

6 Binäre Nitride von Molybdän

Über Phasenzusammensetzungen im System Mo–N sind in der Literatur zum Teil widersprüchliche und verstreute Angaben zu finden.

Im Bereich von Subnitriden liegt die Verbindung $\text{Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ vor. Für diese sind zwei Modifikationen bekannt, wobei die Hochtemperaturphase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ sich nicht nur durch Supraleitfähigkeit (max. T_c : ~ 5.0 K [Matthias, 1952]) sondern auch durch katalytische Eigenschaften auszeichnet [Oyama, 1992]. In der stöchiometrischen $\delta\text{-MoN}$ -Phase bestimmen die Kristallstrukturvarianten die maximale kritische Sprungtemperatur für die Supraleitung, was $\delta\text{-MoN}$ besonders interessant auch vom akademischen Standpunkt aus macht. Abschließend ist die supraleitende Mo_5N_6 -Phase (max. T_c : ~ 12.0 K [Marchand, 1999]) zu erwähnen, deren Kristallstruktur *bis dato* nicht vollständig gelöst ist.

6.1 Allgemeines

Das Phasendiagramm des Systems Mo–N¹⁶ ist in Abb. 6.1 dargestellt.

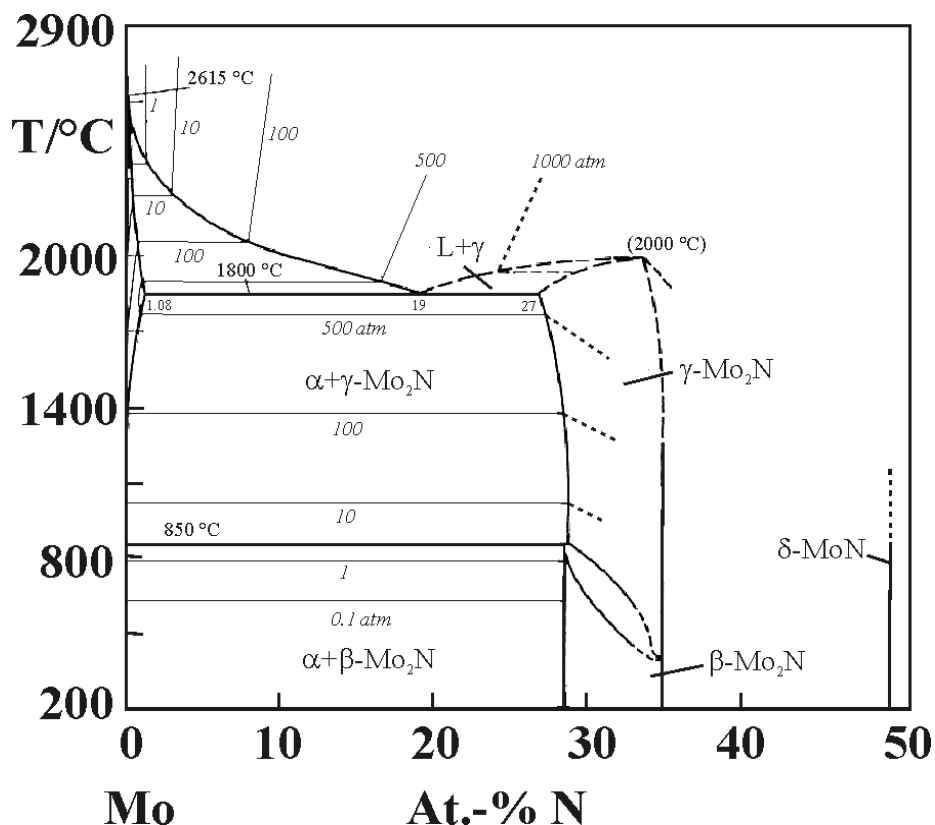


Abb. 6.1 Phasendiagramm des Systems Mo–N mit Isobaren (nach [Jehn, 1978]).

¹⁶ Wegen der extrem niedrigen Löslichkeit von N in Mo findet unter Stickstoff-Normaldruck (auch bei hohen Temperaturen) keine Reaktion zwischen Stickstoff und Molybdän statt. Deshalb stellt man Molybdännitride aus Elementen bei hohem N_2 -Druck oder in einer NH_3 -Atmosphäre dar. Außerdem eignet sich die Ammonolyse entsprechender Halogenide für die Synthese.

Die Löslichkeit von Stickstoff in kubisch-raumzentriertem Molybdän (Raumgruppe $Im\bar{3}m$, $a = 3.1451 \text{ \AA}$ [Pawar, 1967]) ist nur oberhalb einer Temperatur von 1200°C signifikant. Die feste Lösung $\alpha\text{-Mo(N)}$ entsteht dabei in einem sehr engen Homogenitätsbereich, dessen Grenzwert von ca. 1 At.-%-N unter hohen Stickstoffdrücken (bis 385 Bar) erreicht wird.

6.1.1 Niedervalente Molybdännitride

Für die Verbindung $\text{Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ sind zwei Modifikationen bekannt: eine tetragonal kristallisierende Tieftemperaturform ($\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$) und eine kubische Hochtemperaturform ($\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$) [Jehn, 1978]. Beide Phasen weisen einen Homogenitätsbereich auf, der sich auf 28–35 At.-% N relativ breit erstreckt (vgl. Abb. 6.1). Die unter der Zusammensetzung Mo_2N (33.3 At.-% N) liegenden Phasenbereiche von β - und $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ sind durch ein Zweiphasenfeld getrennt. Die in den überstöchiometrischen Regionen beobachtete Phasentransformation $\beta \leftrightarrow \gamma$ erwies sich als ein Ordnungs-Unordnungs-Übergang [Ettmayer, 1970].

In $\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ wird nach Ettmayer durch den Einbau von Stickstoffatomen das von Mo-Atomen gebildete kubisch dichtgepackte Gitter tetragonal verzerrt. Die Stickstoffatome sind dabei geordnet auf die Oktaederlücken verteilt. Die Kristallstruktur von $\beta\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ lässt sich isotyp mit dem *anti*-Anatas-Typ [Cromer, 1955] in der Raumgruppe $I4_1/amd$ mit den Gitterparametern¹⁷ $a = 4.210 \text{ \AA}$ und $c = 8.060 \text{ \AA}$ beschreiben.

In der kubisch-flächenzentrierten Hochtemperaturphase $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ konnte nach Untersuchungen mittels Röntgen- [Evans, 1957, Ettmayer, 1970, Jehn, 1978] und Neutronenbeugung [Gouin, 1994] keine Ordnung von Stickstoffatomen festgestellt werden. Von Gouin *et al.* wurde die Kristallstruktur von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ im Steinsalz-Strukturtyp ($Fm\bar{3}m$) mit der statistischen Verteilung von Stickstoffatomen in den Oktaederlücken beschrieben. Gouin *et al.* wiesen jedoch darauf hin, dass ihre Probe durch Sauerstoff verunreinigt war. Allerdings ähnlich wie Stickstoffatome befinden sich die Sauerstoffatome statistisch in den Oktaederlücken.

Bei der in dünnen Schichten beobachteten Phase Mo_3N_2 [Troitskaya, 1959] handelt es sich wahrscheinlich um die $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ -Phase, wie sich aus den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen schließen lässt. Allerdings wurde die Zusammensetzung der von Troitskaya und Pinsker untersuchten dünnen Schichten durch Analysen nicht ausreichend belegt. Nach Elektronenbeugungsuntersuchungen kristallisiert die von Troitskaya und Pinsker vorgestellte

¹⁷ Nahe der Zusammensetzung Mo_2N (33.2 At.-% N)

Verbindung mit einer geordneten Lückenstruktur in der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ ($a = 4.165 \text{ \AA}$). In dieser Kristallstruktur besetzen die Mo-Atome die Position $1a$ vollständig und nur 67% der Lage $3a$, so dass ein defektes kubisch-flächenzentriertes Gitter gebildet wird. Ein Stickstoffatom befindet sich auf der Lage $1d$, ein weiteres besetzt die Lage $3d$ allerdings nur zu 33%. Die Elektronen- bzw. Röntgenbeugungsdiagramme eines Kristalls in von *Troitskaya und Pinsker* vorgestellter Kristallstruktur unterscheiden sich von denen im $Fm\bar{3}m$ -Strukturtyp durch zusätzliche Überstrukturreflexe.

Es wurde durch Synthese einer Reihe von Proben mit unterschiedlichen N/Mo-Verhältnissen gezeigt, dass die Gitterparameter in $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ mit steigendem Stickstoffgehalt zunehmen ($\text{MoN}_{0.40}$: 4.139 \AA ; $\text{MoN}_{0.52}$: 4.160 \AA [**Ettmayer, 1970**], $\text{MoN}_{0.56}$: 4.170 \AA ; $\text{MoN}_{0.64}$: 4.188 \AA [**Lengauer, 1988**]). Im Vergleich zu der letzten Probe wies das Präparat von *Gouin et al.* mit der Zusammensetzung $\text{MoN}_{0.61}$ etwas kleinere Gitterparameter von $a = 4.165 \text{ \AA}$ auf.

Im Zusammenhang mit $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ ist B1- $\text{MoN}_{1\pm x}$ im Steinsalz-Strukturtyp zu erwähnen. Für stöchiometrisches B1-MoN wurde Anfang der 80er Jahre nach theoretischen Untersuchungen eine kritische Sprungtemperatur für die Supraleitung von 29 K vorhergesagt [**Pickett, 1981**]. Diese Phase konnte später tatsächlich und nur in Dünnschichten, die sehr unterschiedliche Zusammensetzungen ($\text{MoN}_{0.9-1.8}$) aufwiesen, hergestellt werden [**Linker, 1986; Ihara 1985**]. Allerdings überschritt für diese Schichten T_c nach *Linker et al.* wie auch nach *Ihara et al.* nicht einmal 5 K , was von den Autoren aufgrund der starken Fehlordnung in der Kristallstruktur erklärt wurde. *Linker et al.* wiesen auf eine Zunahme der Gitterparameter von 4.195 auf 4.252 \AA mit steigendem Stickstoffgehalt ($\text{MoN}_{0.9-1.8}$) hin. Ein ähnliches Verhalten der Gitterparameter wurde von *Ihara et al.* beobachtet. Bemerkenswert ist auch, dass sich B1- $\text{MoN}_{1\pm x}$ bei Temperaturen oberhalb $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ und einem Druck von 6 GPa in hexagonales $\delta\text{-MoN}$ umwandelt [**Ihara 1985**].

6.1.2 Hexagonales $\delta\text{-MoN}$

Für $\delta\text{-MoN}$, das in einem sehr engen Homogenitätsbereich um $\text{MoN}_{-1.0}$ existiert, sind zwei hexagonale Modifikationen bekannt. Die erste Form von $\delta\text{-MoN}$ kristallisiert im WC-Strukturtyp, während die andere Form mit einer verzerrten NiAs-Struktur zu beschreiben ist [**Bull, 2004**]. Beide Formen sind supraleitend mit einer kritischen Temperatur von ca. 3.2 K bzw. 12.1 K [**Bezinge, 1987**]. Es war *bis dato* nicht bekannt, ob zusätzlich eine Form mit unverzerrter NiAs-Struktur existiert.

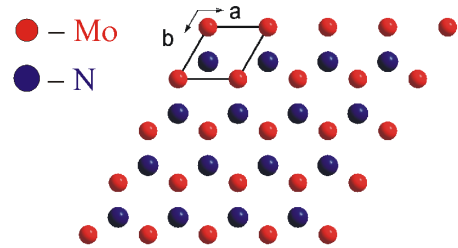
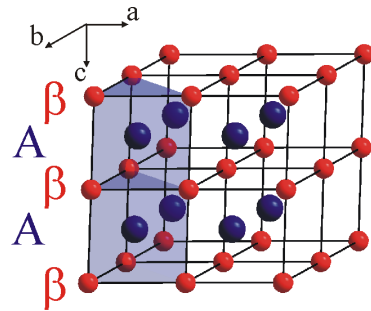
δ -MoN im WC-Typ kann nach *Bezinge et al.* durch Ammonolyse von MoCl_5 bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt werden. Dabei kristallisiert dieses in der Raumgruppe $P\bar{6}m2$ ($a = 2.850\text{ \AA}$, $c = 2.784\text{ \AA}$). Die Stapelfolge von hexagonalen Schichten von Stickstoffatomen in δ -MoN mit der WC-Struktur ist AAAA.... Mo-Atome befinden sich zwischen diesen Schichten in trigonal prismatischen Lücken (Abb. 6.2).

WC-Typ
Kristallstruktur 1

$P\bar{6}m2$

$a = 2.87\text{ \AA}$

$c = 2.81\text{ \AA}$

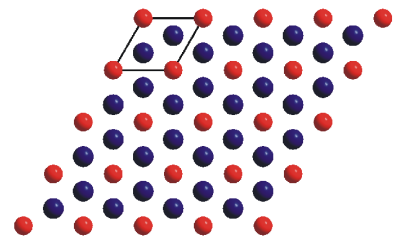
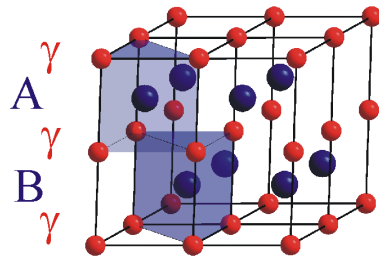


NiAs-Typ
Kristallstruktur 2

$P6_3/mmc$

$a = 2.87\text{ \AA}$

$c = 5.62\text{ \AA}$



Verzerrter
NiAs-Typ
Kristallstruktur 3

$P6_3mc$

$a = 5.74\text{ \AA}$

$c = 5.62\text{ \AA}$

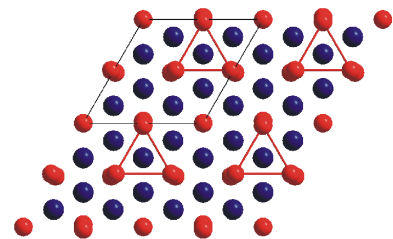
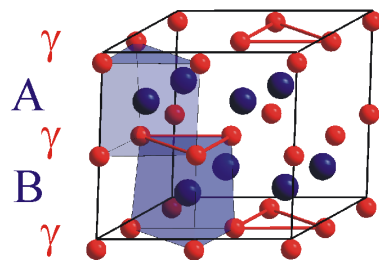


Abb. 6.2 Mögliche Kristallstrukturen für δ -MoN.

Bei einem Druck von ca. 6 GPa ($T = 1650\text{ }^\circ\text{C}$) wandelt δ -MoN im WC-Typ sich nach *Bezinge et al.* in eine andere Form von δ -MoN um. Diese weist in Pulverdiffraktogrammen schwache Überstrukturreflexe auf, was zu einem Verdoppeln der hexagonalen Elementarzelle in allen drei Raumrichtungen ($a = 5.745\text{ \AA}$, $c = 5.622\text{ \AA}$) gemessen am Ausgangsnitrid (δ -MoN im WC-Typ) führt. Ein Präparat mit ähnlicher Überstruktur wurde bereits früher durch eine Reaktion des Mo-Pulvers mit NH_3 bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt und in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ mit den Gitterparametern $a = 5.725\text{ \AA}$ und $c = 5.608\text{ \AA}$ beschrieben [*Schönberg, 1954*]. Nach *Schönberg* stehen die Überstrukturreflexe im Zusammenhang mit einer schwachen Verschiebung eines Teils der Mo-Atome. Die N-Atome wurden von *Schönberg* statistisch in den trigonal prismatischen Lücken des Metallgitters verteilt. *Bezinge et al.*

vermuteten für diese Form von δ -MoN, obwohl die Positionen der N-Atome nicht zuverlässig bestimmt wurden, eine geordnete Kristallstruktur, die mit dem NiAs-Strukturtyp verwandt ist. Dementsprechend kristallisiert diese geordnete Form von δ -MoN in der Raumgruppe $P6_3mc$ mit einer verzerrten NiAs-Kristallstruktur.

