein Viertel aller Anionen entfernt werden. Das letztere kann im Fall von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  folgenderweise realisiert werden: Betrachtet man zunächst die lokalen Koordinationssphären der Ta-Atome, dann werden aus denen jeweils zwei der acht N-Atome entnommen, was einem Übergang von  $\text{TaN}_2$  zu  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  entspricht (Abb. 5.10a).



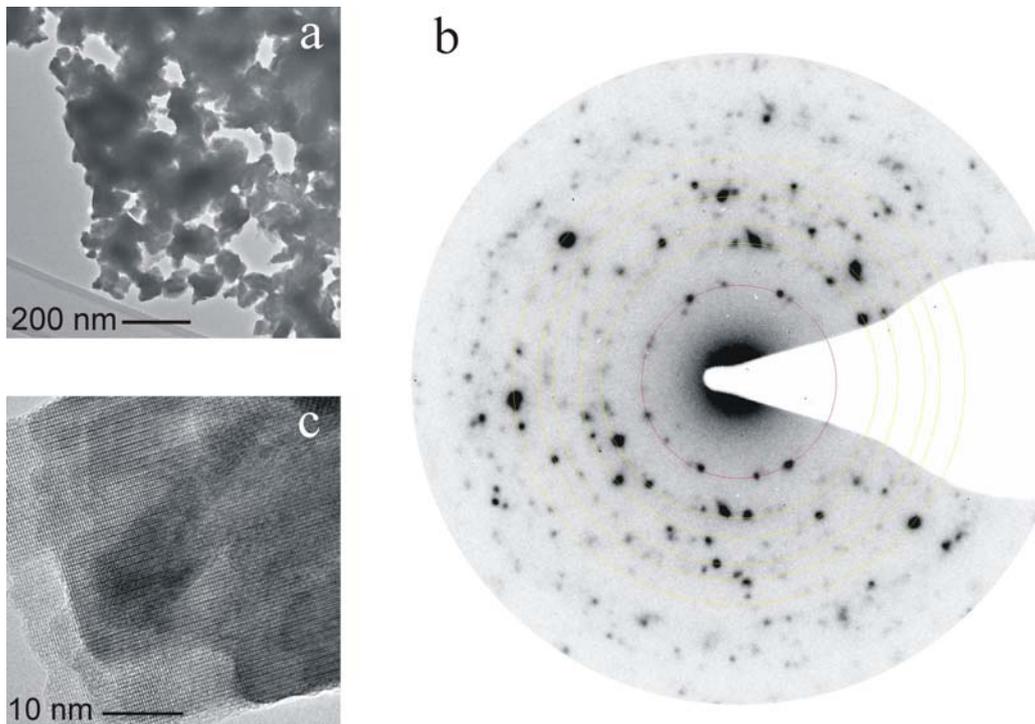
**Abb. 5.10** Verwandtschaft zwischen den Fluorit- und Bixbyit-Strukturen (a); Kationenverteilung innerhalb der Elementarzelle von Bixbyit (b); Projektionen von Ta- und N-Atomanordnung im Bixbyit-Strukturtyp entlang der  $c$ -Achse (je Aufschnittdicke  $1/8a_{\text{Bixbyit}}$ ; Stickstoffatome sind auf  $1/8a_{\text{Bixbyit}}$  von den Ta-Atomen verschoben) (c).

Der Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  entsprechend sind in der resultierenden Struktur zwei Sorten der Ta-Atome vorhanden: Ta(1) und Ta(2). Man entfernt nun bei Ta(1) jeweils zwei auf der Raumdiagonale des  $\text{TaN}_8$ -Würfels gegenüberliegende N-Atome, demgegenüber bleiben bei Ta(2) zwei auf einer Flächendiagonale des Würfels liegende N-Positionen leer. Damit verteilen sich Tantal- und Stickstoffatome in der  $2 \times 2 \times 2$  Elementarzelle von Fluorit, wie es in Abb. 5.10b,c gezeigt wird. Nach Relaxation der Struktur wird die Lage  $8b$  ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) mit Ta(1) besetzt, Ta(2) befindet sich in der Lage  $24d$  ( $x, 0, 1/4$ ) mit  $x \approx 0$ , die N-Atome besetzen Positionen  $48e$  mit  $x \approx z \approx 3/8$  und  $y \approx 1/8$  (Abb. 5.10c). Die Leerstellen, die durch das Entfernen

der Stickstoffatome entstehen, liegen in der Lage  $16c(x,x,x)$  mit  $x \approx \frac{1}{8}$  und könnten teilweise oder vollständig wieder gefüllt werden, wie z. B. in der Serie  $U_2N_{3+\delta}$ , bei der die beiden Grenz-Verbindungen  $U_2N_3$  ( $\delta = 0$ ) und  $UN_2$  ( $\delta = 1$ ) existieren [Rundle, 1948]. In  $Ta_2N_{3+\delta}$  sind bei der höchsten formalen Oxidationszahl +5 von Tantal  $\delta$ -Werte bis  $\frac{1}{3}$  möglich.

Wie bereits erwähnt, wurde die *Probe D* zusätzlich mittels HRTEM in Verbindung mit SAED untersucht, um die Bixbyit-Kristallstruktur von  $Ta_2N_3$  zu prüfen. Schwache Überstrukturreflexe sind bei der Elektronenbeugung oft deutlicher als bei Röntgenbeugungsaufnahmen, außerdem kann man präzise die Kristallstruktur jedes einzelnen Kristallites charakterisieren.

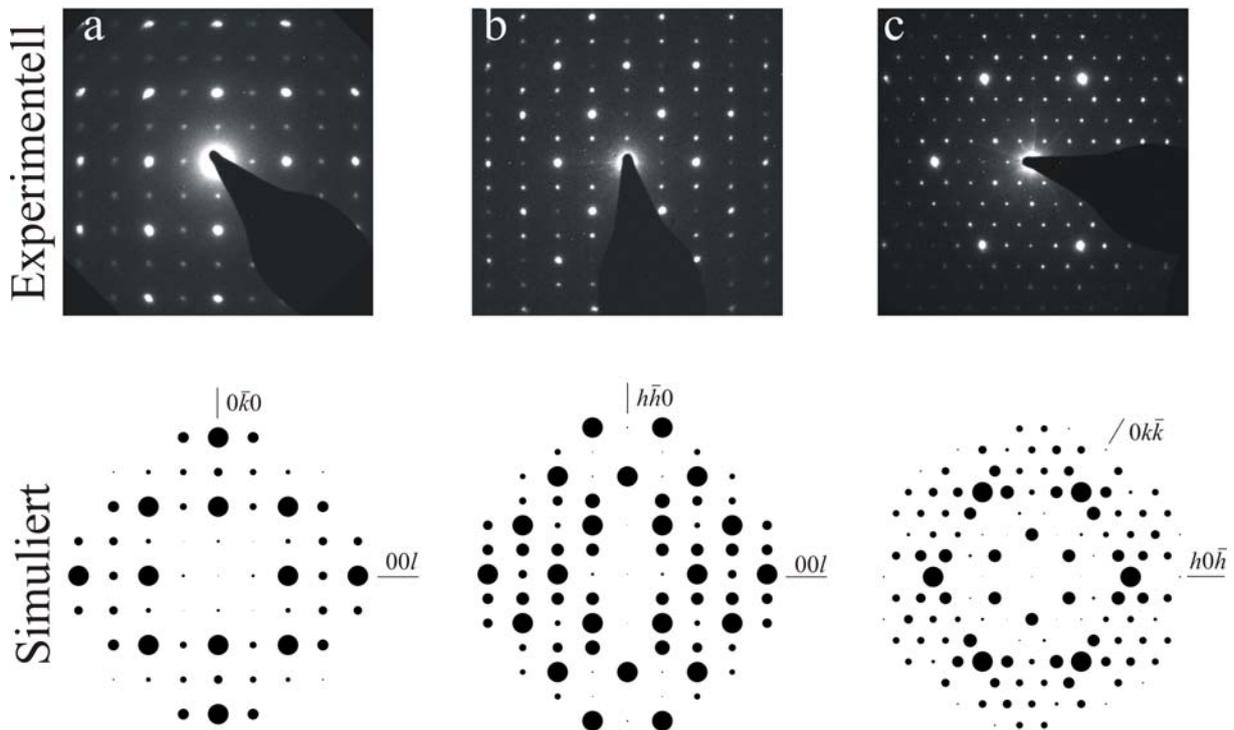
Zunächst wurde die Reinheit von *Probe D*, die aus 50–500 nm großen Partikeln bestand (Abb. 5.11a), mit innerem EDX-Detektor analysiert, wobei nur geringste Spuren von Sauerstoff (weniger als 5 At.-%) ermittelt wurden.



