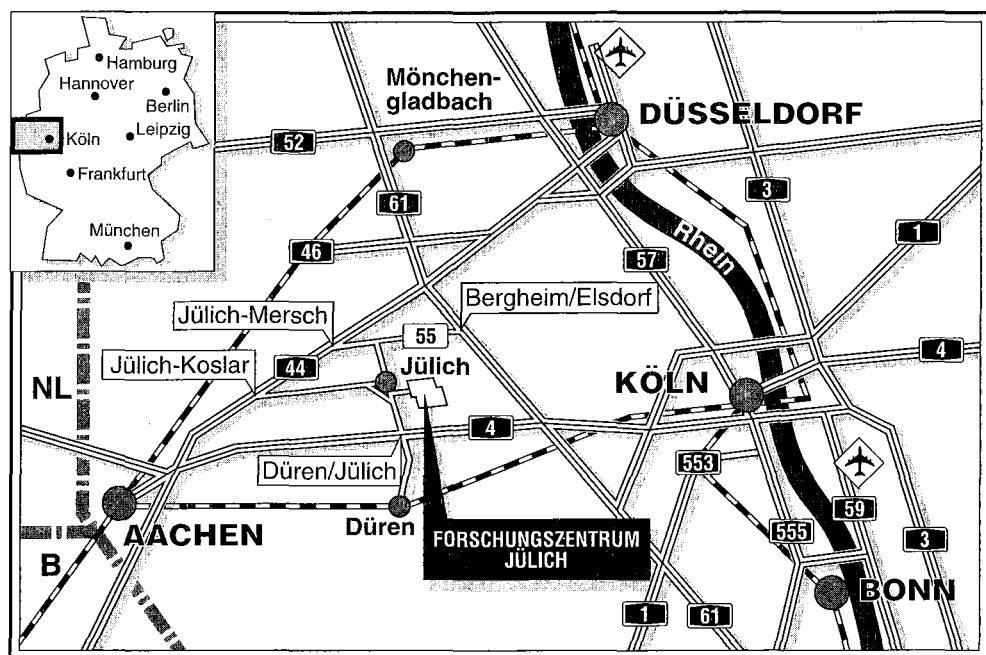


*Institut für Grenzflächenforschung
und Vakuumphysik*

**Zur Bedeutung des atomaren
Wasserstoffs in der Niederdruck-
Diamantsynthese**

Karl-Heinz Wüllner-Fischer



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3154

ISSN 0944-2952

Institut für Grenzflächenforschung und Vakuumphysik Jül-3154

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-61 02 · Telefax: 02461/61-61 03 · Telex: 833 556-70 kfa d

Zur Bedeutung des atomaren Wasserstoffs in der Niederdruck- Diamantsynthese

Karl-Heinz Wüllner-Fischer

Abstract

Growth of diamond at low pressures is currently investigated due to its high potential in industrial applications. Usually the chemical vapor deposition (CVD) process is performed in a gas mixture of a few percent of hydrocarbons like methane or acetylene, diluted in hydrogen. The gas phase in front of the substrate is activated by a hot filament, by means of a microwave plasma or a glow discharge. In addition to hydrocarbon radicals this activation provides hydrogen atoms which are assumed to support or even enable diamond growth by the following processes:

- production of hydrocarbon radicals which supposedly are growth species,
- energy transport from the gasphase to the substrate by recombination reactions of atomic hydrogen on the substrate surface,
- stabilization of the diamond surface during the growth process by the termination of dangling bonds,
- activation of the surface by the abstraction of single terminating hydrogen atoms,
- etching of codeposited graphitic material on the substrate.

The various functions of the atomic hydrogen reveal its fundamental importance in the growth process. These functions have been investigated in the present work.

The growth rate of diamond films has been determined for a set of films deposited at different substrate temperatures. From the variation with temperature an overall activation energy of the growth process of 19 kcal/mol has been derived. This activation energy has been interpreted as that of the initial growth step which is the surface hydrogen abstraction reaction. Films deposited at the maximum growth rate are those of the highest quality as assessed by raman spectroscopy. However, all the films contain substantial amounts of hydrogen which is inhomogeneously distributed and mostly incorporated at the grain boundaries of the polycrystalline films.

A theoretical modelling of the heat and particle fluxes and appropriate model experiments revealed that atomic hydrogen contributes up to fifty percent to the heat transport to the substrate. The heat is provided by recombination reactions of atomic hydrogen on the diamond surface. From the reaction rate it is concluded that each carbon addition reaction is accompanied by about two thousand hydrogen surface reactions. These are likely to stabilize

the diamond surface preventing the surface dangling bonds from reconstruction to graphitic dimer bonds.

In a separate experimental setup polycrystalline diamond films were exposed to a molecular beam of hydrogen atoms. The results of these experiments are summarized as follows: No etching of diamond by atomic hydrogen could be observed at the detection sensitivity available. However, a new and unexpected phenomenon was observed, i.e. a *graphitization* of the near surface region (~15 ML) of the diamond by atomic hydrogen. This graphitization was investigated and confirmed by Auger electron spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and high resolution transmission microscopy. The graphitization proceeds during the exposure to atomic hydrogen up to an apparent saturation. The graphitized layer consists to about ninety percent of amorphous carbon which might contain graphitic sp^2 -bonded clusters with a lateral size of less than 12 Å. By temperature variation an activation energy of 1,5 eV of the graphitization process has been determined. The graphitized layer was found to be resistant against erosion by atomic hydrogen.

Based on the experimental results a model of the graphitization is suggested which involves a hydrogen abstraction reaction as the rate limiting activated process.

Regarding the role of atomic hydrogen in the diamond growth process the various beneficial functions have been supplemented by the detrimental graphitization which should be considered in attempts to improve CVD diamond quality.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Diamantabscheidung mit dem Heißdrahtverfahren	5
2.1 Apparatur zur Diamantabscheidung	5
2.2 Prozeßsteuerung	7
2.3 Qualität der abgeschiedenen Diamantschichten	10
2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie	11
2.3.2 Ramanspektroskopie	22
2.3.3 Zusammenfassung der Diamantabscheidung	26
2.4 Wasserstoff in den deponierten Diamantschichten	26
2.4.1 Bestimmung des Wasserstoffgehalts	27
2.4.2 Tiefenprofil des Wasserstoffs	27
2.4.3 Räumliche Verteilung des Wasserstoffs	28
3. Der atomare Wasserstoff in der Gasphase	35
3.1 Modellierung der Geometrie von Filament und Substrat	36
3.2 Einfluß der Filamenttemperatur auf die Gasphase	39
3.3 Transportphänomene der Gasphase	41
3.3.1 Leistungsbilanz des Filaments	42
3.3.2 Wärmetransport zum Substrat	43
3.3.3 Aktivierung von Kohlenwasserstoffen	45
4. Molekularstrahlexperimente mit atomarem Wasserstoff	47
4.1 Versuchsaufbau des Molekularstrahlexperiments	48
4.2 AES-Analyse der Graphitisierung	50
4.2.1 Augerelektronenspektroskopie an Kohlenstoff	50
4.2.2 Analyse unterschiedlicher Kohlenstoffmaterialien	53
4.2.3 Analyse der graphitisierten Diamantschichten	56

4.3 Ramanspektroskopie der Graphitisierung	59
4.3.1 Analyse der Spektren unterschiedlicher Kohlenstoffmaterialien	60
4.3.2 Charakterisierung des graphitischen Materials	62
4.3.3 Quantifizierung der Graphitisierung	64
4.3.4 Ergebnisse der Ramanspektroskopie	66
4.4 Mikroskopie der Graphitisierung	66
4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie	67
4.4.2 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie	71
4.5 Ätzwirkung von atomarem Wasserstoff	74
4.6 Atomistik der Graphitisierung	77
4.6.1 Temperaturverhalten der Graphitisierung	77
4.6.2 Abhängigkeit der Graphitisierung von der Wasserstoffflußdichte	80
4.6.3 Modell eines Reaktionsmechanismus zur Graphitisierung	81
5. Graphitisierung von Diamant unter CVD-Bedingungen	87
6. Zusammenfassung und Ausblick	91

Abbildungsverzeichnis

2.1	Apparatur zur Diamantabscheidung	6
2.2	Verlauf einer prozeßgesteuerten Deposition	10
2.3	REM-Aufnahmen von Diamantabscheidungen	12
2.4	Kristallmorphologien und Wachstumsparameter	13
2.5	Abhängigkeit der Nukleationsdichte von der Vorbehandlung	15
2.6	Keimbildungsphasen während einer Diamantdeposition	17
2.7	Arrheniusplot der Wachstumsgeschwindigkeit	19
2.8	Schema der Ramanstreuung	23
2.9	Ramanspektren von Kohlenstoffschichten	25
2.10	Wasserstoffanteil in den deponierten Diamantschichten	29
2.11	Tiefenprofil des Wasserstoffs	29
2.12	Abhängigkeit der Diamantlinienposition von der Linienbreite	31
2.13	Diamantdefekte in Abhängigkeit von der Diamantlinienbreite	31
3.1	Geometrie von Filament und Substrat	36
3.2	Wärmebilanz von Filament und Substrat	37
3.3	Temperaturprofil des Substrats	38
3.4	Abhängigkeit der Substrattemperatur von der Filamenttemperatur	40
3.5	Abhängigkeit der Filamentleistung von der Filamenttemperatur	40
3.6	Abhängigkeit der Filamentleistung und der Substrattemperatur vom Druck	42
3.7	Abhängigkeit der Substrattemperatur vom Methananteil	46
4.1	Versuchsaufbau des Molekularstrahlexperiments	49
4.2	Augerspektren von Probenstandards	52
4.3	Dekomposition eines Augerspektrums	55
4.4	Graphitisierungsprofil einer Diamantprobe	57
4.5	REM-Aufnahme einer teilweise graphitisierten Probe	57
4.6	Informationstiefe der Augermessungen	59
4.7	Ramanspektren einer graphitisierten Diamantschicht	61

4.8	Variation der Linienintensitäten über der Probe	.	.	.	.	63
4.9	Domänengröße des graphitischen Materials	.	.	.	.	63
4.10	REM-Aufnahmen von Kristalliten ohne Wasserstoffexposition	.	.	.	.	68
4.11	REM-Aufnahmen von Kristalliten mit Wasserstoffexposition	.	.	.	.	69
4.12	Anordnung der Diamantprobe im HRTEM	.	.	.	.	72
4.13	HRTEM-Aufnahmen innerhalb und außerhalb des Strahlflecks	.	.	.	.	72
4.14	Transientes Verhalten der Erosion von Kohlenstoff	.	.	.	.	76
4.15	Temperaturabhängigkeit der Graphitisierung	.	.	.	.	78
4.16	Arrheniusplot der Graphitisierung	.	.	.	.	79
4.17	Abhängigkeit der Graphitisierung vom integralen Wasserstofffluß	.	.	.	.	80
4.18	Modell zum Reaktionsmechanismus der Graphitisierung	.	.	.	.	83
4.19	Potentialschema des Graphitisierungsprozesses	.	.	.	.	83

1. Einleitung

Der Name „Diamant“ ist griechischer Herkunft, und als Kombination der Worte διαφαίνω (durchscheinen, transparent) und αδαμαντινός (unbezwingbar, hart) ist er nicht nur Ausdruck der griechischen Vorliebe für Wortspiele, sondern deutet auch die außergewöhnlichen Eigenschaften des Materials an. Mit Blick auf die moderne Nutzung von Diamanten sind zu nennen: hohe Transparenz vom Infrarot- bis zum UV-Bereich /Pan89/, höchste Härte /Klei93/, große Wärmeleitfähigkeit /Onn92, Gra93/, interessante elektronische Halbleitereigenschaften (u.a. große Bandlücke) /Col79/, ein sehr niedriger Reibungskoeffizient /Spi91/ und die Beständigkeit gegenüber Säuren und aggressiven Gasen /Fie92/. Dementsprechend vielseitig sind die Anwendungen von Diamant, die von der Materialbearbeitung über die Optik bis zur Hochleistungshalbleiterelektronik reichen. Die Kombination der genannten Eigenschaften läßt Diamant als eines der erfolgversprechendsten ‘neuen’ Materialien erscheinen /Rob86, Spe89, Bac89, 91a, 92a, Spi91, Sau95/. Wesentlich für die Nutzung dieses Werkstoffs ist allerdings die technische Beherrschung der Diamantsynthese. Dies betrifft sowohl die Formgebung von Diamantbauteilen, die sich einer späteren mechanischen und chemischen Bearbeitung weitgehend entziehen, als auch die Möglichkeit, Defekte im Material zu reduzieren, Dotierungen einzubringen und Diamanteinkristalle in makroskopischen Dimensionen zu synthetisieren.

Der Beginn der Synthese von Diamant liegt in den frühen 50er Jahren, als es - etwa zeitgleich mit der Hochdrucksynthese von Diamant /Bun55, Lia60/ - einer Arbeitsgruppe um B. Spitsyn /Spi56/ gelang, Diamant auch unter Temperaturen und Drücken zu erzeugen, in denen das Material thermodynamisch metastabil ist. Wenig später folgten Veröffentlichungen von W.G. Eversole /Eve58/ über eine erfolgreiche Niederdrucksynthese von Diamant. Gemeinsam war diesen Verfahren die Einbeziehung von Wasserstoff, der dazu diente, nach der Deposition von Kohlenstoff in einem zweiten Verfahrensschritt den kodelponierten Graphit zu entfernen /Ang68, Spi81, Bad88/. Sowohl die Abscheideraten als auch die Qualität des abgeschiedenen Diamantmaterials waren noch weit von einer industriellen Anwendbarkeit entfernt. Ein weiterer Nachteil dieser frühen Abscheideexperimente war die Beschränkung auf Diamant als Substratmaterial (Homoepitaxie). Erst die späteren Entwicklungen brachten eine Ausweitung auf andere Substratmaterialien /Var75, Spi81/ und vor allem auch eine Erhöhung der Wachstumsrate. Dabei war die Integration der Wachstums- und Ätzyklen in einer aktivierten

Gasphase und in einem einzigen Prozeßschritt ein entscheidender Fortschritt /Der70,77, Vep72,Ang74/. Von diesem Punkt an stieß die Niederdrucksynthese auf ein breites Interesse, da die Möglichkeit, zu nutzbaren Anwendungen zu gelangen, in greifbare Nähe gerückt war /Mat82a,82b,Kam83/.

Heutzutage arbeiten nahezu alle Techniken der Diamantabscheidung unter der Einbeziehung von Wasserstoff bzw. dem durch die Gasphasenaktivierung erzeugten atomaren Wasserstoff /Bac91b/. Seine Wirkung ist jedoch nicht nur auf das Ätzen von graphitischen Bestandteilen beschränkt. Die wachstumsrelevanten Funktionen des atomaren Wasserstoffs in der Niederdruck-Diamantsynthese lassen sich mit den folgenden Punkten beschreiben /Bad88, Ant90a,Kon92/:

- Ätzen von kodeponierten graphitischen Phasen /Uch90/. Behauptet wird eine Ätzwirkung auch gegenüber Diamant /Hsu88/. Nach dem Wachstumsmodell der 'russischen Schule' /Der77/ werden beide Phasen geätzt. Allerdings - so die Vorstellung dieser Schule - ist die Ätzrate von Diamant sehr viel geringer als die von Graphit ('preferential etching'), mit der Folge, daß bei gleichzeitiger Deposition von Diamant und Graphit in erster Linie Diamant wächst. Diese Vorstellung wird bis heute vertreten /Kob88,Ant90a,Tan92/.
- Anregung von Gasphasenmolekülen zu Wachstumsspezies, die als Ausgangsprodukte für das Diamantwachstum erforderlich sind. Als solche werden C_2H_2 , $CH_3^{\cdot}$, $CH_2^{\cdot}$ und andere Moleküle in Betracht gezogen /Cel92,Hsu92,Dan94/.
- Stabilisierung der Diamantoberfläche. Die tetraedrische Bindungskonfiguration der Kohlenstoffatome im Diamant wird an der Diamantoberfläche durch eine Absättigung der freien Bindungen mit Wasserstoffatomen aufrechterhalten. Ohne diese Bedeckung formieren sich die freien Oberflächenbindungen zu graphitischen Doppelbindungen /Lan66,Zhe92, Fra93/. Die Wasserstoffterminierung führt außerdem zu einer Erniedrigung der Oberflächenenergie und damit zu einer Reduktion der kritischen Keimgröße /Pat86,Ant90a,Bad90/.
- Aktivierung der Diamantoberfläche durch die Rekombination eines Wasserstoffatoms aus der Gasphase mit einem terminierenden Wasserstoffatom, wodurch eine freie Bindung an der Oberfläche entsteht /Ang88,Ang93a,Kra93/.
- Energietransport zum Substrat. Die Reaktionen von atomarem Wasserstoff mit Wasserstoffatomen und mit freien Kohlenstoffbindungen auf der Oberfläche sind exotherme Reaktionen, deren Energie in Form von Wärme an das Diamantsubstrat abgegeben wird /Har93,Gat93/.

Alle diese Punkte werden in dieser Arbeit angesprochen. Insgesamt soll anhand der Untersuchung von deponierten Diamantschichten und auch von Gasphasenprozessen ein vertieftes Verständnis über die Funktion des Wasserstoffs in der Niederdruck-Diamantsynthese gewonnen werden.

Experimente zur Untersuchung der Wirkungsweise von atomarem Wasserstoff wurden auch mit Wasserstoffstrahlquellen durchgeführt /Vie82,Bon94/. Ergebnisse dieser Experimente führten zu einem bisher unbekannten Phänomen, das aufgrund seiner Charakteristika als „Graphitisierung“ bezeichnet wurde. Diese Graphitisierung wurde eingehender untersucht, wobei eine Reihe von analytischen Methoden herangezogen wurden, die mittlerweile ein geschlossenes phänomenologisches Bild dieses Effektes liefern. Dies wiederum erlaubt Aussagen über die Atomistik der Graphitisierung.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

In Kapitel 2 wird der Aufbau einer Apparatur zur Abscheidung von Diamant beschrieben. Die Apparatur wird hinsichtlich des deponierten Diamantmaterials und der wesentlichen Wachstumsbedingungen charakterisiert. Im Blickpunkt steht dabei die Bedeutung des Wasserstoffs für das Wachstum und die Qualität der Diamantschichten. Ein beträchtlicher Teil der Arbeit wurde in die Herstellung qualitativ hochwertiger Diamantproben investiert, die zur Durchführung der Experimente zur Graphitisierung notwendig waren. Eine Reinigung oder Regeneration von graphitisierten Diamantproben ist nicht möglich.

Die Wirkungsweise des Wasserstoffs beim Wärmetransport und die Aktivierung der Gasphase und der Diamantoberfläche sind Gegenstand der Messungen und Simulationsrechnungen, die in Kapitel 3 behandelt werden.

In Kapitel 4 werden die Ergebnisse von Molekularstrahlexperimenten vorgestellt. Insbesondere die Untersuchung der Graphitisierung von Diamant durch atomaren Wasserstoff ist Thema dieses Abschnitts. Dabei wird auch das angebliche Ätzen von Diamant durch atomaren Wasserstoff kritisch beleuchtet. Die Atomistik der Graphitisierung wird diskutiert und durch ein einfaches Modell beschrieben.

Die experimentellen Bedingungen der Niederdrucksynthese (Kap. 2 und 3) und der Molekularstrahlexperimente (Kap. 4) unterscheiden sich drastisch in der Flußdichte des atomaren Wasserstoffs. In Kapitel 5 wird der Einfluß der höheren Wasserstoffflußdichte beschrieben und diskutiert.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse zusammengefaßt, und es wird ein Ausblick auf die Synthese von Diamant mit Hilfe von Molekularstrahlen gegeben.

2. Diamantabscheidung mit dem Heißdrahtverfahren

2.1. Apparatur zur Diamantabscheidung

Zur Abscheidung von Diamant in der Niederdrucksynthese werden heute eine Vielzahl von Verfahren angewendet. Gemeinsam ist diesen Verfahren die Anregung der Gasphase, die allerdings auf sehr unterschiedliche Weise realisiert wird. Das Spektrum der experimentellen Verfahren reicht von heißen Filamenten über Mikrowellen-Plasmen und Gleichstrom-Bogenentladungen bis hin zu Acetylen-Sauerstoff-Flammen /Bad87,Bac90,92a,Ant90b,Kla93/. Für die hier diskutierten Messungen wurde eine Apparatur aufgebaut, bei der die Anregung der Gasphase durch ein heißes Filament erfolgt. Das Verfahren wird deshalb in der Literatur mit 'hot filament chemical vapour deposition', HFCVD, bezeichnet.

Typischerweise wird bei diesem Verfahren ein Gasgemisch aus 1% Methan in Wasserstoff bei einem Druck von 40 mbar durch ein Wolframfilament einer Temperatur von 2000°C aktiviert. Auf einem Subtrat (z.B. Silizium) einer Temperatur von 800 - 1000°C, das sich in einer Entfernung von 0,5 - 1 cm zum Filament befindet, wird Kohlenstoff dann in der Hauptsache als polykristalliner Diamant abgeschieden.

Die Apparatur gliedert sich in vier Teile: Das Gaszuführungssystem besteht aus einer Durchflußregelung, mit dem die Anteile von Prozeß-, Spül- und Meßgasen (H_2 , CH_4 , N_2 , He, Ar) separat eingestellt werden können. Die Verwendung eines Kapazitätsmanometers ermöglicht dabei die gasartunabhängige Messung des Kammerdrucks. Die Analyse des Abgases erfolgt mit Hilfe eines Quadrupolmassenspektrometers (QMG 111 Fa. Balzers). Schließlich sind die verschiedenen Meß- und Regelsysteme an einen Rechner angeschlossen, um eine elektronische Datenerfassung der zum Teil über mehrere Tage laufenden Depositionen und eine automatische Steuerung der Prozeßparameter zu ermöglichen. Zentrales Bauteil der Apparatur ist die Depositionskammer mit Filament und Substrat und Thermoelementen zur Temperaturkontrolle. Eine schematische Übersicht der Gesamtapparatur zeigt Abbildung 2.1 mit einem Detail der Filament- und Substrat-Anordnung.

Das Filament besteht aus einem Wolframdraht ($\varnothing = 0,4$ mm) und wird durch direkten Stromdurchgang auf typisch 2000°C geheizt. Bei dieser Temperatur nimmt Wolfram in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre Kohlenstoff unter Karbidisierung auf. Dabei erhöhen sich der Widerstand und der Drahtdurchmesser und gegebenenfalls auch die Emissivität (vgl. Kap. 3.1).

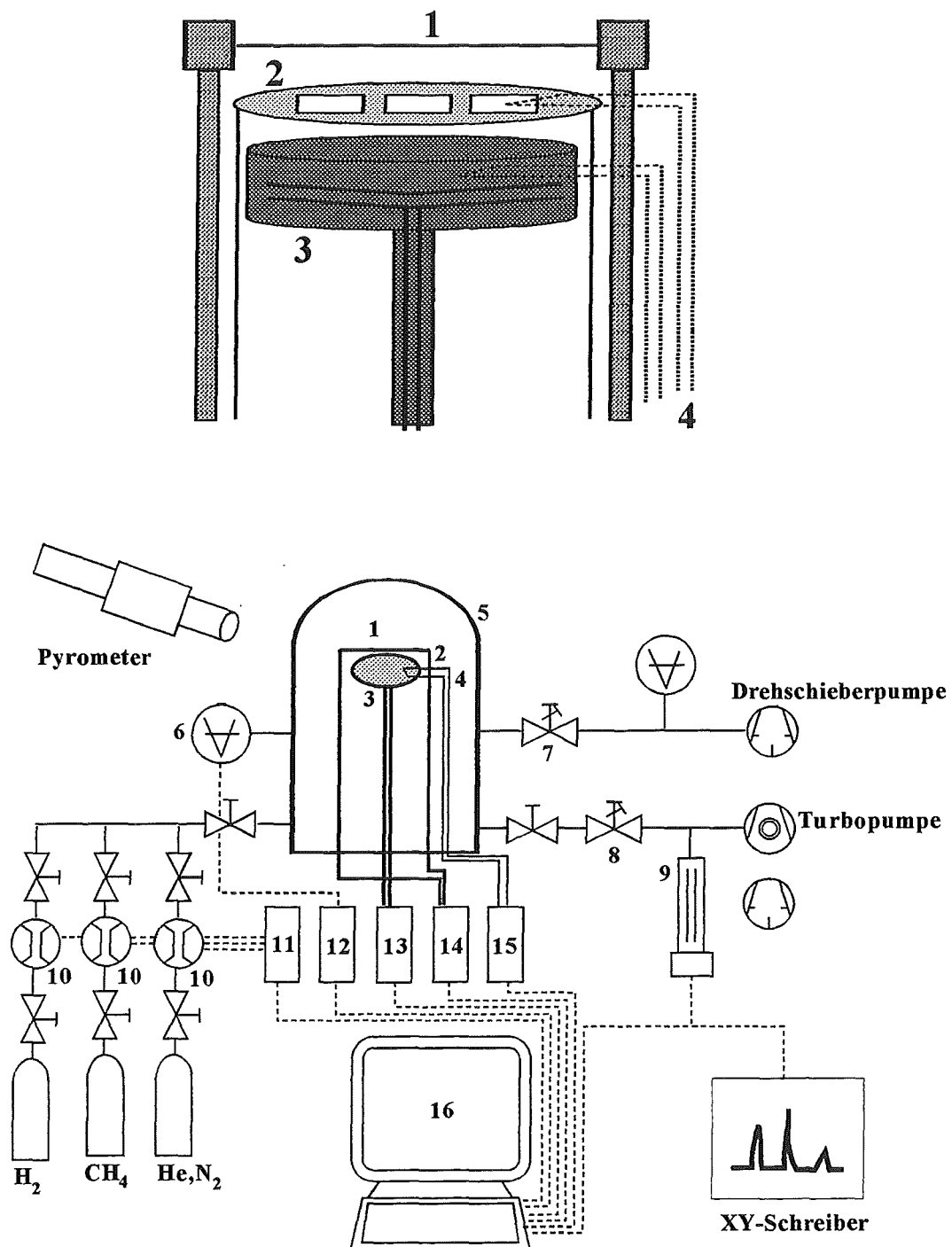


Abb. 2.1. Apparatur zur Abscheidung von Diamantschichten nach dem Heißdrahtverfahren mit einer Detaildarstellung von Filament und Substrat (oben): 1) Wolframfilament, 2) Substrathalter, 3) Heizplatte mit Koaxheizer, 4) Thermoelemente von Heizplatte und Substrat, 5) Glaskolben der Depositionskammer, 6) Kapazitätsmanometer, 7) Dosierventil zur Einstellung des Arbeitsdrucks in der Depositionskammer, 8) Feindosierventil, 9) Quadrupolmassenspektrometer (QMS), 10) Gasflußregler, 11-15) rechnerverbundene Steuergeräte für Flußregler, Kapazitätsmanometer, Heizplatte, Filament und Thermoelemente, 16) Rechner.