δ -MoN im verzerrten NiAs-Strukturtyp wurde außerdem durch Ammonolyse von MoS_2 bei einer Temperatur von 850 °C hergestellt [Marchand, 1999]. Die von *Bezinge et al.* eingeführte Raumgruppe $P6_3mc$ ($a = 5.733 \text{ \AA}$, $c = 5.613 \text{ \AA}$) wurde dabei anhand von Neutronenbeugungsuntersuchungen bestätigt. *Marchand et al.* gaben allerdings keine Atompositionen an. Vor kurzem wurde diese Form von δ -MoN nach der Vorschrift von *Bezinge et al.* ausgehend von δ -MoN im WC-Typ präpariert. Das Produkt wurde anhand von Neutronenbeugungsexperimenten charakterisiert [Bull, 2004], wobei nicht nur die Raumgruppe $P6_3mc$ ($a = 5.7366 \text{ \AA}$, $c = 5.6188 \text{ \AA}$) nochmals bestätigt wurde, sondern auch die Positionen der N-Atome zuverlässig bestimmt wurden. Ansonsten wurde die Kristallstruktur von δ -MoN im verzerrten NiAs-Strukturtyp theoretisch untersucht [Sahu, 2004]. Die dabei ermittelten Werte für die Atompositionen sind denen von *Bull et al.* ähnlich.

Wie bereits erwähnt, ist die Kristallstruktur dieser Modifikation von δ -MoN mit dem NiAs-Strukturtyp verwandt. Sie besteht aus Schichten von hexagonal-dichtest gepackten N-Atomen, die mit einer Stapelfolge ABAB... geordnet sind (Abb. 6.2). Durch diese Stapelfolge wird der c -Gitterparameter gegenüber der δ -MoN-Struktur (WC-Typ) verdoppelt. Wegen der Verschiebung einiger Mo-Atome von den idealen Positionen ist auch ein verdoppelter a -Gitterparameter gegeben. Dreiviertel aller Mo-Atome bilden dreieckige Cluster (vgl. auch Abb. 6.3b), in denen die kürzesten Mo–Mo-Abstände einen Wert von 2.637 \AA (nach *Marchand et al.* 2.67 \AA) haben. Dieser Wert ist dabei wesentlich kleiner als der in reinem Molybdän (2.80 \AA) und in δ -MoN im WC-Typ (2.81 – 2.87 \AA). Obwohl dreieckige Mo-Cluster in verschiedenen Oxiden bekannt sind, wie z. B. $\text{Zn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (Mo–Mo: 2.51 \AA) [McCarroll, 1957]; $\text{LiZn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (Mo–Mo: 2.578 \AA) [Torardi, 1985] $\text{La}_5\text{Mo}_6\text{O}_{21}$ (Mo–Mo: 2.560 \AA) [Gall, 2005], wurde die Bildung derartiger Metallcluster in anderen Übergangsmetallnitriden *bis dato* nicht beobachtet. Bemerkenswert ist auch, dass die Kristallstruktur von geordnetem δ -MoN sich in einer nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe beschreiben lässt.

Wie die Untersuchungen an anderen Verbindungen mit d^3 -Metallionen zeigt [Whangbo, 1992; Burdett, 1995], könnte man sich im Gegensatz zu den dreieckigen Clustern analog zu ReX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) [Alcock, 1965; Wildervanck, 1971] oder zu MMo_2S_4 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) [Guillevic, 1974] eine andere Art der Clusterbildung in der Kristallstruktur dieser Form von δ -MoN vorstellen. Wie Abb. 6.3c zeigt, könnten sich durch die Verschiebung der Mo-Atome

auch unendliche Rautenketten bilden, die sich dann zu Schichten entwickeln, somit die 2×2 Überstruktur in der (001)-Ebene realisiert wird. Diese Schichten könnten sich fehlgeordnet längst der c -Achse stapeln, so dass wie in der von *Bezinge et al.* vorgestellten Kristallstruktur gemittelt 75 % Mo-Atome verschoben werden. Eine Verfeinerung der Kristallstruktur von δ -MoN mit Ketten aus Rauten-Clustern wurde jedoch noch nicht unternommen.

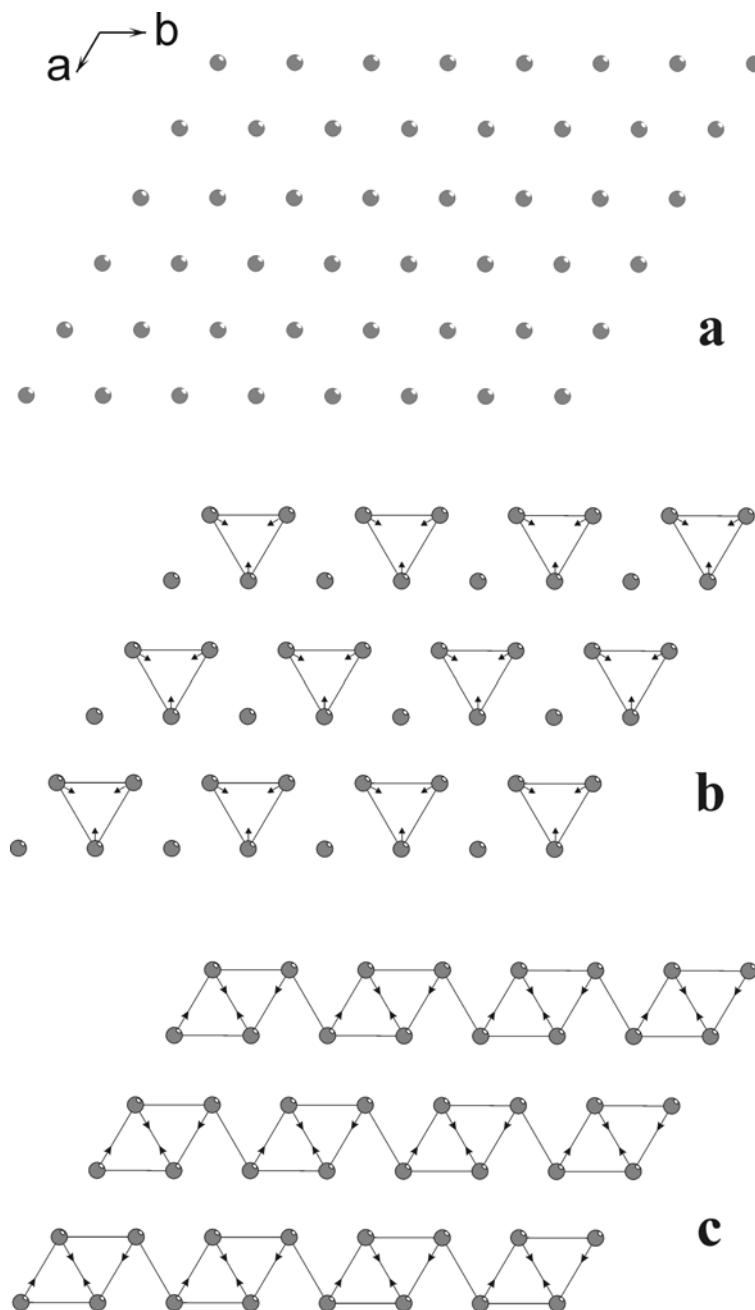


Abb. 6.3 Anordnung der Mo-Atome im unverzerrten δ -MoN (a); Bildung der dreieckigen Cluster im δ -MoN mit verzerrter NiAs-Struktur [Bull, 2004] (b); andere mögliche Verknüpfung der d^3 -Mo-Ionen in Rautenketten wie in ReX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) oder MMo_2S_4 ($M = \text{V}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$) (c).

Zur Beschreibung der Kristallstruktur von δ -MoN im verzerrten NiAs-Strukturtyp wurde auch die Raumgruppe $P\bar{3}1m$ vorgeschlagen [Troitskaya, 1961a]. Dabei beobachteten die Autoren ungewöhnlich kurze N–N-Abstände (1.65 Å), was diese Kristallstruktur wenig sinnvoll erscheinen lässt. Vor kurzer Zeit wurde auch die Raumgruppe $P6_3/mmc$ für die Kristallstrukturbeschreibung vorgeschlagen [Zhao, 2000]. Dabei platzierten Zhao *et al.* fälschlicherweise die N-Atome zwischen den Mo-Atomen entlang der c -Achse, was zu nicht sinnvollen Mo–N-Abständen von 1.4 Å führt.

δ -MoN beginnt sich bei ca. 850 °C unter Stickstoff-Normaldruck zu zersetzen, wobei als Zersetzungsprodukt ausschließlich γ -Mo₂N_{1±x} vorliegt. γ -Mo₂N_{1±x} seinerseits zersetzt sich erst ab ca. 950 °C zu Molybdän und Stickstoff [Ettmayer, 1970].

6.1.3 Mo₅N₆

Hexagonales Mo₅N₆ wurde zuerst in dünnen Schichten beobachtet [Troitskaya, 1963b], die nach Elektronenbeugungsuntersuchungen in der Raumgruppe $P6_3/mmc$ ($a = 2.86$ Å, $c = 11.20$ Å) kristallisierten. Später wurde für Mo₅N₆ anhand von Neutronenbeugungsuntersuchungen eine größere hexagonale Elementarzelle ($a = 4.893$ Å, $c = 11.06$ Å) ($a_{\text{Mo}_5\text{N}_6(\text{Marchand})} \approx a_{\text{Mo}_5\text{N}_6(\text{Troitskaya})} \times \sqrt{3}$) ermittelt und eine mit dem 2H-MoS₂-Strukturtyp verwandte Kristallstruktur vorgeschlagen [Marchand, 1999]. Diese Kristallstruktur besteht aus hexagonalen Schichten von N-Atomen mit der Stapelfolge AABB.... Die Mo-Atome besetzen alle trigonal prismatischen und 67% der Oktaederlücken (Abb. A-5).

Marchand *et al.* konnten die Verteilung der Mo-Atome und Leerstellen in den oktaedrisch umgebenen Lagen jedoch nicht eindeutig bestimmen, was sie zu zwei möglichen Raumgruppen führte: $P6_3/m$ oder $P6_322$. Interessanterweise kann die Kristallstruktur von Mo₅N₆ als eine Defektvariante von δ -MoN mit WC- und NiAs-Substrukturen aufgefasst werden.

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Die mit MoCl₅-Precursor und N₂-Plasma durchgeführten PECVD-Versuche resultierten in polykristallinen Schichten, die zunächst mittels EDXS und Röntgenbeugung untersucht wurden. Die Zusammensetzung der Proben hing maßgeblich von ausgewählten Temperaturen, Drücken und Substraten ab (**Tabelle 6.1**).

Tabelle 6.1 Bedingungen für PECVD, Zusammensetzung und Gitterparameter für ausgewählte Proben im System Mo–N¹⁸

Probe	Phase	N/Mo	Gitterparameter (Å)		T, °C	p, Torr	Substrat
			<i>a</i>	<i>c</i>			
Probe A	δ-MoN	1.01(6)	2.868(3)	2.810(3)	610	2	BN
Probe B	δ-MoN	1.05(6)	5.737(1)	5.621(1)	730	2	BN
Probe C *	δ-MoN	1.02(8)	2.852(2)	2.789(3)	600	760	—
Probe D	δ-MoN	0.99(6)	2.879(4)	2.821(3)	650	2	BN
Probe E	δ-MoN	1.02(7)	5.754(2)	5.641(1)	680	2	BN
Probe F	γ-Mo ₂ N _{1+x}	0.75(6)	4.151(2)	–	770	2	Si
Probe G	γ-Mo ₂ N _{1+x}	0.73(6)	4.153(3)	–	730	2	Si
Probe H	γ-Mo ₂ N _{1+x}	0.68(6)	4.145(3)	–	780	2	Si
Probe I	B1-MoN _{1±x}	0.94(8)	4.223(2)	–	660	4	BN
Probe J	B1-MoN _{1±x}	1.02(6)	4.242(3)	–	700	4	BN

* Ammonolyse von MoCl₅

6.2.1 Abscheidung von δ-MoN-Schichten¹⁹

Anhand der Literaturdaten wurden die Beugungsdiagramme von hexagonalem δ-MoN für die drei möglichen Kristallstrukturen simuliert (Strichdiagramme in Abb. 6.4; vgl. auch Abb. 6.2 für Kristallstrukturbeschreibung):

- Kristallstruktur 1: δ-MoN im WC-Strukturtyp
- Kristallstruktur 2: δ-MoN im NiAs-Strukturtyp
- Kristallstruktur 3: δ-MoN im verzerrten NiAs-Strukturtyp [**Bull, 2004**]

Einphasige Schichten von δ-MoN mit den der *Kristallstruktur 1* entsprechenden Beugungsdiagrammen entstehen auf BN-Substraten bei Temperaturen von ca. 600 bis 650 °C. Sie weisen schwarze Farbe auf und können im Pulverform vom Substrat abgetragen werden.

¹⁸ Alle Proben wurden in der Regel unmittelbar nach der Abscheidung direkt auf dem Substrat mittels EDXS analysiert. Es wurden in Spektren keine Sauerstoff- bzw. Chlorlinien detektiert (zur Zusammensetzung der ausgewählten Proben s. Tabelle 6.1).

¹⁹ Nach Literaturangaben [**Marchand, 1999**] wandeln sich δ-MoN-Präparate an feuchter Luft langsam in die MoO₃·xNH₃·yH₂O-Phase um. Alle hergestellten Proben wurden deshalb unter Argon aufbewahrt.

Ein typisches Pulverdiffraktogramm einer derartigen Probe (*Probe A*, vgl. auch *Probe D* in der Tabelle 6.1) ist in Abb. 6.4a dargestellt.

Synthesen bei höheren Temperaturen (680–730 °C) führen zu den Substanzen, deren Pulverbeugungsdiagramme mit dem für *Kristallstruktur 3* berechneten Diagramm übereinstimmen (vgl. Abb. 6.4c, *Probe B*, *Probe E* in der Tabelle 6.1). Im Vergleich zum Beugungsdiagramm von *Probe A* sind dabei die charakteristischen Überstruktureflecke der *Kristallstruktur 3* deutlich zu erkennen.