**Abb. 5.11**  $Ta_2N_3$ -Aggregate in *Probe D* (a); Elektronenbeugungsdiagramm (b); Form von  $Ta_2N_3$ -Kristalliten (c).

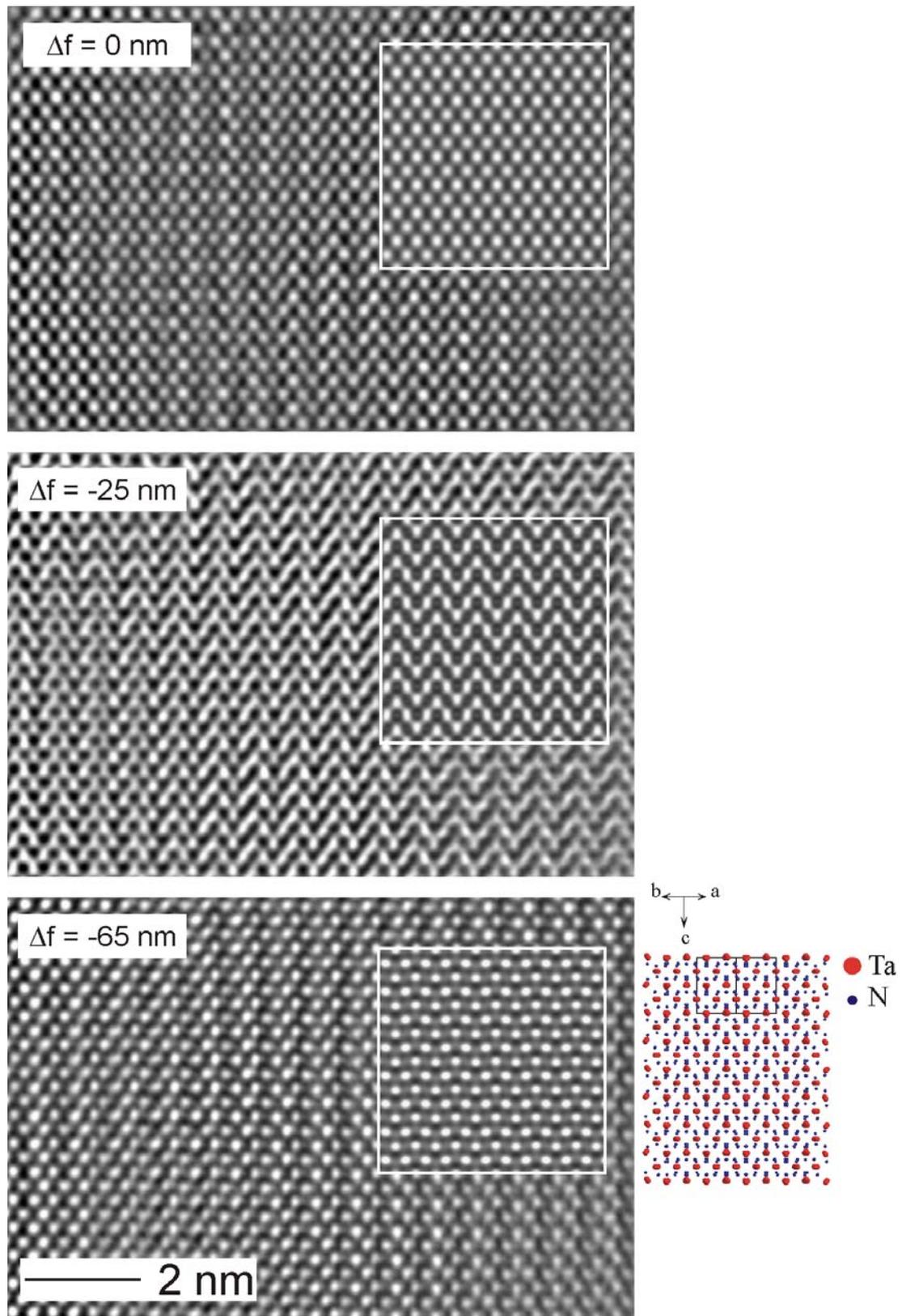
Im von diesen Partikelaggregaten aufgenommenen Elektronenbeugungsdiagramm sind die Bragg-Reflexe auf den konzentrischen Ringen lokalisiert (Abb. 5.11b), so dass die vom Beugungsdiagramm abgeleiteten  $d$ -Werte der kubischen Metrik der  $Ta_2N_3$ -Phase entsprechen. Einige Kristalle waren groß genug (Abb. 5.11c), um in mehreren Ausrichtungen der Zonenachsen gekippt zu werden. Von derartigen Kristallen von  $Ta_2N_3$  wurden SAED-Diagramme für verschiedene Zonenachsen aufgenommen und mit den für einen Kristall im

Bixbyit-Strukturtyp simulierten Beugungsdiagrammen verglichen. Die korrekte Orientierung konnte dabei durch den Kippwinkel ( $\alpha$ ) bestätigt werden, welcher der erwarteten kubischen Metrik entsprach (z.B., für die Zonenachsen:  $[100]_{\text{kubisch}}$  und  $[311]_{\text{kubisch}}$  ( $\alpha = 25.2^\circ$ ),  $[311]_{\text{kubisch}}$  und  $[211]_{\text{kubisch}}$  ( $\alpha = 10^\circ$ ),  $[111]_{\text{kubisch}}$  und  $[313]_{\text{kubisch}}$  ( $\alpha = 22^\circ$ )). Für alle untersuchten Orientierungen stimmen simulierte und experimentelle Beugungsbilder gut überein (vgl. z.B. Abb. 5.12a-c).