Nach Einbau eines neuen Filaments wurde dieser Prozeß regelmäßig als „Konditionierung“ dem eigentlichen Betrieb vorgeschaltet. Die unter dem Filament befindliche Substrathalterung ist in der Höhe verstellbar. Sie besteht im wesentlichen aus einer Heizplatte, in die ein Koaxheizer eingelötet ist. Die Temperatur dieser Heizplatte ist wegen des Lots auf 920°C begrenzt und wird mittels eines ebenfalls eingelöteten Thermoelements kontrolliert. Das Filament liefert unter Depositionsbedingungen den größten Teil des Wärmeflusses zum Substrat, und die Heizplatte unter dem Substrathalter dient lediglich als Zusatzheizung.

Die Siliziumsubstrate mit einer (100)-Oberfläche liegen 3 mm oberhalb der Heizplatte in nach unten offenen Einlassungen eines Tantalblechs ohne eine feste wärmeleitende Verbindung zur Heizplatte. Dementsprechend wirkt sich eine Temperaturänderung der Heizplatte nur über die Wärmestrahlung der Heizplatte und die Wärmeleitung des Gases auf die Substrattemperatur aus. Die Wärmeleitung der Siliziumsubstrate zum Tantalblech ist sehr gering, da die Siliziumscheiben (10 x 17 x 0,6 mm) nur lose aufliegen und der Temperaturunterschied zur Substrathalterung nicht sehr groß ist ($\leq 100^\circ\text{C}$). Die Vorteile dieser Anordnung liegen in der guten theoretischen Modellierung des Wärmehaushalts, der in der Hauptsache durch die Wärmestrahlung des Substrats, des Filaments und der Heizplatte sowie durch die Wärmeleitung des Gases inklusive der chemischen Reaktionen (Wasserstoffrekombination) bestimmt wird.

Das Tantalblech, das die Siliziumsubstrate aufnimmt, ist während der Deposition ebenfalls mit einer Diamantschicht überzogen. Somit sind die Prozesse, die zwischen Gasphase und Substrat (d.h. den Siliziumsubstraten und der Substrathalterung) stattfinden, nur Reaktionen zwischen Gasphasenmolekülen und der Diamantoberfläche. Dadurch sind, bezogen auf das Schichtwachstum, jeweils vergleichbare und nahezu konstante Bedingungen hinsichtlich der Oberflächenreaktionen gewährleistet.

2.2. Prozeßsteuerung

Ein erstes und wesentliches Ziel bei Konzeption und Aufbau der Apparatur war die Herstellung von Diamantschichten, die hinsichtlich der Prozeßparameter und der Qualität der deponierten Schichten reproduzierbar ist. Normalerweise werden die Depositionsparameter von Hand eingestellt und bis zum Zeitpunkt, in dem ein stationärer Zustand erreicht ist, nachgeregelt. Einflüsse, wie die Erwärmung der Depositionskammer, das beginnende Diamantwachstum und Rußablagerungen insbesondere im Bereich unterhalb der Heizplatte führen in vielen Fällen zu einer Drift der Prozeßparameter gerade während der ersten Stunden. Die Integration eines Computers ermöglicht es nun, nicht nur verschiedene Depositionsparameter zu registrieren, sondern auch wichtige Parameter konstant zu halten oder auch kontrolliert zu verändern.

Prozeßparameter	Bereich
Filamentstrom [A]	29-30
Filamenttemperatur T_{Fil} [K]	2250-2300
Abstand Filament-Substrat, d_{Fil} [mm]	4-6
Methananteil in Wasserstoff [%]	0,5 und 1
Kammerdruck [mbar]	40
Durchflußrate [bar l /sec]	$0,84 - 1,67 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 2.1. Werte der unregulierten Prozeßparameter.

Es gibt eine Reihe von Untersuchungen darüber, wie die Qualität und die Wachstumsrate von Diamantschichten von einzelnen Depositionsparametern abhängt (vgl. /Zhu89b/, Kohlenwasserstoffkonzentration /Kob88,Sha90,Bac91b/, Substrattemperatur /Rob90,Sat92,Tam94/, Kammerdruck /Kon92/). Der wichtigste Parameter zur Kontrolle des Diamantwachstums ist neben der Kohlenwasserstoffkonzentration, die sehr einfach über ein entsprechendes Gaszuführungssystem eingestellt werden kann, die Substrattemperatur. Diese ist es nämlich, die viele Oberflächenreaktionen während des Wachstumsprozesses bestimmt. Sie ist aber auch den stärksten Schwankungen unterworfen, insbesondere, wenn sie indirekt über das Filament eingestellt wird. Eine automatische Regelung der Substrattemperatur auf einen konstanten Wert wird in der Regel nicht vorgenommen, obwohl dies, wie später gezeigt wird, einen wesentlichen Einfluß auf die abgeschiedenen Diamantschichten hat. Die Abhängigkeit der Wachstumsrate, der Kristallqualität und der Kristallmorphologie von der Substrattemperatur wird in den folgenden Abschnitten beschrieben. Als wesentlich erwies sich eine genaue Einstellung und automatisierte Erfassung der Substrattemperatur auch bei den Messungen zum Wärmetransport in Kapitel 3.

Die Substrattemperatur beeinflusst die Oberflächenkinetik, während die Kohlenwasserstoffkonzentration die Menge der Wachstumsspezies für die Diamantdeposition, aber auch für graphitische Kodepositionen, bestimmt. Weitere Parameter, wie z.B. die Filamenttemperatur, der Abstand Filament-Substrat und der Kammerdruck, sind in dieser Hinsicht sekundäre Parameter, da sie einen Einfluß auf das Wachstum nur indirekt über die Substrattemperatur und die Gasphasenzusammensetzung an der Position des Substrats ausüben. Die Variationsbreite dieser Parameter ist in Tabelle 2.1 angegeben, inklusive der beiden Werte für die Kohlenwasserstoffkonzentration, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden.

Bei der Prozeßsteuerung geht es darum, den Istwert des zu regelnden Parameters zu erfassen und danach über geeignete Stellgrößen den gewünschten Sollwert einzustellen. Die Stellgröße ist in diesen Experimenten die Stromversorgung der Heizplatte. Über die Temperatur der Heizplatte wird die Substrattemperatur (Istwert) so beeinflusst, daß sie die Solltemperatur annimmt.

Zur Messung der Substrattemperatur wurde ein NiCr/Ni-Thermoelement verwendet. Da die Wärmeleitung der Siliziumsubstrate zur Tantalhalterung und zur Heizplatte sehr niedrig war, sollte die Temperaturmessung direkt auf dem Substrat, beziehungsweise auf der darauf aufgewachsenen Diamantschicht erfolgen. Hierbei konnten die ausgezeichneten Wärmeleitungseigenschaften von Diamant ($k_w = 2000 \text{ W/Km}$) genutzt werden, indem ein Thermoelement verwendet wurde, das direkt in eine Diamantschicht eingewachsen war. Es erfolgte zwar eine geringfügige Diffusion von Kohlenstoff in das Material - wie Augermessungen an einer aufgeschnittenen Thermoelementperle ergaben - , diese Effekte konnten aber mit Hilfe einer unabhängigen Eichung der Temperaturanzeige durch ein optisches Pyrometer (Fa. Maurer, TMR 85 P-L) mit einer entsprechenden späteren Datenkorrektur eliminiert werden. Demnach war eine zuverlässige und reproduzierbare Messung der Substrattemperatur zur Prozeßsteuerung gewährleistet. Die Methode zur Messung der Substrattemperatur bietet zudem den Vorteil, daß alle Oberflächen- und Materialeffekte, wie die materialabhängige Absorption von Strahlung, Wärmeleitung des Gases auf das Substrat und chemische Reaktionen auf der Oberfläche (z.B. die Rekombination von atomarem Wasserstoff) direkt für Diamant und nicht für eine NiCr/Ni-Oberfläche bestimmt werden.

Mit Hilfe des Computers wurde die Substrattemperatur in Meßzyklen von 2 bis 5 Minuten gemessen und mit einem Steuerungsprogramm entsprechend den Abweichungen vom Sollwert korrigiert. Als Beispiel einer so gesteuerten Deposition zeigt Abbildung 2.2 den Verlauf der Temperaturen von Substrat und Heizplatte und der Filamentleistung während einer Depositionsdauer von sechs Stunden. Nach etwa drei Minuten war die Solltemperatur von 940°C erreicht. Bis zum Erreichen dieser Temperatur mußte die Temperatur der Heizplatte von den zu Beginn eingestellten 750°C auf rund 840°C erhöht werden. Die Filamentleistung zeigte in den ersten 90 Minuten starke Schwankungen im Bereich von 7% (bei konstantem Filamentstrom). Zum Zeitpunkt dieser Deposition betrug die Betriebszeit des Filaments bereits ca. hundert Stunden, so daß die Filamentaktivität nicht auf eine unzureichende Karbidisierung zurückzuführen ist. Die beobachteten Schwankungen haben einen deutlich sichtbaren Einfluß auf die Substrattemperatur und dadurch auch auf die Temperaturregelung. Im unteren Teil der Grafik ist die Abweichung der Substrattemperatur von ihrem Sollwert dargestellt. Der Verlauf ist fast deckungsgleich mit dem der Filamentleistung. Nach dem Abklingen einer erhöhten Filamentleistung fällt diese wieder auf den ursprünglichen Wert von etwa 430 Watt ab. Die Substrattemperatur erreicht danach aber nicht denselben Wert wie zuvor. Vielmehr muß die Regelung des Computers die Temperatur der Heizplatte jeweils etwas höher einstellen, bis am Ende die Temperatur der Heizplatte bei über 850°C angelangt ist.

Die Bedeutung der Regelung der Substrattemperatur wird an diesem Beispiel deutlich. Ohne eine Regelung wäre die Substrattemperatur nicht nur stark gedriftet, sondern über weite Teile der Deposition auch starken Schwankungen ausgesetzt gewesen. In den kommenden Abschnitten werden eine ganze Reihe von Wachstums- und Qualitätskriterien bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Substrattemperatur untersucht und gedeutet.

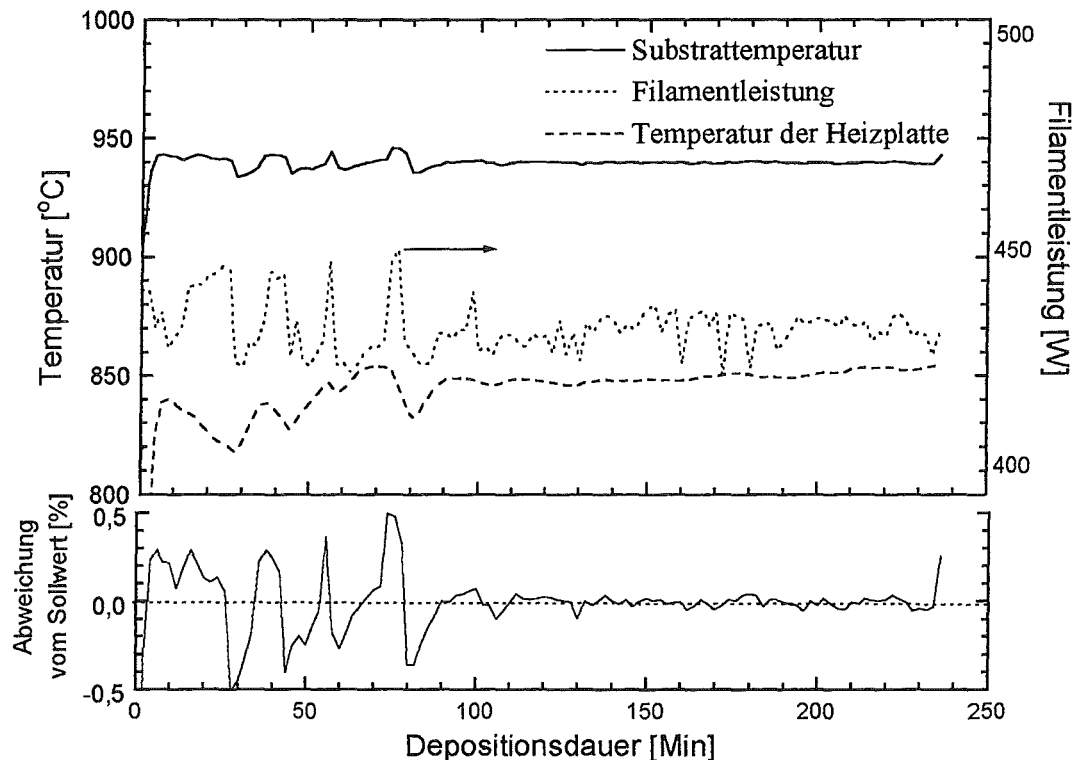


Abb. 2.2. Beispiel des Verlaufs einer Deposition unter der Bedingung einer auf einen konstanten Wert geregelten Substrattemperatur. Im unteren Teil ist die jeweilige Abweichung der Substrattemperatur vom Sollwert dargestellt (Temperaturen in K).

2.3. Qualität der abgeschiedenen Diamantschichten

Eine einheitliche Bewertungsskala, nach der synthetische Diamanten hinsichtlich ihrer Qualität beurteilt werden könnten, gibt es nicht. Je nach Herstellung und Verwendungszweck werden unterschiedliche Anforderungen an das Material gestellt und diese mittels entsprechender Untersuchungsmethoden analysiert. Doch wurden einige grundsätzliche Methoden zum Nachweis von Diamant beziehungsweise zur Beurteilung der Diamantqualität von Messier und Bachmann vorgeschlagen [Mes87, Bac91c].

Ein erstes Merkmal von Diamantschichten ist deren Morphologie. Da die Kristallitdurchmesser im allgemeinen in der Größenordnung von wenigen Mikrometern liegen, ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ein adäquates Abbildungsverfahren. Damit lassen sich neben der Kristallmorphologie auch die Schichtdicke, Überwachungen und Nukleationsdichten sowie die Keimbildungsphasen bestimmen.

Ein zweites wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Diamantqualität ist die Phasenreinheit des Materials. Die Ramanspektroskopie ermöglicht den Nachweis von geringen Mengen kodeponierten Graphits und amorphen Kohlenstoffs. Außerdem liefert sie Hinweise auf die Größe defektfreier Diamantdomänen, die der Analyse mittels REM nicht zugänglich sind.

2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde die Morphologie der abgeschiedenen Diamantschichten und die einzelner Kristalle untersucht. Dazu rastert ein Elektronenstrahl von 25 kV die Oberfläche der Probe ab, wodurch eine Reihe von Prozessen angeregt wird (Sekundärelektronenemission, Anregung von Röntgenstrahlung und Augerelektronen). Für die Untersuchung mittels REM werden die erzeugten Sekundärelektronen detektiert und auf einem Fluoreszenzschirm sichtbar gemacht. Ihre Anzahl hängt wesentlich von der Topographie und den elektronischen Eigenschaften des Materials ab.

Kristallmorphologien

Als Ergebnis einer systematischen Variation der Substrattemperatur ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Kristallformen. Für sehr niedrige ($T_s < 800^\circ\text{C}$) und sehr hohe Temperaturen ($T_s > 1000^\circ\text{C}$, vgl. Abb. 2.3a) zeigen die REM-Aufnahmen eine rundliche Morphologie des abgeschiedenen Kohlenstoffs, der nur noch in kleinen Domänen eine Diamantstruktur aufweist. Bei Temperaturen von 800°C bis zu etwa 900°C findet man Einzelkristalle in der Form von Kuboktaedern und Ikosaedern (vgl. Abb. 2.3b, c und 2.4). Die Orientierung der Kristalle zeigt in diesem Temperaturbereich meist $\{111\}$ -Facetten auf der Oberseite der Kristalle (Dreiecke). Das heißt, die Kristalle sind mit einer $[111]$ -Richtung parallel zur Flächennormale des Siliziumsubstrats ($[100]$ -Richtung) ausgerichtet. In Abbildung 2.3f ist die bevorzugte Ausrichtung der Kristallite an der Dominanz von $\{111\}$ -Flächen auf der Oberfläche der Diamantschicht zu erkennen. Die meisten defektfreien Facetten werden bei Wachstumstemperaturen um 840°C beobachtet. Bei einer weiteren Erhöhung der Substrattemperatur auf über 900°C wechselt die Morphologie zu Dekaedern und Kuboktaedern. Hier sind die Kristalle mit ihrer $[100]$ -Richtung oft parallel zur $[100]$ -Richtung des Substrats ausgerichtet. Eine derartige Variation des Erscheinungsbildes wurde auch für Diamantabscheidungen auf Siliziumsubstraten in Apparaturen mit Mikrowellenanregung (MPCVD /Sat92/) und für flammendeponierten Diamant beobachtet /Mor94/ (vgl. auch /Bad88,Zhu89b,Kim90/).

Abgesehen von defektbestimmten Kristallmorphologien, die durch Zwillingsbildung und Sekundärnukleation bedingt sind, und abgesehen von den rundlichen amorphen Gebilden, läßt sich das kristalline Erscheinungsbild in der kontinuierlichen Variation von Kuben über Kuboktaedern bis zu Oktaedern durch eine Größe ausdrücken, die als Wachstumsparameter α bezeichnet wird /Cla91,92,Wil93,Tam94/. Der Wachstumsparameter ist über das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten in den $[100]$ - und $[111]$ -Richtungen definiert als:

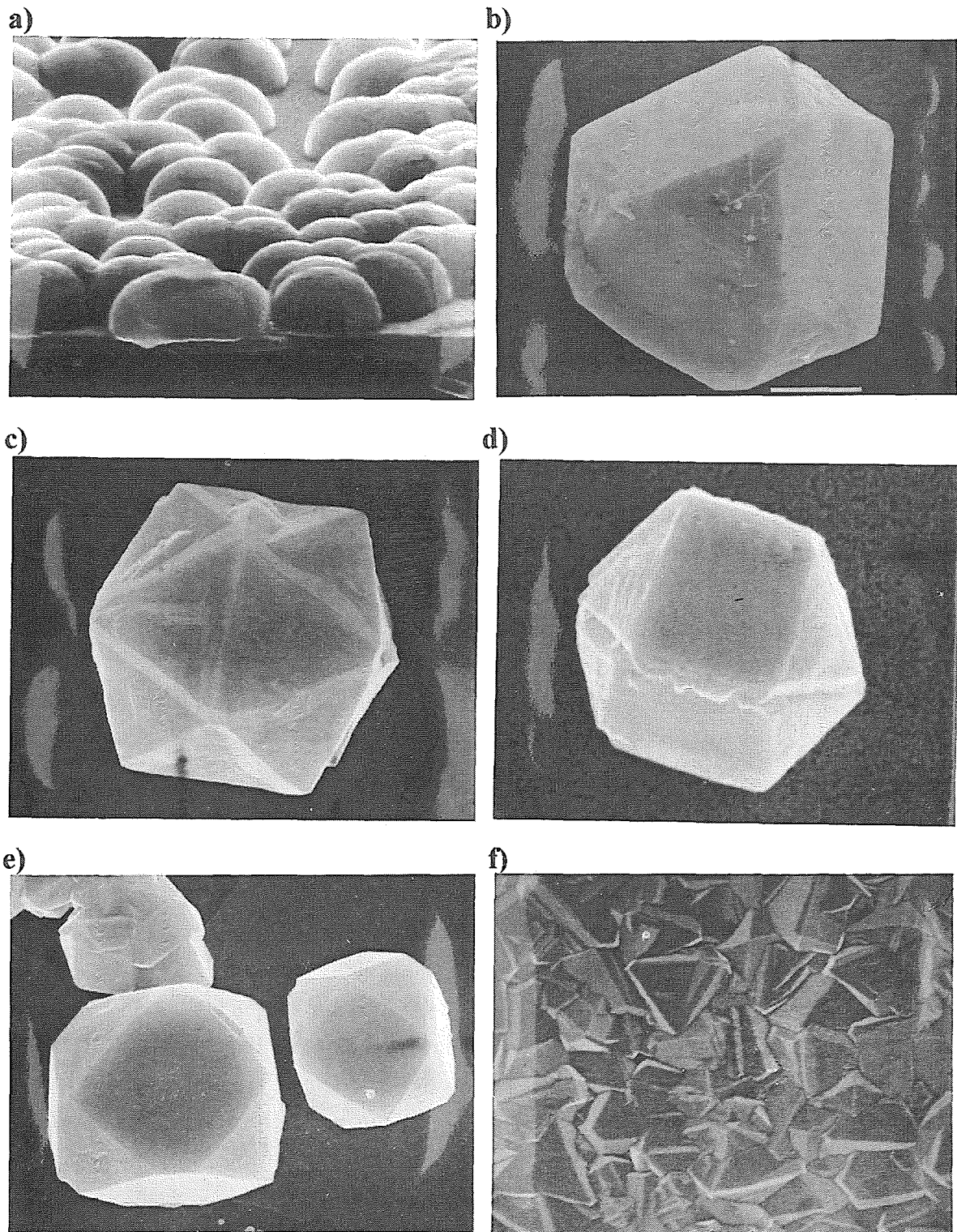


Abb. 2.3. REM-Aufnahmen von Diamantabscheidungen bei verschiedenen Substrattemperaturen (T_s). a) Runde Kohlenstoffabscheidungen, $T_s = 1020^\circ\text{C}$, Vergrößerung 4300:1 ; b) Kuboktaeder, $T_s = 855^\circ\text{C}$, Vergr. 1300:1; c) Ikosaeder mit $\{111\}$ -Facetten, $T_s = 900^\circ\text{C}$, Vergr. 1000:1; d) Dekaeder (Wulff Polyeder), $T_s = 945^\circ\text{C}$, Vergr. 1800:1; e) Kuboktaeder, $T_s = 930^\circ\text{C}$, Vergr. 1300:1; f) $\{111\}$ -facettierte Schicht, $T_s = 850^\circ\text{C}$, Vergr. 1300:1.

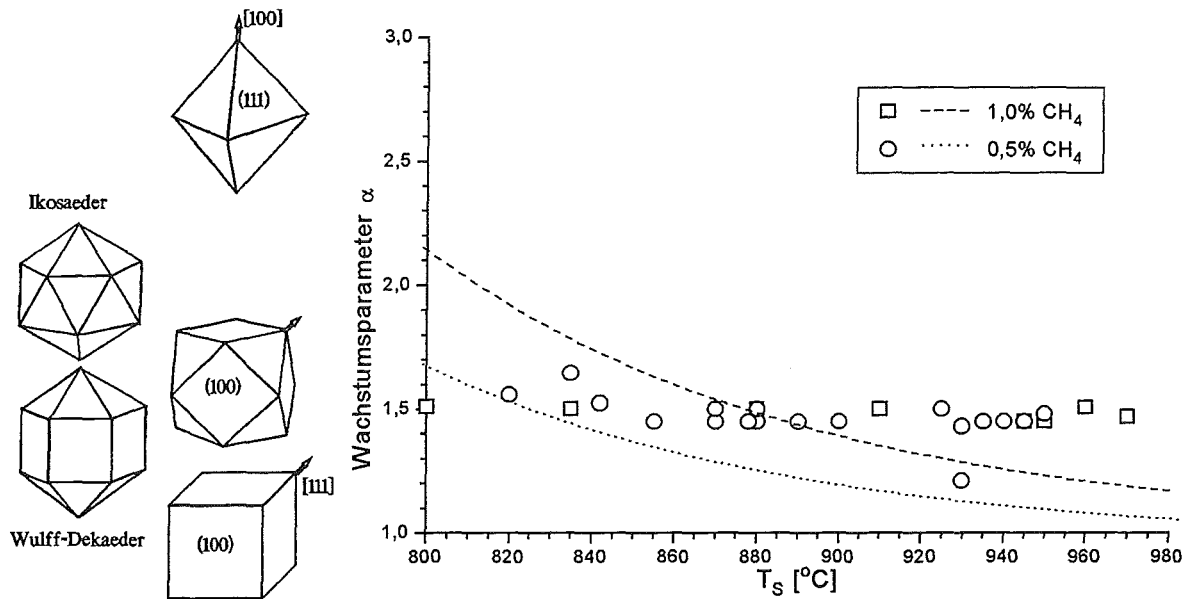


Abb. 2.4. Links: Häufig anzutreffende, auf Zwillingsbildungen beruhende Kristallformen: Ikosaeder ($\alpha \geq 1,5$) und Wulff-Dekaeder ($\alpha \leq 1,5$), (vgl. /Tam94/ Fig.5) und Variationen der regulären Kristallmorphologie vom Kubus (unten, $\alpha = 1$) über den Kuboktaeder (mittig, $\alpha = 1,5$) bis zum Oktaeder (oben, $\alpha = 3$). Der Pfeil deutet die Richtung der größten Wachstumsgeschwindigkeit an (/Wil93/). Aus den kristallinen Formen wurde der Wachstumsparameter α im Diagramm rechts bestimmt. Die Linien skizzieren den Verlauf von α nach Tamor et al. /Tam94/.