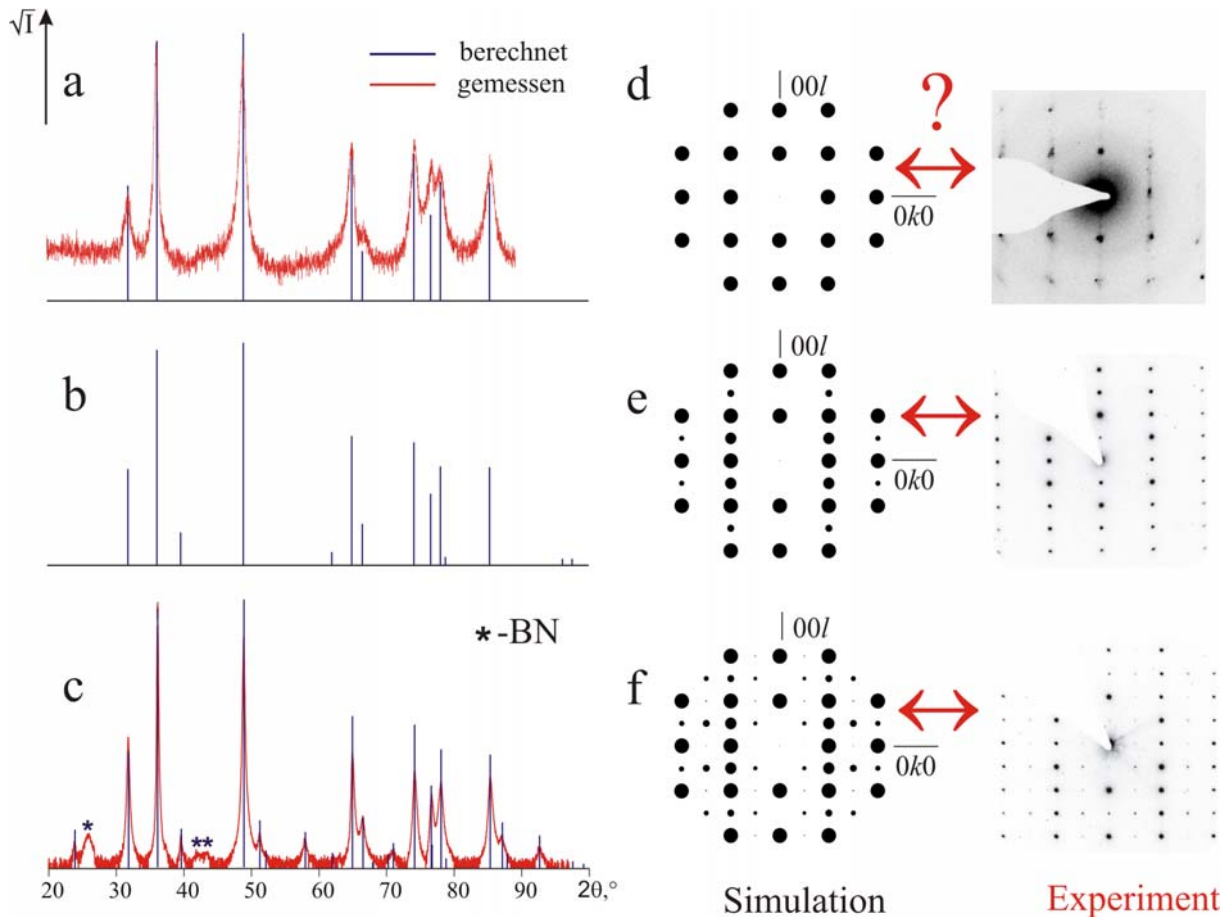


Abb. 6.4 Kristallstrukturuntersuchungen an δ -MoN: Experimentelle Röntgenbeugungsdiagramme für *Probe A* (a) bzw. *Probe B* (c) und SAED-Diagramme *Probe A* (d) bzw. *Probe B* (e,f) im Vergleich mit den entsprechenden berechneten Beugungsdiagrammen (Zonenachse [100]) für *Kristallstruktur 1* (WC-Typ: a, d); *Kristallstruktur 2* (NiAs-Typ: b,e); *Kristallstruktur 3* (verzerrter NiAs-Typ: c,f). Bei den Röntgenbeugungsdiagrammen wurde die Intensität als \sqrt{I} dargestellt, um die schwächeren Reflexe hervorzuheben.

Außerdem wurde *Probe C* durch Ammonolyse von MoCl_5 hergestellt (vgl. Abschn. 3.4). Das Pulverdiffraktogramm von *Probe C* stimmte mit dem Beugungsdiagramm von *Probe A* überein, und damit zeigte die Probe ebenso Verwandtschaft zu *Kristallstruktur 1*.

Somit bestätigen unsere Röntgenbeugungsuntersuchungen die zwei aus der Literatur bekannten Formen von $\delta\text{-MoN}$: eine mit dem WC-Strukturtyp und eine weitere mit verzerrtem NiAs-Strukturtyp.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen sind jedoch nicht eindeutig, da die Homogenität der Proben nicht zuverlässig analysiert werden kann. Die Überlappung von Reflexen kann dazu führen, dass eine Probe mit *Kristallstruktur 3* (verzerrter NiAs-Typ) durch eine Phase mit *Kristallstruktur 1* (WC-Typ) verunreinigt ist, ohne dass dies im Beugungsdiagramm eindeutig nachzuweisen wäre. Weiterhin ist die Intensität der Überstruktureffekte relativ niedrig, so dass diese bei geringer Kristallinität oder beim Vorliegen von Nanodomänen leicht übersehen werden könnten. Ein einfacher und eindeutiger Weg, die Proben zu den entsprechenden *Kristallstrukturen 1–3* zuzuordnen, wäre die Aufnahme des Beugungsdiagramms eines Einkristalls längst der Zonenachse [100]. $\delta\text{-MoN}$ -Einkristalle von geeigneter Größe für die klassischen Röntgenbeugungsuntersuchungen konnten *bis dato* nicht erhalten werden. Aus diesem Grund wurden die lateral hochauflösenden Methoden HRTEM und SAED angewandt.

Probe A enthielt Nanokristallite, bei denen wegen ihrer geringen Größe (ca. 50 nm) eine systematische präzise Einstellung der Zonenachsenorientierung erschwert war. In SAED-Diagrammen mit der Zonenachsenorientierung [100] tritt diffuse Streuung entlang c^* auf. Die damit gezeigte Fehlordnung entspricht einer Stapelfehlordnung senkrecht zu [001]. Eine naheliegende Interpretation dieses Fehlordnungsphänomens basiert auf einer statistischen Abfolge der hexagonalen Schichten von N-Atomen in $\delta\text{-MoN}$ mit *Kristallstruktur 2* (NiAs-Typ). An Stellen mit hoher Stapelfehlerdichte ähneln die Beugungsdiagramme denen, die für einen Kristall mit *Kristallstruktur 1* (WC-Typ) simuliert wurden (Abb. 6.4d). Geordnete Kristalle mit *Kristallstruktur 1* wurden nicht beobachtet - auch nicht in kleinsten Domänen. Außerdem wurden geordnete Domänen mit relativ schwacher diffusen Streuung beobachtet, so dass hier der Übergang zu *Kristallstruktur 2* gegeben ist (Abb. A-6). Kristallite mit *Kristallstruktur 3* (verzerrter NiAs-Typ) wurden in dieser Probe nicht beobachtet. Die Stapelfehler sind in HRTEM-Abbildungen sehr gut zu erkennen (Abb. 6.5). Der Ordnungsgrad innerhalb der Kristallite kann dabei stark schwanken, wie es anhand von selektiven Fourier-Transformationen gezeigt ist. In benachbarten Bereichen tritt

unterschiedlich starke diffuse Streuung in den Fourier-Transformationen auf und damit variierender Grad der Fehlordnung.

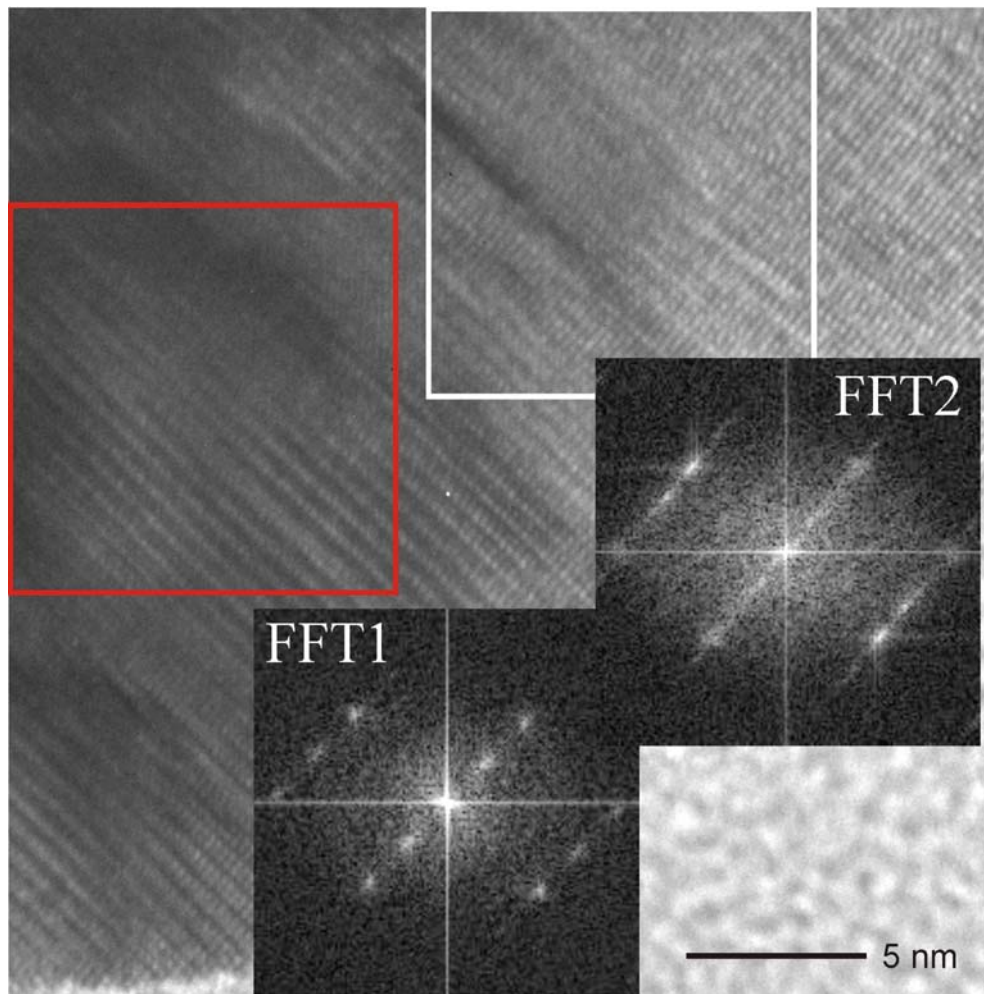


Abb. 6.5 HRTEM-Abbildungen eines Kristallites aus der Probe, die nach Röntgenbeugung der Modifikation von δ -MoN im WC-Typ entspricht (*Probe A*). Fourier-Transformationen der HRTEM-Abbildungen. FFT1 entspricht der *Kristallstruktur 2* (NiAs-Typ); FFT2 entspricht der fehlgeordneten Kristallstruktur. Die roten bzw. weißen Quadrate beziehen sich auf FFT1 und FFT2.

Ähnlich wie in *Probe A* wurden auch in *Probe C* mittels HRTEM und SAED dieselben Stapelfehler (NiAs-Typ) beobachtet. Die Fehlordnung in δ -MoN ist also ein intrinsisches Phänomen, das nicht von der gewählten Syntheseart abhängig ist.

Probe B bestand aus $0.1 \times 1 \mu\text{m}$ dünnen Plättchen (Abb. 6.6a), die meistens perfekt geordnet und vollständig kristallin waren. SAED-Untersuchungen belegen, dass alle Kristallite aus zwei verschiedenen Domänensorten mit unterschiedlichen Kristallstrukturen bestehen. Da die Domänen von ausreichender Größe und außerdem wohl separiert sind,

konnten die Verkipfungsexperimente durchgeführt werden. Die gute Übereinstimmung zwischen den simulierten und experimentellen SAED-Diagrammen (z.B. Zonenachse [100], Abb. 6.4 e, f) belegt, dass die Domäne der δ -MoN-Phase mit *Kristallstruktur 2* (NiAs-Typ) bzw. *Kristallstruktur 3* (verzerrter NiAs-Typ) zuzuordnen sind. In seltenen Fällen wurden in HRTEM-Abbildungen auch Regionen beobachtet, in denen eine Fehlordnung der Kristallstruktur nachgewiesen wurde (Abb. 6.6b). Hier tritt auch signifikante diffuse Streuung in SAED-Diagrammen auf.

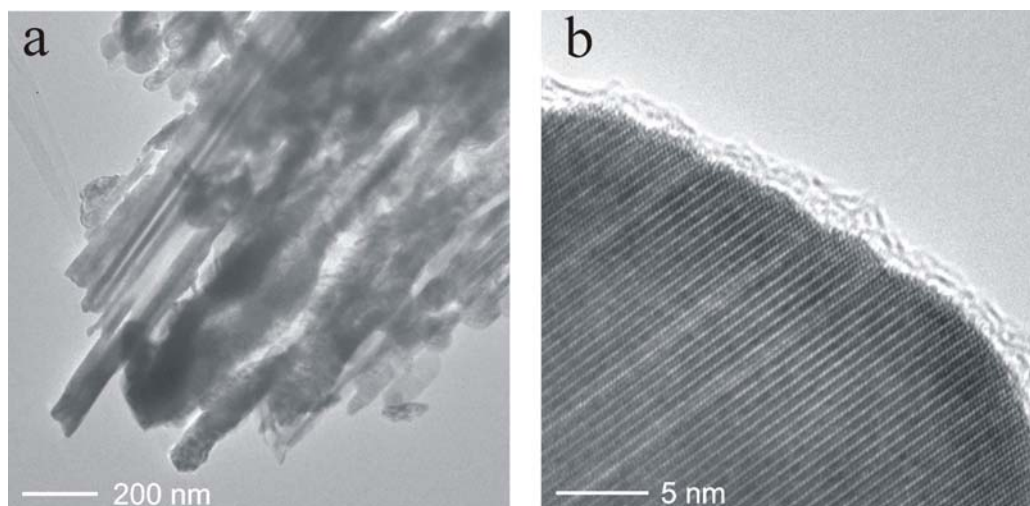


Abb. 6.6 Typische TEM- und HRTEM-Aufnahmen von Kristalliten, die nach Röntgenbeugung dem δ -MoN im verzerrten NiAs-Typ entsprechen (*Probe B*) (a); seltene Fehlordnung von hexagonalen Schichten in einem Kristall aus *Probe B* (b).

Die Ergebnisse der Kristallstrukturuntersuchungen von δ -MoN sind in der Tabelle 6.2 zusammengefasst:

Tabelle 6.2 Die ermittelten Kristallstrukturen von δ -MoN-Proben

Probe	Kristallstruktur	Strukturtyp
<i>Probe A</i>	• fehlgeordnet, Stapelfehler entlang der <i>c</i> -Achse	fehlgeordneter NiAs
	• <i>Kristallstruktur 2</i>	NiAs
<i>Probe B</i>	• <i>Kristallstruktur 2</i>	NiAs
	• <i>Kristallstruktur 3</i>	verzerrter NiAs
<i>Probe C</i>	• fehlgeordnet, Stapelfehler entlang der <i>c</i> -Achse	fehlgeordneter NiAs

Als Nebenprodukt in *Probe A* wurde auch eine kleine Fraktion von Kristalliten mit 4-facher Überstruktur entlang [001] beobachtet (vgl. Abb. A-7 im Anhang). Derartige Überstruktur wurde für Mo_5N_6 beschrieben [Troitskaya, 1963].

Die magnetischen Messungen bei Temperaturen zwischen 2 und 20 K ergaben keine supraleitenden Eigenschaften von *Probe A* und *Probe B*. Dagegen wurde für *Probe C* eine Sprungtemperatur für die Supraleitung von 3.9 K gefunden (Abb. 6.7).