**Abb. 5.12** Experimentelle SAED-Diagramme von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ -Kristalliten (*Probe D*) im Vergleich mit den simulierten Diagrammen (Bixbyit-Struktur, Zonenachsen:  $[100]$  (a);  $[110]$  (b);  $[111]$  (c)).

Für die Zonenachse  $[110]_{\text{kubisch}}$  konnten Hochauflösungsabbildungen erhalten werden, welche für verschiedene Foci mit den anhand des  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ -Strukturmodells simulierten Mikrographen übereinstimmen (Abb. 5.13). Die Abbildungen korrelieren gut bei allen kontrastreichen Foci (besonders bei  $\Delta f = -65$  nm) mit der Projektion der  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ -Kristallstruktur auf die Ebene  $(110)$ . Dennoch, im Hinblick auf präzise Anordnung der N-Atome in der realen Struktur besitzen die HRTEM-Abbildungen eine geringe Aussagekraft, da für alle Zonenachsen, wie es auch Simulationen andeuten, die Beiträge von Ta-Atomen der Kontrast dominieren.



**Abb. 5.13** Hochauflösungsabbildungen von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ -Kristalliten: Zonenachse [110] (zugehörige SAED-Bilder s. Abb. 5.12b), verschiedene Defocuswerte mit Simulationen (Multislice-Methode, Kristalldicke 3.0 nm) und eine Projektion der Kristallstruktur (rechts unten).

Die Kristallstruktur von Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> wurde aufgrund der Daten zweier Pulveraufnahmen — einer bei 640 °C aus N<sub>2</sub>/Ar-Plasma (*Probe F*) bzw. einer bei 500 °C aus N<sub>2</sub>/Ar-Plasma erzeugten Schicht von Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (*Probe G*) — mittels Rietveld-Verfahrens verfeinert (Abb. A-2, A-4 im Anhang; Tabelle 5.3–5.5). Die Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallstruktur [Smrcok, 1989] wurde dabei als Startmodell genommen. Es resultierten die in der Tabelle 5.5 angegebenen Atomkoordinaten, die mit denen von anderen strukturell verwandten Verbindungen vergleichbar sind. Wegen der geringen Streukraft der N-Atome im Gegenwart der schweren Tantalatome, konnten die Koordinaten der N-Atome nur mit relativ großen Standardabweichungen verfeinert werden. Die Lage 16c wurde unbesetzt gelassen, da sich dort kein Maximum der Restelektronendichte befand.

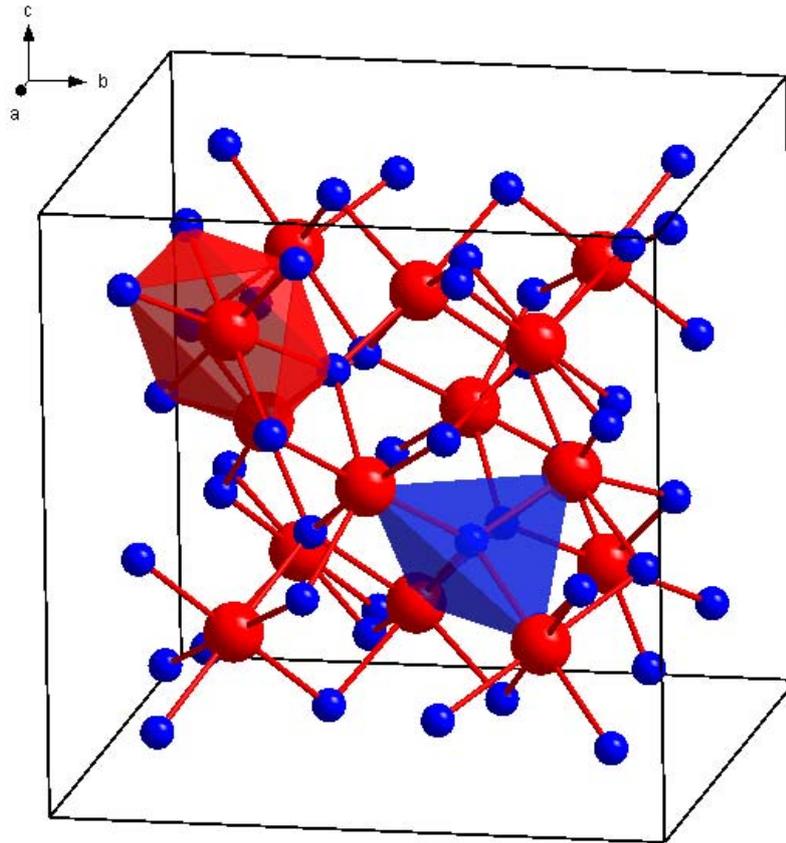
**Tabelle 5.4** Details der Kristallstrukturverfeinerung für Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>

	Probe F	Probe G
Strahlung, Wellenlänge	Cu-K <sub>α1</sub> , 1.54051 Å	
Kristallsystem, Raumgruppe	kubisch, Ia $\bar{3}$ (No. 206), Z = 16	
Gitterparameter, Å	9.8205(4)	9.8372(3)
Zellenvolumen, Å <sup>3</sup>	947.1(1)	951.95(9)
Verfeinerungsmethode	Full profile	
2θ-Messbereich, °	15–80	15–90
Freie Parameter	10	9
R-Werte	R(I) = 8.75 %; R(Pr) = 18.06 % GOF = 0.806	R(I) = 6.42 %; R(Pr) = 12.33 % GOF = 0.460

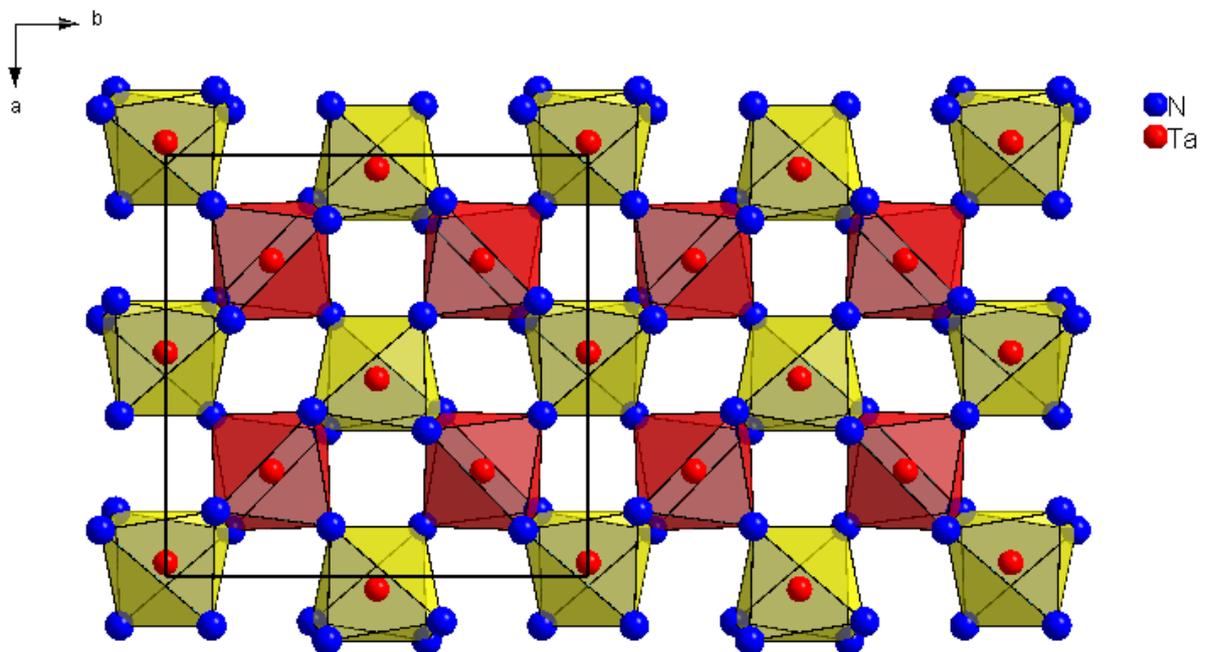
**Tabelle 5.5** Atompositionen in Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> im Vergleich zu verwandten Verbindungen