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{V_{100}}{V_{111}} \quad (2.1)$$

Der Wachstumsparameter variiert zwischen $\alpha = 1$ für den Kubus und $\alpha = 3$ für das Oktaeder. Der Bezug zwischen den Wachstumsgeschwindigkeiten der einzelnen Kristallrichtungen und der äußeren Morphologie der Kristalle ergibt sich aus der Tatsache, daß die Flächen mit der größten Wachstumsgeschwindigkeit am schnellsten „auswachsen“, so daß die Morphologie von denjenigen Flächen, die am langsamsten wachsen, bestimmt wird. Dementsprechend zeigen Kristalle mit einer maximalen Wachstumsgeschwindigkeit in $\langle 100 \rangle$ -Richtung $\{111\}$ -Facetten und umgekehrt. Da die Aufnahmen der Kristalle bis auf eine Ausnahme keine $\{110\}$ -Facetten zeigten, war die Wachstumsgeschwindigkeit der hier untersuchten Kristalle in $\langle 110 \rangle$ -Richtung größer als die in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 111 \rangle$ -Richtung.

Für die in dieser Apparatur durchgeführten Depositionen mit deutlich ausgebildeter Kristallstruktur (gemäß den REM-Aufnahmen) ist die Abhängigkeit des Wachstumsparameters von der Substrattemperatur in Abbildung 2.4 wiedergegeben. Im Prinzip sollte sich der Wachstumsparameter durch die Substrattemperatur und den Anteil der Kohlenwasserstoffe im Prozeßgas einstellen lassen /Spi81,Yar90,Cla92,Wil93,Tam94/. In unserem Fall zeigen die Depositionen bei einem Methananteil von 1% CH₄ in H₂ mit $\alpha \approx 1,5$ keine Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Das heißt, die Kristalle besitzen durchweg eine kuboktaedrische Form

(Abb. 2.4). Die in Abbildung 2.4 eingezeichneten Linien skizzieren den Verlauf des Wachstumsparameters, wie er den Daten von Tamor et al. /Tam94/ für eine Mikrowellen-Apparatur entnommen ist. Der unterschiedliche Verlauf scheint also verfahrens- und sogar apparatspezifisch zu sein. Als wichtigste Faktoren, die für diese Abweichungen - insbesondere auch von anderen HFCVD-Anlagen - verantwortlich sein könnten, sind hier zu nennen:

- Die Filamenttemperatur. Bei HFCVD-Anlagen können starke Unterschiede auftreten, wenn die Substrattemperatur zum Beispiel allein über die Filamenttemperatur eingestellt wird /Cla89/.
- Die Geometrie von Filament und Substrat. In vielen Fällen benutzt man zur Deposition von Diamant eine Filamentwendel, während in dieser Anlage ein einfacher gradliniger Draht verwendet wird.
- Die Geometrie der Depositionskammer. Die hier verwendete Depositionskammer besitzt ein relativ großes Totvolumen ($\sim 150 \text{ cm}^3$) relativ zur aktiven Zone um das Filament ($\sim 10 \text{ cm}^3$). Dazu kommt der Aufbau der Heizplatte, die an ihren heißen Teilen jeweils starke Rußablagerungen zeigte. Diese können als Kohlenstoffsenke wirken und die Konzentration von aktiven Kohlenwasserstoffspezies beeinflussen.
- Die Art der Gasphasenanregung mit den sich daraus ergebenden Unterschieden z.B. bezüglich der Teilchenenergien, Gasphasenkonzentrationen und Konzentrationen geladener Teilchen.
- Schließlich haben neuere Veröffentlichungen gezeigt, daß die Einstellung des Wachstumsparameters stark durch die Zugabe von Spurengasen (z.B. Stickstoff im ppm-Bereich) beeinflusst werden kann /Loc94/.

Zur Erzielung von texturierten Diamantschichten, das heißt von Schichten mit einer Vorzugsrichtung der Kristallorientierung, spielt neben der anfänglichen Orientierung der Diamantkeime und der Vermeidung von Sekundärnukleationen der Wachstumsparameter eine entscheidende Rolle. Nach dem Wachstumsmodell von van der Drift /Dri67/ sollten Kristalle mit zufälliger Orientierung im Laufe des Zusammenwachsens der Kristalle von solchen überwachsen werden, deren Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Substratebene am größten ist /Cla92,Wil93/. Dementsprechend ist - unter der Voraussetzung vernachlässigbarer Sekundärnukleation - für α -Parameter nahe 1 eine $\langle 111 \rangle$ -Textur und für ein α von ungefähr 3 eine $\langle 100 \rangle$ -Textur zu erwarten. Der Wachstumsparameter von $\alpha \approx 1,5$ bei den hier analysierten Schichten würde zu einer $\langle 110 \rangle$ -Textur der Schichten führen (vgl. /Yar90/).

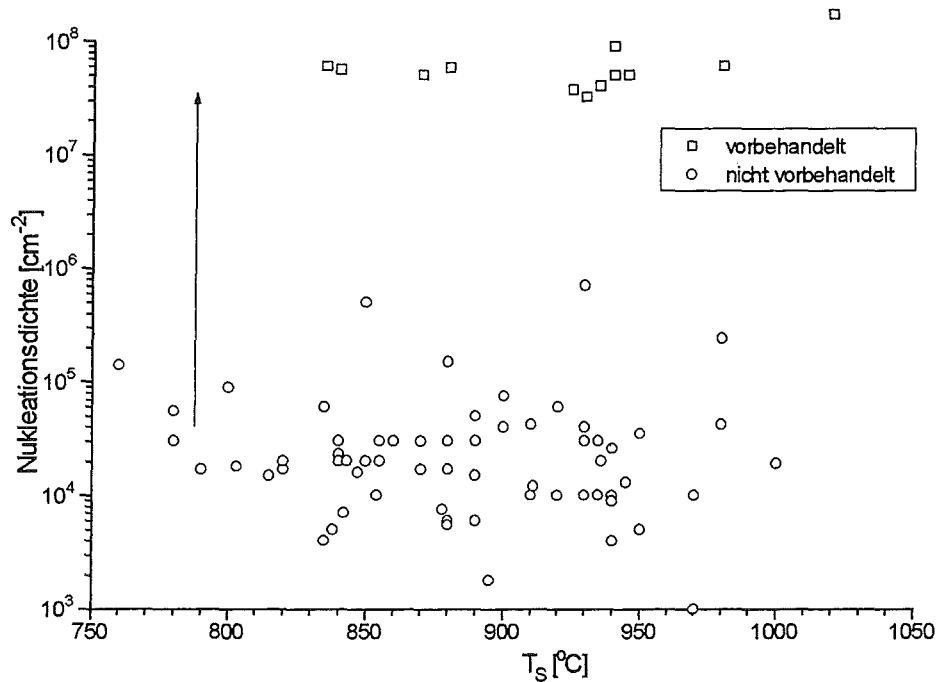


Abb. 2.5. Abhängigkeit der Nukleationsdichte von der Vorbehandlung.

Für unsere Experimente waren eine gut ausgebildete Facettierung der Kristalle und eine niedrige Defektdichte der deponierten Schichten wesentliche Voraussetzungen.

Nukleationsdichte

Die Einlassungen des Substrathalters sind für die Aufnahme von drei Siliziumsubstraten konzipiert. Eines der Substrate diente zur Temperaturmessung und wurde deshalb nicht gewechselt. Die anderen Plätze wurden mit einem vorbehandelten und einem nicht-vorbehandelten Substrat bestückt. Die Vorbehandlung bestand dabei in einem etwa drei minütigen manuellen Polieren der Siliziumoberfläche mit einer Diamantpaste ($0,25 \mu\text{m}$ Korngröße). Als Folge dieser Politur bilden sich Kratzspuren auf dem Substrat, die als Nukleationszentren dienen.

Die Ausbildung einer geschlossenen Schicht ist bereits während des Wachstumsprozesses als eine Trübung der Oberfläche des Siliziumsubstrats erkennbar. Die Ausbildung von geschlossenen Schichten ist das Resultat der durch das Polieren erhöhten Nukleationsdichte, die zu einem schnellen Zusammenwachsen der Einzelkristalle führt.

Vor jeder Deposition wurden beide Proben getrennt voneinander in einem Ultraschallbad in Ethanol gereinigt, in die Substrathalterung gelegt und für etwa 15 Minuten bei 400°C unter Wasserstoff ausgeheizt. Bei dieser Temperatur wird auch physisorbiertes Wasser von den Substraten entfernt, zudem die Kammer zur Deposition vorgeheizt und durch den strömenden Wasserstoff von Fremdgasen (Wasser, Stickstoff, Sauerstoff) gereinigt.

Die Auszählung der Diamantkristalle auf den vorbehandelten und den unvorbehandelten Substraten ergab eine Erhöhung der Nukleationsdichte in Folge der Vorbehandlung von mehr als 3 Größenordnungen (von 10^4 - 10^5 auf rund 10^8 Kristalle/cm²). Die Nukleationsdichte war in beiden Fällen jeweils unabhängig von der Substrattemperatur (vgl. Abb. 2.5 und /Jia92, Mit93b/). Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Nukleation an Defekten stattfindet und weniger durch Oberflächendiffusionsprozesse beeinflusst wird.

Eine weitere Besonderheit im Zusammenhang mit der Nukleation der Diamantkristalle ist die Beobachtung mehrerer Keimbildungsphasen während einer Deposition. In der Mehrzahl der Depositionen (90%) finden sich Diamantkristalle der gleichen Größe. Dies bedeutet, daß es - unter der Voraussetzung gleicher Wachstumsgeschwindigkeiten - nur einen Zeitpunkt der Keimbildung gab, und zwar zu Beginn der Deposition. Danach scheint entweder die Oberfläche des Substrats passiviert zu sein (z.B. durch Siliziumkarbid), oder die im weiteren Verlauf konstant gehaltenen Prozeßparameter lassen keine weitere Keimbildung zu. Dann wäre die Keimbildung nur unter Bedingungen möglich, wie sie zu Beginn der Deposition vorliegen.

In einigen Fällen beobachtet man allerdings auch eine spätere Keimbildung von Diamantkristallen, ohne daß dies durch veränderte Prozeßparameter provoziert worden wäre /Kob88, Etz88, Mol92, Hon93/. Die Aufzeichnung der Prozeßparameter über die gesamte Depositionsdauer und das Vermessen der Diamantkristalle ermöglicht es nun, nach Koinzidenzen im Verlauf der Deposition zu suchen. Zwar konnte keine strikte Zuordnung gefunden werden, aber in 8 von 13 Fällen, in denen weitere Keimbildungsphasen auftraten, wurde zu dem fraglichen Zeitpunkt auch eine erhöhte Filamentleistung registriert. Ein Beispiel für einen derartigen Depositionsverlauf zeigt Abbildung 2.6 mit einer REM-Aufnahme der unvorbehandelten Einzelkristallprobe, die in diesem Fall sogar drei verschiedene Kristallgrößen entsprechend drei verschiedenen Keimbildungsphasen aufweist. Die aus den Kristallgrößen und einer als konstant angenommenen Wachstumsrate ermittelten Bereiche der Nukleationszeitpunkte im Depositionsverlauf sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

Die Konzentration der Gasphasenspezies, wie sie mit dem Quadrupolmassenspektrometer gemessen wurde, zeigt nur in 3 von 13 Fällen eine signifikante Veränderung zum Zeitpunkt der Keimbildung. Deshalb scheint das Auftreten von weiteren Keimbildungsphasen zunächst allein eine Folge erhöhter Filamentaktivität zu sein, die hier als eine sprunghafte Variation der Filamentleistung erkennbar ist.

Wenn auch das Auftreten einer zweiten Keimbildungsphase in den meisten Fällen mit einer vorübergehenden Erhöhung der Filamentleistung einhergeht, kann mit den hier vorliegenden Daten allerdings noch keine Aussage darüber gemacht werden, welche Ursachen direkt für das Entstehen einer späteren Keimbildung verantwortlich sind.

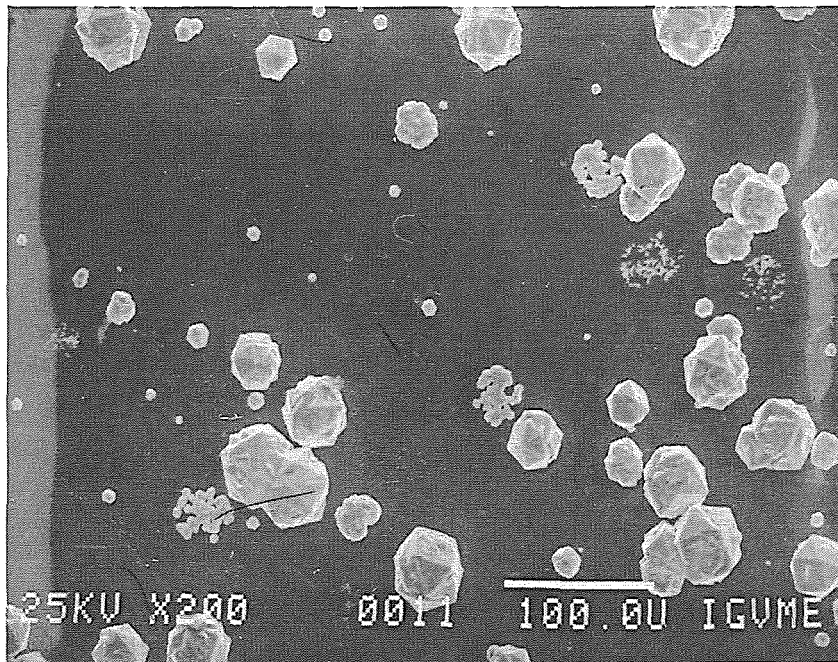
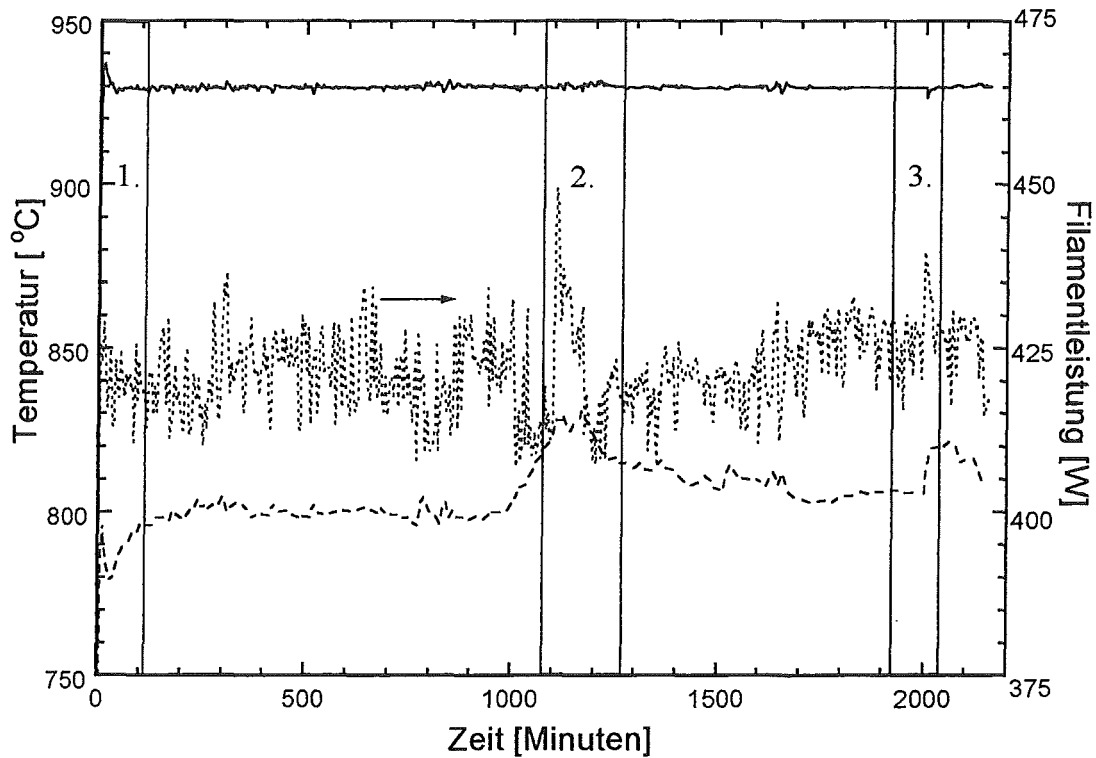


Abb. 2.6. Oben: Zeitlicher Verlauf von Substrattemperatur (—), Filamentleistung (····) und Temperatur der Heizplatte (---). Die aus den Kristallgrößen der REM-Aufnahme unten ermittelten Nukleationszeiten (1-3) sind durch vertikale Linien gekennzeichnet. Unten: REM-Aufnahme einer Deposition mit mehreren Nukleationsphasen. Deutlich sind drei unterschiedliche Kristallgrößen erkennbar.

Ein Ergebnis der Messungen in Kapitel 3 wird sein, daß etwa die Hälfte der Filamentleistung zur Bildung von atomarem Wasserstoff verbraucht wird. Bei der Beobachtung des Filaments sind oft Längsrisse erkennbar, in denen die gemessenen Temperaturen etwa 100°C über der des übrigen Materials liegen (dabei wurde allerdings eine möglicherweise erhöhte Emissivität nicht berücksichtigt). Die Bildung solcher Längsrisse in Verbindung mit einer erhöhten Erzeugung von atomarem Wasserstoff ist eine mögliche Ursache der beobachteten Erhöhung der Filamentleistung. Aber auch die erhöhte Emission von Elektronen in Filamentrissen wird diskutiert /Ant90b/.

Eine erhöhte Filamentleistung bei konstantem Filamentstrom läßt sich auch durch eine höhere Filamenttemperatur erklären. Für Wolfram kann die nötige Erhöhung des Widerstands durch eine Temperaturerhöhung des Filaments von 40°C bereits den beobachteten Anstieg der Filamentleistung erklären. Die gleichzeitige Abnahme der Energiezufuhr auf das Substrat - erkennbar an der zusätzlichen Heizleistung durch die Heizplatte - deutet auf einen verringerten Fluß von atomarem Wasserstoff hin (exotherme Rekombination auf der Oberfläche, vgl. Kap. 3). Die Abnahme der Wasserstoffflußdichte kann zum Beispiel durch eine zeitweilige Bedeckung der Filamentoberfläche mit Graphit hervorgerufen werden (vgl. Kap. 3.2). Eine verringerte Flußdichte von atomarem Wasserstoff sollte sich positiv auf die Keimbildung auswirken, was sich auch bei Verfahren zur Erhöhung der Nukleationsdichte zeigt (vgl. z.B. Bias-Bekeimung /Jia92/).

Versuche, eine erhöhte Filamentaktivität manuell durch einen kurzzeitig erhöhten Filamentstrom zu simulieren, zeigten im Ergebnis keine erhöhte oder zusätzliche Keimbildung.

Wachstumsrate

Die Wachstumsrate ist eine weitere Größe, die durch die Rasterelektronenmikroskopie zugänglich ist. Hierzu wurden sowohl die Größen von Einzelkristallen als auch die Dicke von Diamantschichten ausgewertet. Die Wachstumsrate steigt für Temperaturen bis $T_{\max} \approx 920^\circ\text{C}$ auf einen Wert von nahezu 1 $\mu\text{m/h}$ an (Abb. 2.7). Über dieser Temperatur fällt sie drastisch ab, bis schließlich bei Temperaturen über 1000°C fast kein Diamantwachstum mehr stattfindet.

Bei der maximalen Wachstumsrate werden $5 \cdot 10^{15}$ Kohlenstoffatome pro Sekunde und damit etwa eineinhalb Monolagen pro Sekunde als Diamant abgeschieden. Dies entspricht einem Anteil von 5% des in die Depositionskammer eingeleiteten Methans.

Interpretiert man das Temperaturverhalten bis $T_{\max}$ als eine chemische Reaktion oder eine Reihe von Reaktionen, die mit einer Aktivierungsenergie verbunden sind, so ist der Anteil der Reaktionspartner, die bei einer gewissen Temperatur diese Energie überschreiten können, durch:

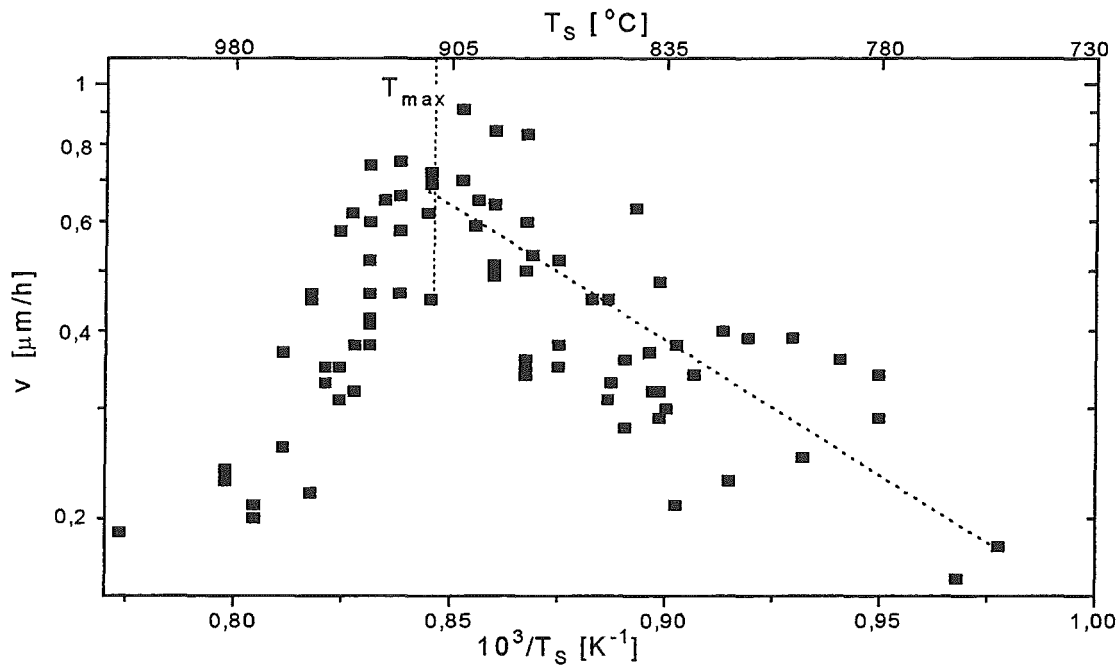


Abb. 2.7. Arrheniusplot der Wachstumsgeschwindigkeit.

$$e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad \text{bzw.} \quad e^{-\frac{\sum_i E_{Ai}}{kT}} \quad (2.2)$$

gegeben. Bei der Auftragung des Logarithmus der Wachstumsrate gegen den Kehrwert der Substrattemperatur läßt sich aus der Steigung eine integrale Aktivierungsenergie bestimmen [Kon92]:

$$\ln \left(v \frac{\mu\text{m}}{h} \right) = \ln (A_0) - \frac{\sum_i E_{Ai}}{kT} \quad (2.3)$$

wobei v die Wachstumsrate in $[\mu\text{m}/h]$, k die Boltzmannkonstante ($k = 8,618 \cdot 10^{-5} \text{ eV/K}$), T_s die Substrattemperatur in $[K]$ und $\sum_i E_{Ai}$ die integrale Aktivierungsenergie in $[\text{eV/Atom}]$ angibt. Für Temperaturen bis zum Maximum der Wachstumsrate ergibt sich eine Aktivierungsenergie von $0,82(16) \text{ eV/Atom}$ beziehungsweise $19(4) \text{ kcal/mol}$ (vgl. Abb. 2.7).

Diese zunächst integrale Aktivierungsenergie soll im folgenden diskutiert werden. Zunächst ist der hier ermittelte Wert der Aktivierungsenergie vergleichbar mit Werten anderer Apparaturen und sogar zu anderen Abscheidungsverfahren. Dazu sind in der linken Spalte von Tabelle 2.2 eine Reihe von Aktivierungsenergien zusammengetragen mit einer kurzen Erläuterung der Abscheidungsapparatur beziehungsweise der Besonderheiten, unter denen die Werte ermittelt wurden. Die Literaturdaten wurden an Apparaturen ermittelt, die mit dem Heißdrahtverfahren

(HFCVD), mit Plasmaanregungen (MPCVD), Plasma Jets, Strömungsrohren und Acetylenbrennern arbeiten. Dazu kommen die Methoden, die nach dem chemischen Transportverfahren arbeiten, sowie theoretische Wachstumsmodelle, für die eine integrale Aktivierungsenergie der beteiligten Wachstumsschritte bestimmt wurde. Außer in dem chemischen Transportverfahren, für das relativ hohe Aktivierungsenergien bestimmt wurden, wird in allen Methoden eine Gasphasenaktivierung für den atomaren Wasserstoff verwendet. Die Übereinstimmung der Aktivierungsenergien (8-20 kcal/mol) trotz der zum Teil großen Abweichungen in der Methode der Gasphasenaktivierung, der Wachstumsraten und der Gastemperaturen, legt die Vermutung nahe, das ein bestimmter Oberflächenprozeß auf die Wachstumsgeschwindigkeit einen entscheidenden Einfluß hat.