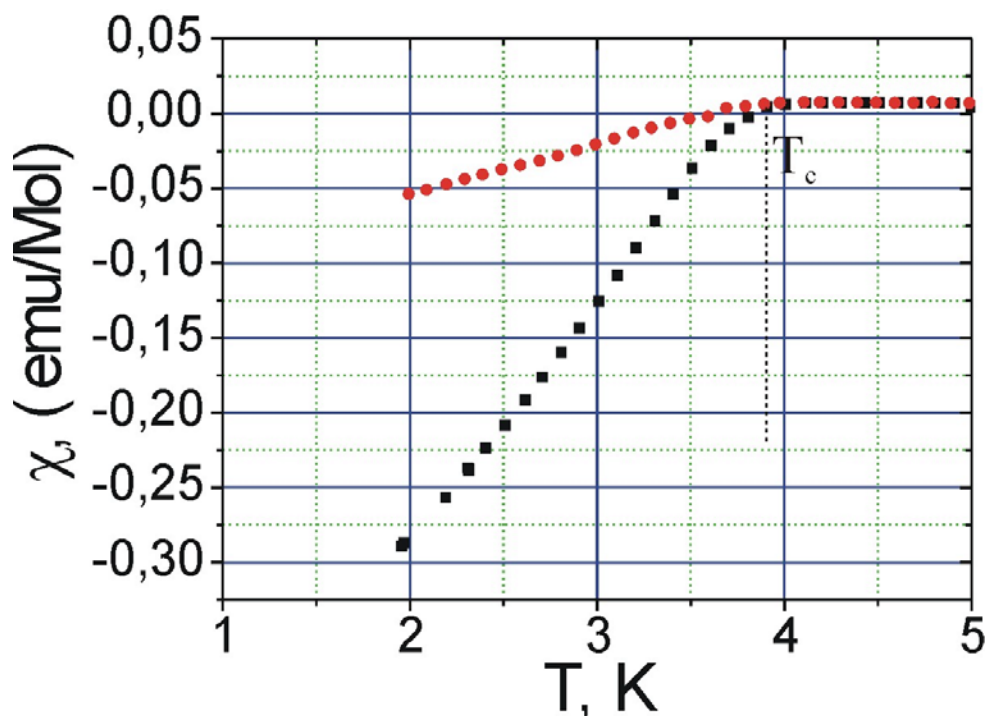


Abb. 6.7 Graphische Bestimmung der kritischen Temperatur T_c für *Probe C* aus der diamagnetischen Abschirmung eines äußeren Feldes von 6 mT (■). Die ●-Zeichen beziehen sich auf die Messungen des Meissner Effektes.

6.2.2 Abscheidung von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ und $\text{B1-MoN}_{1\pm x}$

6.2.2.1 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$

Einphasige Schichten von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ können bei einem Druck von 2 Torr oberhalb von 730 °C und bis zu der maximal in der verwendeten Anlage erreichbaren Temperatur von 780 °C auf Si-Substraten hergestellt werden. Sie weisen im Gegensatz zu den schwarzen Schichten von $\delta\text{-MoN}$ silberne Farbe auf und können als Pulver vom Substrat in eine Kapillare gebracht werden. Ein typisches Pulverdiffraktogramm ist in Abb. 6.8 dargestellt (*Probe F*, vgl. auch *Probe G* und *Probe H* in der Tabelle 6.1). Bei Pulverdiffraktogrammen beobachtet man zusätzlich auch Verunreinigung durch tetragonales MoSi_2 (Raumgruppe $I4/mmm$, [Christensen, 1993]), das durch Reaktion mit dem Si-Substrat entsteht.

Die nach *Troitskaya et al.* erwarteten Überstrukturreflexe (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$) wurden für *Probe F* nicht beobachtet, viel mehr konnte das Diagramm auf Basis der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ indiziert werden. Der Gitterparameter von ca. 4.151(2) Å war etwas kleiner (0.5 %) als der in der Literatur gegebene ($\text{MoN}_{0.64}$: 4.188 Å; vgl. Abschn. 6.1). Auch für die anderen Probe wurden ähnliche bei 4.15 Å liegende Gitterparameter ermittelt (vgl. Tabelle 6.1).

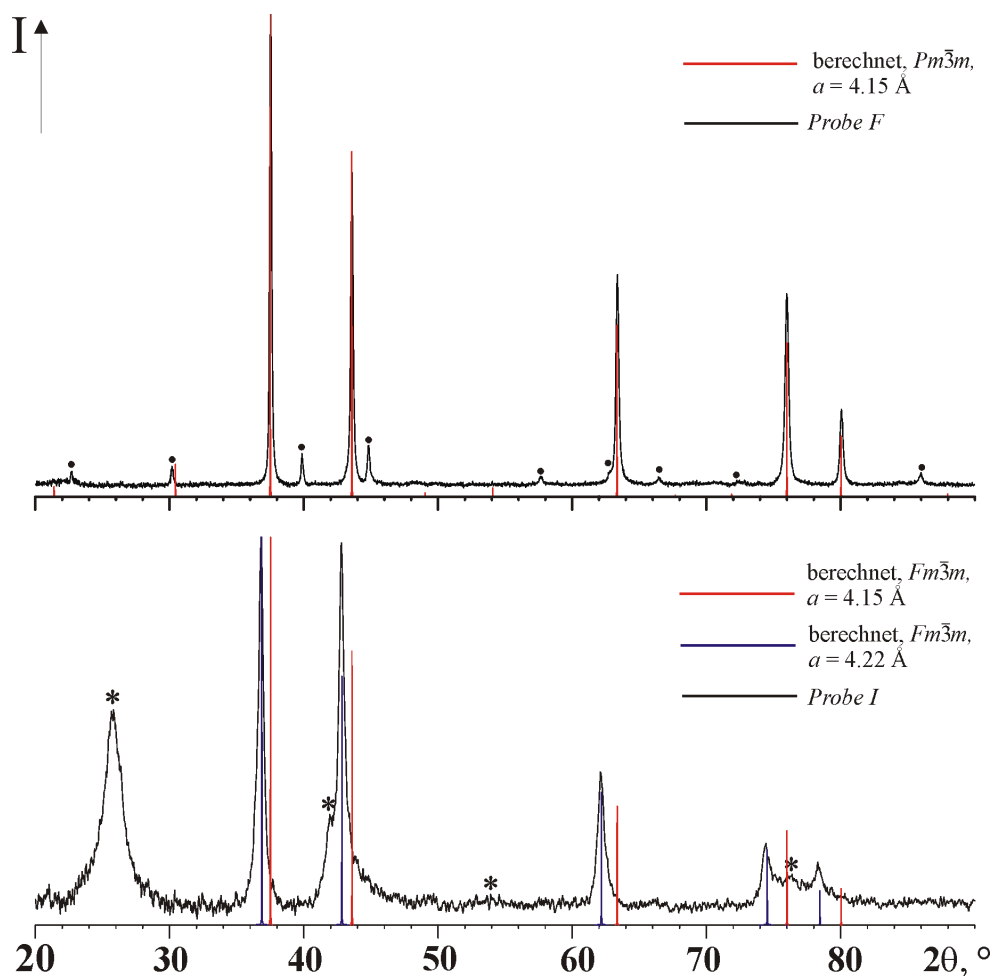


Abb. 6.8 Experimentelle Röntgenbeugungsdiagramme von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1-x}$ (*Probe F*; oben) und B1- MoN_{1-x} (*Probe I*) im Vergleich mit berechneten Beugungsdiagrammen. Mit • sind die Reflexe von MoSi_2 -Phase, mit * von BN-Phase markiert.

Bei Temperaturen zwischen 600 und 720 °C konnten nur zweiphasige Schichten von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1-x}$ und $\delta\text{-MoN}$ erzeugt werden (zum typischen Beugungsdiagramm s. Abb. A-8 im Anhang). Bemerkenswert ist, dass für diese Schichten die Gitterparameter von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1-x}$ in einem breiten Intervall von 4.15 bis 4.18 Å lagen. Derartig starke Variation der Gitterparameter kann im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Zusammensetzungen der

Proben stehen, die wegen des zweiphasigen Charakters der Proben jedoch nicht zuverlässig ermittelt werden konnten.

6.2.2.2 B1-MoN_{1±x}

Die Schichten von B1-MoN_{1±x} können nur an den BN-Substraten in einem engen Temperaturintervall (660–700 °C) und bei einem Druck von 4 Torr erzeugt werden. Die Beugungsdiagramme der B1-MoN_{1±x}-Präparate sind denen von γ -Mo₂N_{1±x} ähnlich und unterscheiden sich von γ -Mo₂N_{1±x} durch die größeren Gitterparameter. Sie können ebenso auf Basis eines kubisch-flächenzentrierten Gitters vollständig indiziert werden (*Probe I*, Abb. 6.8b). Der für *Probe I* ermittelte Gitterparameter von 4.223(2) Å ist dem von *Linker et al.* angegebenen Gitterparameter von 4.24 Å für eine B1-MoN_{1±x}-Schicht (MoN_{1.13}) ähnlich (vgl. auch Abschn. 6.1).

Die Zusammensetzung von *Probe I* (MoN_{0.94(8)}) sowie von *Probe J* (MoN_{1.02(6)}) nähert sich dem 1:1-Verhältnis (vgl. Tabelle 6.1). In diesem Zusammenhang konnten die in der Literatur angegebenen Zusammensetzungen für B1-MoN_{1±x} mit $x = 1.8$ nicht erreicht werden.

Da in EDXS-Spektren von *Probe I* sowie von *Probe J* keine Bor-Linien beobachtet wurden, kann daraus geschlossen werden, dass B1-MoN_{1±x} nicht durch eine topochemische Reaktion mit dem BN-Substrat entsteht. Eine sehr gute Haftung der Schicht zum Substrat deutet allerdings auf den Einfluss des BN-Substrats auf die Bildung von B1-MoN_{1±x} hin. Somit scheint die Abscheidung von B1-MoN_{1±x} an BN-Substraten die Methode der Wahl zu sein.

Alle Versuche, B1-MoN_{1±x} unter den gleichen Bedingungen (4 Torr; 650–700 °C) an den Si-Substraten herzustellen, führten unvermeidlich zu Schichten, die nach Röntgenbeugungsuntersuchungen aus hexagonaler δ -MoN- und kubischer γ -Mo₂N_{1±x}-Phase bestanden. Die letztere ließ sich dabei von der B1-MoN_{1±x}-Phase anhand des kleineren Gitterparameters unterscheiden.

6.2.2.3 HRTEM-Untersuchungen von γ -Mo₂N_{1±x} und B1-MoN_{1±x}

Um die prinzipiellen Unterschiede zwischen den beiden Phasen genau zu analysieren, wurden die *Probe F* und *Probe I* zusätzlich mittels HRTEM und SAED untersucht.

Grundsätzlich bestand *Probe F* aus Kristalliten (Größe ca. 100–150 nm), deren SAED-Diagramme mit einem Gitterparameter von 4.16 Å im Steinsalz-Strukturtyp indiziert werden

konnten (Abb. A-9). Dieser entspricht dem aus Röntgenbeugungsuntersuchungen ermittelten Gitterparameter von 4.151(2) Å.

In seltenen Fällen wurden auch andere Kristallite von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ (Abb. 6.9) beobachtet. Die an diesen für die [100] bzw. [110]-Zonenachsen aufgenommenen SAED-Diagramme sind konsistent mit Beugungsdiagrammen, die auf der Basis der Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ und des Strukturmodells einer geordneten Lückenstruktur [Troitskaya, 1959] simuliert wurden (Abb. 6.10). Auch die Gitterparameter zeigen eine überzeugende Übereinstimmung (gemessen aus SAED-Diagramm 4.16 Å; Literaturwert 4.165 Å).

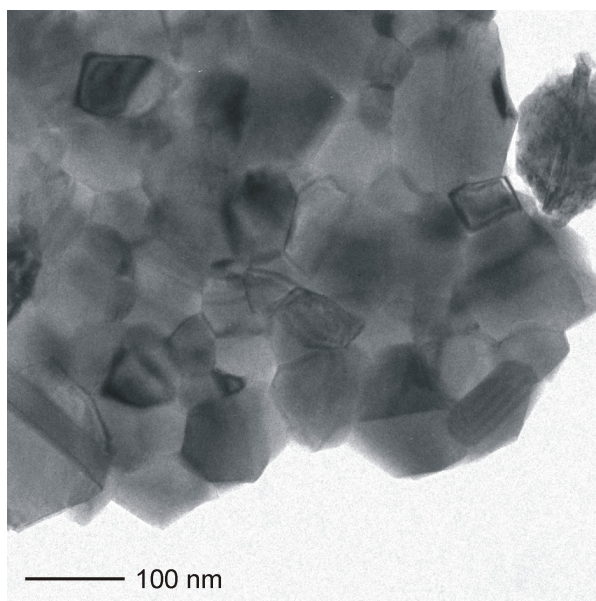


Abb. 6.9 TEM-Aufnahme ausgewählter $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ -Kristallite aus Probe F ($Pm\bar{3}m$; geordnete Lückenstruktur [Troitskaya, 1959]).

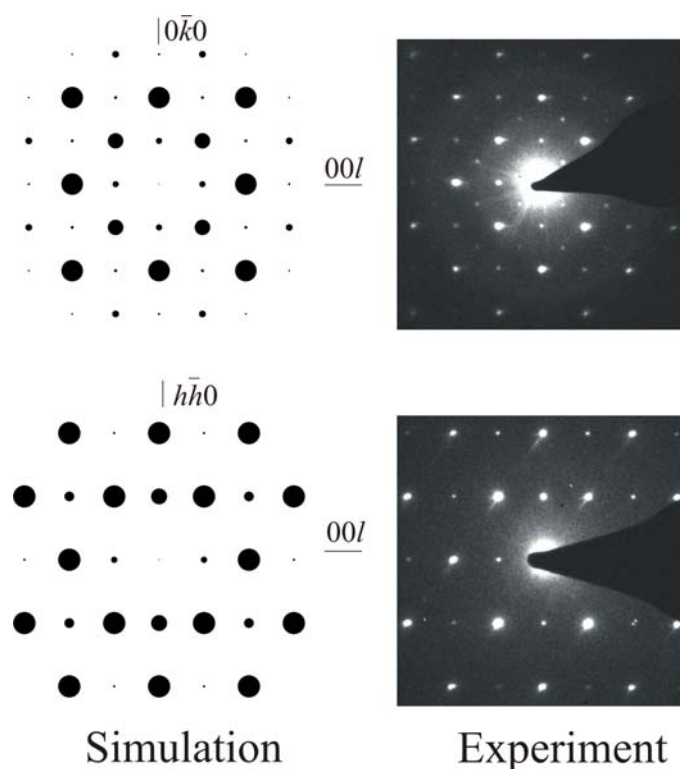


Abb. 6.10 Simulierte und experimentelle SAED-Diagramme eines Kristallites von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ mit der geordneten Lückenstruktur aus *Probe F* (Zonenachsen [100] (oben) bzw. [110] (unten)).

Im Gegensatz zu *Probe F* enthielt *Probe I* sehr kleine Kristallite mit einer maximalen Größe von ca. 50 nm. Außerdem wurde die Probe mit Substratmaterial (BN) stark verunreinigt. Trotzdem konnten die Verkippungsexperimente durchgeführt werden. Abb. 6.11 zeigt durch die Zonenachsendiagramme [100] und [110], die am selben Kristallit aufgenommen wurde, eine überzeugende Übereinstimmung mit den simulierten Beugungsdiagrammen für einen Kristall mit der Steinsalz-Struktur. Der aus dem SAED-Diagramm für *Probe I* berechnete Gitterparameter beträgt dabei 4.22 Å und ist somit signifikant größer als der für *Probe F* bestimmte ($a = 4.16$ Å).