	<i>x</i> (24d)	<i>x</i> (48e)	<i>y</i> (48e)	<i>z</i> (48e)	Literatur
Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ( <i>Probe F</i> )	−0.0280(3)	0.377(4)	0.153(3)	0.377(6)	—
Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> ( <i>Probe G</i> )	−0.0315(2)	0.391(2)	0.154(2)	0.382(2)	—
Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Modell	−0.0269	0.3837	0.1447	0.3806	—
Ta <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Theorie	−0.0393	0.3963	0.1549	0.3799	[Kroll, 2004b]
U <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	−0.018	0.38	0.167	0.398	[Rundle, 1948]
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	−0.0320	0.3911	0.1516	0.3827	[Smrcok, 1989]
Zn <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	−0.0216	0.3975	0.1498	0.3759	[Partin, 1997]
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	−0.031	0.38925	0.15217	0.38220	[Reckeweg, 2001]
Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	−0.03826	0.39006	0.15389	0.38242	[Reckeweg, 2001]
Idealer Fluorit	0	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	—

Die Kristallstruktur von Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ist in Abb. 5.14 dargestellt. Die TaN<sub>6</sub>-Einheiten, die als stark verzerrte Oktaeder aufgefasst werden können, sind miteinander über gemeinsame Ecken und Kanten zu einem Raumnetz verknüpft (Abb. 5.15).



**Abb. 5.14** Ta(1)- und N-Koordinationspolyeder innerhalb der Elementarzelle von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  (Ta - rot; N -blau).



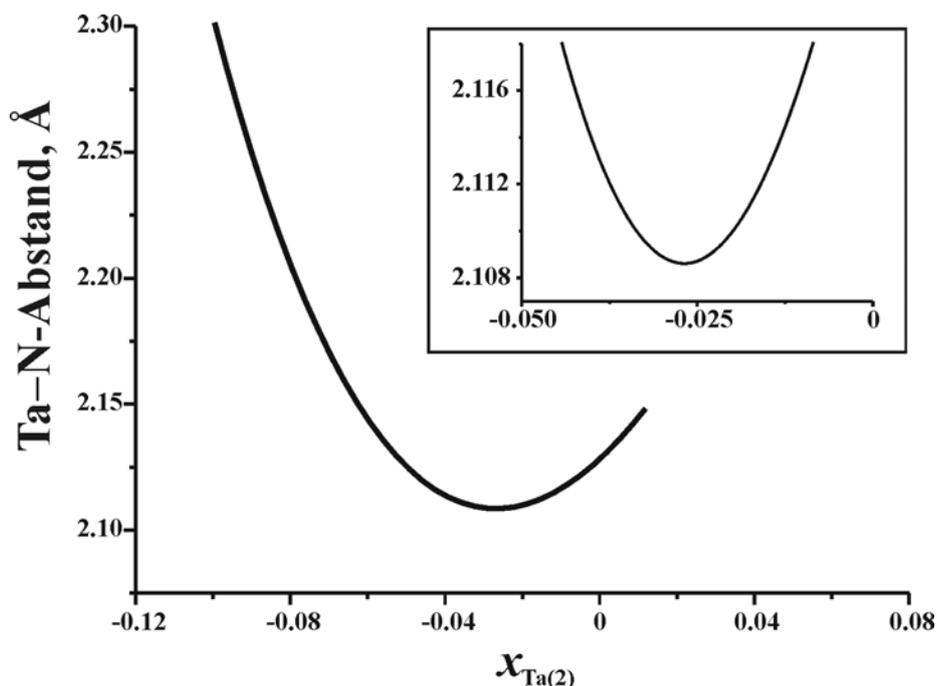
**Abb. 5.15** Ansicht von um zwei verschiedene Tantalatome ausgebildeten Polyedern in der  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ -Struktur (Ta(1)-Polyeder (rot); Ta(2)-Polyeder (gelb)). Blick entlang [001].

Die Ta–N-Abstände (Tabelle 5.6) unterscheiden sich zwar in zwei verschiedenen  $\text{TaN}_6$ -Polyedern, sind aber mit den Ta–N-Atomabständen vergleichbar, die für andere Tantalnitride in der Literatur bestimmt wurden:  $\text{Ta}_3\text{N}_5$  (1.955–2.240 Å) [Brese, 1991],  $\epsilon$ -TaN (2.041–2.163 Å) [Christensen, 1978],  $\delta$ -TaN (2.165 Å) [Gatterer, 1975] und  $\vartheta$ -TaN (2.23 Å) [Brauer, 1972]. Die Ta(1)-Atome sind von Stickstoffatomen trigonal antiprismatisch umgeben, wobei alle Ta(1)–N-Abstände gleich lang sind. Außerdem nähern sich die N–Ta(1)–N Winkel denen im idealen Oktaeder (vgl. Tabelle B-1, 2 im Anhang). Die Ta(2) $\text{N}_6$ -Polyeder sind weniger symmetrisch als die Ta(1) $\text{N}_6$ -Polyeder. Hier sind drei Paare von Ta(2)–N-Abständen vorhanden (s. Tabelle 5.6), sodass die N–Ta(1)–N Winkel in verschiedenen Bereichen liegen (Tabelle B-1, 2). Die Anordnung der N-Atome weicht nur ein wenig von einem idealen Tetraeder ab (Tabelle B-1, 2 im Anhang).