Eine wesentliche Funktion des atomaren Wasserstoffs im Wachstumsprozeß ist die Erzeugung von freien radikalischen Oberflächenbindungen, an die sich Kohlenwasserstoffe der Gasphase anlagern können. Dazu müssen Wasserstoffatome, die die Diamantoberfläche terminieren, mit atomarem Wasserstoff aus der Gasphase rekombinieren (Wasserstoffabstraktion). Dieser Aktivierung der Diamantoberfläche durch den atomaren Wasserstoff wird in fast allen theoretischen Modellen eine zentrale Rolle zugeschrieben. In einigen Arbeiten stellt sie den wachstumsbestimmenden Reaktionsschritt dar [Tsu86,Hua88,Vak89,But93,Cha93/], während sie bei anderen Autoren ein zwar langsamer, aber nicht ratenbestimmender Prozeß ist [Bel92,Sko94/]. Viele Messungen und Modellrechnungen zeigen, daß dieser Prozeß mit einer Aktivierungsenergie von 7-21 kcal/mol behaftet ist (vgl. Tab. 2.2, rechte Spalte).

Diese Energie stimmt größenordnungsmäßig mit der hier ermittelten Aktivierungsenergie überein. Bemerkenswert ist vor allem die gute Übereinstimmung mit den Werten für die Homoepitaxie auf {110}-Flächen ($E_a = 18(2)$ kcal/mol, vgl. [Chu92/]). Nach Abbildung 2.4 ist das Wachstum in [110]-Richtungen bzw. auf {110}-Flächen in dieser Apparatur für alle Substrattemperaturen am größten.

In der rechten Spalte von Tabelle 2.2 sind Aktivierungsenergien von Reaktionen aufgelistet, die einen Einfluß auf das Diamantwachstum haben können (thermische Desorption von Wasserstoff, Migration von Kohlenwasserstoffen, direkte Konversion von Graphit zu Diamant). Die Werte liegen jedoch in den meisten Fällen sehr viel höher als die Aktivierungsenergien, die für die verschiedenen Abscheidungsverfahren ermittelt wurden. Die Adsorption von Kohlenwasserstoffen auf der Diamantoberfläche ist kein aktivierter Prozeß. Deshalb ist für eine solche Reaktion keine Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Die Aktivierung der Gasphasenspezies ($\text{CH}_4 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$) ist ein Gasphasenprozeß und daher nicht durch die Substrattemperatur bestimmt.

Aktivierungsenergie für das Diamantwachstum			Verschiedene weitere Aktivierungsenergien	
HFCVD, diese Apparatur	19		-Wasserstoffabstraktion durch H_{at} :	
HFCVD /Spi91/	25		Diam. (100) /Bre90,Pag91,Yan92,Hua92/	7-21
HFCVD, elektronenunterstützt /Kon91/	22-24		Diam. (111) /Bre90,Dea91,Cha93,Lan94/	7-17
HFCVD /Kwe91,Kam92/	11-14		CVD-Diamant /Kra93/	6
HFCVD+UV-Licht /Kam92/	13		a-C:H-Schicht /Lut94/	10
HFCVD, homoepit. /Jan92,Raw93/	14			
HFCVD, homoepit. auf (100) /Chu92/	8		- Gasphasenaktivierung:	7-15
HFCVD, homoepit. auf (111) /Chu92/	12		$CH_4+H \rightarrow CH_3+H_2$ /Sch84,Val91,Kra93/	
HFCVD, homoepit. auf (110) /Chu92/	18		- H_{at} Adsorption an freie Diamantbindungen	34-49
MPCVD /Zhu89b/	20		/Ver81,Val90,Zhe91,Tho92a/	
Strömungsrohr /Mar91/	19		-thermische Desorption von H_2 :	
Plasma Jet /Mit89/	28		Diam. /Pep82,Ham90,Tho92b,Yan93,	
Flammendep. /Sna92,Sai95/	23		Lan94,Kol94/	40-110
			Graphit /Nak87,Haa95/	22-28
Chem. Transp. /Cha76,Bad88/	60-80		-Wachstum durch C_xH_y /Har91,But93,Col93/	0
Chem. Transp. /Spi91/	25-30		-therm. Desorpt. C_xH_y /Fre91,Meh91,Col93/	>40
			-Migration von H,C, CH_x /Meh91,94a,Hat94/	30-105
Theoretische Berechnungen:			-Konversion von Diamant und Graphit :	
MINDO/3 /Tsu86/	31		(Energiedifferenz = 0,37) /Ant90a/	
MNDO /Hua88/	17		Graphit zu Diamant /Ang93b/	82
Thermodyn. /Pie89/	21		Diamant zu Graphit /Dav72/	>175

Tabelle 2.2. Aktivierungsenergien der Wachstumsrate, wie sie mit verschiedenen Apparaturen und Verfahren und in verschiedenen Theorien zum Diamantwachstum ermittelt wurden (links). Dem sind in der rechten Spalte verschiedene Aktivierungsenergien gegenübergestellt, die für das Diamantwachstum eine Bedeutung haben können (alle Angaben in kcal/mol).

Bei Temperaturen oberhalb von T_{max} sind große Teile des Oberflächenwasserstoffs bereits thermisch desorbiert /Fox93,Chu94/. Deshalb verliert der atomare Wasserstoff bei diesen hohen Temperaturen seine Funktion der Oberflächenaktivierung. Es kommt zur Rekonstruktion von freien Oberflächenbindungen zu graphitischen Dimerbindungen /Kol94/. Die Rekonstruktion der Oberflächenbindungen führt zu einer energetischen Barriere für die Anlagerung von Wachstumsspezies aus der Gasphase, die die Depositionsrate negativ beeinflusst (niedriges Diamantwachstum). Außerdem fördern sie aufgrund ihres hohen sp^2 -Bindungscharakters die Kodelposition von Graphit /Fre91,Fra93/ (Graphitwachstum). Dies ist in der später diskutierten Abbildung 2.9b an dem zunehmenden Anteil der aus der Ramanspektroskopie ermittelten Graphitkomponenten erkennbar. Die unverändert hohe Flußdichte von atomarem Wasserstoff verhindert ein zu starkes Wachstum von Graphit, so daß

eine insgesamt niedrige Wachstumsrate mit hohem Graphitanteil beobachtet wird. Bei Substrattemperaturen über 1000°C konnte in den deponierten Schichten schließlich kein Diamant mehr nachgewiesen werden.

Für Abscheidungsverfahren, die unter Zusatz von Halogenen /Chu93/ im Prozeßgas oder mit einer zusätzlichen Aktivierung der Oberfläche durch UV-Licht /Kam92/ arbeiten, läßt sich eine wesentliche Reduktion der Abscheidetemperaturen erreichen. Damit würden diese Verfahren die Oberflächenaktivierung durch den atomaren Wasserstoff zum Teil ersetzen. Dies zeigt die Bedeutung der Oberflächenaktivierung für den Wachstumsprozeß.

Damit ist eine der wesentlichen Funktionen des atomaren Wasserstoffs im CVD-Prozeß eingegrenzt. Durch die Rekombination von atomarem Wasserstoff mit Wasserstoffatomen, die die Diamantoberfläche terminieren, werden weitere Wachstumsschritte, wie die Anlagerung von Kohlenwasserstoffen aus der Gasphase, ermöglicht. Dieser Initialprozeß besitzt eine Aktivierungsenergie, die der hier bestimmten Energie entspricht. Die Bestimmung der Reaktionsrate von atomarem Wasserstoff auf der Diamantoberfläche ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben.

2.3.2 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie ist eine sehr verbreitete Methode zur Untersuchung der Kristallqualität von CVD-Diamantschichten /Bac92b/. Sie beruht auf der Streuung elektromagnetischer Strahlung, die vom Infrarot bis ins UV reichen kann. Außer der elastischen Streuung (Rayleigh-Streuung) wird ein geringer Teil der Strahlung inelastisch gestreut. Dieser Prozeß wird als Ramanstreuung bezeichnet. Häufig spricht man allerdings nur dann von Ramanstreuung, wenn durch den Streuprozeß optische Phononen erzeugt oder vernichtet werden, während man die Wechselwirkung mit akustischen Phononen Brillouin-Streuung nennt. Im Prinzip können zwei Arten der Wechselwirkung mit optischen Phononen auftreten. Entweder gibt das Photon Energie an den Festkörper ab in Form eines angeregten Phonons (Stokes-Linie) oder es findet die Vernichtung eines Phonons zugunsten des Photons statt, so daß das austretende Photon eine höhere Energie besitzt (Anti-Stokes-Linie). Zur Vernichtung von Phononen muß allerdings bereits eine ausreichende Anzahl von Phononen im Kristall existieren, weshalb die Intensität der Anti-Stokes-Linie stark von der Temperatur abhängt und bei Raumtemperatur sehr klein ist.

Abbildung 2.8 zeigt in einem Energieschema die verschiedenen Arten der Streuung von Photonen (ω_0). Die inelastisch gestreuten Photonen (ω_s) werden bei Energieverlust zu niedrigeren bzw. bei Energiegewinn zu höheren Wellenzahlen verschoben (vgl. das Spektrum unterhalb des Energieschemas in Abb. 2.8).

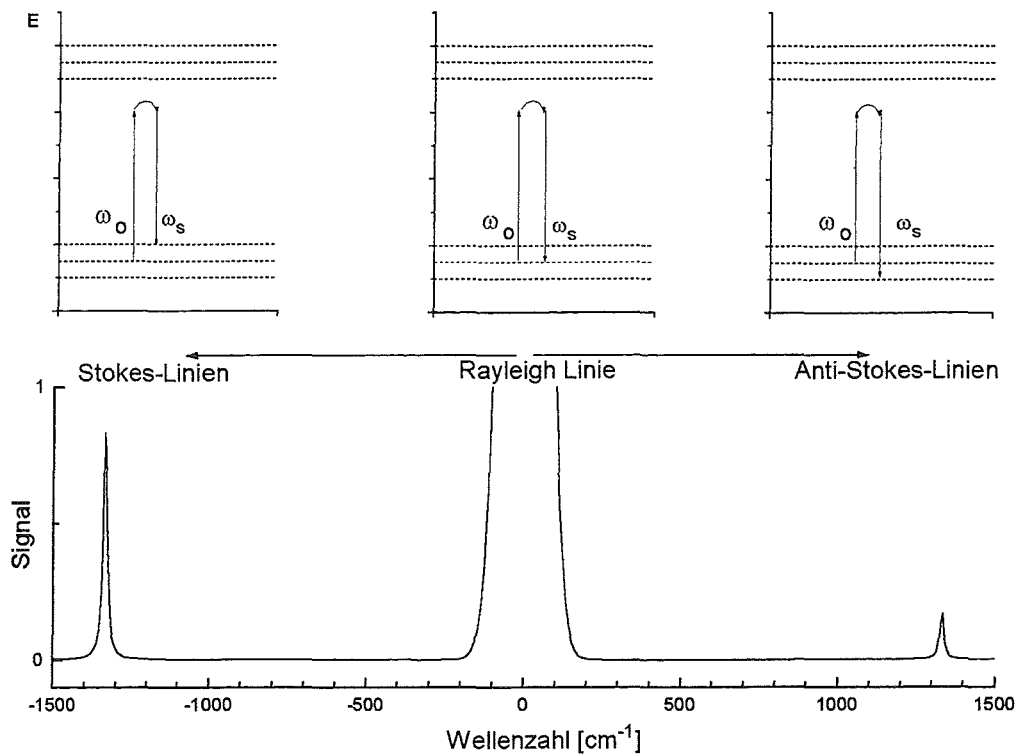


Abb. 2.8. Oben: Energieschema für die Streuung von Photonen. Unten: Die Linienverschiebung [cm^{-1}] relativ zu den eingestrahnten Photonen. Die Anregungswellenlänge des Argon Lasers beträgt 21831 cm^{-1} .

Der Energieübertrag bei der Ramanstreuung ist nur gering. Das gilt auch für die Differenz des Wellenzahlvektors des einfallenden ($\mathbf{k}_0$) und des gestreuten Lichtes ($\mathbf{k}_s$). Dementsprechend liegt auch $\mathbf{q}=\mathbf{k}_0-\mathbf{k}_s$ dicht am Zentrum der Brillouinzone. Die maximale Wellenzahlübertragung beträgt mit:

$$2k_0 = \frac{4\pi}{\lambda} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} \quad (2.4)$$

nur etwa 0,5% des reziproken Gittervektors.

Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete System /Are94/ besteht aus einem Argon Ionen Laser ($\lambda = 457,9 \text{ nm}$) und einem Spektrometer vom Typ Dilor XY Triple Monochromator. Ein Array aus Photodetektoren dient zur frequenzabhängigen Erfassung der Raman-gestreuten Photonen. Die Laserleistung betrug bei allen Messungen 10 mW auf einem Fokusbereich von ca. $100 \text{ }\mu\text{m}$. Aufgrund der geringen Leistungsdichte sind thermische Einflüsse auf die gemessenen Spektren nicht zu erwarten /Bac92b/. Die spektrale Auflösung des Spektrometers beträgt $4,1 \text{ cm}^{-1}$. Die Frequenz wurde anhand der Diamantlinie eines einkristallinen Naturdiamanten geeicht. Dieser diente auch zur Eichung der Intensitäten zwischen unterschiedlichen Meßreihen.

Unterschiedliche Kohlenstoffmaterialien zeigen im Ramanspektrum entsprechend den möglichen Schwingungsmoden unterschiedliche Linien /Rob91,Wül95b/. Reiner Diamant zeigt nur eine einzige Phonon-Schwingungsmode erster Ordnung bei $1332,5\text{ cm}^{-1}$, hier „Cd-Peak“ genannt, der aber dreifach entartet und dementsprechend intensiv ist /Sol70/. Phononen in kristallinem Graphit sind hinsichtlich ihrer Schwingungsrichtung stark an die Gitterebenen gebunden und zeigen Ramanlinien bei 42 und 1580 cm^{-1} /Nem77/. In dem hier verwendeten Meßbereich von 1100 bis 1800 cm^{-1} wurde nur die zweite Schwingungsmode (G-Peak) beobachtet. Eine höhere Unordnung im Graphit führt, neben einem stark verbreiterten und zu 1530 cm^{-1} verschobenen G-Peak, zu einer weiteren spektralen Komponente bei etwa 1350 cm^{-1} . Diese Komponente wird nach der Nomenklatur der Ramanspektroskopie als D-Peak (D für 'disorder') bezeichnet und ist so vom Diamantpeak (Cd) zu unterscheiden. Die Streueffizienz pro Volumeneinheit ist mit $4,5 - 6 \cdot 10^{-7}\text{ cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$ für Diamant beziehungsweise $3 - 4,3 \cdot 10^{-5}\text{ cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$ für Graphit deutlich zugunsten von Graphit erhöht. Deshalb werden auch geringe Kodepositionen von graphitischen Komponenten in Diamant sehr empfindlich nachgewiesen /Wad81/.

Weitere Linien bei 1140 cm^{-1} und 1470 cm^{-1} werden oft in synthetischen Diamantschichten beobachtet /Bac92b/. Das Auftreten dieser Moden wird - wie beim D-Peak - aufgrund einer Verletzung der Auswahlregeln in sehr kleinen Diamantdomänen erklärt /Yar88/. Die Analyse der hier diskutierten Diamantschichten zeigt neben der Diamantlinie ausschließlich mikrokristallinen Graphit (D- und G-Peak).

Zur Analyse der Spektren wurden gemäß dem Entfaltungsschema von Bachmann et al. /Bac92b/ der Diamantpeak durch eine Lorentzfunktion und die Graphitkomponenten durch Gaußfunktionen angepaßt.

Phasenreinheit des Diamantmaterials

Ein wesentliches Ziel bei der Deposition von CVD-Diamantschichten ist die Phasenreinheit des abgeschiedenen Materials. Oft erfolgt eine Kodeposition von mikrokristallinem Graphit, der im Ramanspektrum an der Intensität des D- und des G-Peaks erkennbar ist. Die Variationsbreite der Raman-„Qualitäten“ zeigt Abbildung 2.9a. Die Spektren entsprechen den Depositionen aus Abb. 2.3a und f und einer weiteren Diamantschicht mit einer Abscheidetemperatur von 900°C . In dem Ramanspektrum dieser Deposition (Abb. 2.9a oben) ist trotz der hohen Nachweisempfindlichkeit kein graphitisches Material mehr zu erkennen. Diese hohe Phasenreinheit der Schicht entspricht aber keineswegs einer außergewöhnlichen REM-„Qualität“. Die Schicht zeigt relativ kleine Kristallite mit vielen Zwillingsbildungen. Dies gilt auch umgekehrt für gut facettierte Schichten mit relativ großen Kristalliten, wie das Ramanspektrum in der Mitte zeigt. Deshalb können Ramanspektroskopie und REM für eine detaillierte Untersuchung der Schichten nicht alternativ verwendet werden. Beide Methoden charakterisieren den abgeschiedenen Diamant nach unterschiedlichen Qualitätsmerkmalen (vgl. auch /Bac91c/).

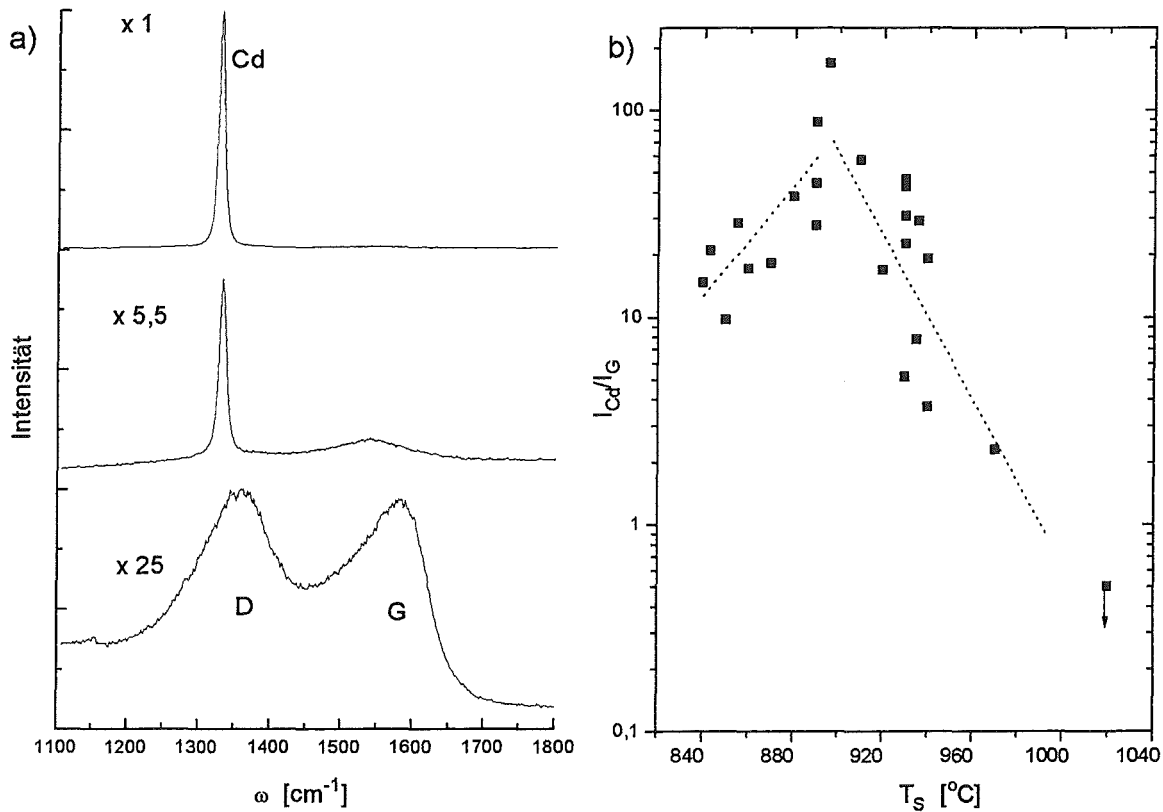


Abb. 2.9. a) Unten: Ramanspektrum der rundlichen Kohlenstoffabscheidungen (vgl. Abb. 2.3a); mittig: Ramanspektrum einer Diamantschicht mit vorwiegend {111}-Facetten (vgl. Abb. 2.3f); oben: ein Ramanspektrum, in dem keine Kodelposition von Graphit zu erkennen ist ($T_s = 900^\circ\text{C}$).

b) Die Raman-, „Qualität“ (Verhältnis von Diamant- zu Graphitpeak) aufgetragen über der Substrattemperatur.

Eine von der Gesamtintensität des Ramansignals unabhängige Größe zur Ermittlung der Phasenreinheit ist das Verhältnis der integrierten Intensitäten des Diamant- und des Graphitpeaks (I_{Cd}/I_G), das in Abbildung 2.9b dargestellt ist. Das Abknicken dieses Qualitätsparameters um 900°C erfolgt praktisch bei derselben Temperatur, bei der auch die maximale Wachstumsrate erreicht wird ($T_{\text{max}} \approx 920^\circ\text{C}$). In Kapitel 2.3.1 wurde die abnehmende Wachstumsrate mit einer zunehmenden Rekonstruktion von freien Oberflächenbindungen erklärt, die eine Anlagerung von Wachstumsspezies aus der Gasphase erschweren. Zudem erleichtert der hohe sp^2 -Bindungscharakter der rekonstruierten Bindungen das Wachstum von graphitischen Komponenten. Deshalb sind für höhere Substrattemperaturen beide Effekte - niedrige Wachstumsrate und schlechte Schichtqualität - zu beobachten.

2.3.3 Zusammenfassung der Diamantabscheidung

Mit Hilfe der Analysemethoden der REM und der Ramanspektroskopie wurden die mit unserer CVD-Apparatur abgeschiedenen Diamantschichten und Einzelkristalldositionen charakterisiert. Dank der automatischen Steuerung und Meßdatenerfassung war es möglich, Effekte, die bisher nur phänomenologisch beobachtet wurden, auf ihre Systematik hin zu untersuchen (Keimbildungsphasen von Einzelkristallen). Zudem erlaubte die systematische Variation der Substrattemperatur die Einordnung dieser Apparatur in ein allgemeineres Schema der Wachstumsbedingungen (Wachstumsparameter, α und Aktivierungsenergie, E_a). Die Bestimmung der Aktivierungsenergie ließ Rückschlüsse auf die Wirkungsweise des atomaren Wasserstoffs im Wachstumsprozeß zu.

In den nahezu 150 durchgeführten Depositionsexperimenten mit Abscheidezeiträumen von 2 bis 1000 Stunden wurden Diamantschichten unterschiedlichster Spezifikation hergestellt. Die maximale gemessene Schichtdicke betrug 0,8 mm bei einem Gesamtgewicht der abgeschiedenen Diamantschicht von 1,7 Karat (1 Karat = 200 mg).

Schließlich konnte die „Qualität“ der abgeschiedenen Schichten durch die Auswahl geeigneter Depositionsparameter entscheidend verbessert werden, so daß sie mittlerweile dem Standard entspricht, der in CVD-Prozessen erreichbar ist. Dies gilt sowohl für die Kristallmorphologie mit gut facettierten Kristallen bis zu 50 μm Durchmesser als auch für die Phasenreinheit der Diamantschichten, bei denen oft keine Kodeposition von Graphit mehr beobachtet wurde. Als Grundmaterial sind die so erzeugten Schichten eine wesentliche experimentelle Voraussetzung für die Durchführung der weiteren Untersuchungen des Einflusses von atomarem Wasserstoff (Kap. 4).

2.4. Wasserstoff in den deponierten Diamantschichten

Eine Bedingung zur Herstellung von Diamantschichten guter Qualität, sowohl bezüglich der Morphologie als auch der Phasenreinheit, ist die Verwendung von Gasgemischen, die einen sehr hohen Anteil von Wasserstoff gegenüber Kohlenwasserstoffen enthalten. Bei den meisten Verfahren liegt dieser Anteil bei über 98%. Für den Wachstumsprozeß ist weniger der molekulare Wasserstoff als der durch das heiße Filament erzeugte atomare Wasserstoff von Bedeutung. Dieser sollte zwar seine wachstumsrelevanten Funktionen erfüllen, selbst aber nicht im Material verbleiben. In der Praxis wird jedoch auch Wasserstoff in die CVD-synthetischen Diamanten eingebaut. Im folgenden Abschnitt werden Meßdaten diskutiert, die über die Menge und die räumliche Verteilung des eingebauten Wasserstoffs Aufschluß geben.