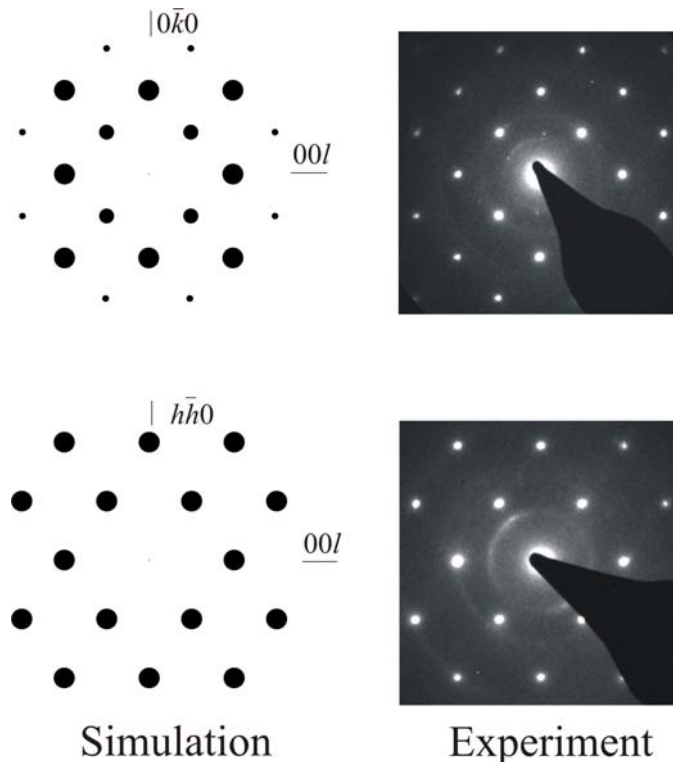


Abb. 6.11 Experimentelle und simulierte SAED-Diagramme eines Kristallites von B1-MoN_{1±x} aus *Probe I* (Zonenachsen [100] (oben) bzw. [110] (unten)). Die ringförmigen Beugungsmaxima sind auf die Verunreinigung durch BN aus dem Substrat zurückzuführen.

6.3 Übersicht der Ergebnisse

Die reproduzierbare Präparation der Schichten im System Mo–N mittels PECVD-Verfahrens wurde erarbeitet. Dabei konnten zunächst nach Röntgenbeugungsuntersuchungen die Produkte je nach Reaktionsbedingungen als zwei literaturbekannte Modifikationen von hexagonalem δ -MoN identifiziert werden: δ -MoN im WC-Strukturtyp bzw. δ -MoN mit verzerrter NiAs-Struktur. HRTEM- und SAED-Untersuchungen wiesen allerdings darauf hin, dass die Strukturchemie dieser beiden Formen sich durch ihre strukturelle Ähnlichkeit wesentlich verkompliziert. Beim Aufbau aus hexagonalen N- und Mo-Atomschichten bestehen verschiedene Möglichkeiten zu Fehlordnungserscheinungen oder toposchemischer Verwachsung von Domänen unterschiedlicher Strukturtypen. Somit kristallisiert die nach Röntgenbeugung zunächst im WC-Strukturtyp beschriebene Probe von δ -MoN jedoch in einer fehlgeordneten NiAs-Struktur mit einer statistischen Abfolge der Schichten von N-Atomen entlang der c -Achse. Die Existenz einer geordneten δ -MoN-Phase im WC-Strukturtyp konnte elektronenmikroskopisch nicht bestätigt werden. Bei den SAED-Untersuchungen einer Probe, die nach Röntgenbeugung der literaturbekannten Form von

δ -MoN mit verzerrter NiAs-Struktur entsprach, wurde auch eine neue Form von δ -MoN festgestellt. Diese ließ sich mit der unverzerrten NiAs-Struktur beschreiben.

Mittels des PECVD-Verfahrens konnten außerdem im System Mo–N Schichten von literaturbekanntem kubischem γ -Mo₂N_{1±x} sowie kubischem metastabilem B1-MoN_{1±x} hergestellt werden. Nach Röntgenbeugungsuntersuchungen kristallisieren beide Phasen in der Steinsalz-Struktur, sind allerdings vom Gitterparameter und der Zusammensetzung unterschiedlich. Dabei stellte hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie eine wertvolle Ergänzung zu Röntgenbeugungsuntersuchungen dar. Somit konnte bewiesen werden, dass die Probe von γ -Mo₂N_{1±x} nicht nur aus dem in der Steinsalz-Struktur kristallisierenden Produkt besteht. Auch eine literaturbekannte Phase mit einer geordneten Lückenstruktur (Raumgruppe $Pm\bar{3}m$), deren Existenz zwar außer in einer einzelnen Arbeit [Troitskaya, 1959] bislang nicht bewiesen werden konnte, ist für die Kristallstruktur von γ -Mo₂N_{1±x} möglich.

7 Zusammenfassung

Hauptziel der vorliegenden Arbeit war die Anwendung des PECVD-Verfahrens zur Herstellung von Übergangsmetallnitriden. Einen wesentlichen Schwerpunkt bildete dabei der Aufbau einer kompletten PECVD-Anlage, deren Einsatz eine maximal flexible Ausstattung zu einer routinemäßigen Erzeugung von Übergangsmetallnitridschichten aus den flüchtigen Metallhalogenid-Precursors und aus N_2 - sowie N_2/Ar -Plasma geschaffen hat.

Unterschiedliche binäre Nitride der Elemente Ti, Zr, Hf, Nb, Ta und Mo wurden hergestellt und charakterisiert. Der Einfluss von verschiedenen Trägergasarten (N_2 und N_2/Ar) und Trägermaterialien (BN und (001)-Si) auf den Syntheseablauf wurden untersucht. Neben bereits bekannten Phasen erfolgte auch die Synthese neuer Verbindungen in den Systemen Ta-N und Mo-N. Da die Versuche nur sehr kleine Probenmengen (0.5–1 mg) erbrachten, waren die lateral hochauflösenden Methoden HRTEM und SAED sehr nützlich für Kristallstrukturuntersuchungen. Die resultierenden Verbindungen wurden nicht nur synthetisiert und strukturell untersucht, auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften ausgewählter Proben wurden gezielt charakterisiert.

In allen vorgestellten Systemen wurden die geeigneten Reaktionsbedingungen für die reproduzierbare Abscheidung der literaturbekannten MN_{1+x} -Phasen im Steinsalz-Strukturtyp festgestellt. In den Systemen Ti-N, Hf-N und Ta-N wiesen die Gitterparameter hergestellter Schichten immer auf stöchiometrische 1:1-Phasen hin, und da der Fehler in der Zusammensetzung laut EDXS recht groß war, sollte die Abweichung von idealem M/N-Verhältnis = 1 in den erhaltenen Proben nur gering sein. Demgegenüber zeichneten sich die Systeme Zr-N und Nb-N durch stickstoffreiche ZrN_{1+x} - und NbN_{1+x} -Phasen aus. Im System Mo-N konnten B1-MoN $_{1+x}$ -Schichten mit $x \approx 0$ nur an den BN-Substraten im relativ engen Temperaturbereich (660–700 °C; 4 Torr) hergestellt werden.

Das System Ta-N konnte durch die neue binäre Phase Ta_2N_3 ergänzt werden. Diese entsteht je nach Druck und Trägergasart in relativ großem Temperaturbereich zwischen 400 und 650 °C. Die Kristallstruktur von Ta_2N_3 (Raumgruppe $Ia\bar{3}$ mit $a = 9.81\text{--}9.86 \text{ \AA}$) lässt sich vom CaF_2 -Typ ableiten, indem ein Viertel aller Anionen entfernt wird, was von einer Verdopplung der Fluorit-Elementarzelle in allen drei Richtungen, wie im Bixbyit- oder C-Ln $_2O_3$ -Strukturtyp, begleitet wird. Zwei verschiedene Ta-Atomsorten sind trigonal antiprismatisch bzw. verzerrt oktaedrisch von N-Atomen umgeben, wobei der mittlere Ta-N-Abstand 2.12–2.14 Å beträgt. Im Vakuum zersetzt sich Ta_2N_3 bei ca. 900 °C in δ -TaN und N_2 . Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an einer bei ca. 500 °C im Ar/N_2 -Plasma auf BN-Substrat hergestellten Ta_2N_3 -Probe zeigten, dass Ta_2N_3 ein Halbleiter mit einer kleinen

Bandlücke ($\Delta E = 35$ meV) ist. Dieses Verhalten könnte allerdings durch die eigenartige Mikrostruktur der Probe beeinflusst sein. Bei Erforschung der magnetischen Eigenschaften erwies sich Ta_2N_3 als nicht supraleitend.

Zwischen Temperaturen von 650 und 700 °C entstanden im System Ta–N nur zweiphasige Ta_2N_3/Ta_3N_5 -Produkte, weiterhin bildet sich oberhalb 700 °C nur die orthorhombische Ta_3N_5 -Phase aus. Durch die Bildung eigenartiger hochkristalliner Ta_3N_5 -Nanostäbchen zeichnet sich die Besonderheit des Systems Ta–N nochmals aus.

Im System Mo–N konnte die Existenz von hexagonalem δ -MoN mit der geordneten WC-Struktur nicht belegt werden. Die Kristallstruktur dieser Verbindung basiert vielmehr auf einer statistischen Abfolge der hexagonalen Schichten von N-Atomen längs der [001]-Achse in δ -MoN im NiAs-Strukturtyp. Die Ordnung der Stickstoffatome bei höheren Abscheidungstemperaturen resultierte in einer bislang unbekanntem hexagonalen im NiAs-Strukturtyp ($P6_3/mmc$) kristallisierenden Phase. Diese Verbindung stellt offensichtlich eine neue polymorphe Variante von stöchiometrischem hexagonalen δ -MoN dar und kann zusammen mit der aus der Literatur bekannten Modifikation von δ -MoN (verzerrter NiAs-Typ) bei einem Druck von 2 Torr und Temperaturen von 680 bis 730 °C an BN-Substrat abgeschieden werden. Die letztere kristallisiert in der Raumgruppe $P6_3mc$ und zeichnet sich durch die Bildung dreieckiger Mo-Cluster aus. Durch hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie wurde auch die topochemische Verwachsung von Domänen der NiAs- und verzerrter NiAs-Phasen beobachtet, was die strukturelle Ähnlichkeit dieser beiden δ -MoN-Modifikationen, nämlich ihren Aufbau aus hexagonalen Metallatomschichten, unterstreicht.

Bei der Untersuchung der Kristallstruktur von kubischem γ - $Mo_2N_{1\pm x}$ stellten die HRTEM- und SAED-Methoden eine wertvolle Ergänzung zur Röntgenbeugung dar. Durch Kombination dieser Methoden konnte bewiesen werden, dass die beiden literaturbekannten Strukturen — eine geordnete Lückenstruktur ($Pm\bar{3}m$) und eine einfache Steinsalz-Struktur — für γ - $Mo_2N_{1\pm x}$ möglich sind.

$ZrN_{1\pm x}$ und δ - $HfN_{1\pm x}$ konnten nur bei der Anwendung von N_2/Ar -Plasma hergestellt werden, wobei durch den Zusatz des Argons im plasmachemischen Stickstoff-Metallhalogenid-System ein Sensibilisierungseffekt auftrat. Im System Ta–N eignete sich der Einsatz von N_2/Ar -Plasma zur Herstellung von Ta_2N_3 - und Ta_3N_5 -Phasen bei niedrigeren Temperaturen als bei Verwendung eines reinen N_2 -Plasmas.

8 Literaturverzeichnis

- [Alcock, 1965] N. W. Alcock, A. Kjekshus: *Acta Chem. Scand.*, **19** (1965) 79
- [Allmann, 2003] R. Allmann: Röntgenpulverdiffraktometrie: rechnergestützte Auswertung, Phasenanalyse und Strukturbestimmung, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2003**
- [Andrievski, 1997] R. A. Andrievski: *J. Mater. Sci.*, **32** (1997) 4463
- [Atkins, 1992] P. W. Atkins: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**
- [Arnell, 1996] R. D. Arnell, J. S. Colligon, K. F. Minnebaev, V. E. Yurasova: *Vacuum*, **47** (1996) 425
- [Baddour, 1967] R. F. Baddour, R. S. Timmins (Hrsg.): The Application of Plasmas to Chemical Processing, MIT, Cambridge, **1967**
- [Bärnighausen, 1962] H. Bärnighausen, G. Brauer: *Acta Cryst.*, **15** (1962) 1059
- [Batchelder, 1964] P. N. Batchelder, R. O. Simmons: *J. Chem. Phys.*, **41** (1964) 2324
- [Baur, 1996] W. H. Baur, M. Lerch: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996) 1729
- [Beck, 1997] J. Beck, F. Wolf: *Acta Cryst.*, **B53** (1997) 895
- [Becker, 1925] K. Becker; F. Ebert: *Z. Phys.*, **31** (1925) 268
- [Bezinge, 1987] A. Bezinge, K. Yvon, J. Muller, W. Lengauer, P. Ettmayer: *Solid State Commun.*, **63** (1987) 141
- [Binnewies, 2002] M. Binnewies, E. Milke: Thermochemical Data of Elements and Compounds, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**
- [Boening, 1988] H. V. Boening: Fundamentals of plasma chemistry and technology, Technomic, Lancaster, **1988**
- [Boisse-Laporte, 1997] C. Boisse-Laporte, C. Chave-Normand, J. Marec: *Plasma Sources Sci. Technol.*, **6** (1997) 70
- [Brauer, 1952] G. Brauer, J. Jander: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **270** (1952) 160
- [Brauer, 1954] G. Brauer, K. H. Zapp: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **277** (1954) 129
- [Brauer, 1964] G. Brauer, H. Kirner: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **328** (1964) 34
- [Brauer, 1965] G. P. Brauer, J. R. Weidlein: *Angew. Chem.*, **77** (1965) 218
- [Brauer, 1972] G. Brauer, E. Mohr, A. Neuhaus, A. Skogan: *Monatsh. Chem.*, **103** (1972) 794

- [Brauer, 1975] G. Brauer (Hrsg.): Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Auflage, 1. Band, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**
- [Brese, 1991] N. E. Brese, M. O’Keeffe, P. Rauch, F. J. DiSalvo: *Acta Cryst.*, **C47** (1991) 2229
- [Bull, 2004] C. L. Bull, P. F. McMillan, E. Soignard, K. Leinenweber: *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 1488
- [Burdett, 1995] J. K. Burdett: Chemical bonding in solids, Oxford University Press, New York, **1995**
- [Buvinger, 1965] E. A. Buvinger: *Appl. Phys. Letters*, **7** (1965) 14
- [Cermak, 1966] V. Cermak: *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 3781
- [Ching, 2000] W. Y. Ching, S.-D. Mo, L. Ouyang, I. Tanaka, M. Yashiya: *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 10609
- [Christensen, 1975] A. N. Christensen: *Acta Chem. Scand.*, **A29** (1975) 563
- [Christensen, 1976] A. N. Christensen: *Acta Chem. Scand.*, **A30** (1976) 219
- [Christensen, 1977a] A. N. Christensen, S. Fregerslev: *Acta Chem. Scand.*, **A31** (1977) 861
- [Christensen, 1977b] A. N. Christensen: *Acta Chem. Scand.*, **A31** (1977) 77
- [Christensen, 1978] A. N. Christensen, B. Lebech: *Acta Cryst.*, **B34** (1978) 261
- [Christensen, 1981] A. N. Christensen: *Acta Chem. Scand.*, **A35** (1981) 111
- [Christensen, 1985] A. N. Christensen, A. Alamo, J. P. Landesman: *Acta Cryst.*, **C41** (1985) 1009
- [Christensen, 1993] A. N. Christensen: *J. Cryst. Growth*, **129** (1993) 266
- [Chhowalla, 2005] M. Chhowalla, H. E. Unalan: *Nat. Mater.*, **4** (2005) 317
- [Conroy, 1977] L. E. Conroy, A. N. Christensen: *J. Solid State Chem.*, **20** (1977) 205
- [Cowley, 1990] J. M. Cowley: Diffraction Physics, 2. Auflage, North-Holland Elsevier, Amsterdam, **1990**
- [Coyne, 1968] H. J. Coyne, R. N. Tauber: *J. Appl. Phys.*, **39** (1968) 5585
- [Cramarossa, 1974] F. Cramarossa, G. Ferraro, E. Molinari: *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, **14** (1974) 159
- [Cromer, 1955] D. T. Cromer, K. Herrington: *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 4708