**Tabelle 5.6** Interatomare Abstände (Å) in  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  (mehr dazu s. Anhang)

	Probe F	Probe G	Theorie
Ta(1)–N	$6 \times 2.01(5)$	$6 \times 2.12(2)$	$6 \times 2.14$
Ta(2)–N	$2 \times 2.13(5)$	$2 \times 2.05(2)$	$2 \times 2.08$
	$2 \times 2.14(4)$	$2 \times 2.14(2)$	$2 \times 2.09$
	$2 \times 2.16(4)$	$2 \times 2.17(2)$	$2 \times 2.18$
<Ta(2)–N>	2.14(5)	2.12(2)	2.12
Kurz. Ta(1)–Ta(2)	3.283(2)	3.266(2)	3.212
Kurz. Ta(2)–Ta(2)	3.295(3)	3.281(2)	3.235
Kurz. Ta(1)–Ta(1)	4.910(1)	4.918(1)	4.911

Da eine große Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Position der N-Atome auftrat, wurde ein einfaches geometrisches Strukturmodell eingeführt. In einem  $\text{NTa}_4$ -Tetraeder wurde bei verschiedenen  $x_{\text{Ta}(2)}$ -Werten die Lage des Stickstoffatoms berechnet, die sich äquidistant zu allen vier Tantalnachbarn ( $3 \times \text{Ta}(2)$  und  $1 \times \text{Ta}(1)$ ) befand. Der Ta–N-Abstand wurde danach als Funktion der  $x_{\text{Ta}(2)}$ -Koordinate vorgestellt (Abb. 5.16). Das Minimum von dieser Funktion liegt bei  $x_{\text{Ta}(2)} = -0.02686$  mit dem Ta–N-Abstand von 2.109 Å ( $a = 9.820$  Å) bzw. 2.110 Å ( $a = 9.837$  Å) und entsprechender N-Position: (0.3837, 0.1447, 0.3806). Somit sind die aus dem Modell ermittelten Atompositionen mit den für die *Probe F* und *Probe G* bestimmten Werten in Rahmen der Standardabweichungen vergleichbar (s. Tabelle 5.4). Wird nun der mittlere Ta–N-Abstand betrachtet, dann entspricht dieser in *Probe G* eher dem aus dem Modell ermittelten Wert von 2.110 Å ( $a = 9.837$  Å). Das vorgestellte Strukturmodell kann als erste Näherung für die Kristallstruktur von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ , bei der Ta(1) und Ta(2)-Atome chemisch ähnlich sind, angenommen werden. Das Modell gilt nicht nur für  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ , sondern auch für andere Verbindungen, die im Bixbyit-Strukturtyp kristallisieren.



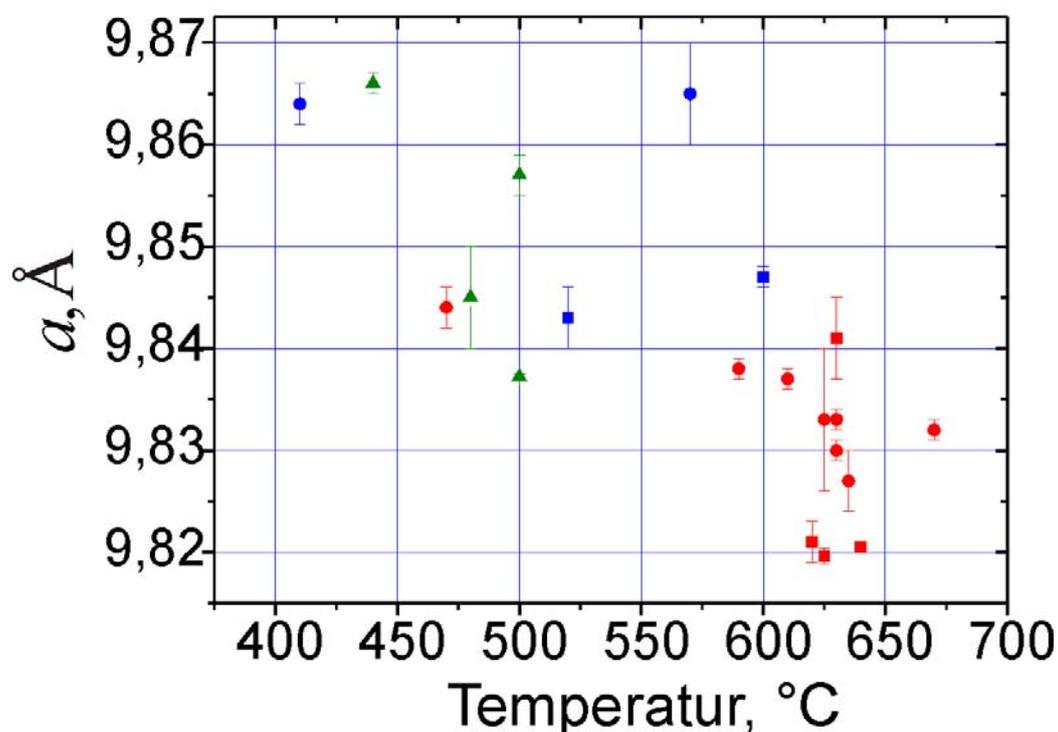
**Abb. 5.16** Ta–N-Bindungslänge als Funktion der Ta(2)-Koordinate in einem Modell, das die Äquivalenz aller Ta–N-Abstände innerhalb der  $\text{NTa}_4$ -Polyeder in der Kristallstruktur von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  voraussetzt (berechnet für den Gitterparameter von  $9.820 \text{ \AA}$ ).

Da in  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  der kürzeste Metall–Metall-Abstand ( $3.28 \text{ \AA}$ ) wesentlich länger als der in reinem Ta-Metall ( $2.86 \text{ \AA}$ ) ist (Tabelle 5.6), sind Ta–Ta-Bindungen sowie die Bildung von Clustern nicht zu erwarten. Chemische Ähnlichkeit der Ta(1)- und Ta(2)-Atome vorausgesetzt und unter der Annahme, dass  $\text{Ta}^{5+}$  und  $\text{N}^{3-}$  vorliegen, lässt sich in  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  eine Ladungsbilanz gemäß  $(\text{Ta}^{5+})_2(\text{N}^{3-})_3(e^-)$  darstellen. Dass  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  metallisch sein sollte, wurde auch theoretisch belegt [Kroll, 2004b].

Kroll berechnet den Gitterparameter von  $9.8226 \text{ \AA}$  und die in Tabelle 5.5 angegebenen Atompositionen für  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  mit der Bixbyit-Struktur mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [Honenberg, 1964] anhand PAW/GGA-Methode (Projector-Augmented-Wave/Generalized-Gradient-Approximation) [Perdew, 1991; Krese, 1999]. Die berechneten Ta(1)–N- und gemittelte Ta(2)–N-Abstände sind gleich, was für die chemische Ähnlichkeit von Ta(1)- und Ta(2)-Atome wie vorher spricht. Auch wie bei dem oben eingeführten Modell korreliert die theoretisch berechnete Kristallstruktur von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  besser mit den Daten für *Probe G*.

### 5.2.3.3 Gitterparameter

Die an den BN-Substraten hergestellten Präparate weisen im Vergleich mit denen, die bei den gleichen Temperaturen an Si-Substraten erzeugt wurden, größere Gitterparameter (ca. 0.2 %) auf (Abb. 5.17).



**Abb. 5.17** Gitterparameter einphasiger Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Proben im Bezug auf die Reaktionsbedingungen (■ - Si-Substrat, 2 Torr, N<sub>2</sub>; ● - Si-Substrat, 4 Torr, N<sub>2</sub>; ■ - BN, 2 Torr, N<sub>2</sub>; ● - BN, 4 Torr, N<sub>2</sub>; ▲ - BN, 2 Torr, Ar/N<sub>2</sub>).

Die Abscheidung von Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>-Schichten wurde auch bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt. Im Vergleich zu den bei einem Druck von 2 Torr und gleicher Temperatur erzeugten Produkten wiesen bei 4 Torr erhaltene Präparate eine Zunahme des Gitterparameters (ca. 0.15–0.2 %) auf.