2.4.1 Bestimmung des Wasserstoffgehalts

Zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffgehalts der deponierten Diamantschichten wurde die Infrarotspektroskopie verwendet /Tzo94/. Im Unterschied zur Ramanspektroskopie wird hier nicht die Streuung der eingestrahnten Photonen, sondern deren Absorption im Material gemessen. Die Photonen wechselwirken dabei mit Dipolmomenten, sofern diese schwingungsabhängig sind (Auswahlregel für die IR-Absorption). Kohlenwasserstoffbindungen erfüllen diese Bedingung und absorbieren Photonen einer Energie von etwa 0,36 eV (2900 cm^{-1}). Dementsprechend können Kohlenwasserstoffbindungen im transmittierten Licht als Absorptionslinien identifiziert werden. Eine quantitative Analyse des eingebauten Wasserstoffs kann über die Eichung durch NMR ('Nuclear Magnetic Resonance')-Messungen erfolgen /Nak82,Fuj84,McN92/. Die Anzahl der Kohlenwasserstoffbindungen ergibt sich danach aus:

$$N_{\text{C-H}} = 1,37 \cdot 10^{21} \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.5)$$

mit dem Absorptionskoeffizienten α und der Wellenzahl ω . Die Integration erfolgt über das Linienprofil der C-H-Schwingungen. Zur Bestimmung des prozentualen Anteils von C-H-Bindungen im Material wurden die Atomzahldichte von Diamant ($1,76 \cdot 10^{23}\text{ C}_{\text{at}}/\text{cm}^3$) sowie die Schichtdicke der Abscheidungen berücksichtigt. Abbildung 2.10 zeigt die Verteilung der Wasserstoffkonzentration in den deponierten Diamantschichten. Die Meßdaten streuen sehr stark im untersuchten Temperaturbereich. Die Wasserstoffanteile der Diamantschichten liegen im Prozentbereich, also weit oberhalb von normalen Dotierungskonzentrationen in Halbleitermaterialien. Damit stellt der Wasserstoff die bei weitem größte Konzentration von Verunreinigungen im Diamantmaterial dar /McN90,Win90,Cel91,Hin92,Mit93a/.

2.4.2 Tiefenprofil des Wasserstoffs

Die Messung von elastisch gestoßenen Teilchen aus dem Diamantmaterial durch hochenergetische Ionen (^{197}Au -Ionen, 60-120 MeV) ermöglicht die tiefenabhängige Bestimmung der Wasserstoffkonzentration. Die Energie der herausgestoßenen Wasserstoffatome setzt sich zusammen aus dem Energieverlust der eingestrahnten Ionen und dem Energieverlust der gestoßenen Teilchen beim Austritt aus dem Material. Die genaue Bestimmung der Energie der gestoßenen Teilchen - in diesem Falle von Wasserstoff - ermöglicht eine Zuordnung zur Austrittstiefe bis zu einer Genauigkeit von wenigen Monolagen in Diamant /Dol92/. Die Meßmethode wird als 'elastic recoil detection' (ERD) bezeichnet.

Abbildung 2.11 zeigt das Ergebnis einer solchen ERD-Messung für eine texturierte Diamantschicht /Dol94/. Die Tiefenauflösung der gezeigten Messung liegt in der Größenordnung des Anstiegs auf der Vakuumseite und demnach bei ungefähr 6 Monolagen. Während die Konzentration von Wasserstoff im Materialinneren (Tiefe > 100 ML) einen Wert von etwa 0,8 at% Wasserstoff erreicht, steigt der Anteil zur Oberfläche stark an. Ein leicht erhöhtes Wasserstoffniveau ist bis in Tiefen von 20 ML zu erkennen. In größerer Tiefe ist ein weiterer schwacher Abfall auszumachen. Die Messung zeigt, daß der Wasserstoff im Diamant nicht homogen über das Material verteilt ist. Eine Separation der Effekte von Korngrenzen ist mit dieser Analytik nicht möglich. Deshalb ist nicht auszuschließen, daß geringere Energieverluste beim Austritt von Wasserstoffatomen aus den Korngrenzen der polykristallinen Schicht (geringere Dichte des Materials) zu einer breiteren Verteilung beitragen. Insgesamt zeigen die ERD-Messungen eine inhomogene Verteilung des in den Diamant eingebauten Wasserstoffs mit einer Anreicherung an der Schichtoberfläche. Eine detailliertere Analyse der Verteilung des Wasserstoffs im Material wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

2.4.3 Räumliche Verteilung des Wasserstoffs

Eine zusätzliche Analyse der Verteilung des eingebauten Wasserstoffs ermöglicht die Ramanspektroskopie. Dazu wurde die Diamantlinienbreite der deponierten Diamantschichten analysiert. Die Linienbreite des Diamantpeaks im Ramanspektrum von synthetischen Diamantschichten ist im Vergleich zu der von natürlichen Diamanten ($\Gamma_0 = 2 \text{ cm}^{-1}$) stark verbreitert. Die Intensitätsverteilung der Ramanlinie über der Frequenz bzw. Wellenzahl ist gegeben durch /Age91,LeG91/:

$$I(\omega) = \int \frac{d^3 q |C(q)|^2}{(\omega - \omega(q))^2 + (\Gamma_0/2)^2} \quad (2.6)$$

mit der Phononendispersion $\omega(q)$, der natürlichen Linienbreite Γ_0 und den Fourierkoeffizienten für die Phononen-Wellenfunktion mit räumlicher Begrenzung $C(q)$. Für eine gaußförmige Begrenzungsfunktion ergibt sich:

$$C(q) = e^{-\frac{q^2 L^2}{4}} \quad (2.7)$$

Bei Domänenlängen $L \rightarrow \infty$, das heißt einen unendlich ausgedehnten Kristall, gilt: $C(q) = \delta(q)$. Die Ramanlinie hat dann ein Lorentzprofil um ω_0 mit einer Linienbreite Γ_0 . Als Ursache für die Linienverbreiterung werden in der Literatur drei Modelle diskutiert /Bac94/.

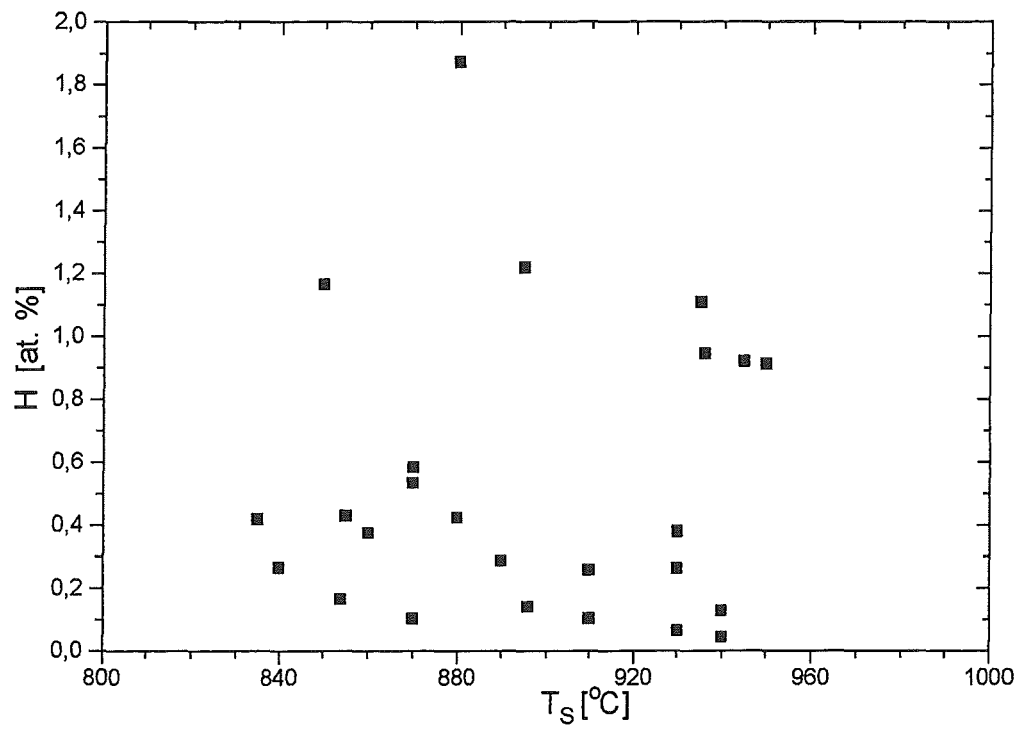


Abb. 2.10. Wasserstoffanteil in den deponierten Diamantschichten (Infrarotspektroskopie).

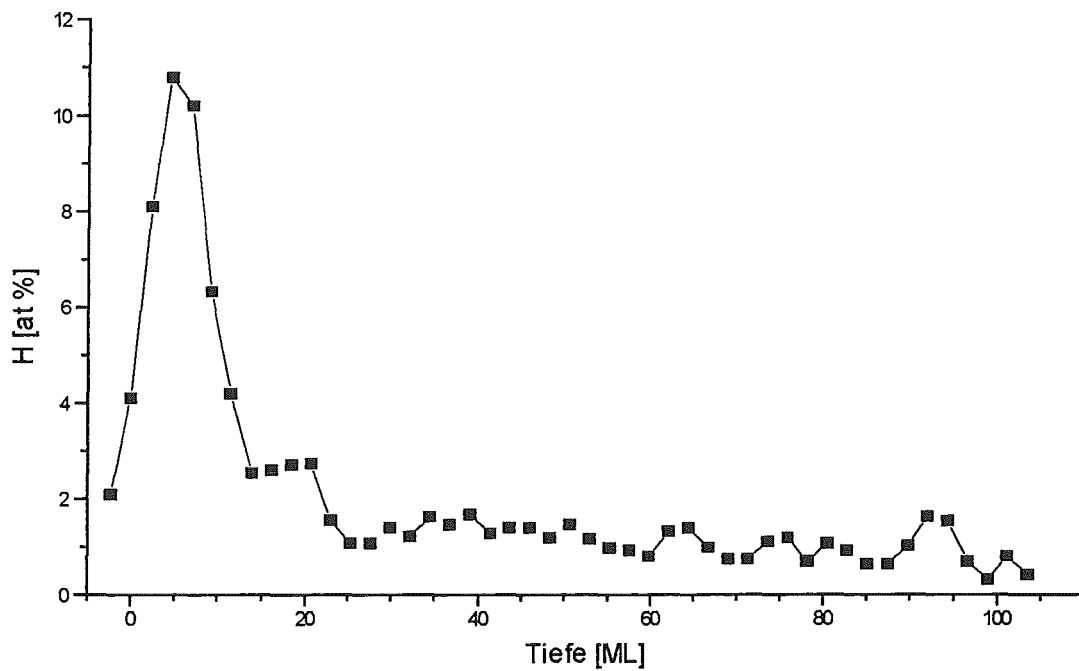


Abb. 2.11. Wasserstoff-Tiefenprofil einer texturierten Schicht (ERD-Messungen).

‘confinement’-Modell

Nach dem ‘confinement’-Modell /LeG91, Age91/ ist das Phonon durch Kristallgrenzen räumlich so stark begrenzt, daß dies zu einer Unschärfe des Phononimpulses führt. Infolgedessen tragen auch Phononen außerhalb des Zentrums der Brillouinzone zum Ramansignal bei. Dies kann sich im Grenzfall sehr kleiner Domänen auf die ganze Brillouinzone erstrecken. Mit abnehmender Domänengröße L wird der Ramanpeak den Modellrechnungen zufolge nicht nur verbreitert. Die Linie wird zusätzlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben, und der Peak wird stark asymmetrisch /Age91/. Die Analyse der hier gemessenen Ramanspektren ergibt jedoch weder eine systematische Verschiebung der Diamantlinie zu niedrigeren Wellenzahlen (vgl. Abb. 2.12) noch eine asymmetrische Verbreiterung des Linienprofils. Schließlich zeigen Aufnahmen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM), daß die defektfreien Domänen in der Mehrzahl größer als 100 Å sind (vgl. Abb. 4.13).

Materialspannungen

Als Ursache einer größeren Linienbreite von synthetischen Diamantschichten werden auch Materialspannungen diskutiert. Diese Spannungen führen zunächst nur zu einer Verschiebung der Peakposition ($\omega_o \rightarrow \omega_{sp}$). Die Messung der Linienverschiebung durch kompressive Spannungen (Druck) ergibt eine proportionale Beziehung mit $\Delta P / \Delta \omega = 2,9 \text{ GPa/cm}^{-1}$ /Ram94/. Die Superposition der Verschiebung unterschiedlich verspannter Kristallite /Stu93, Ale94/ eines polykristallinen Films können zu einer insgesamt verbreiterten Linie führen. Die Verteilung der Spannungen müßte dann wiederum eine Lorentzfunktion des Linienprofils ergeben. Es ist aber unwahrscheinlich, daß eine solche allgemeine Druckverteilung in einem speziellen Linienprofil resultiert.

Außerdem ist die aus der Linienbreite ($\delta\omega$) ermittelte Verteilung der Spannungen in den meisten Fällen sehr viel größer als die aus den Linienverschiebungen ($\Delta\omega$). Dies zeigt auch die Analyse der hier untersuchten Schichten in Abbildung 2.12.

Die Spannungen müßten also sehr stark um einen nahezu konstanten Mittelwert schwanken. Unter der Annahme einer allein auf Materialspannungen zurückzuführenden Linienbreite ergibt sich, gemäß der Peakverschiebungen von $1,2 \text{ cm}^{-1} < \Delta\omega < 3,2 \text{ cm}^{-1}$ (vgl. Abb. 2.12), eine Spannungsverteilung im Intervall von $\pm 4,1 \text{ GPa}$. Die Variation des Mittelwerts der Spannungsverteilung beträgt nach den in Abbildung 2.12 analysierten Schichten nur -0,4 bis 1,1 GPa, wobei die Werte für Naturdiamanten (Kreise in Abb. 2.12) nicht berücksichtigt wurden.

Die Tendenz der Verschiebung zu höheren Wellenzahlen deutet auf das Vorliegen einer Druckspannung in der Mehrzahl der Schichten hin. Bei der Freilätzung von Diamantschichten von den Siliziumsubstraten war in 10 von 12 Schichten die Relaxation einer Druckspannung

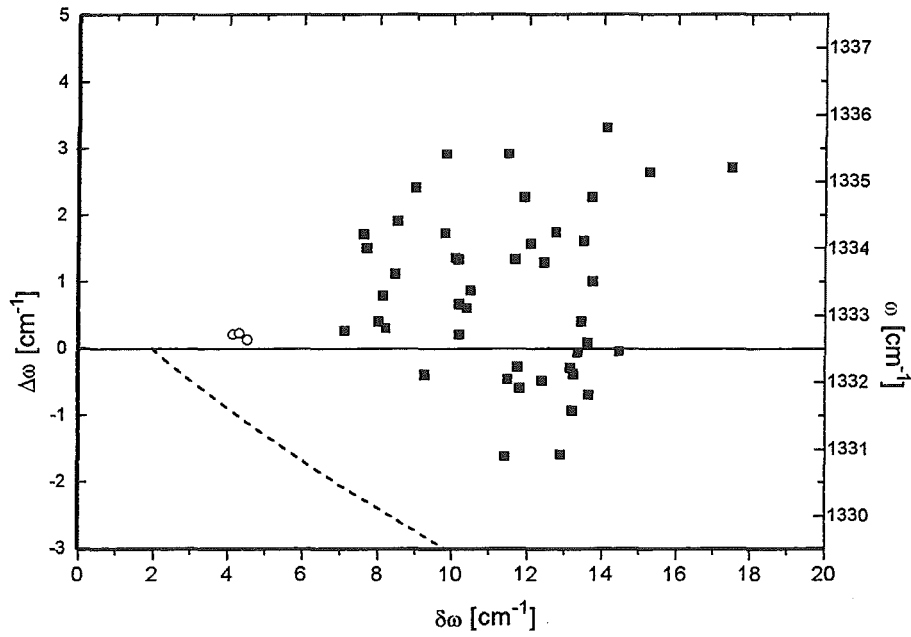


Abb. 2.12. Linierverschiebung des Diamantpeaks ($\Delta\omega$) in Abhängigkeit von der Linienbreite ($\delta\omega$). Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Verlauf, wie er nach dem 'confinement'-Modell zu erwarten wäre.

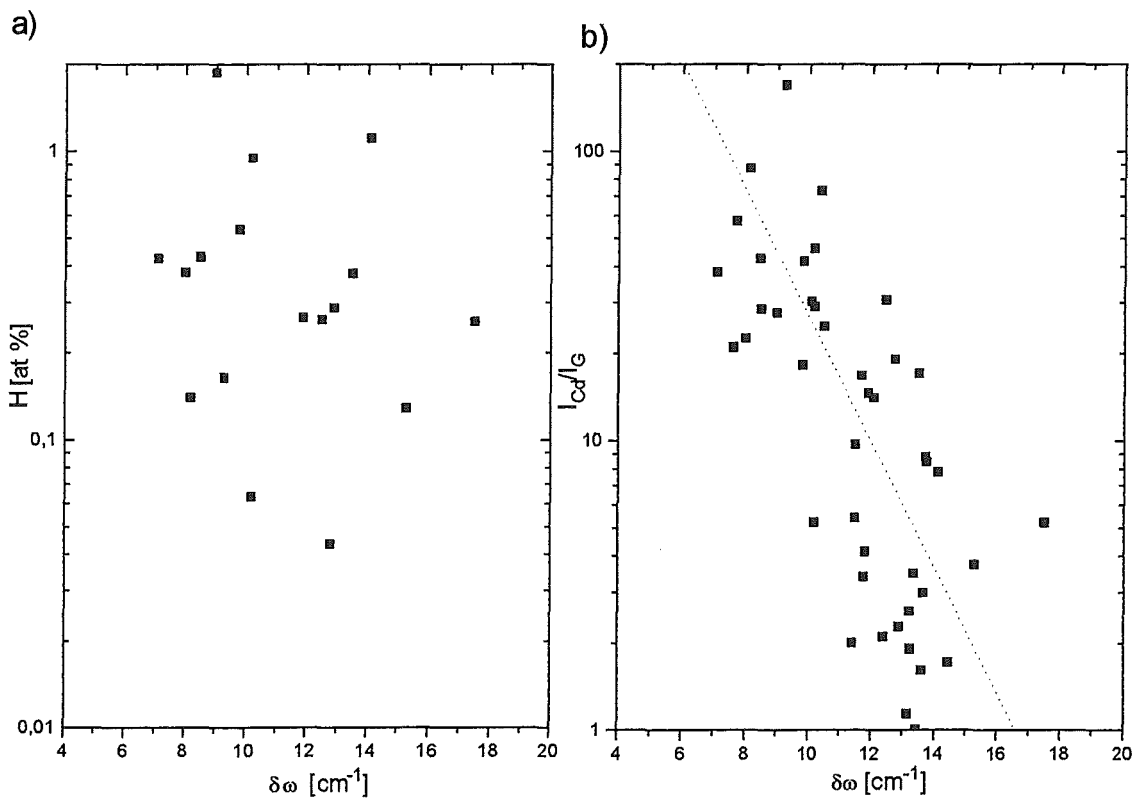


Abb. 2.13. Die Abhängigkeit der Wasserstoffkonzentration a) und Raman-, „Qualität“ b) von der Diamantlinienbreite.

erkennbar, die sich in einer konkaven Wölbung des Films auf der Substratseite zeigte. Die übrigen zwei Schichten besaßen Linienpositionen nahe der von natürlichem Diamant. Schließlich wurde an einer Probe eine Verschiebung des Diamantpeaks infolge des Freilätzens beobachtet ($\Delta\omega = 1334,2 \rightarrow 1333,0 \text{ cm}^{-1}$), die einer Druckentlastung von 0,43 GPa entspricht. Eine mögliche Ursache für diese Druckspannungen liegt in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und Silizium. Beim Abkühlen der Proben von der Substrattemperatur auf Raumtemperatur kontrahiert das Siliziumsubstrat sehr viel stärker (etwa ein Faktor 5 [Lan84,Spe89,Ale95]) und führt dabei zu einer Kompression des aufgewachsenen Diamantfilms.

Modell der begrenzten Phononenlebensdauer

In einem dritten Modell wird die Verbreiterung der Linie aus einer Lebensdauerbegrenzung des angeregten Phonons erklärt ($1/\tau_{\text{ph}} \sim \Delta E \sim \delta\omega > \Gamma_0$). Die Phononen werden an Einkristallgrenzen gestreut und so in ihrer Lebensdauer begrenzt. Zu den begrenzenden Faktoren zählen neben den Kristallitkorgrenzen auch Defekte und Zwillingsbildungen. Die Ramanlinie behält dabei ihre Lorentzform, und auch die Linienposition bleibt unverändert. Messungen mit Röntgenbeugungsmethoden ergaben eine empirische Formel für die Abhängigkeit der Ramanlinienbreite von der Kristallitgröße der Diamanten mit [Bac94,Asc95]:

$$\delta\omega_{[\text{cm}^{-1}]} = \frac{0,28}{L_{[nm]}} + 2,1 \quad (2.8)$$

Daraus ergibt sich für die hier analysierten Diamantabscheidungen eine Domänengröße von 18 bis 57 nm. Dies entspricht auch dem Bereich der Kohärenzlänge von optischen Phononen in Diamant ($\sim 20 \text{ nm}$, vgl. [Age91]). Diese Domänengrößen liegen rund zwei Größenordnungen niedriger als die aus den REM-Aufnahmen ermittelten Kristalldurchmesser, aber im Bereich der durch HRTEM beobachteten einkristallinen Diamantdomänen (vgl. Abb. 4.12). Dementsprechend sind die Kristalle, die aufgrund ihrer Morphologie als Einkristalle erscheinen, auf kleineren Skalen durchaus defektreich. Ein proportionaler Zusammenhang zwischen Ramanlinienbreite und Defektdichten wurde auch durch Elektronenspinresonanz- [Fab93] und Kernspinresonanzmessungen [Mer94] gezeigt.

Aus dem Vergleich der aus Infrarotmessungen ermittelten Anteile von Wasserstoff mit der Linienbreite des Cd-Peaks läßt sich nicht auf eine Abhängigkeit schließen (Abb. 2.13a). Aus diesem Grund scheint der eingebaute Wasserstoff mit Konzentrationen im Prozentbereich die Größe der Diamantdomänen nicht zu beeinflussen. Wasserstoffverunreinigungen sind dann nicht homogen in der Schicht verteilt, sondern eher an Korngrenzen konzentriert. Für Graphit gilt dies nicht in gleicher Weise, wie Abbildung 2.13b zeigt. In der Abbildung ist der

Qualitätsparameter der Ramanspektroskopie von Diamant (I_{Cd}/I_G) gegen die Linienbreite aufgetragen. Das Verhältnis der Linienintensitäten von Diamant zu Graphit zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Linienbreite ($\delta\omega$). Je höher der Graphitanteil in den Schichten - das heißt je niedriger das Verhältnis I_{Cd}/I_G - desto größer ist die Linienbreite des Diamantpeaks. Ein erhöhter Einbau von Graphit kann deshalb für eine Reduktion der Diamantdomänengröße verantwortlich sein, die sich dann in einer vergrößerten Linienbreite dokumentiert (vgl. dazu auch /Sat89,Rob90/).

Die im letzten Abschnitt präsentierten Daten zeigen, daß der Wasserstoff, der zur Diamantsynthese in sehr hohen Gasphasenkonzentrationen verwendet wird, durchaus nicht nur positive Auswirkungen auf die abgeschiedenen Diamantschichten hat. Der Wasserstoff stellt mit Anteilen im Prozentbereich die größte Verunreinigung an Fremdatomen in CVD-Diamantschichten dar. Aus dem Ergebnis der Analyse der Ramanspektren läßt sich schließen, daß die beobachtete Linienverbreiterung neben geringen Beiträgen durch Materialspannungen (vor allem Druckspannungen) im wesentlichen durch die Phononenlebensdauer begrenzt wird. Obwohl der Wasserstoff in hohen Konzentrationen in das Material eingebaut wird (Infrarot- und ERD-Messungen), ist ein deutlicher Einfluß auf die Linienverbreiterung nicht zu erkennen. Ein großer Teil des Wasserstoffs ist also möglicherweise in Korngrenzen konzentriert. Dies Ergebnis ist konsistent mit Messungen der Tiefenverteilung von Wasserstoff durch ERD-Messungen. Diese zeigen eine inhomogene Verteilung des Wasserstoffs zugunsten der Schichtoberfläche. Insbesondere die optischen und elektronischen Eigenschaften der synthetisierten Schichten werden durch den Einbau von Wasserstoff negativ beeinflusst /Win90,Mit93a,Sau95/.

3. Der atomare Wasserstoff in der Gasphase

Im vorigen Abschnitt wurden die Bedingungen zur Abscheidung von Diamant diskutiert. Dabei wurde festgestellt, daß der atomare Wasserstoff wesentliche Funktionen beim Wachstum der Diamantschichten erfüllt, aber auch, daß er als eine Verunreinigung in den Schichten verbleibt. Im folgenden soll die Wirkung des atomaren Wasserstoffs von der Gasphase her spezifiziert werden. Modellrechnungen und -messungen wurden durchgeführt, die eine Quantifizierung der Gasphase insbesondere hinsichtlich des atomaren Wasserstoffs erlauben. Diese Quantifizierung erstreckt sich von der Erzeugung des atomaren Wasserstoffs am Wolframfilament über die Gasphasenprozesse bis zu Reaktionen mit der Substratoberfläche.

Der Kernprozeß innerhalb der Apparatur zur Abscheidung von Diamant ist die Aktivierung der Gasphase und hier speziell die Aktivierung des Wasserstoffs in Form von atomarem Wasserstoff. Zur quantitativen Bestimmung dieser Aktivierung sind unterschiedliche Meßtechniken und Analyseverfahren angewendet worden (Laserspektroskopie /Mei90, Vet93/, Quadrupolmassenspektrometer /Hsu91/, Wärmetransportmessungen /Gat93/, Gasphasenrechnungen /Dan94/). Im folgenden Abschnitt soll eines der einfachsten meßtechnischen Verfahren vorgestellt werden. Größen, wie die Wärmeübertragung und die Konzentration von atomarem Wasserstoff und von Kohlenwasserstoffen, werden über die Erfassung makroskopischer Meßgrößen des Systems, wie Filamentleistung, Substrattemperatur, Kammerdruck und Filamenttemperatur bestimmt. Auf der Grundlage eines konstanten Parametersatzes (Tab. 2.1) wurden die unterschiedlichen Größen einzeln variiert und mit dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Aufbau gemessen.