- [CSD, 1989] L. G. Akselrud, Yu. N. Grin, P. Yu. Zavalij, V. K. Percharsky, V. S. Fundamenskii: CSD – Universal program package for single crystal and/or powder structure data treatment. 12th European crystallographic meeting: Abstract of papers. Moscow, **3** (1989) 155
- [CSD, 1994] CSD '94 Release, user manual, **1994**, s. 121
- [Diamond] Klaus Brandenburg: Diamond, Crystal Impact GbR, Bonn, Germany, **1997–2005**
- [DigMic] Digital Micrograph Software, Version 2.5.4., Gatan, **1991**
- [Drost, 1978] H. Drost: Plasmachemie, Akademie-Verlag, Berlin, **1978**
- [EMS] P. A. Stadelmann: *Ultramicroscopy*, **21** (1987) 131
- [Ettmayer, 1970] P. Ettmayer: *Monatsh. Chem.*, **101** (1970) 127
- [Evans, 1957] D. A. Evans, K. H. Jack: *Acta. Cryst.*, **10** (1957) 833
- [Fix, 1991] R. Fix, R. G. Gordon, D. M. Hoffman: *Chem. Mater.*, **3** (1991) 1138
- [Fix, 1993] R. Fix, R. G. Gordon, D. M. Hoffman: *Chem. Mater.*, **5** (1993) 614
- [Galasso, 1970] F. S. Galasso: Structure and properties of inorganic solids, 1. Auflage, Pergamon Press, New York, **1970**
- [Gall, 2005] P. Gall, P. Gougeon: *Acta Cryst.*, **C61** (2005) 69
- [Gatterer, 1975] J. Gatterer, G. Dufek, P. Ettmayer, R. Kieffer: *Monatsh. Chem.*, **106** (1975) 1137
- [Gerstenberg, 1964] D. Gerstenberg, C. J. Calbick: *J. Appl. Phys.*, **35** (1964) 402
- [Gilles, 1968] J.-C. Gilles: *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **266** (1968) 546
- [Glaser, 1953a] F. W. Glaser, D. Moskowitz, B. Post: *J. Appl. Phys.*, **24** (1953) 232
- [Glaser, 1953b] F. W. Glaser, D. Moskowitz, B. Post: *J. Metals*, **5** (1953) 1119
- [Goldston, 1998] R. J. Goldston, P. H. Rutherford: Plasmaphysik. Eine Einführung, Vieweg, Braunschweig, **1998**
- [Gouin, 1994] X. Gouin, R. Marchand, P. L'Haridon, Y. Laurent: *J. Solid State Chem.*, **109** (1994) 175
- [Guard, 1967] R. Guard, J. Sawage, D. Swarthout: *Trans. Metall. Soc. AIME.*, **239** (1967) 643

- [Guillevic, 1974] J. Guillevic, J.-Y. le Marouille, D. Grandjean: *Acta Cryst.*, **B30** (1974) 111
- [Gribaudo, 1994] L. Gribaudo, D. Arias, J. Abriata: *J. Phase Equil.*, **15** (1994) 441
- [GSAS&EXPGUI] A. C. Larson, R. B. Von Dreele: General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86, **2000**; B. H. Toby: EXPGUI a graphical user interface for GSAS, *J. Appl. Cryst.*, **34** (2001) 210
- [Hamelin, 1958] M. Hamelin: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1958** (1958) 1559
- [Heger, 1980] G. Heger, O. Baumgartner: *J. Phys. C*, **13** (1980) 5833
- [Henriques, 2002] J. Henriques, E. Tatarova, V. Guerra, C. M. Ferreira: *Vacuum*, **69** (2002) 177
- [Hohenberg, 1964] P. Hohenberg, W. Kohn: *Phys. Rev B*, **47** (1964) 558
- [Hollahan, 1974] J. R. Hollahan, A. T. Bell (Hrsg.): Techniques and application of Plasma Chemistry, Wiley, New York, **1974**
- [Holmberg, 1962] B. Holmberg: *Acta Chem. Scand.*, **16** (1962) 1255
- [Hönle, 1990] W. Hönle, H. G. von Schnering: *Z. Kristallogr.*, **191** (1990) 139
- [Hoppe, 1960] R. Hoppe, W. Dähne: *Naturwissensch.*, **47** (1960) 397
- [Ihara, 1985] H. Ihara, Y. Kimura, K. Senzaki, H. Kezuka, M. Hirabayashi: *Phys. Rev. B*, **31** (1985) 3177
- [Janzen, 1992] G. Janzen: Plasmatechnik – Grundlagen, Anwendungen und Diagnostik, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, **1992**
- [Jehn, 1978] H. Jehn, P. Ettmayer: *J. Less-Common Met.*, **58** (1978) 85
- [Joguet, 1998] M. Joguet, W. Lengauer, M. Bohn, J. Bauer: *J. Alloy. Compd.*, **269** (1998) 233
- [Juza, 1964] R. Juza, A. Gabel, H. Rabenau, W. Klose: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **329** (1964) 136
- [Kim, 1999] B.-J. Kim, Y.-C. Kim, D.-K. Lee, J.-J. Lee: *Surf. Coat. Tech.*, **111** (1999) 56
- [Knacke, 1991] O. Knacke, O. Kubaschewski, K. Hesselmann: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1991**

- [Konuma, 1992] M. Konuma: *Film Deposition by Plasma Techniques*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1992**
- [Krauss, 1969] H. L. Krauss, H. Stach: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **366** (1969) 34
- [Krebs, 1970] B. Krebs: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **378** (1970) 263
- [Krese, 1999] G. Krese, D. Joubert: *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 1758
- [Kroll, 2004a] P. Kroll: *J. Phys. Condens. Matter*, **16** (2004) 1235
- [Kroll, 2004b] Private Mitteilung, **2004**
- [Lee, 1996] S.-H. Lee, B.-J. Kim, H.-H. Kim, J.-J. Lee: *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 1469
- [Lengauer, 1986a] W. Lengauer, P. Ettmayer: *J. Less-Common Met.*, **120** (1986) 153; W. Lengauer: *J. Less-Common Met.*, **125** (1986) 127
- [Lengauer, 1986b] W. Lengauer, P. Ettmayer: *Monatsh. Chem.*, **117** (1986) 275
- [Lengauer, 1988] W. Lengauer: *J. Cryst. Growth*, **177** (1988) 295
- [Lengauer, 1990] W. Lengauer: *Surf. Inter. Anal.*, **15** (1990) 377
- [Lengauer, 1991] W. Lengauer: *Acta Metallurgica et Materialia*, **39** (1991) 2985
- [Lengauer, 1992a] W. Lengauer: *J. Alloy. Compd.*, **186** (1992) 293
- [Lengauer, 1992b] W. Lengauer: *J. Alloy. Compd.*, **179** (1992) 289
- [Lengauer, 1996] W. Lengauer, D. Rafaja, G. Zehetner, P. Ettmayer: *Acta Mater.*, **44** (1996) 3331
- [Lengauer, 2000] W. Lengauer, M. Bohn, B. Wollein, K. Lisak: *Acta Mater.*, **48** (2000) 2633
- [Lerch, 1996] M. Lerch, E. Fueglein, J. Wrba: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **622** (1996) 367
- [Linker, 1986] G. Linker, H. Schmidt, C. Politis, R. Smithley, P. Ziemann: *J. Phys. F: Met. Phys.*, **16** (1986) 2167
- [Lobier, 1969] G. Lobier, J. P. Marcon: *C. R. Acad. Sci. Ser. C*, **268** (1969) 1132
- [McCarroll, 1957] W. H. McCarroll, L. Katz, R. Ward: *J. Am. Chem. Soc.*, **79** (1957) 5410
- [Manaila, 1998] R. Manaila, D. Biro, A. Devenyi, D. Fratiloiu, R. Popescu, J. E. Totolici: *Appl. Surf. Sci.*, **134** (1998) 1
- [Marchand, 1999] R. Marchand, F. Tessier, F. J. DiSalvo: *J. Mater. Chem.*, **9** (1999) 297

- [Martinu, 2000] L. Martinu, D. Poitras: *J. Vac. Sci. Tech. A*, **18** (2000) 2619
- [Mashimo, 1993] T. Mashimo, S. Tashiro, T. Toya, H. Yamazaki, S. Yamaya, K. Oh-ishi, Y. Syono: *J. Mater. Sci.*, **28** (1993) 3439
- [Mashimo, 1994] T. Mashimo, S. Tashiro: *J. Mater. Sci. Letters*, **13** (1994) 174
- [Mattias, 1952] B. T. Mattias, J. K. Hulm: *Phys. Rev.*, **87** (1952) 799
- [Meisel, 1939] K. Meisel: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **240** (1939) 300
- [Menz, 1993] W. Menz, P. Bley: Mikrosystemtechnik, VCH, Weinheim, **1993**
- [Niewa, 1995] R. Niewa, H. Jacobs: *Z. Kristallogr.*, **210** (1995) 687
- [Oya, 1974] G. Oya, Y. Onodera: *J. Appl. Phys.*, **45** (1974) 1389
- [Oyama, 1992] S. T. Oyama, *Catal. Today*, **15** (1992) 179
- [Partin, 1997] D. E. Partin, D. J. Williams, M. O'Keefe: *J. Solid State Chem.*, **132** (1997) 56
- [Pawar, 1976] R. R. Pawar: *Current Science*, **36** (1967) 428
- [Pelissier, 1974] J. Pelissier: *J. Less-Common Met.*, **35** (1974) 193
- [Perdew, 1991] P. Ziesche (Hrsg.), H. Eschrig (Hrsg.), J. D. Perdew: *Electronic Structure of Solids*, Akademie-Verlag, Berlin, **1991**
- [Perry, 1988] A. J. Perry, M. Georgson, W. D. Sproul: *Thin Solid Films*, **157** (1988) 255
- [Pickett, 1981] W. E. Pickett, B. M. Klein, D. A. Papaconstantopoulos: *Physica B*, **107** (1981) 667
- [Pierson, 1999] H. O. Pierson: *Handbook of Chemical Vapor Deposition*, 2. Auflage, Noyes Publications, Norwich, New York, **1999**
- [Politis, 1978] C. Politis, G. Rejman: Kernforschungszentrum Karlsruhe. Report № KfK-Ext. 6/78-1, **1978**
- [Prange, 2000] R. Prange, Dissertation, RWTH Aachen, **2000**
- [Rabe, 2000] S. Rabe, U. Müller: *Z. Kristallogr. – NCS*, **215** (2000) 1
- [Reckeweg, 2001] O. Reckeweg, F. J. DiSalvo: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **687** (2001) 371
- [Riedel, 2000] R. Riedel (Hrsg), W. Lengauer: *Handbook of Ceramic Hard Materials*, 1. Band, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, s. 204
- [Ristolainen, 1987] E. O. Ristolainen, J. M. Molarius, A. S. Korhonen, V. K. Lindroos: *J. Vac. Sci. Technol. A*, **5** (1987) 2184

- [Romans, 1965] P. A. Romans, O. G. Paasche, H. Kato: *J. Less-Common Met.*, **8** (1965) 213
- [Rossnagel, 1979] S. Reif, J. Cuomo, W. Westwood: Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, **1979**
- [Rudy, 1961] E. Rudy, F. Benesovsky: *Monatsh. Chem.*, **92** (1961) 415
- [Rudy, 1970] E. Rudy: *Metallurgical Transactions*, **1** (1970) 1249
- [Rudden, 1995] M. N. Rudden, J. Wilson: Elementare Festkörperphysik und Halbleiterelektronik, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **1995**
- [Rundle, 1948] R. E. Rundle, N. C. Benzinger, A. S. Wilson, R. A. McDonald: *J. Am. Chem. Soc.*, **70** (1948) 99
- [Russel, 1954a] R. B. Russel: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **200** (1954) 1045
- [Russel, 1954b] R. B. Russel: *J. Metals*, **6** (1954) 1045
- [Saeki, 1982] Y. Saeki, R. Matsuzaki, A. Yajima, M. Akijama: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55** (1982) 3193
- [Sahu, 2004] B. R. Sahu, L. Kleinman: *Phys. Rev. B*, **70** (2004) 073103
- [Shin, 2002] C. S. Shin, Y. W. Kim, D. Gall, J. E. Greene, I. Petrov: *Thin Solid Films*, **402** (2002) 172
- [Schönberg, 1954a] N. Schönberg: *Acta Chem. Scand.*, **8** (1954) 208
- [Schönberg, 1954b] N. Schönberg: *Acta Chem. Scand.*, **8** (1954) 199
- [Schönberg, 1954c] N. Schönberg: *Acta Chem. Scand.*, **8** (1954) 204
- [Seraphim, 1962] D. P. Seraphim, N. R. Stemple, D. T. Novick: *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) 136
- [Shimamura, 1984] I. Shimamura, K. Takayanagi (Eds): Electron-Molecule Collisions, Plenum Press, New York, **1984**
- [Smrcok, 1989] L. Smrcok: *Cryst. Res. Tech.*, **24** (1989) 607
- [Snell, 1967] P. O. Snell: *Acta Chem. Scand.*, **21** (1967) 1773
- [Spitz, 1974] J. Spitz, J. Chevallier, A. Aubert: : *J. Less-Common Met.*, **35** (1974) 181
- [Spreadborough, 1959] J. Spreadborough, J. W. Christian: *Proc. Phys. Soc.*, **74** (1959) 609
- [Stoe, 1979] Stoe IPDS Software Package Version 2.89, User's manual, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, **1989**