Mit abnehmender Abscheidungstemperatur nahmen je nach der Substrat- und Trägergasart die Gitterparameter der erhaltenen Schichten von 0.1 bis 0.15 % zu.

Die Abscheidung von Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub> ließ sich gut reproduzieren. Hierfür spricht die sehr gute Übereinstimmung der Gitterparameter der drei Proben, die aus drei separat durchgeführten Abscheidungen bei gleicher Temperatur und gleichem Druck entstanden (vgl. Tabelle 5.3: *Probe H*; *Probe I*; *Probe J*). In Rahmen der Fehler sind auch die Zusammensetzungen von diesen Proben identisch.

#### 5.2.3.4 Effekt der Abscheidungszeit auf Schichtwachstum

In Pulveraufnahmen von abgeschiedenen Produkten mit sehr langen Abscheidungszeiten — es wurden die Versuche über 10 Stunden (in der Regel nur 2–3 Stunden) durchgeführt — wurden auch die Reflexe von monoklinem TaON [Raumgruppe  $P2/c$ ; Weishaupt, 1977] beobachtet.

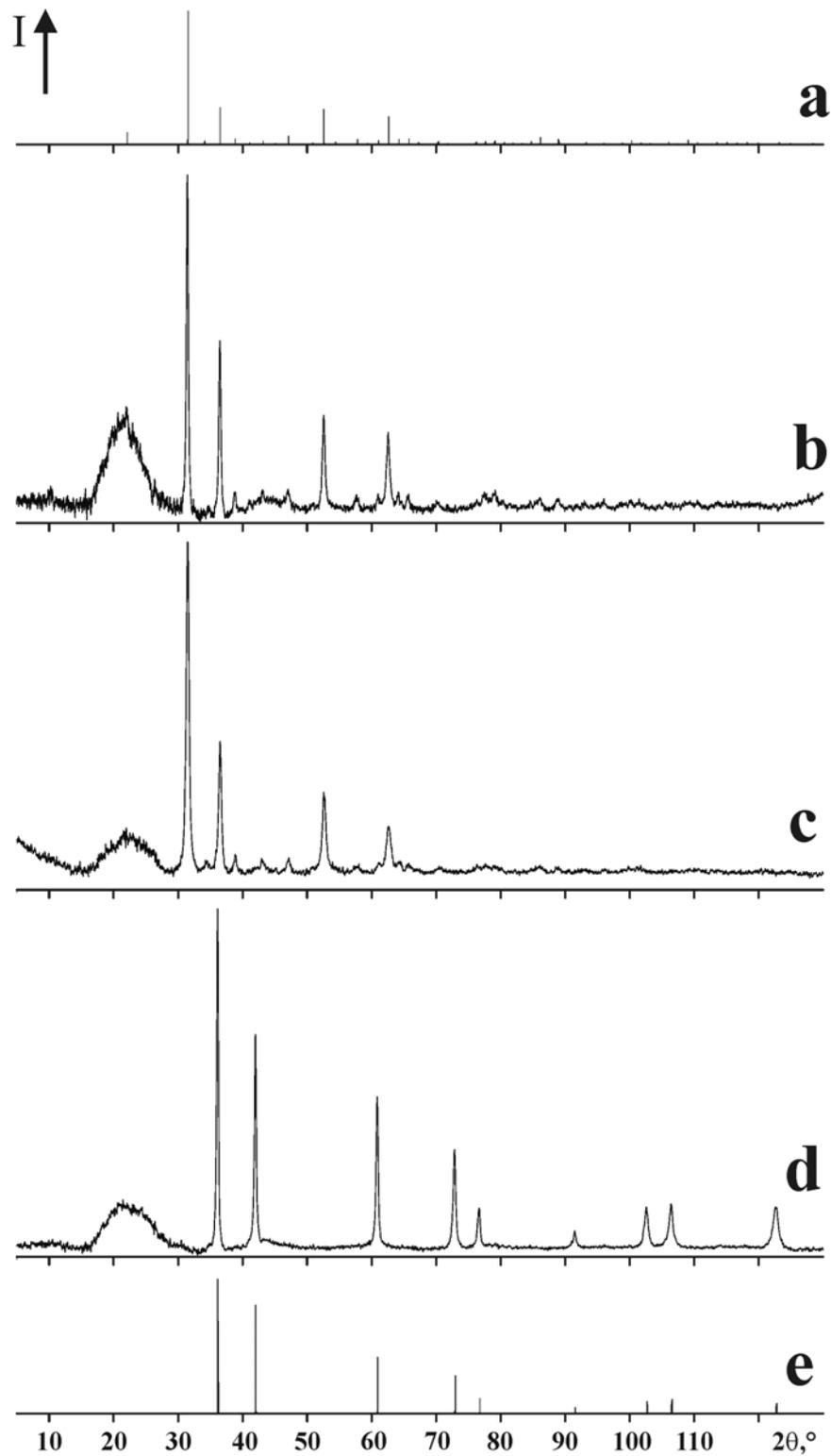
#### 5.2.3.5 Chemische Stabilität

An feuchter Luft ist  $Ta_2N_3$  wie  $\delta$ -TaN stabil, wobei an der Oberfläche der Proben eine dünne Oxidschicht entstehen könnte, welche die Verbindung vor weiterem Oxidieren schützt. Trotzdem erfolgte die Handhabung von  $Ta_2N_3$ -Präparaten möglichst im Handschuhkasten und unter Anwendung der SCHLENK-Technik.

#### 5.2.3.6 Thermische Stabilität

In eine Quarzglas Kapillare (0.2 mm) eingebrachte *Probe H* (s. Tabelle 5.3) wurde zuerst im Hochvakuum ( $10^{-6}$  Torr) 24 Stunden bei 700 °C erhitzt. Danach wurden die Pulveraufnahmen von getemperten und Ausgangsnitriden verglichen, wobei keine wesentlichen Unterschiede der beiden Diagramme beobachtet wurden (s. Abb. 5.18b, c). Ein weiteres Erhitzen der Probe wurde bei 900 °C 10 Stunden lang durchgeführt, wonach das Pulverdiagramm des erhaltenen Produktes (vgl. *Probe H\_A* in der Tabelle 5.3) nur die Reflexe von  $\delta$ -TaN aufwies (vgl. Abb. 5.18d). Die Reflexe sauerstoffhaltiger Ta-Verbindungen wurden im Pulverdiffraktogramm nicht beobachtet.

Im Vergleich zu *Probe H* ( $TaN_{1.37(8)}$ ) zeichnet sich *Probe H\_A* ( $TaN_{1.03(6)}$ ) nach EDXS-Analyse durch eine wesentliche Stickstoffgehaltabnahme von ~ 20 % aus. *Probe H\_A* wies jedoch im Vergleich zum Ausgangsnitrid, in dessen Spektrum überhaupt keine Sauerstofflinien beobachtet wurden, einen höheren Sauerstoffgehalt von ca. 5 At.-% auf. Diese Verunreinigung mit Sauerstoff konnte durch die Oxidschicht, die eventuell auf der Oberfläche der feinen Pulverpartikel entstand, verursacht werden. In der Tat, wenn man *Probe H* nicht unmittelbar nach der Abscheidung als Schicht direkt auf dem Substrat analysierte, sondern zur Analyse aus Kapillare als Pulver entnahm, lag die Verunreinigung mit Sauerstoff auch bei ca. 5–6 At.-%.