Zusätzlich werden die gemessenen Größen mit den Ergebnissen der Analyse der abgeschiedenen Diamantschichten in Beziehung gesetzt. Eine wesentliche Verbesserung gegenüber anderen Meßmethoden ist deshalb die Integration der Analysemessungen in ein System, welches auch gleichzeitig zur Abscheidung von Diamantschichten dient. Insbesondere die Einbettung des Thermoelements in eine aufgewachsene Diamantschicht war eine wichtige Voraussetzung für die Reproduzierbarkeit und den Vergleich mit den Temperaturmessungen in Kapitel 2. Zusätzlich wurde die Apparatur zwischen den Messungen immer wieder unter Depositionsbedingungen gefahren, so daß etwaige Oberflächenveränderungen durch das Aufwachsen einer neuen Schicht immer wieder beseitigt wurden. Demnach erlauben die hier gemessenen Daten einen direkten Vergleich mit den Ergebnissen der Diamantabscheidung.

3.1 Modellierung der Geometrie von Filament und Substrat

Zunächst wird die Geometrie der Abscheideapparatur in ihrem wichtigsten Teil, das heißt, zwischen Filament und Substrat, modelliert. Im ersten Schritt wird dabei das Wärmegleichgewicht zwischen Filament und Substrat unter Vakuumbedingungen berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen bilden dann die Grundlage der Korrekturen, die für die spätere Bestimmung des Gleichgewichts in verschiedenen Gasatmosphären angebracht werden.

Durch die Verwendung eines gradlinigen Filaments ist die Geometrie mit einem einfachen mathematischen Modell zu beschreiben. Der Formfaktor F_{fs} für die diffuse Strahlung zwischen

Filament und einer differentiellen Substratfläche, wie sie Abbildung 3.1 darstellt, ergibt sich als [Kre76, Wol92]:

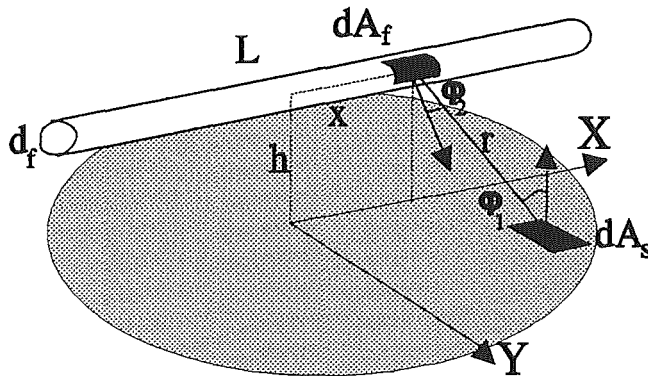


Abb. 3.1. Geometrie von Filament und Substrat

$$F_{fs} = \int \frac{d_f \cos \phi_1 \cos \phi_2 dx}{\pi \cdot r^2} \quad (3.1)$$

Die Integration erfolgt über die Länge des Filaments (L) um den Mittelpunkt

($x = 0$). Der Verbindungsvektor r zwischen Filament- (dA_f) und Substratflächenelement (dA_s) setzt sich in den kartesischen Koordinaten aus Beiträgen von x - X , Y und h (Abstand zwischen Filament und Substrat) zusammen. d_f bezeichnet den Durchmesser des Filaments. Für die Winkelfunktionen gilt: $\cos \phi_1 = h/r$ und $\cos \phi_2 = (h^2 + Y^2)^{0,5}/r$. Mit diesen Größen läßt sich der geometrische Formfaktor für die hier vorliegende Anordnung von Filament und Substrat berechnen.

Im Vakuum ergibt sich für jedes Flächenelement des Substrats ein Wärmegleichgewicht mit:

$$Q_{fs} = Q_{str} + Q_{Leit, Si} \quad (3.2)$$

Die abgestrahlte Wärme des Substrats (Q_{str}) läßt sich über das Stefan-Boltzmann-Gesetz berechnen. In der Berechnung wurde die Emissivität von Silizium (ϵ_{Si}) berücksichtigt. Die selbe Rechnung wurde auch für die Wärmestrahlung des Filaments zum Substrat (Q_{fs}) durchgeführt, die allerdings noch um den Formfaktor aus Gleichung 3.1 korrigiert wird. Die Wärmeleitung im Siliziumsubstrat ($Q_{Leit, Si}$) errechnet sich aus der Temperaturdifferenz zweier benachbarter Gitterpunkte, der Schichtdicke des Siliziumsubstrats (d_s) und der thermischen Wärmeleitfähigkeit von Silizium ($k_s(T)$). Einflüsse der nicht geheizten Heizplatte wurden für diese Rechnungen nicht berücksichtigt. Eine Bestimmung der Größen im Gleichgewichtszustand ist in Abbildung 3.2 für die Bedingungen dieser Apparatur dargestellt.

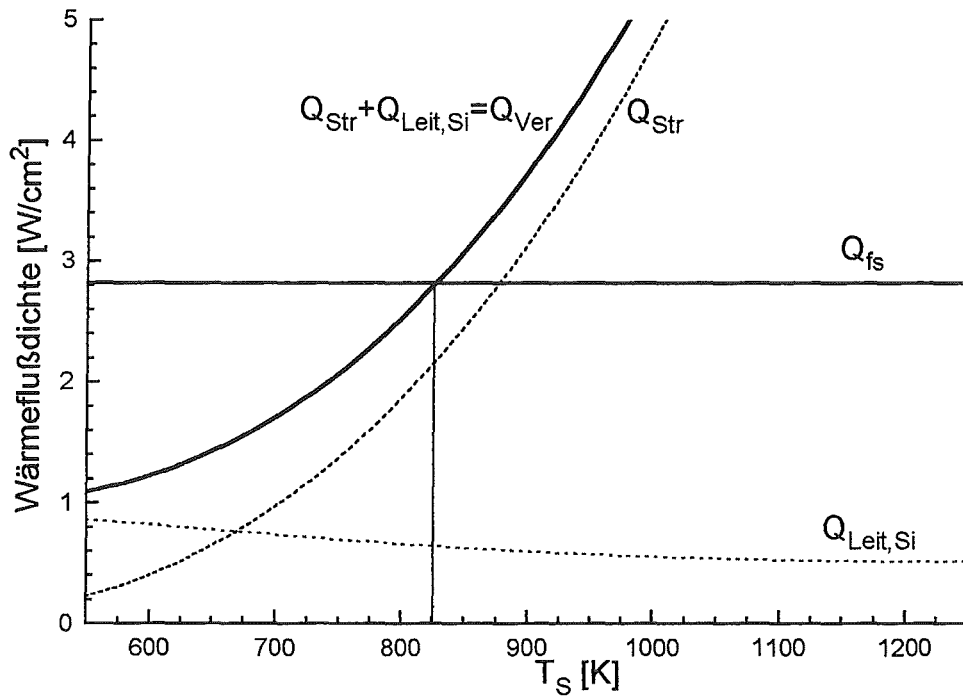


Abb. 3.2. Wärmebilanz aus der Filamentstrahlung (Q_{fs}) mit der Strahlung (Q_{Str}) und Wärmeleitung ($Q_{Leit,Si}$) des Substrats als Funktion der Substrattemperatur. Die Parameter sind: $X = 0$, $Y = 10$, $d_f = 0.5$, $L = 70$, $h = 5$, $d_s = 0.6$ (alle Angaben in mm), $A_s = 1 \text{ cm}^2$, $\epsilon_{Si}(T)$ nach /Wol92/, $k_{Si}(T)$ nach /Lan84/, $\epsilon_f = 0.43$, $F_{fs} = 0.04$, $P_f = 150 \text{ W}$, $T_f = 2320 \text{ K}$.

Der Gleichgewichtswert ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Wärmezufuhr (Q_{str}) und aller Wärmeabflüsse (Q_{ver}) des Substrats (Gleichung 3.2).

Zur Reproduktion der unter Vakuumbedingungen gemessenen Substrattemperatur von $T_s = 825 \text{ K}$ wurde als einziger freier Parameter die Emissivität des Filaments mit $\epsilon_f = 0.43$ angepaßt. Dieser Wert liegt im Bereich der Werte von Wolfram ($\epsilon_{f,W} = 0.5$) und Wolframkarbid ($\epsilon_{f,WK} = 0.45$) /Som90/. Jede weitere in diesem Modell nicht berücksichtigte Verlustkomponente führt zu einem höheren Wert der angepaßten Filamentemissivität, da diese proportional in die Berechnung der Strahlungsleistung eingeht. Deshalb hängt auch der errechnete Gleichgewichtswert sehr empfindlich von dieser Größe ab. Eine erhöhte Emissivität ist durch eine Anlagerung von Kohlenstoff auf dem Filament zu erklären und kann Werte bis $\epsilon_f = 0.9$ - also nahe Graphit - erreichen /Som90/. Da der hier ermittelte Wert vergleichbar mit der Emissivität von W ist, kann man annehmen, daß das konditionierte Filament unter diesen Bedingungen nur geringe Anlagerungen von Kohlenstoff aufweist.

Der Leistungstransport durch die Wärmestrahlung des Filaments (Q_{fs}) zum Substrat beträgt nach dieser Rechnung 2.8 Watt/cm^2 (vgl. Abb. 3.2). Dies entspricht ca. 2% der gesamten abgestrahlten Leistung des Filaments.

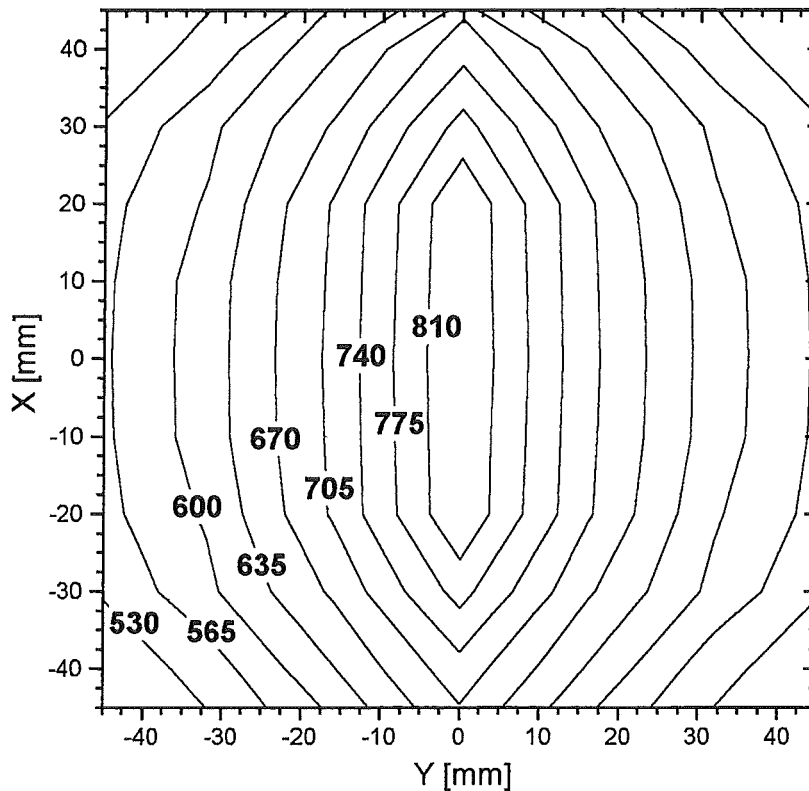


Abb. 3.3. Temperaturprofil des Substrats (T_s in [K]) unterhalb des Filaments ($T_f = 2320$ K)

Die berechnete Temperaturverteilung wurde durch die Variation der Parameter X und Y in Gleichung 3.1 bestimmt. Das Ergebnis dieser Rechnungen zeigt Abbildung 3.3. Die Linie entlang $Y = 0$ entspricht den Positionen unterhalb des Filaments. Für die Siliziumsubstrate auf dieser Linie ergibt sich ein Temperaturgradient in Y-Richtung von ca. 6 K/mm.

Für eine seitliche Ausdehnung der Siliziumsubstrate von je 5 mm auf beiden Seiten beträgt die maximale Temperaturdifferenz demnach 30 K. Bei einer beobachteten Mitte-Rand-Variation der Wachstumsrate von maximal 30% sollte neben der Substrattemperatur (vgl. Abb. 2.7) vor allem auch die Gasphasenzusammensetzung am Ort der Probe von Bedeutung sein, da diese stark vom Abstand zwischen Filament und Substrat abhängig ist [Dan94]. Zum Beispiel kommt hier die Konzentration an atomarem Wasserstoff in Betracht, die zur Initiation des Wachstums von Bedeutung ist und mit dem Abstand vom Filament stark abnimmt.

Damit sind die Voraussetzungen gegeben, Wärmeflüsse in verschiedenen Gasatomsphären zu untersuchen. Dabei zeigen jeweils die Änderungen der Wärmeflüsse den Beitrag der Gasphase.

3.2 Einfluß der Filamenttemperatur auf die Gasphase

Nach der Quantifizierung der Wärmebilanz unter Vakuumbedingungen, werden in den nächsten Abschnitten die Ergebnisse präsentiert, die unter verschiedenen Gasatmosphären gewonnen wurden.

In Abbildung 3.4 wird der gemessene Verlauf der Substrattemperatur als Funktion der Temperatur des Filaments unter verschiedenen Bedingungen gezeigt. Die Messung wurde unter reinem Strahlungstransport (Vakuum), in einer Edelgasatmosphäre (Helium), in einer Wasserstoffatmosphäre und mit verschiedenen Beimischungen von Kohlenwasserstoffen (0,5 - 2% Methan) in Wasserstoff durchgeführt.

In allen Fällen nimmt die Substrattemperatur mit steigender Filamenttemperatur zu. Der Anstieg der Temperatur in der evakuierten Depositionskammer ist auf die erhöhte Wärmestrahlung des Filaments zurückzuführen. In einer Atmosphäre von 40 mbar Helium trägt eine weitere Komponente zum Wärmetransport bei. Dies ist die Wärmeleitung des Gases. In bezug auf die thermische Wärmeleitung der Gase ist die Massendifferenz von Helium und Wasserstoff von untergeordneter Bedeutung. Die Wärmeleitung von molekularem Wasserstoff ist aber wegen der zusätzlichen Freiheitsgrade (Rotations- und Vibrationsschwingungen) deutlich höher als bei Helium. Die Wärmeleitung des molekularen Wasserstoffs ($k_s(T) \approx 0,0335 + 3,6 \cdot 10^{-4} T_{\text{Gas}}$ [W/Km]) [Tan92] ist im hier gemessenen Temperaturbereich ungefähr doppelt so groß wie die von Helium ($k_s(T) \approx 0,047 + 1,3 \cdot 10^{-4} T_{\text{Gas}}$ [W/Km]) [Kre76]. Der aus diesen Daten zu erwartende Verlauf des Wärmetransports vom Filament zum Substrat durch molekularen Wasserstoff ist in Abbildung 3.4 durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Die Meßkurve von atomarem und molekularem Wasserstoff liegt jedoch wesentlich höher als diese Linie. Der zusätzliche Wärmetransport erfolgt durch chemische Reaktionen (Rekombination) des atomaren Wasserstoffs auf der Substratoberfläche. Dieser Prozeß ist bereits bei den niedrigsten gemessenen Temperaturen von 1800 K zu beobachten und zeigt einen Anstieg bis zu der maximalen gemessenen Temperatur von 2400 K. Eine Sättigung der Dissoziation von atomarem Wasserstoff ist bei dieser Temperatur noch nicht erreicht.

Der Verlauf der Substrattemperatur stimmt qualitativ mit dem Verlauf der Filamentleistung überein, wie der Vergleich der Abbildungen 3.4 und 3.5 zeigt. Dies gilt insbesondere für die Wasserstoffatmosphäre mit hohem Anteil von Methan (2%). Die gemessenen Werte zeigen unterhalb von $T_f = 2200$ K einen starken Einbruch, sowohl in der Substrattemperatur als auch in der vom Filament abgeführten Leistung. Dementsprechend kann die niedrige Substrattemperatur nicht auf eine erhöhte Gasphasenrekombination des atomaren Wasserstoffs durch die hohe Kohlenwasserstoffkonzentration zurückgeführt werden. Die niedrige Filamentleistung zeigt vielmehr an, daß bereits die Erzeugungsrate des atomaren Wasserstoffs stark abgenommen hat. In einem Depositionsexperiment würde eine derartige Abnahme des

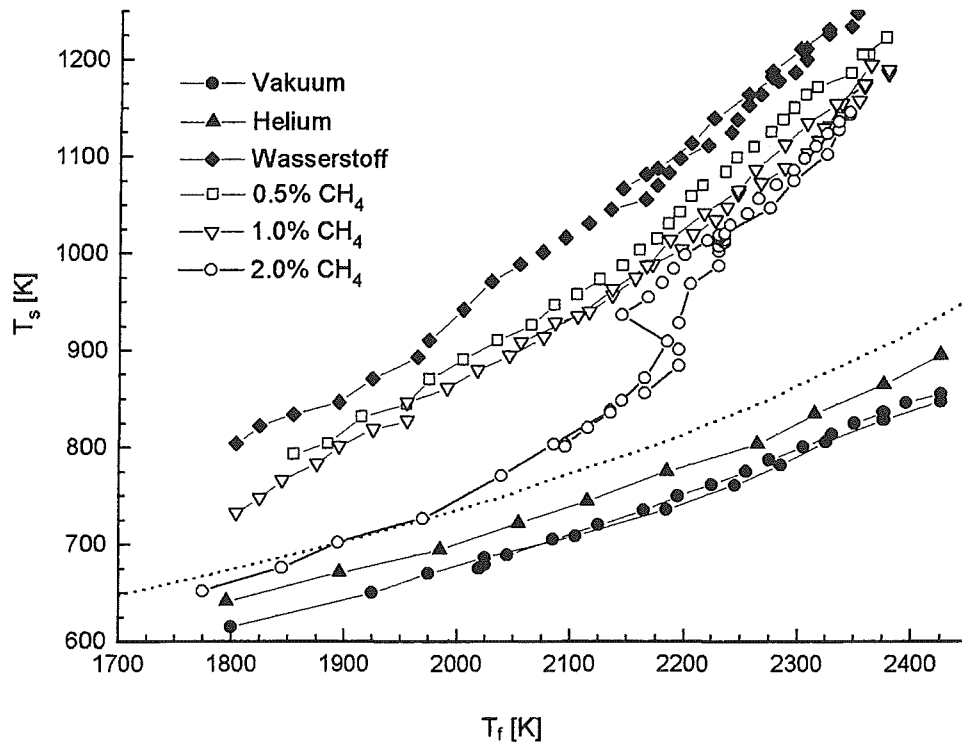


Abb. 3.4. Abhängigkeit der Substrattemperatur von der Filamenttemperatur.

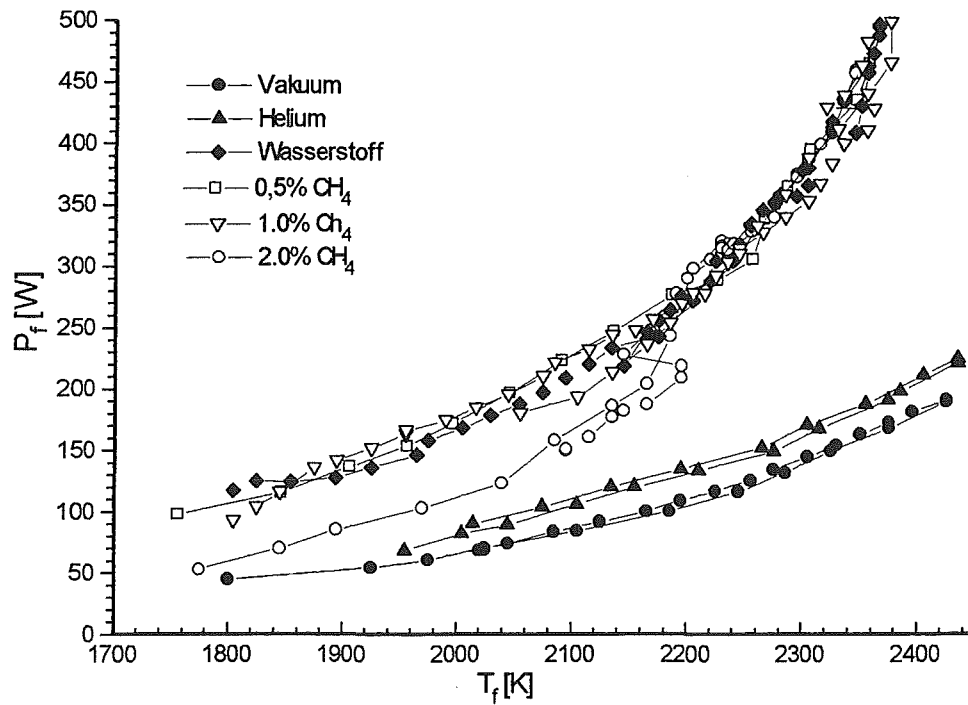


Abb. 3.5. Abhängigkeit der Filamentleistung von der Filamenttemperatur.

atomaren Wasserstoffs zu starken Veränderungen der Wachstumsbedingungen führen, da diese Spezies ein wesentlicher oder sogar wachstumsbestimmender Reaktionspartner ist (vgl. Kap. 2.2.1). Eine solche „Vergiftung“ des Filaments ist durch eine erhöhte Kohlenstoffanlagerung auf der Filamentoberfläche bedingt (vgl. Kap. 3.1 und in /Som90,Mei90,Hsu92,Dan94/). Demnach wird die Filamentoberfläche bezüglich der Erzeugung von atomarem Wasserstoff passiviert. Die Meßdaten in Abbildung 3.4 und 3.5 sind in der Reihenfolge, in der sie gemessen wurden, durch Linien verbunden. Die Konsistenz der Messungen zeigt, daß die Kohlenstoffanlagerung bei hohen Methankonzentrationen im Prozeßgas ein reversibler Prozeß ist.

Für die folgenden Messungen und die in Kapitel 2 beschriebenen Depositionen lag die Filamenttemperatur stets über 2250 K und der Anteil von Methan im Prozeßgas betrug in allen Depositionen maximal 1%, so daß eine solche Passivierung der Filamentoberfläche bei diesen Experimenten ausgeschlossen werden kann.

3.3 Transportphänomene der Gasphase

In Abbildung 3.6a ist der Verlauf der Filamentleistung über dem Kammerdruck für verschiedene Gase aufgetragen. Während dieser Experimente wurde die Filamenttemperatur auf einem konstanten Wert von etwa 2320 K gehalten. Daneben ist die während des Experiments gemessene Substrattemperatur dargestellt (vgl. Abb. 3.6b). Beide Größen zeigen ein anwachsendes Signal bis zu einem Kammerdruck von ca. $p_0 = 20$ mbar. Dies entspricht dem Übergang von molekular-viskoser zu viskoser Strömung /Gat93/. Im Bereich niedriger Drücke sind die Stoßprozesse der Gasteilchen noch relativ unbedeutend. Für Drücke oberhalb von p_0 bestimmen die Stoßprozesse die Teilchenbewegung, den Wärmetransport, usw. Der Teilchentransport im Bereich oberhalb von p_0 findet in erster Linie durch Diffusion statt. Die Pecletzahl des Massentransfers, die das Verhältnis des Massentransfers durch Konvektion relativ zur Diffusion angibt, liegt für einen Druck von 25 mbar Wasserstoff bei einem Wert von etwa 0,1 ($T = 1500$ K, vgl. /Tan92,Gat94/). Sowohl die Filamentleistung als auch die Substrattemperaturen sind oberhalb des Übergangsbereichs weitgehend unabhängig vom Kammerdruck. Dies entspricht der Beobachtung, daß die Abscheidequalität in einem weiten Druckbereich über 20 mbar konstant ist, bei niedrigeren Drücken aber merklich abnimmt /Bad88,Buc89,Kon92,Fab93,Mat93/. Bei den Abscheideexperimenten wurde mit einem Kammerdruck von 40 mbar - also deutlich oberhalb des Übergangsbereichs - gearbeitet.

Unterschiede im Verlauf der beiden Meßgrößen (Filamentleistung und Substrattemperatur) zeigen sich insbesondere bei der Zugabe von Kohlenwasserstoffen in die Gasphase. Diese Unterschiede werden in Kapitel 3.3.2 diskutiert.