- [Strähle, 1973] J. Strähle: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **402** (1973) 47
- [Terao, 1965] N. Terao: *Japan. J. Appl. Phys.*, **4** (1965) 353
- [Terao, 1971a] N. Terao, *J. Less-Common Met.*, **23** (1971) 159
- [Terao, 1971b] N. Terao: *Japan. J. Appl. Phys.*, **10** (1971) 248
- [Terao, 1977] N. Terao, *C. R. Acad. Sci. Ser. B*, **285** (1977) 17
- [Torardi, 1985] C. C. Torardi, R. E. McCarley: *Inorg. Chem.*, **24** (1985) 476
- [Toth, 1971] L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York, **1971**
- [Troitskaya, 1959] N. V. Troitskaya, Z. G. Pinsker: *Kristallografiya*, **4** (1959) 33
- [Troitskaya, 1963a] N. V. Troitskaya, Z. G. Pinsker: *Kristallografiya*, **6** (1961) 43
- [Troitskaya, 1963b] N. V. Troitskaya, Z. G. Pinsker: *Kristallografiya*, **8** (1963) 548
- [Troyanov, 1990] S. I. Troyanov, V. B. Rybakov, V. M. Ionov: *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **35** (1990) 882
- [Ullmanns, 1979] E. Bartholomé (Hrsg.): *Nitride in Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, Band 17, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1979**
- [van Arkel, 1924] A. E. van Arkel: *Physica*, **4** (1924) 286
- [van den Berg, 1988] J. van den Berg, C. J. van der Beek, P. H. Kes, J. A. Mydosh, A. A. Menovsky, M. J. V. Menken: *Physica C*, **153–155** (1988) 1465
- [van der Pauw, 1958] L.-J. van der Pauw: *Philips Res. Repts.*, **13** (1958) 1
- [Vepřek, 1971] S. Vepřek, C. Brendel, H. Schäfer: *J. Cryst. Growth*, **9** (1971) 266
- [Vepřek, 1972] S. Vepřek: *J. Cryst. Growth*, **17** (1972) 101
- [Vossen, 1991] J. L. Vossen, W. Kern (Hrsg.): *Thin film processes II*, Academic Press, Boston, **1991**
- [Watanabe, 1968] D. Watanabe, O. Terasaki, A. Jostson, J. R. Castles: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **25** (1968) 292
- [Weber, 1997] A. Weber, R. Poeckelmann, C. P. Klages: *Microelec. Eng.*, **33** (1997) 277
- [Wells, 1975] A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, 4. Auflage, Clarendon Press, Oxford, **1975**

- [Whangbo, 1992] M.-H. Whangbo, E. Canadell: *J. Am. Chem. Soc.*, **114** (1992) 9587
- [Weishaupt, 1977] M. Weishaupt, J. Strähle: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **429** (1977) 261
- [Wiesenberger, 1998] H. Wiesenberger, W. Lengauer, P. Ettmayer: *Acta Mater.*, **46** (1998) 651
- [Wildervanck, 1971] J. C. Wildervanck, F. Jellinek: *J. Less-Common Met.*, **24** (1971) 73
- [WinXPOW, 2002] STOE WinXPOW, Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt, **2002–2004**
- [Wood, 1962] R. M. Wood: *Proc. Phys. Soc.*, **80** (1962) 783
- [Wriedt, 1987] H. A. Wriedt, J. L. Murray: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **8** (1987) 378
- [Young, 1995] R. A. Young: *The Rietveld Method*, Oxford University Press, New York, **1995**
- [Zerr, 2003] A. Zerr, G. Miehe, R. Riedel: *Nat. Mater.*, **2** (2003) 185
- [Zhao, 2000] X. Zhao, K. J. Range: *J. Alloy. Compd.*, **296** (2000) 72

Anhang

A. Zusätzliche Abbildungen

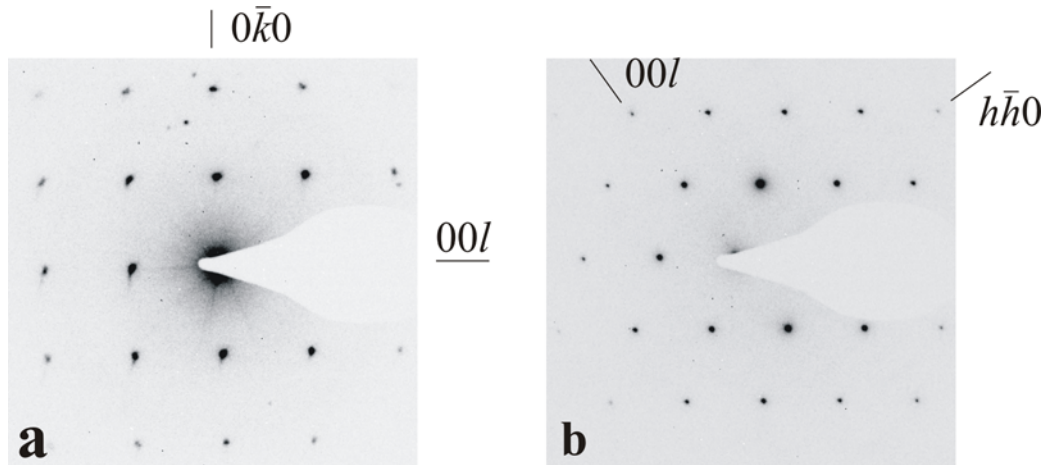


Abb. A-1 Typische Elektronenbeugungsaufnahmen eines Kristallites von δ -NbN aus der *Probe E* (BN-Substrat; 720 °C; 2 Torr; Zonenachse [100] (a); [110] (b)).

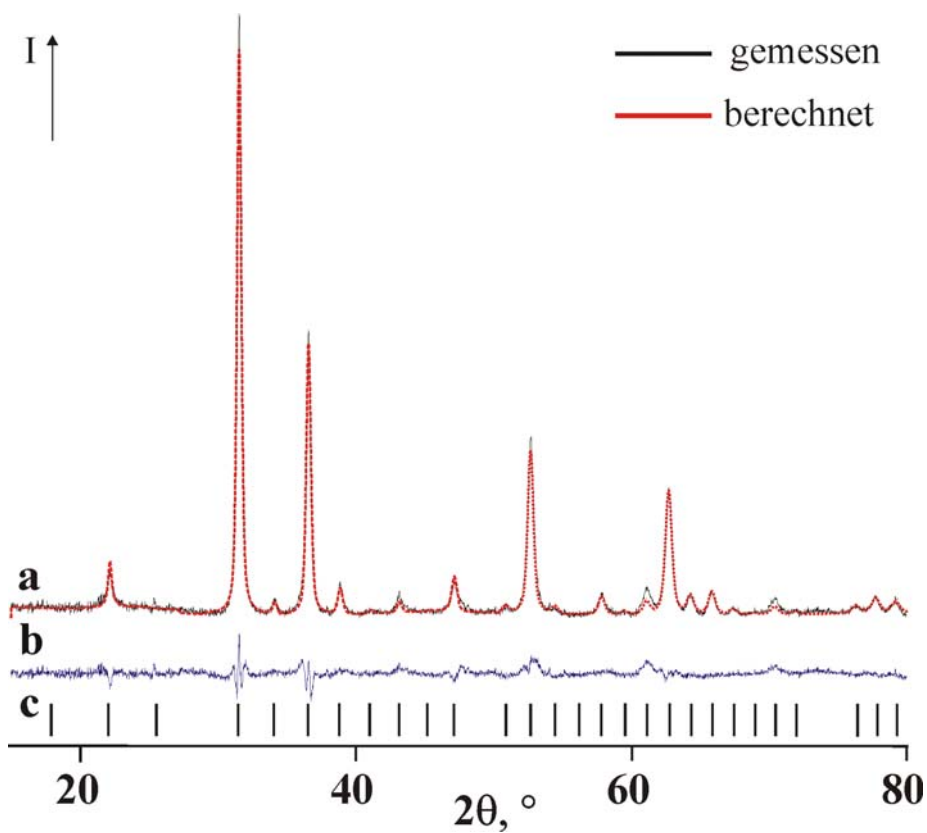


Abb. A-2 Gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramme (Rietveld-Verfeinerung) einer Ta_2N_3 -Probe (N_2 -Plasma; Si-Substrat; 640 °C; 2 Torr; vgl. auch *Probe F* in der Tabelle 5.3) (a); Differenzkurve (b); Positionen der Ta_2N_3 -Reflexe (c).

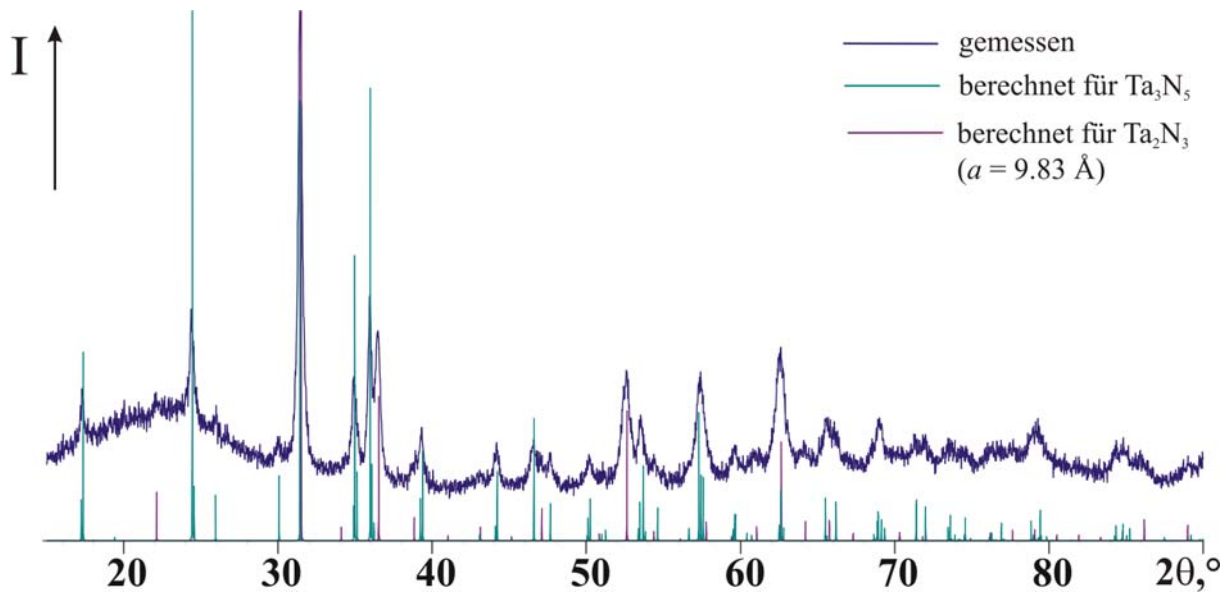


Abb. A-3 Experimentelles Beugungsdiagramm zweiphasiger $\text{Ta}_2\text{N}_3/\text{Ta}_3\text{N}_5$ -Probe (Si-Substrat; 2 Torr; 670 °C) im Vergleich mit berechneten Strichdiagrammen für Ta_3N_5 und Ta_2N_3 .

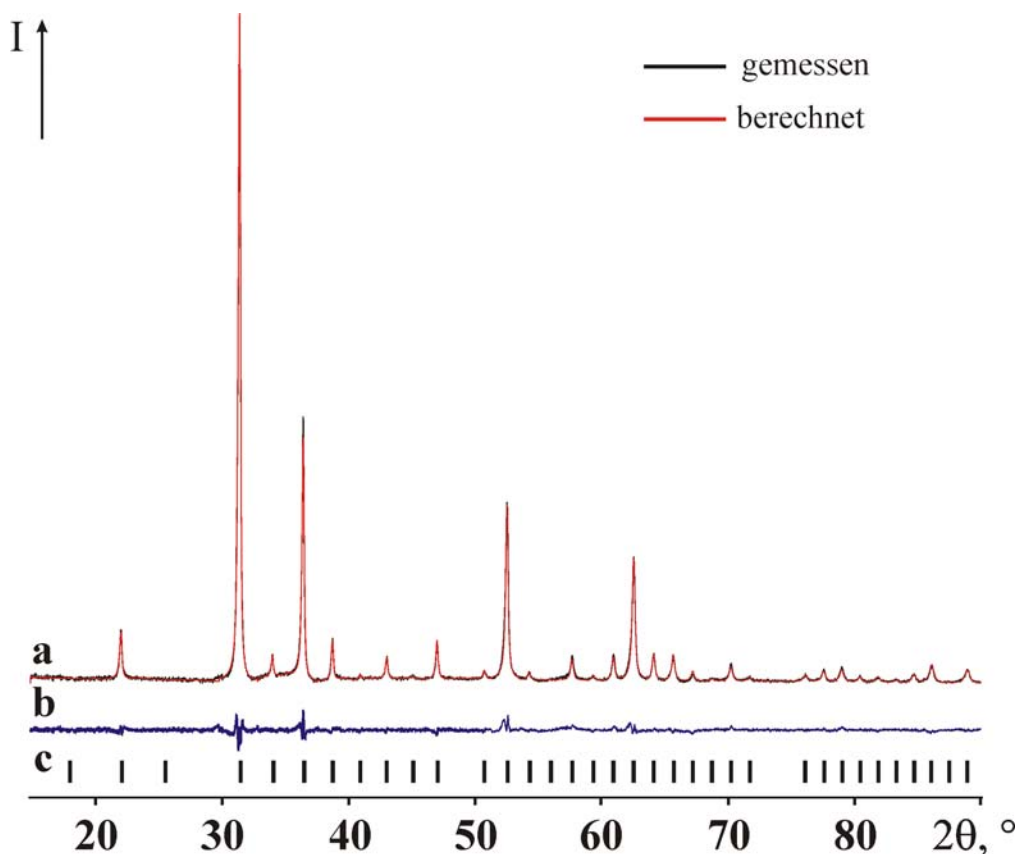


Abb. A-4 Gemessene und berechnete Pulverdiffraktogramme (Rietveld-Verfeinerung) einer Ta_2N_3 -Probe (N_2/Ar -Plasma; BN-Substrat; 500 °C; 2 Torr; vgl. auch *Probe G* in der Tabelle 5.3) (a); Differenzkurve (b); Positionen der Ta_2N_3 -Reflexe (c).

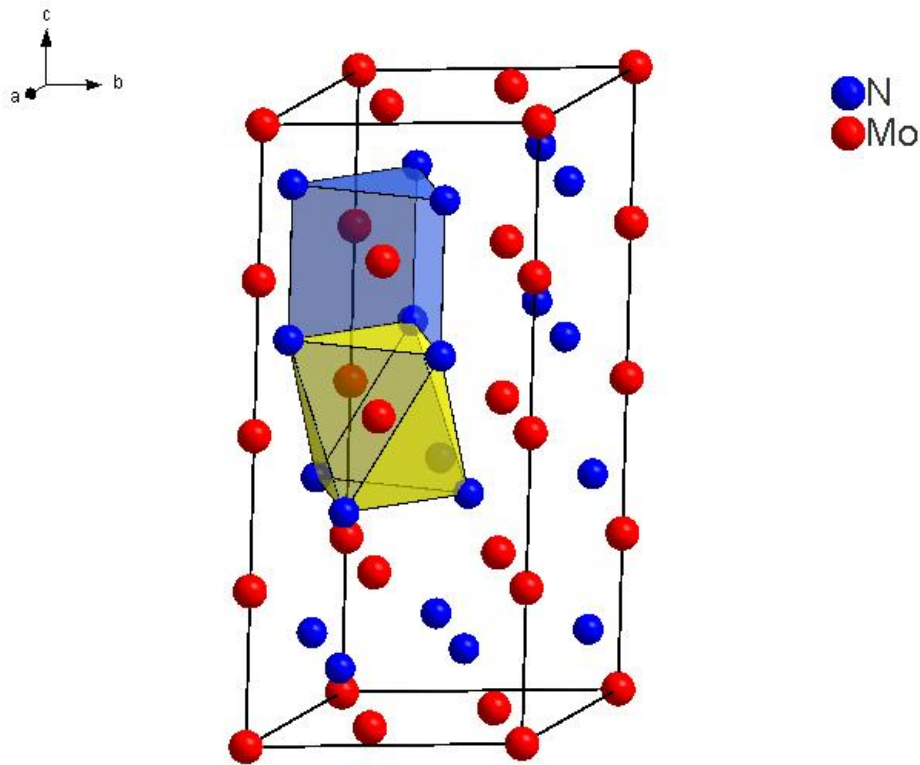


Abb. A-5 Elementarzelle von Mo_5N_6 , deren Inhalt anhand einer Formel $(\text{Mo}_4\text{□}_2)_{(\text{okt})}\text{Mo}_6(\text{prism})\text{N}_{12}$ dargestellt werden kann. Die zwei verschiedenen Polyeder um Mo-Atome sind hervorgehoben.