**Abb. 5.18** Pulverdiffraktogramme der durch Erhitzen von  $Ta_2N_3$  im Hochvakuum erhaltenen Proben im Vergleich mit berechneten Diagrammen von  $Ta_2N_3$  (a) bzw.  $\delta$ -TaN (e). Ausgangsnitrid (b: *Probe H*); nach 24 Stunden bei 700 °C (c); nach 10 Stunden bei 900 °C (d: *Probe H\_A*). Bei  $2\theta \approx 23^\circ$  ist der Quarzglas-Untergrund zu beachten.

In *Probe H\_A* ist der Gitterparameter mit 4.303(1) Å um ca. 0.6 % kleiner als der aus der Literatur bekannte Wert von 4.336 Å für stöchiometrisches  $\delta$ -TaN [Mashimo, 1993]. Da nach EDXS-Analyse, wenn auch mit großem Fehler, die Zusammensetzung von *Probe H\_A* ( $\text{TaN}_{1.03(6)}$ ) bei stöchiometrischem TaN liegt, kann solche große Abnahme des Gitterparameters mit der starken Abweichung vom Verhältnis  $\text{N/Ta} = 1$  nicht erklärt werden. Man kann deshalb vermuten, dass diese Gitterparameterabnahme wegen der Bildung von Ta-Oxidnitrid mit Steinsalz-Struktur geschieht. Obwohl es in der Literatur keine Angaben über eine derartige Verbindung gibt, kann der Vergleich mit dem verwandten System Nb–N helfen [Brauer, 1952]. Im System Nb–N beobachteten Brauer und Jander ein Präparat mit der Zusammensetzung  $\text{NbN}_{0.88}\text{O}_{0.10}$  im Steinsalz-Strukturtyp, dessen Gitterparameter im Rahmen der Standardabweichungen mit dem von sauerstofffreiem  $\text{NbN}_{0.94}$  übereinstimmte ( $\text{NbN}_{0.88}\text{O}_{0.10}$ : 4.388 Å;  $\text{NbN}_{0.94}$ : 4.389 Å).

Nach der EDXS-Analyse liegt die Zusammensetzung von *Probe H\_A* bei  $\text{TaN}_{1.03(6)}\text{O}_{0.09(3)}$ . Entsprechend der gleichen Verunreinigung mit ca. 5 At-% O wäre für *Probe H\_A* wie in von Brauer und Jander untersuchten Präparaten auch nur sehr kleine Abweichung des Gitterparameters zu erwarten. Deshalb kann die Abnahme des Gitterparameters wegen der Bildung von Ta-Oxidnitrid im Steinsalz-Strukturtyp ausgeschlossen werden.

Das Erhitzen einer am BN-Substrat abgeschiedenen *Probe K* (Tabelle 5.3) führte bei 900 °C zur Zersetzung von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  unter Bildung von  $\delta$ -TaN (*Probe K\_A*). Auch in dem Fall wurde im Vergleich mit der Literatur ein relativ kleiner Gitterparameter für  $\delta$ -TaN beobachtet.

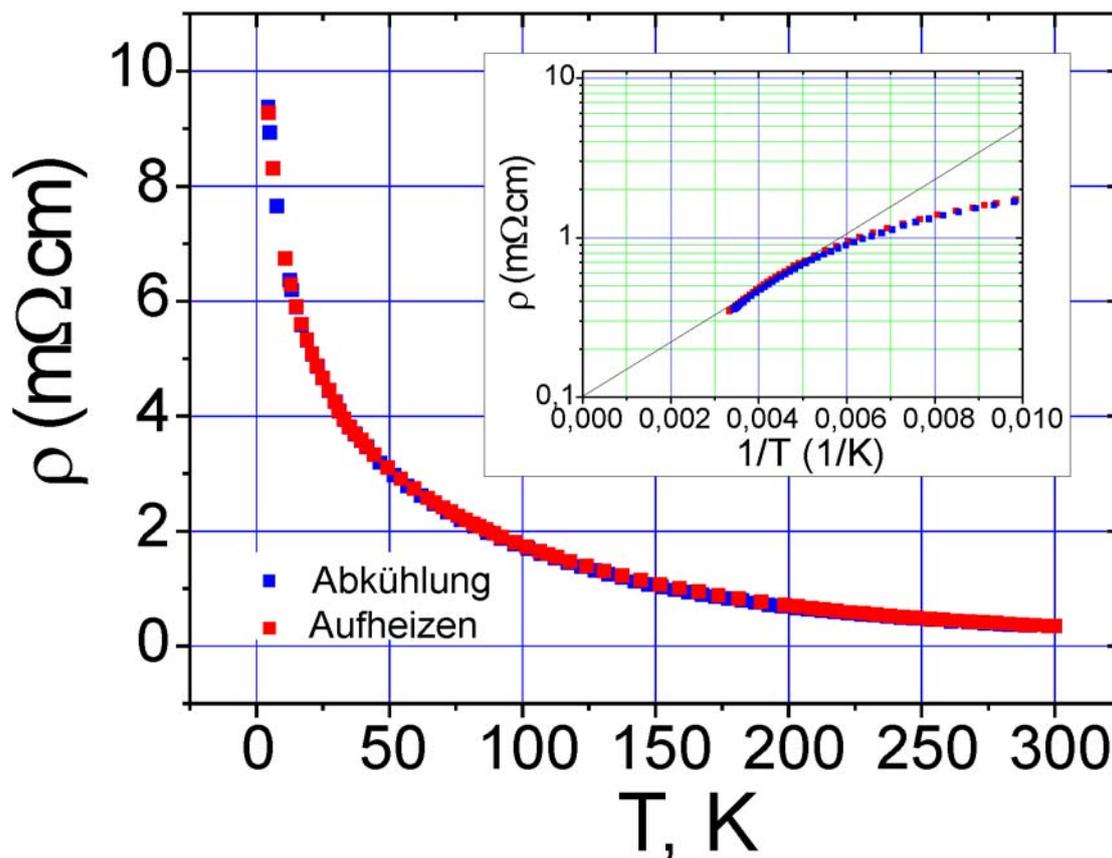
### 5.2.3.7 Magnetische Eigenschaften

Die magnetische Suszeptibilität von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  wurde an einer Probenmenge von 1.5 mg, die aus einer Mischung von zwei Proben (*Probe I* und *Probe J*) bestand, im Temperaturintervall von 4 bis 300 K und bei verschiedenen Feldstärken von 10, 1000, 10000 Oe untersucht. Die Probe erwies sich als nicht supraleitend. Wegen der kleinen Probenmenge gelang keine quantitative Charakterisierung.