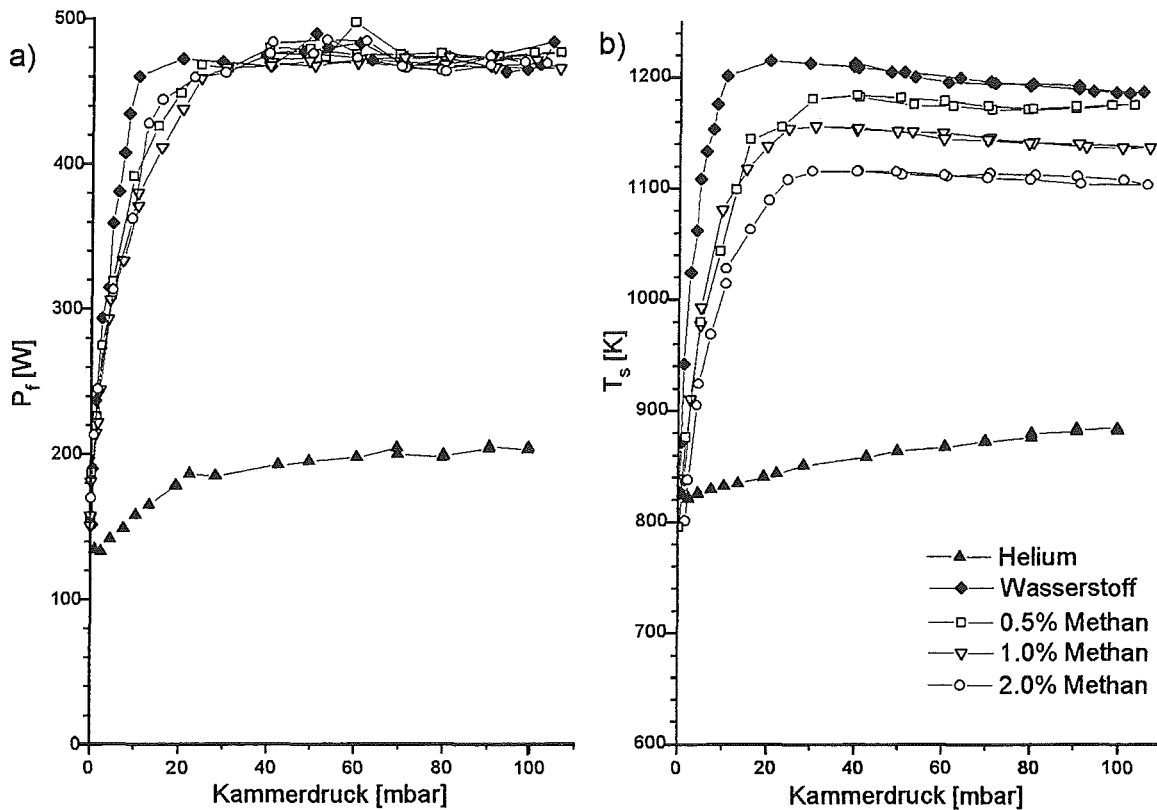


Abb. 3.6. Abhängigkeit der Filamentleistung a) und der Substrattemperatur b) vom Druck verschiedener Gase.

3.3.1 Leistungsbilanz des Filaments

Wie im Falle der reinen Strahlung, d.h. unter Vakuum, läßt sich auch in den verschiedenen Gasatmosphären eine Leistungsbilanz für die gemessenen Leistungsabflüsse vom Filament aufstellen. Dazu muß allerdings die einfache Leistungsbilanzgleichung 3.2 um die Beiträge, die aus der Anwesenheit der Gase entstehen, erweitert werden.

Die aus dem Strom und der Spannung berechnete Filamentleistung (P_f) setzt sich zusammen aus Beiträgen von Wärmeverlusten der Zuleitungen (P_{Zul}), der Strahlung des Filaments (P_{Str}), der Wärmeleitung der Gase ($P_{Leit,G}$) und schließlich der Leistung, die zur Dissoziation von molekularem Wasserstoff (P_{Diss}) aufgewendet wird:

$$P_f = P_{Zul} + P_{Str} + P_{Leit,G} + P_{Diss} \quad (3.3)$$

Die elektrischen Leitungsverluste in den massiven Kupferzuleitungen zum Filament sind vergleichsweise gering. Der Wärmeabfluß vom Filament zur Halterung wurde unter Berücksichtigung des temperaturabhängigen Wärmeleitkoeffizienten von Wolfram /CRC74/ und des Filamentdurchmessers bestimmt ($P_{Zul} = 3,5$ W). Der Beitrag der Wärmestrahlung des Filaments ergibt sich aus der Filamentleistung unter Vakuumbedingungen

abzüglich der Wärmeleitungsverluste ($P_{\text{Str}} = 146,5 \text{ W}$). Die Auswirkung der Wärmeleitung durch das Gas allein zeigt sich in einer erhöhten Leistungsabgabe des Filaments unter einer Heliumatmosphäre. Der Beitrag der Wärmeleitung von molekularem Wasserstoff läßt sich aus den Werten von Helium berechnen ($P_{\text{Leit,G}} = 87 \text{ W}$, vgl. Kap.3.2). Mit Gleichung 3.3 ergibt sich dann der Anteil der Leistung, der allein auf die Dissoziation von Wasserstoff zurückzuführen ist ($P_{\text{Diss}} = 238 \text{ W}$). Dieser Wert entspricht ca. 50% der vom Filament abgegebenen Gesamtleistung. Mit einer Dissoziationsenergie von $4,7 \text{ eV /Wol92,Gat93/}$ ergibt sich daraus eine Erzeugungsrate von $6,3 \cdot 10^{20}$ Wasserstoffatomen (H_{at}) pro Sekunde. Die Erzeugungsrate pro Flächenelement des hier verwendeten Filaments beträgt $5,7 \cdot 10^{20} H_{\text{at}}/\text{cm}^2/\text{sec}$.

3.3.2 Wärmetransport zum Substrat

Nachdem die Leistungsbilanz eine Quantifizierung der Erzeugungsrate von atomarem Wasserstoff am Filament ermöglicht hat, stellt sich die Frage, welche Menge des atomaren Wasserstoffs das 5 mm entfernte Substrat erreicht und dort wirksam werden kann. Eine Meßgröße dafür stellt die Erhöhung der Substrattemperatur relativ zur Substrattemperatur bei reiner Strahlung und Wärmeleitung von Helium dar. Eine merkliche Erhöhung der Substrattemperatur durch die Wirkung des atomaren Wasserstoffs ist in Abbildung 3.6b sichtbar. Der Verlauf zeigt jedoch Unterschiede zur Filamentleistung in Abbildung 3.6a, die die Erzeugungsrate atomaren Wasserstoffs widerspiegelt. Unterhalb von p_0 wird die Erzeugungsrate am Filament wegen der Druckabnahme geringer und dementsprechend sinkt auch die Substrattemperatur ab. Oberhalb von p_0 nimmt die Substrattemperatur ebenfalls ab, während die Erzeugungsrate weitgehend konstant bleibt. In diesem Bereich werden Verlustprozesse in der Gasphase bedeutsamer (Gasphasenrekombination von atomarem Wasserstoff /Gat93/). Die Abnahme beträgt jedoch nur wenige Prozent/mbar.

Obwohl der atomare Wasserstoff eine sehr reaktive Spezies ist, ist die Gasphasenrekombination in reinem Wasserstoff sehr gering, da für diesen Prozeß ein dritter Stoßpartner notwendig ist ($\text{H} + \text{H} + \text{X} \rightarrow \text{H}_2 + \text{X}$, bei gleichzeitiger Erhaltung von Energie und Impuls). Dementsprechend groß ist die Diffusionslänge ($\sim 1 \text{ cm}$) und ebenfalls der Bruchteil des atomaren Wasserstoffs, der die Substratoberfläche erreicht. Das Verhältnis der Konzentration von atomarem Wasserstoff in Filament- (f) bzw. Substratnähe (s) liegt im Bereich von $[\text{H}]_s/[\text{H}]_f = 0,8 - 0,9$ /Goo90,Che92, Gat93/. Mit dem berechneten Formfaktor $F_{\text{fs}} = 0,04$ und der Erzeugungsrate ergibt sich eine Flußdichte von atomarem Wasserstoff auf das Substrat von $J_{\text{H}} = 2,1 \cdot 10^{19} H_{\text{at}}/\text{cm}^2/\text{sec}$.

Die Temperaturerhöhung ist jedoch nicht auf einfache Weise mit der atomaren Wasserstoffflußdichte in Beziehung zu setzen. Zunächst gibt es unterschiedliche Oberflächenreaktionen, die einen Beitrag leisten. Dazu zählen:

- a) Die Rekombination von Wasserstoffatomen der Gasphase auf dem Substrat ($\Delta E = 4,7 \text{ eV}$). Die Reaktionswahrscheinlichkeit für einen solchen Prozeß kann Werte bis zu $p = 0,28$ erreichen /Kra93/.
- b) Die Rekombination eines Gasphasenatoms mit Oberflächenwasserstoff (Abstraktion, $\Delta E = 0,3 - 0,6 \text{ eV}$ /Bre90,Pag91,Fra93/). Der Anteil an gesättigten Oberflächenbindungen beträgt unter Wachstumsbedingungen ca. $\Theta_H = 0,80 - 0,97$ /Ang93a,But93,Tho94,Daw95/ und die Reaktionswahrscheinlichkeit wird mit Werten von $p = 4 \cdot 10^{-3}$ bis $0,3$ angegeben /Har93,Gat93,Col93,Cha93/.
- c) Die Anlagerung eines Wasserstoffatoms an eine freie radikalische Oberflächenbindung ($\Delta E = 1 - 1,1 \text{ eV}$ /Bre90/). Die Konzentration an freien radikalischen Bindungen beträgt $1 - \Theta_H$ und die Reaktionswahrscheinlichkeit bis zu $0,8$ /Acc93,Tho94/.
- d) Die Anlagerung eines Wasserstoffatoms an eine rekonstruierte Oberflächenbindung ($\Delta E = 0,63 \text{ eV}$ /Bre90/). Der Anteil der rekonstruierten Oberflächenbindungen ist jedoch unter Wachstumsbedingungen eher gering, da eine Rekonstruktion der freien Oberflächenbindungen erst bei sehr niedrigen Wasserstoffbedeckungen auftritt.

Zusätzlich sind die Reaktionen a) und b) mit einem thermischen Akkomodationskoeffizienten behaftet /Gat93/, der für Oberflächenreaktionen ohne chemische Bindung zum Substrat sehr klein sein kann. Ein Teil der Reaktionsenergie wird dann in Form von Schwingungen des rekombinierten freien Wasserstoffmoleküls ($E_{\text{vib}} = 0,54 \text{ eV}$, $E_{\text{rot}} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$) und als kinetische Energie abgeführt werden /Cha93/.

Die folgenden Abschätzungen beruhen auf der Grundlage der Rekombinationsreaktion a) und auf der Annahme einer vollständigen Energieübertragung. Die Näherung liefert eine untere Abschätzung der Anzahl der Reaktionen von atomarem Wasserstoff mit der Substratoberfläche.

Aus der Leistungsbilanzrechnung resultiert eine Leistungszufuhr aufgrund der chemischen Reaktionen von $P = 8,6 \text{ W/cm}^2$. Daraus ergibt sich eine Rate von $R_H = 2,3 \cdot 10^{19}$ Oberflächenreaktionen/cm²/sec, die praktisch mit der Wasserstoffflußdichte auf das Substrat (J_H) übereinstimmt. Aus der hohen Oberflächenreaktionsrate folgt, daß nur sehr effektive Prozesse in bezug auf den Energietransport in Frage kommen. Das heißt, die Reaktionen sollten einen hohen Energieübertrag und eine hohe Reaktionswahrscheinlichkeit besitzen.

Die hohe Oberflächenreaktionsrate des atomaren Wasserstoffs ist zu vergleichen mit der Rate, mit der Kohlenstoffatome aus der Gasphase in das Diamantgitter eingebaut werden. Bei einer maximalen Wachstumsrate von $1 \text{ }\mu\text{m/h}$ ist diese ungefähr eine Monolage pro Sekunde oder $3,14 \cdot 10^{15} \text{ C}_{\text{at}}/\text{cm}^2/\text{sec}$. Das bedeutet, daß der Anlagerung eines Kohlenstoffatoms über 5000 Oberflächenreaktionen des atomaren Wasserstoffs vorausgehen.

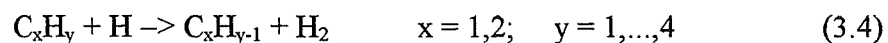
An diesem Punkt sollen zwei weitere wesentliche Funktionen des atomaren Wasserstoffs in dem hier untersuchten CVD-Prozeß festgehalten werden. Zunächst ist dies der Wärmetransport zum Substrat. Der Anteil der Rekombinationsreaktionen auf der Substratoberfläche an der zugeführten Gesamtenergie beträgt in diesem System etwa 50%.

Die zweite Funktion bezieht sich auf die Bedeutung der Reaktion des atomaren Wasserstoffs mit rekonstruierten und radikalischen Oberflächenbindungen. Die berechnete hohe Reaktionsrate bedeutet eine Begrenzung der Lebensdauer von radikalischen und rekonstruierten Bindungen auf der Oberfläche durch die Reaktionen mit atomarem Wasserstoff von $\tau \leq 2 \cdot 10^{-4}$ sec (vgl. /But93,Daw95/ $\tau = 0,2-1,5 \cdot 10^{-5}$). Damit trägt der atomare Wasserstoff wesentlich zur Stabilisierung der Oberflächenbindungen von Diamant während des Wachstumsprozesses bei. Die hier ermittelten Werte stellen eine wichtige Grundlage für den Vergleich mit den Ergebnissen der Molekularstrahlexperimente in Kapitel 4 und 5 dar.

3.3.3 Aktivierung von Kohlenwasserstoffen

Einen deutlich stärkeren Einfluß als der Druck in der Depositionskammer hat die Kohlenwasserstoffkonzentration im Prozeßgas auf die Substrattemperatur (siehe Abb. 3.6). Anteile bis zu 2% Methan haben - bei der hier verwendeten Filamenttemperatur von $T_f = 2320$ K - keinen Einfluß auf die Erzeugungsrate von atomarem Wasserstoff. Demnach liegt eine Filament-„Vergiftung“, wie sie von anderen Autoren für niedrigere Filamenttemperaturen bereits beobachtet wurde, nicht vor (vgl. Kap. 3.2).

Die niedrigere Substrattemperatur ist auf Gasphasenreaktionen des atomaren Wasserstoffs mit Kohlenwasserstoffmolekülen zurückzuführen. Dazu gehören in erster Linie die Reaktionen /Goo90/:



Die Absenkung der Substrattemperatur entspricht einer reduzierten Wärmezufuhr und damit einem reduzierten Fluß von atomarem Wasserstoff. Abbildung 3.7 zeigt die Abhängigkeit der Substrattemperatur vom Anteil an Kohlenwasserstoffen im Prozeßgas in einer eigenen Meßreihe. Die Temperaturzunahme ist für eine Zugabe von 0,5% Methan bereits gestört und fällt bis zu Konzentrationen von 1% Methan stark ab. Über 2% Methan ist die Substrattemperatur fast unabhängig von der Kohlenwasserstoffkonzentration. An der rechten Skala sind die Reaktionsraten (R_H) angegeben, die auf der Grundlage der Energiezufuhr durch den verbleibenden atomaren Wasserstoff berechnet wurden. Demnach nimmt der Fluß von atomarem Wasserstoff auf die Oberfläche um etwas mehr als 30% ab. Diese Daten sind vergleichbar mit Werten, die durch ähnliche Leistungsbilanzrechnungen /Gat93/, aber auch durch Laserfluoreszenzmessungen /Mei90/ gewonnen wurden. Andere Autoren finden bei höherem Methananteil eine Reduktion der Wasserstoffkonzentration um bis zu zwei Größenordnungen (vgl. /Hsu91,Vet93/). Modellrechnungen zeigen jedoch, daß eine solche Reduktion nicht durch die Gasphasenreaktionen des atomaren Wasserstoffs, sondern durch die erwähnten Filamentvergiftungen hervorgerufen wird /Dan94/.

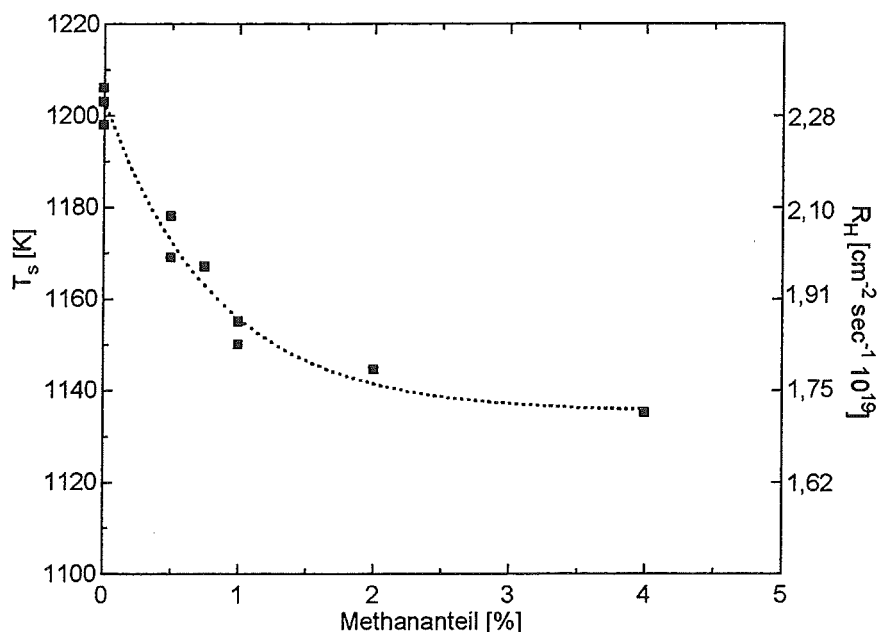


Abb. 3.7. Abhängigkeit der Substrattemperatur vom Methananteil im Prozeßgas.

Eine quantitative Bestimmung der Konzentration von radikalischen Wachstumsspezies aus der Absenkung des Flusses von atomarem Wasserstoff ist nicht möglich, da die Diffusionslängen für die radikalischen Reaktionsprodukte sehr gering sind (≤ 2 mm). Bei einer Aktivierung der Kohlenwasserstoffe durch das Filament allein wäre die Konzentration von radikalischen Wachstumsspezies am Ort des Substrats ($h = 5$ mm) deshalb bereits sehr niedrig.

Durch die Regeneration von aktiven Wachstumsspezies nach Gleichung 3.4 erfüllt der atomare Wasserstoff also eine weitere wichtige Aufgabe im CVD-Prozeß. Die hohe Konzentration von atomarem Wasserstoff auch in größeren Entfernungen vom Filament ermöglicht eine Regeneration von reaktiven Wachstumsspezies in der Nähe des Substrats. Simulationsrechnungen zeigen denn auch, daß die ortsabhängigen Konzentrationen von Wasserstoff und radikalischen Spezies stark aneinander gekoppelt sind [Dan94]. Für die hier verwendeten Parameter ergibt sich ein Verhältnis von $[H]/[CH_3] \approx 10$. Unter diesen Bedingungen beträgt der Fluß an Methylradikalen auf das Substrat mindestens $2 \cdot 10^{18} \text{ CH}_3/\text{cm}^2/\text{sec}$. Die Absorptionswahrscheinlichkeit von Methyl auf Diamant unter Berücksichtigung der maximalen Wachstumsrate liegt dann bei etwa $2 \cdot 10^{-3}$. Sie ist damit sehr viel geringer als die Reaktionswahrscheinlichkeit von atomarem Wasserstoff auf der Diamantoberfläche.

4. Molekularstrahlexperimente mit atomarem Wasserstoff

In der Einleitung zu dieser Arbeit ist auf die verschiedenen Funktionen des Wasserstoffs in der Niederdrucksynthese von Diamant hingewiesen worden. Im ersten Abschnitt wurde festgestellt, daß der atomare Wasserstoff eine wichtige Rolle bei der Aktivierung der Diamantoberfläche spielt. Messungen zeigten jedoch auch eine beträchtliche Verunreinigung der Diamantschichten durch Wasserstoff, der während des Wachstumsprozesses vor allem an Korngrenzen in das Diamantmaterial eingebaut wird. Danach wurde die Gasphase durch Messungen und Modellrechnungen hinsichtlich der Wirkungsweisen des atomaren Wasserstoffs beschrieben. Es zeigte sich, daß der atomare Wasserstoff wesentlich zum Wärmetransport auf das Substrat beiträgt. Außerdem wurde die Reaktionsrate von atomarem Wasserstoff auf der Diamantoberfläche bestimmt ($R_H = 2,3 \cdot 10^{19} \text{ H}_a/\text{cm}^2/\text{sec}$).

In diesem Abschnitt werden Experimente vorgestellt, mit denen die Wirkung eines Molekularstrahls von thermischem atomarem Wasserstoff allein auf die Diamantoberfläche untersucht wurde. Die Flußdichte an atomarem Wasserstoff betrug in diesen Experimenten nur $1-0,3 \cdot 10^{16} \text{ H}_a/\text{cm}^2/\text{sec}$. Die Molekularstrahlexperimente stellen eine Simulation der Prozesse unter CVD-Bedingungen auf sehr viel größeren Zeitskalen dar. Insbesondere die Entdeckung eines Effektes des atomaren Wasserstoffs /Wül95a/ auf die Diamantoberfläche wird dazu diskutiert werden. Im Rahmen eines Projektes, Diamant mit Hilfe von Molekularstrahlen aus aktivierten Kohlenwasserstoffen und atomarem Wasserstoff zu deponieren /Bon94/, wurde zum Beispiel die Bildung von Graphit auf der Diamantoberfläche beobachtet. Erstaunlich war, daß auch bei einer Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff allein eine solche „Graphitisierung“ beobachtet wurde. Der Arbeitsbegriff „Graphitisierung“ geht auf die Auswertung von Auger- und Ramanspektren zurück und wird in den folgenden Kapiteln näher spezifiziert.

Zunächst wurde vermutet, daß es sich bei dem beobachteten Phänomen um eine Rekonstruktion von Oberflächenbindungen handelt, wie sie aus zahlreichen Veröffentlichungen schon bekannt ist /Lan66,Ham90/. Außerdem blieben für eine geraume Zeit Zweifel, ob die Graphitisierung nicht auf den Wasserstoff, sondern zum Beispiel auf Kohlenwasserstoffe im Restgas oder auf die katalytische Wirkung von abgedampftem Wolfram zurückzuführen sei.

In einer Reihe von Experimenten zur Messung der Desorption des Wasserstoffs von Diamant und zur Untersuchung der Rekonstruktion der Diamantoberfläche wurde nach wiederholter Wasserstoffexposition über eine bleibende Veränderung der Oberfläche berichtet. Dies bezog sich sowohl auf die Abschwächung von Diffraktionssignalen als auch auf die Beobachtung von graphitischen Phasen [Lur77, Pat86, Ham90, Tho92b, Kor93, Sme95]. Eine substantielle Schädigung der Diamantoberfläche wurde dabei jedoch ebenso wenig systematisch untersucht wie der Zusammenhang mit atomarem Wasserstoff. Mit Hinweis auf die Bedeutung des atomaren Wasserstoffs für das Diamantwachstum und die Konzentration dieser Spezies während des Wachstumsprozesses wird eine substantielle Schädigung von Diamant durch atomaren Wasserstoff eher angezweifelt.

Dementsprechend wurde ein Versuchsprogramm konzipiert, mit dem untersucht werden sollte, ob die beobachtete Graphitisierung tatsächlich auf den Einfluß von atomarem Wasserstoff zurückzuführen ist. Zusätzlich sollte ermittelt werden, unter welchen Bedingungen eine Schädigung von Diamant zu beobachten ist und welche physikalischen und chemischen Eigenschaften (Bindungsverhältnisse, Kristallinität, Erosionsverhalten) diesem neuartigen Effekt zugrunde liegen und in welchem Ausmaß die Diamantoberfläche durch den atomaren Wasserstoff beeinflusst wird. Schließlich wird versucht, den Prozeß der Graphitisierung durch ein einfaches atomistisches Modell zu beschreiben.

4.1. Versuchsaufbau des Molekularstrahlexperiments

Die hier verwendete Quelle für atomaren Wasserstoff wurde bereits in anderen Arbeiten ausführlich beschrieben [Rein92, Bis93, Bon94]. Die Quelle besteht im wesentlichen aus einem Wolframröhrchen, welches zur Einlaßseite in einen Kupferblock zur Kühlung eingelötet ist. Vakuumseitig wird das Röhrchen durch Elektronenstoß geheizt. Dazu ist das Röhrchen mit einem Filament in einem Abstand von etwa 5 mm umgeben, das auf einem negativen Potential relativ zum Röhrchen von 1,6 kV gehalten wird. Beim Erhitzen des Filaments durch Stromdurchgang werden Elektronen emittiert, die im elektrischen Feld auf das Röhrchen beschleunigt werden. Die Temperatur des Röhrchens wird durch den e^- -Emissionsstrom des Filaments eingestellt und durch eine Stromregelung während der Experimente konstant gehalten. Die Temperatur am Röhrchenende betrug typischerweise etwa 2500 K bei einem Emissionsstrom von 60 mA. Bei dieser Temperatur wird der durch das Röhrchen strömende Wasserstoff zum großen Teil dissoziiert und in einem Strahl kollimiert. Bei einem Vordruck von 2,5 mbar und einer Durchflußrate von 2 sccm ergibt sich im Zentrum des Strahls eine Flußdichte von etwa $3,5 \cdot 10^{15} \text{ H}_a/\text{cm}^2/\text{sec}$.