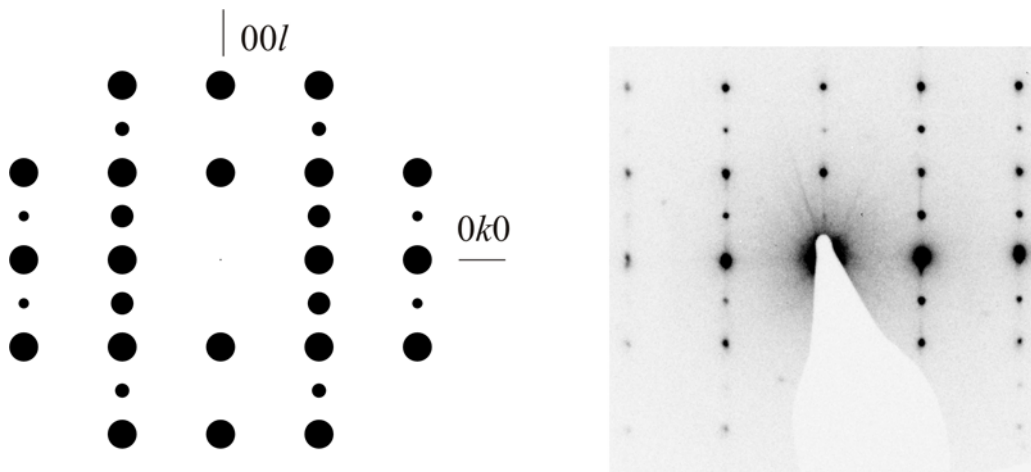


Abb. A-6 SAED-Untersuchungen einer geordneten Domäne mit relativ schwacher diffuser Streuung in der Probe von $\delta\text{-MoN}$ (*Probe A*; Zonenachse $[100]$; links: simuliertes SAED-Diagramm). Übergang zum unverzerrten NiAs-Strukturtyp (vgl. auch Abb. 6.4e).

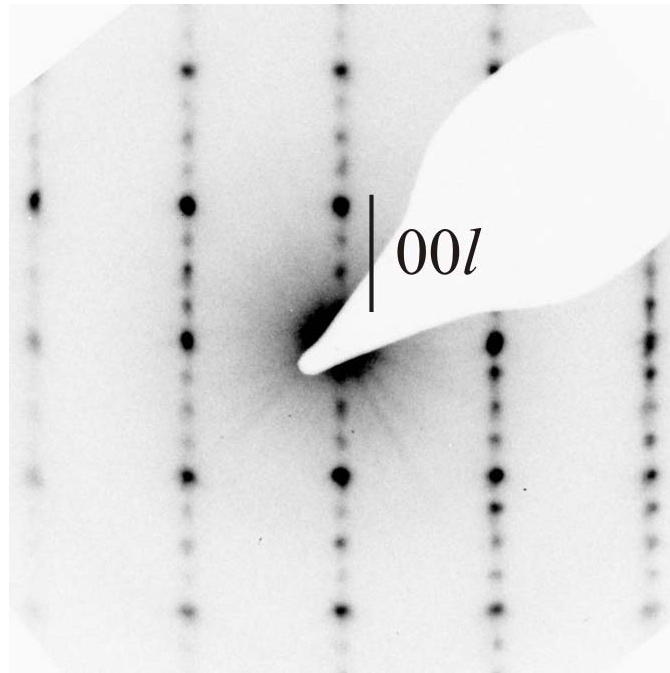


Abb. A-7 SAED-Untersuchungen eines Kristallites aus *Probe A* (nach Röntgenbeugung δ -MoN im WC-Typ). Andeutung von 4-facher Überstruktur entlang [001] wie in Mo_5N_6 .

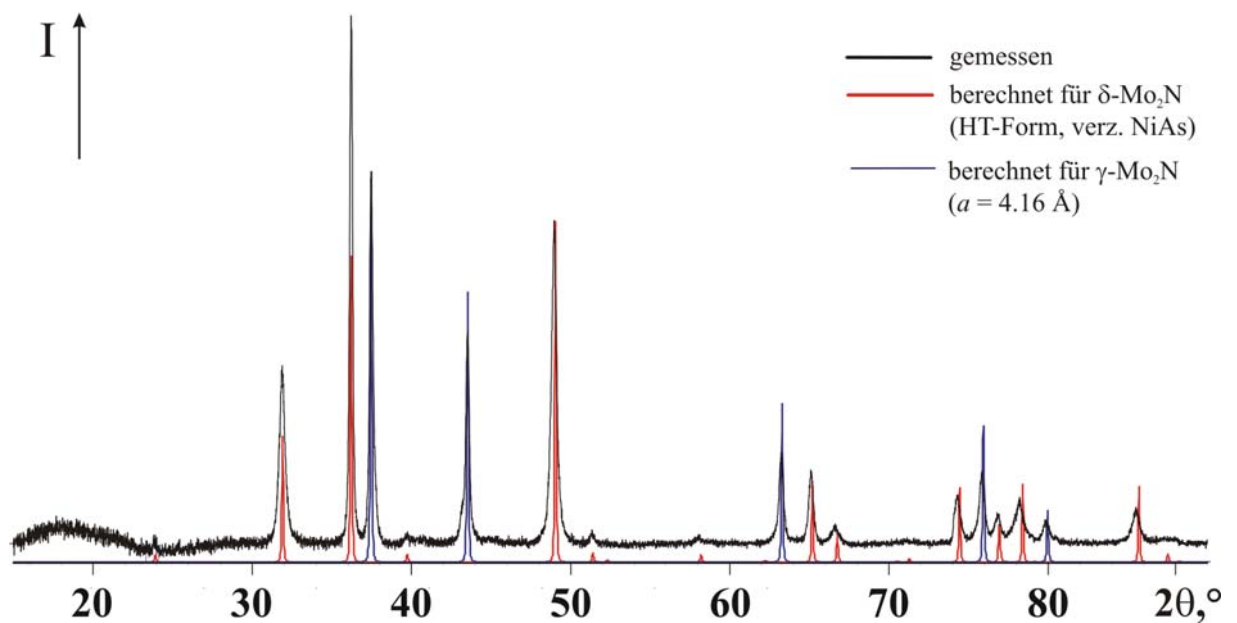


Abb. A-8 Röntgenbeugungsuntersuchungen zweiphasiger Schichten von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ und von $\delta\text{-MoN}$ mit der verzerrten NiAs-Struktur (Si-Substrat; 700 °C; 2 Torr).

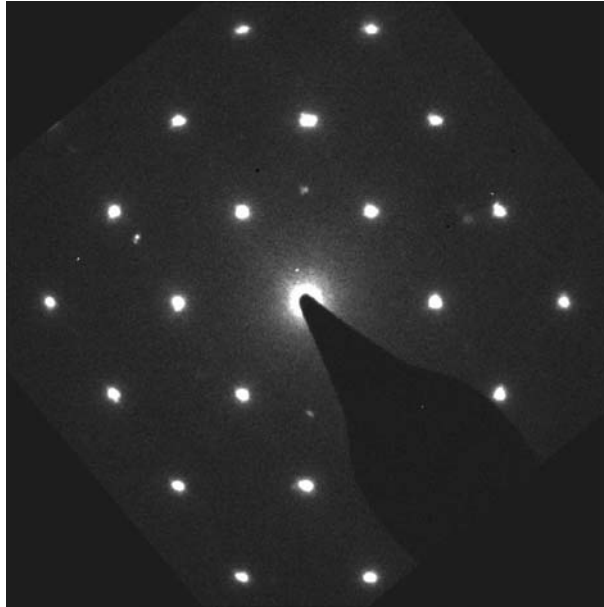


Abb. A-9 Die auf Steinsalz-Strukturtyp deutenden SAED-Untersuchungen eines Kristallites von $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}_{1\pm x}$ (*Probe F*; SAED: $a = 4.16 \text{ \AA}$; Zonenachse $[110]$).

B. Ergänzende Tabellen

Tabelle B-1 Atomabstände (d , Å) und Bindungswinkel (in °) in Ta₂N₃ (*Probe F*, Si-Substrat; vgl. auch **Abb. A-2** und der **Tabelle 5.4–5.6**).

Atom 1	Atom 2	$d_{1,2}$	Atom 3	$d_{1,3}$ [Å]	Winkel 2,1,3 [°]
Ta1	N	2.01(5)	N	2.01(5)	6 × 78(2)
	N	2.01(5)	N	2.01(5)	6 × 102(2)
	N	2.01(5)	N	2.01(5)	3 × 180
Ta2	N	2.13(5)	N	2.16(4)	2 × 72(1)
	N	2.13(5)	N	2.16(4)	2 × 79(2)
	N	2.13(5)	N	2.14(4)	2 × 80(2)
	N	2.14(4)	N	2.16(4)	2 × 99(2)
	N	2.14(4)	N	2.16(4)	2 × 116(2)
	N	2.13(5)	N	2.14(4)	2 × 170(2)
	N	2.14(4)	N	2.14(4)	92(2)
	N	2.13(5)	N	2.13(5)	110(2)
	N	2.16(4)	N	2.16(4)	129(2)
	N	Ta2	2.13(5)	Ta2	2.16(4)
Ta2		2.13(5)	Ta2	2.14(4)	101(1)
Ta1		2.01(5)	Ta2	2.16(4)	103(1)
Ta1		2.01(5)	Ta2	2.13(5)	105(2)
Ta2		2.14(4)	Ta2	2.16(4)	118(2)
Ta1		2.01(5)	Ta2	2.14(4)	125(2)

Tabelle B-2 Atomabstände (d , Å) und Bindungswinkel (in °) in Ta₂N₃ (*Probe G*, BN-Substrat; vgl. auch **Abb. A-4** und der **Tabelle 5.4–5.6**).

Atom 1	Atom 2	$d_{1,2}$	Atom 3	$d_{1,3}$ [Å]	Winkel 2,1,3 [°]
Ta1	N	2.12(2)	N	2.12(2)	6 × 80.6(8)
	N	2.12(2)	N	2.12(2)	6 × 99.4(8)
	N	2.12(2)	N	2.12(2)	3 × 180
Ta2	N	2.14(2)	N	2.17(2)	2 × 78.1(7)
	N	2.14(2)	N	2.17(2)	2 × 79.1(7)
	N	2.05(2)	N	2.17(2)	2 × 79.9(8)
	N	2.05(2)	N	2.14(2)	2 × 99.5(8)
	N	2.05(2)	N	2.14(2)	2 × 110.3(8)
	N	2.05(2)	N	2.17(2)	2 × 166.2(8)
	N	2.05(2)	N	2.05(2)	88.3(8)
	N	2.17(2)	N	2.17(2)	112.6(8)
	N	2.14(2)	N	2.14(2)	138.2(8)
N	Ta1	2.12(2)	Ta2	2.17(2)	99(1)
	Ta2	2.14(2)	Ta2	2.17(2)	99(1)
	Ta1	2.12(2)	Ta2	2.14(2)	100(1)
	Ta2	2.05(2)	Ta2	2.17(2)	102(1)
	Ta2	2.05(2)	Ta1	2.12(2)	125(1)
	Ta2	2.05(2)	Ta2	2.14(2)	125(1)

Danksagung

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Arndt Simon, danke ich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die angenehme Forschungsatmosphäre, seine ständige Unterstützung und sein großes Interesse an meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Thomas Schleid danke ich für die freundliche Übernahme des Mitberichts.

Mein größter Dank gilt Herrn Dr. Grigori Vajenine für die interessante Themenstellung, vielfältige Diskussionen, seine tiefe Sicht der Dinge und seine ausgezeichnete Betreuung. Für die Möglichkeit die Entwicklung der Arbeit selbständig gestalten zu dürfen, möchte ich mich bei ihm besonders bedanken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Lorenz Kienle. Ohne seine grundlegenden Arbeiten bei der Auswertung der HRTEM- und SAED-Untersuchungen hätten viele in dieser Arbeit untersuchte Fragen nicht gelöst werden können. Ihm danke ich auch für das Korrekturlesen des Manuskripts.

Herrn Dr. Reinhard Kremer danke ich für kompetente Diskussionen über die Auswertung der elektrischen und magnetischen Messungen. Für das Korrekturlesen des Manuskripts möchte ich mich auch bei ihm bedanken.

Ganz herzlich möchte ich Herrn Dr. Constantin Hoch für wertvolle Hinweise und für das Korrekturlesen des Manuskripts danken.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Jürgen Köhler danke ich für das Interesse an dieser Arbeit, für die Überlassung des Programms CSD und für das Korrekturlesen des Manuskripts.

Herrn Dr. Mitsuharu Konuma danke ich für wertvolle Tips.

Besonders danken möchte ich auch

- Frau Viola Duppel für exzellente technische Unterstützung der Arbeiten am Transmissionselektronen- und am Rasterelektronenmikroskop
- Frau Claudia Kamella für professionelle EDXS-Messungen und ihre Hilfsbereitschaft
- Frau Eva Brücher für die magnetischen Messungen am SQUID

- Frau Gisela Siegle für die elektrischen Messungen
- Herrn Dipl.-Chem. Daniel Reuter für das Korrekturlesen dieser Arbeit

Neben bereits Genannten möchte ich auch allen anderen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe für die freundliche Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima ganz herzlich „Danke!“ sagen.

Ohne finanzielle Unterstützung durch einen Sofja-Kovalevskaja-Forschungspreis an Dr. Grigori Vajenine wäre die vorliegende Arbeit so nicht möglich gewesen. Dafür möchte ich mich bei der Alexander von Humboldt Stiftung, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung und dem Zukunftsinvestitionsprogramm (ZIP) recht herzlich bedanken.

Anschließend möchte ich Frau Nadja Andruch, Herrn Habib Hamid und Herrn Oleg Kozlov für freundliche Unterstützung besonderen Dank aussprechen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Ganin, Alexey
 Geburtstag: 17.11.1979
 Geburtsort: Moskau, Russland

Schulbildung

09.1986 bis 06.1989 Grundschule Nr.75, Tschernogolovka, Region Moskau, Russland
 09.1989 bis 06.1996 Gymnasium Nr.75, Tschernogolovka, Region Moskau, Russland
 06.1996 Reifeprüfung

Hochschulausbildung

09.1996 bis 01.2002 Materialwissenschaftsstudium an der Lomonosow-Universität
 Moskau, Russland
 Fakultät der Materialkunde, Fachrichtung Chemie

05.2001 bis 01.2002 Diplomarbeit an der Lomonosow-Universität Moskau
 bei Prof. Dr. A. R. Kaul:
 „Natriumdotierte Oxomanganate der Seltenen Erden: Darstellung
 und Untersuchung der Eigenschaften von neuen
 Magnetwiderstands-Materialien“

08.2001 bis 11.2001 Auslandsaufenthalt am Royal Institute of Technology (KTH),
 Stockholm, Schweden, Arbeitskreis Prof. Dr. K. V. Rao:
 „AFM-Untersuchungen an Oxomanganat-Dünnschichten“

seit 02.2002 Arbeit an der Dissertation bei Prof. Dr. A. Simon am Max-Planck-
 Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
 „Plasma unterstützte Herstellung von Übergangsmetallnitriden“

Hiermit erkläre ich, diese Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln gefertigt zu haben.

Stuttgart, 10.08.05