### 5.2.3.8 Elektrische Eigenschaften

Wie die Messungen des elektrischen Widerstands einer ca. 2.3  $\mu\text{m}$  dicken  $\text{Ta}_2\text{N}_3$ -Schicht auf BN-Substrat zeigt (*Probe N*, Tabelle 5.2, Abb. 5.19), entspricht der Temperaturverlauf des spezifischen Widerstands von *Probe N* dem eines Halbleiters entgegengesetzt zu den

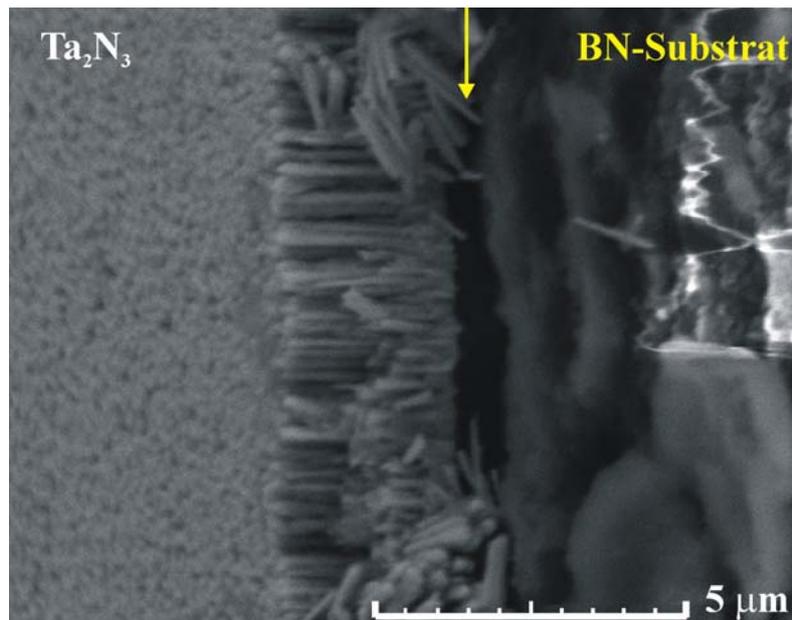
Erwartungen, dass  $Ta_2N_3$  metallisch sein müsste. Die Schicht weist allerdings eine sehr kleine Bandlücke ( $\Delta E \sim 35$  meV) auf.



**Abb. 5.19** Temperaturverlauf des spezifischen Widerstands ( $\rho$ ) einer  $Ta_2N_3$ -Schicht (*Probe N*, Schichtdicke  $2.3 \mu\text{m}$ ). Einfügung: die graphische Darstellung der Bestimmung der Bandlücke ( $\Delta E$ ) für *Probe N*; Ordinate ist logarithmisch aufgetragen.

Dass diese  $Ta_2N_3$ -Probe (*Probe N*) sich wie ein Halbleiter und nicht wie ein Metall verhält, kann im Zusammenhang mit der Morphologie dieser Probe erklärt werden. Die Morphologie wurde mit Hilfe von SEM-Aufnahmen an Querschnitten untersucht. Die Schicht wurde dabei um  $15^\circ$  gegenüber der Bruchfläche geneigt aufgenommen, um auch einen Ausschnitt der Oberfläche betrachten zu können.

In der Schicht wächst  $Ta_2N_3$  in einer Mikrostruktur auf, in der Nadeln mit typischen Längen von ca.  $2 \mu\text{m}$  senkrecht zur Substratoberfläche vorliegen (Abb. 5.20). Die Nadeln reichen von der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat bis zur Schichtoberfläche. Diese  $Ta_2N_3$ -Nadeln haben vermutlich miteinander schwache Kontakte. Die Grenzflächen zwischen den Nadeln bilden eine Barriere für Elektronen, was zu dem elektrischen Verhalten eines Halbleiters führt.



**Abb. 5.20** SEM-Aufnahme der Bruchfläche einer  $Ta_2N_3$ -Schicht am BN-Substrat (*Probe N*).

Interessanterweise entsprach das elektrische Verhalten der von *Coyne und Tauber* beobachteten „bct“-TaN-Schichten auch einem Halbleiter [*Coyne, 1968*]. Die dabei ermittelten  $\Delta E$ -Werten (115–221 meV) sind allerdings größer als der von *Probe N*, was mit unterschiedlichen Zusammensetzungen sowie Mikrostrukturen von *Probe N* und von *Coyne und Tauber* hergestellten Präparaten erklärt werden könnte.

### 5.2.3.9 Zusammensetzung

Die Frage der exakten Zusammensetzung von  $Ta_2N_3$  bleibt offen, wenn die mögliche partielle Besetzung der 16c-Positionen betrachtet wird, was zu  $Ta_2N_{3+\delta}$  ( $0 < \delta < 1/3$ ) führt. Wie bereits besprochen, ist die Verfeinerung der 16c-Lage anhand der aus Pulverdiffraktometrie erhaltenden Daten unmöglich.

Trotz des großen Fehlers in der Bestimmung des Stickstoffgehalts mittels der EDXS-Methode wiesen alle Proben ein mittleres N/Ta-Verhältnis von  $\sim 1.4$  auf. Wir schrieben deshalb dieser Phase die Formel  $Ta_2N_3$  zu, wobei die eventuelle Stickstoff-Nichtstöchiometrie sowie Sauerstoffverunreinigungen nicht vollständig ausgeschlossen werden können.

### 5.3 Übersicht der Ergebnisse

Im System Nb–N führten die PECVD-Abscheidungen zur Herstellung von  $\delta$ -NbN-Schichten, die sich durch einen hohen Stickstoffüberschuss und damit verbundene Gitterparameterabnahme wesentlich von literaturbekanntem  $\delta$ -NbN unterscheiden. In einer zusätzlichen HRTEM- und SAED-Untersuchungen an einer der hergestellten Proben wurden zwar die früher beschriebenen stickstoffreichen Niobnitridphasen ( $\text{Nb}_4\text{N}_5$  und  $\text{Nb}_5\text{N}_6$ ) nicht beobachtet, jedoch können derartige Phasen vollständig röntgenamorph sein und zum hohen Stickstoffgehalt in den Proben trotzdem beitragen.

Im System Ta–N führten die PECVD-Versuche nicht nur zu den literaturbekannten  $\delta$ -TaN- und  $\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Phasen, sondern auch zu einem neuen Nitrid, dessen Zusammensetzung um  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  liegt. Dieses Nitrid kristallisiert im Bixbyit-Strukturtyp (eine  $2 \times 2 \times 2$  Überstruktur der  $\text{CaF}_2$ -Struktur) mit dem Gitterparameter, der je nach verwendeten Prozessbedingungen in einem Intervall zwischen 9.82 und 9.86 Å liegt. In der Kristallstruktur von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  sind Ta-Atome 6-fach von Stickstoff koordiniert, wobei zwei Typen von Ta-Polyedern (trigonales Antiprisma bzw. verzerrtes Oktaeder) entstehen. Die Verbindung ist nach Messungen des elektrischen Widerstandes ein Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke (35 meV), sollte aber laut theoretischen Untersuchungen metallisch sein. Das Phänomen lässt sich jedoch aufgrund der Mikrostruktur der vermessenen Probe erklären. Die Präparate von  $\text{Ta}_2\text{N}_3$  sind nicht luftempfindlich und zersetzten sich beim Erhitzen im Vakuum bei einer Temperatur von 900 °C unter Bildung von  $\delta$ -TaN.