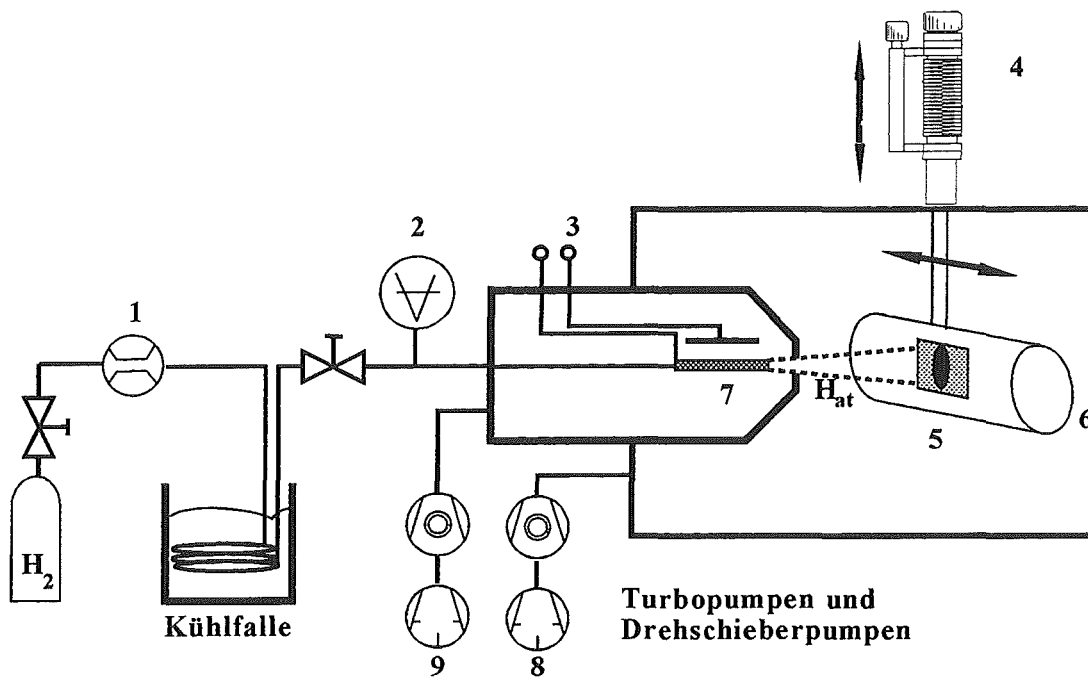


Abb. 4.1. Versuchsaufbau des Molekularstrahlexperimentes. 1) Gasflußregler, 2) Kapazitätsmanometer (Vordruck am Wolframröhrchen), 3) Hochspannung, 4) Manipulator, 5) Diamantprobe, 6) Probenhalterung mit Probenheizung, 7) Wolframröhrchen der Quelle für atomaren Wasserstoff mit differentieller Pumpstufe, 8) Pumpsystem der Präparationskammer, 9) Pumpsystem der Wasserstoffquelle.

Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Versuchsaufbau des Molekularstrahlexperimentes, an dem gegenüber früheren Messungen einige Verbesserungen durchgeführt wurden. Zunächst wurde die Einlaßseite des Röhrchens mit einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff ausgerüstet. Dies war notwendig, da selbst geringe Verunreinigungen von Sauerstoff in Form von Wasser zu einer starken Erosion von Wolfram im Röhrchen führten. Außerdem wurde der Restgasdruck in der Präparationskammer durch eine gründliche Oberflächenreinigung um zwei Größenordnungen reduziert. Auf diese Weise konnte der Partialdruck von Kohlenwasserstoffen im Restgas der Kammer auf unter 10^{-10} mbar abgesenkt werden.

Vor jedem neuen Versuch wurde das Röhrchen drei Tage lang ausgeheizt. Danach erfolgte eine Spülung des heißen Röhrchens unter Versuchsbedingungen für weitere zwei Tage. Erst danach wurde die Diamantprobe in die Präparationskammer eingeschleust und vor dem Röhrchen positioniert. Die Heizung der Probe erfolgte durch die Strahlung eines heißen Filaments, das auf der Rückseite der Probe angebracht war. Deshalb sind Einflüsse durch die Probenheizung auf die Diamantoberfläche auszuschließen. Die Temperatur der Probe wurde mit einem optischen Pyrometer kontrolliert.

4.2. AES-Analyse der Graphitisierung

Nach der Wasserstoffexposition werden die Proben unter Vakuum in eine Analysenkammer geschleust. Diese ist mit einer Elektronenkanone (Hitachi S450LB) ausgestattet, die sowohl zur Abbildung der Probe mittels REM als auch zur Anregung von Augerelektronen dient. So ist es möglich, die Position auf der Diamantprobe für die Augermessungen sehr genau zu kontrollieren. Die Spektroskopie der Augerelektronen erfolgte mit einem sphärischen Sektoranalysator (Fa. VG CLAM100). Die energieaufgelösten Elektronen werden in einem Channeltron gezählt. Sowohl der Analysator als auch die Zähl Elektronik werden über CAMAC-Schnittstellen mit einem Rechner gesteuert (vgl. /Bon94/).

Vor Beginn der Messungen wurde das Augersystem hinsichtlich der Betriebsparameter untersucht (Beschleunigungsspannung, Elektronenstrom, Analysefläche). Messungen an einer Diamantprobe sollten zeigen, wie stark der Einfluß der verschiedenen Parameter auf die Form der gemessenen Augerspektren ist. Als Ergebnis dieser Messungen wurde bei einem Elektronenstrom von 20 nA auf einer Analysefläche von ca. 0,1 mm² gemessen. Dies entspricht einer Stromdichte von $2 \cdot 10^{-5}$ A/cm².

Bei einer Verdoppelung der normalen Meßzeit von bis zu 6 Minuten war keine Veränderung des Spektrums zu beobachten, während eine Verdoppelung des Stroms zu merklichen Veränderungen führte. Deshalb sollte die Stromdichte möglichst niedrig eingestellt werden. Bei einer weiteren Reduktion des Elektronenstroms würde allerdings das Signal-zu-Rausch-Verhältnis stark abnehmen und eine Vergrößerung der Analysefläche ist durch die angestrebte örtliche Auflösung der Augermessungen begrenzt. Daher wurden die Messungen bei einer möglichst hohen aber unkritischen Stromdichte durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Elektronen war gemäß der Eichmessungen unkritisch und betrug 10 kV. Unter diesen Bedingungen konnte keine Veränderung der Spektren durch den Primärelektronenstrahl während der normalen Meßzeiten festgestellt werden.

4.2.1 Augerelektronenspektroskopie an Kohlenstoff

Die Augerelektronenspektroskopie (AES) gehört nicht zu den gängigen Methoden der Untersuchung von synthetischen Diamantschichten. Dies hat in erster Linie zwei Gründe: Zunächst ist AES eine oberflächenempfindliche Analysetechnik. Eine qualitative Bewertung von deponierten Diamantschichten mit Schichtdicken, die typischerweise im Mikrometerbereich liegen, ist mit dieser Methode nicht möglich. Außerdem sind die Bedingungen während des Diamantwachstums ungeeignet für eine in-situ-Analyse der Oberfläche während des Wachstumsprozesses. Schließlich ist eine Beurteilung der Oberfläche hinsichtlich einer Wasserstoffbedeckung durch AES nicht möglich. Für die Analyse der hier durchgeführten Molekularstrahlexperimente stellt die Methode jedoch eine geeignete Meßtechnik dar, inbeson-

dere, weil sie eine Unterscheidung verschiedener Kohlenstoffmodifikationen erlaubt. Die Quantifizierung dieser Komponenten erfordert eine Analyse der Augerspektren.

Der Augerprozeß ist ein mehrphasiger Prozeß. Das anregende Elektron mit einer Energie von 10 keV führt zunächst zur Ionisation einer inneren Schale, im Falle des Kohlenstoffs der K-Schale. Diese wird nach kurzer Zeit durch ein Elektron aus dem Valenzband (V_1) aufgefüllt. Die freiwerdende Energie wird an ein zweites Elektron des Valenzbandes (V_2) abgegeben. Die Energie des Elektrons übersteigt deutlich die Austrittsarbeit (E_A) des Materials, so daß der größte Teil in Form von kinetischer Energie zur Verfügung steht. Die kinetische Energie des Augerelektrons über der Probe liegt dann, entsprechend der involvierten Valenzbandelektronen (V_1 und V_2), bei einer Energie von:

$$E = E_K - E_{V1} - (E_{V2} - E_A) \quad (4.1)$$

Die Bindungsenergie der K-Schale ist, gemessen an der Auflösung des Spektrometers, scharf ($\delta E_K = 0,06 \text{ eV /Hou86a/}$). Dasselbe gilt auch für die Austrittsarbeit der Elektronen. Die Elektronen des Valenzbandes weisen jedoch eine - für die Bindungsverhältnisse spezifische - Energieverteilung auf. Die Besetzungsdichte $Z(E)$ der Energiezustände gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Elektron der Energie E_V am Augerprozeß beteiligt ist. Da in jedem Fall zwei Elektronen des Valenzbandes betroffen sind, ergibt sich das gemessene Spektrum als eine Selbstfaltung der Zustandsdichte des Valenzbandes. Gerade die Zustandsdichte ist jedoch für unterschiedliche Kohlenstoffmodifikationen jeweils charakteristisch.

Zusätzlich wird das Spektrum durch Plasmonanregungen, durch Abschirmungsprozesse der entstehenden Lochzustände und die Anregung von Excitonen beeinflusst /Hou86a,Cin89,Ram89,Kov94/. Dazu kommt die instrumentelle Verbreiterung aufgrund der begrenzten Energieauflösung des Analysators. Dementsprechend bedarf eine Entfaltung der Spektren mit dem Ziel, die Zustandsdichte des Valenzbandes zu ermitteln, eines erheblichen meßtechnischen und analytischen Aufwands.

Es gibt für Kohlenstoffmaterialien im wesentlichen zwei Bindungszustände. Entweder sind die Kohlenstoffatome bei einer sp^2 -Hybridisierung graphitartig oder bei einer sp^3 -Hybridisierung diamantartig gebunden. Eine klare Einteilung der Bindungszustände existiert jedoch nur für kristalline Materialien. Für amorphen Kohlenstoff ist im Prinzip eine große Bandbreite der Anteile und der Verteilung von sp^2 - und sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen möglich, die auch wechselseitige Bindungen aufweisen können. Diese Verteilung kann sich bis hinab in atomare Dimensionen erstrecken. Dementsprechend variabel ist auch die über die Augermessung analysierte Besetzungsdichte der Valenzelektronen eines amorphen Kohlenstoffmaterials. Aus diesem Grund wird zur Analyse von gemischten Kohlenstoffkomponenten meist eine empirische Zuordnung anhand von Referenzspektren verschiedener Standards unternommen.

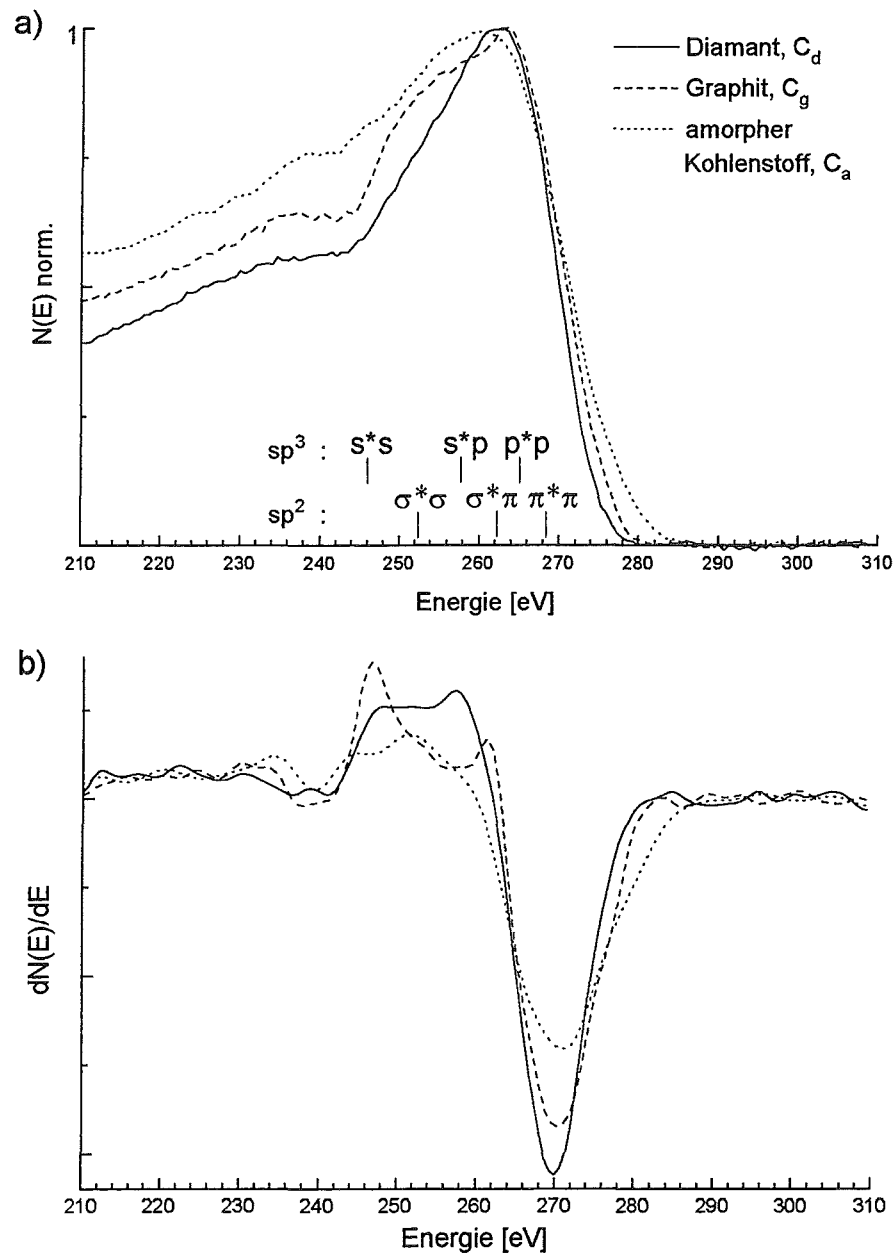


Abb. 4.2. Augerspektren der Probenstandards: a) das direkt gezählte Spektrum $N(E)$, b) das differenzierte Spektrum $dN(E)/dE$.

In Abbildung 4.2a sind die Augerspektren eines Diamanteinkristalls, einer Probe von kristallinem Graphit sowie einer Probe aus amorphem Kohlenstoff dargestellt. Diese Spektren werden später als Referenzspektren benutzt und dann mit C_d , C_g und C_a bezeichnet. Die Spektren sind im direkten Zählmodus $N(E)$ aufgenommen und bereits um einen linearen Untergrund korrigiert, der für Energien über 283 eV angepaßt ist. Außerdem wurden die Spektren bezüglich ihres Maximums auf 1 normiert. Schließlich mußten sie noch auf einen Energiewert normiert werden, da insbesondere die isolierenden Diamantschichten starke Aufladungseffekte mit Peakverschiebungen bis zu 7 eV aufwiesen. In der Graphik sind die Positionen der Maxima der selbstgefalteten Ein-Elektron-Zustandsdichten unter Berücksich-

tigung der Abschirmungseffekte von Valenzband-Lochzuständen für Graphit ($\sigma^*\sigma$, $\pi^*\sigma$, $\pi^*\pi$) und Diamant ($s*s$, $p*s$, $p*p$) durch Striche angedeutet /Hou86b,Kov94/. Das Diamantspektrum wird durch drei Komponenten entsprechend den drei Anteilen der σ -Elektronen beschrieben (vgl. /Ram87,Kov94/). Im Energiebereich unterhalb dieser Komponenten wird das Spektrum durch Plasmonverluste bestimmt.

Das Diamantspektrum wurde an der (110)-Oberfläche eines natürlichen Diamanteinkristalls (Typ IIa) gemessen. Vor der Messung wurde der Diamant in der Analysekammer für ca. 1 Minute auf 600°C aufgeheizt, um die Oberfläche von Adsorbaten zu befreien. Die Oberflächenbedeckung durch Wasserstoff sollte bei diesen Temperaturen nicht beeinflusst werden. Obwohl der Wasserstoff im Augerspektrum nicht nachweisbar ist, garantiert der Wasserstoff durch die Terminierung der Oberflächenbindungen eine reine sp^3 -Konfiguration der Oberflächenatome des Diamanten. Als Graphitstandard wurde ein hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) verwendet. Die Augermessungen erfolgten in diesem Fall auf der (0001)-Fläche (basale Graphitebene). Der hier verwendete Standard für amorphen Kohlenstoff bestand aus einer Diamantschicht ($d = 13,5 \mu\text{m}$), die eine Stunde lang mit Argonionen einer Energie von 4 keV bei einer Ionenstromdichte von $5 \cdot 10^{15} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2/\text{sec}$ beschossen wurde. Bereits nach 10-minütigem Beschuß zeigte das Spektrum eine Sättigung in der Form, wie sie in Abbildung 4.2a für amorphen Kohlenstoff gezeigt ist. Mit TRIM-Rechnungen wurde bestätigt, daß das Diamantmaterial nach einer Minute bis zu einer Tiefe von über 60 Å - und damit weit über die Informationstiefe der Augerelektronen hinaus - vollkommen amorphisiert ist /Lit95/. Das heißt, es gibt in diesem Material nur noch lokale Bindungskonfigurationen von Kohlenstoffatomen. Da die Art der Herstellung eine reproduzierbare Präparation darstellt, kann man auch hier von einem Probenstandard sprechen. In Abbildung 4.2b sind die differenzierten Spektren $dN(E)/dE$ der drei Probenstandards gezeigt. In beiden Darstellungen wird deutlich, daß sich die Spektren vor allem im Energiebereich von 230-270 eV unterscheiden. Zudem zeigt Abbildung 4.2a, daß gerade in diesem Bereich die Maxima der selbstgefalteten Elektronenzustandsdichten liegen, die für die jeweiligen Kohlenstoffmodifikationen charakteristisch sind. Dementsprechend wird zur Quantifizierung der Kohlenstoffmodifikationen dieser Teil des Augerspektrums zu analysieren sein.

4.2.2 Analyse unterschiedlicher Kohlenstoffmaterialien

Der Weg zur quantitativen Analyse von graphitischen und diamantartigen Anteilen in Kohlenstoffmaterialien wird durch die charakteristischen Unterschiede der Referenzspektren in Abbildung 4.2a und b gewiesen. Dazu wurden die in Abbildung 4.2a gezeigten Spektren als Referenzspektren benutzt. Mit einem Analyseprogramm wurden die gemessenen Spektren (C_{gem}) in der oben beschriebenen Weise normiert. Danach wird ein synthetisches Spektrum als

eine Superposition der Referenzspektren C_d , C_g und C_a erzeugt. Schließlich wird ein Qualitätsparameter ε berechnet, der die Summe aller Differenzbeträge des gemessenen und des synthetischen Spektrums im Energieintervall von 230 bis 265 eV ist:

$$\varepsilon = \sum_i |C_{\text{gem}}(E_i) - (\alpha C_d(E_i) + \beta C_g(E_i) + \gamma C_a(E_i))| \quad (4.2)$$

Die minimale Abweichung $\varepsilon_{\min}$ entspricht der optimalen Dekomposition des gemessenen Spektrums in die Anteile von Diamant (α), Graphit (β) und amorphem Kohlenstoff (γ). Für die Koeffizienten gilt die Nebenbedingung: $\alpha + \beta + \gamma = 1$. Abbildung 4.3a zeigt das Spektrum einer Komposition von 50% Diamant und 50% amorphem Kohlenstoff. Dazu sind in der Abbildung die Anteile der Spektren von C_a und C_d sowie das synthetisierte Spektrum aufgetragen. Daneben zeigt Abbildung 4.3b die Werte der Abweichung ε vom gemessenen Spektrum für alle möglichen Kombinationen der Referenzspektren. Die Komposition im Ursprung des Koordinatensystems entspricht dem Diamantstandard. Auf den Achsen nehmen die Anteile von Graphit und amorphem Kohlenstoff jeweils zu. Der größte Teil der verbleibenden Abweichung im Minimum des Diagramms ist auf die Streuung der Meßdaten zurückzuführen ($\Delta\varepsilon \approx 0,5$), die nach Gleichung 4.2 betragsmäßig addiert werden.

Die Dekomposition des Spektrums liefert nach dieser Analyse eine Mischung aus Diamant und amorphem Kohlenstoff. Damit ist das wichtigste Ergebnis dieser Analysemethode, daß es sich bei der Nicht-Diamant-Komponente des untersuchten Materials nicht um Graphit, sondern vielmehr um amorphem Kohlenstoff handelt. Dies Ergebnis wird bei der Analyse der Graphitisierung von entscheidender Bedeutung sein.

Die hier verwendete Analysemethode zeigt neben der Integration eines weiteren Standards eine Reihe weiterer Vorteile. Zunächst kann die optimale Dekomposition aus einem Diagramm wie in Abbildung 4.3b sehr leicht abgelesen werden. Außerdem ermöglicht die Darstellung die Einschätzung des Fehlers anhand des Gradienten im Bereich des Minimums ($\varepsilon_{\min}$).

Die Verwendung von reinen kristallinen Materialien für die Referenzproben ermöglicht eine Anbindung der Analyse an allgemeine Standards. Die Probe mit amorphem Kohlenstoff entspricht zwar keinem kristallinen Standard, sie ist jedoch reproduzierbar. Damit ist die Voraussetzung für einen Standard erfüllt /Ste91/. Daß ein C_a -Standard für die Dekomposition notwendig war, resultiert insbesondere aus der Augerintensität für Energien unterhalb von 245 eV. Diese konnte nur durch einen solchen Probenstandard angepaßt werden. Durch eine Faktoranalyse an einem vergleichbaren System wurde die Notwendigkeit, einen amorphen Standard mit in die Analyse einzubeziehen, nachgewiesen /Ste91/. Eine Rechtfertigung für die Einbeziehung eines amorphen Kohlenstoffstandards liefern im nachhinein auch die Ergebnisse der Ramanspektroskopie und die Messungen mittels hochauflösender Transmissions-elektronenmikroskopie.

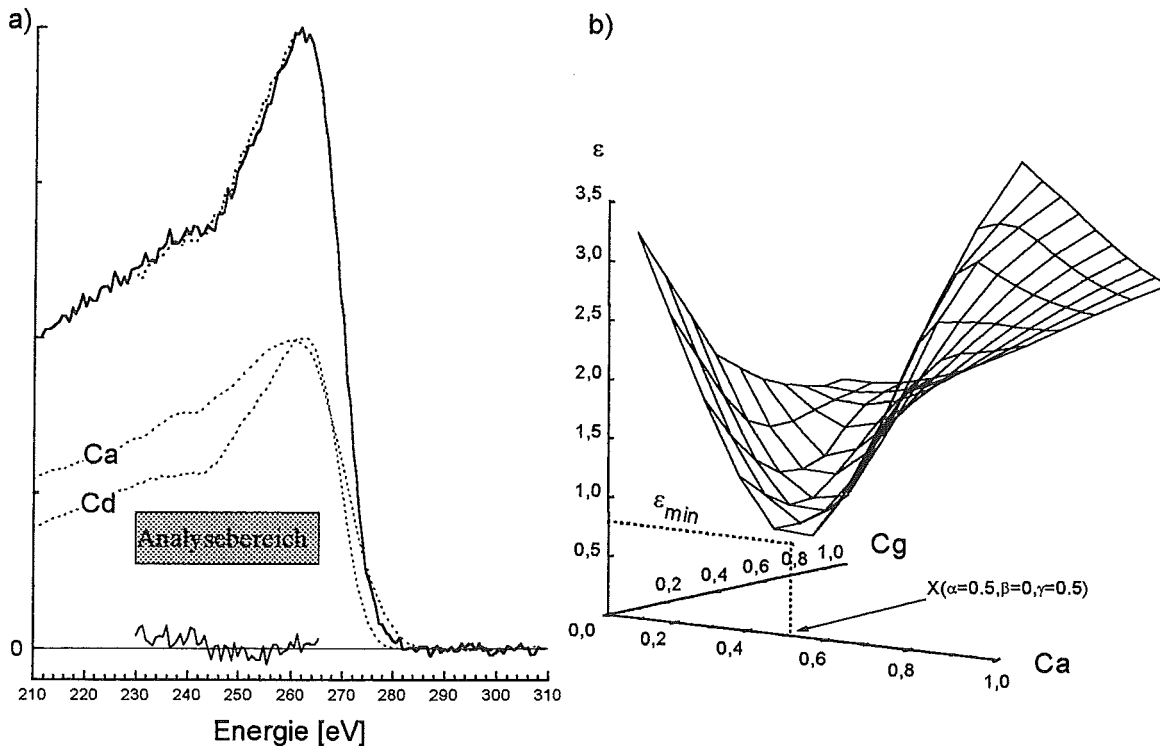


Abb. 4.3. Dekomposition eines Augerspektrums (a) mit der dazugehörigen Berechnung der Abweichungen (ε) für verschiedene Anteile von Graphit (C_g) und amorphem Kohlenstoff (C_a) (b).

Die Grenzen dieser Analyse sind durch folgende Punkte gegeben: Zunächst wird durch die Normierung der Standardspektren eine einheitliche Empfindlichkeit für Diamant, Graphit und amorphen Kohlenstoff in der Analyse vorausgesetzt. Empfindlichkeit in diesem Zusammenhang meint die Relation von Augerintensität zur Materialmenge in Atomprozent der jeweiligen Kohlenstoffmodifikation. Die Augerintensität hängt außerdem von der Geometrie zwischen Primärstrahl, Probenorientierung und Analysator ab, sowie von Materialeinflüssen wie der Dichte und dem Rückstreuoeffizienten für Elektronen. Zusätzliche Fehler ergeben sich aus inhomogenen Aufladungen von Diamantkristalliten in polykristallinen Schichten und durch die Oberflächenrauigkeit der Proben. Diese Faktoren führen zu einem systematischen Fehler, der vermutlich maximal 20% beträgt. An den Eckpunkten von Abbildung 4.3b, die den Probenstandards entsprechen, ist der systematische Fehler sehr viel geringer ($\leq 5\%$), da hier die jeweils reinen Materialien angepaßt werden und die oben genannten Materialeinflüsse nicht eingehen.

Für die folgende Analyse steht damit eine Methode zur Verfügung, die es erlaubt, die beobachteten Einflüsse des atomaren Wasserstoffs auf Diamant bezüglich der jeweils vorliegenden Kohlenstoffmodifikationen zu untersuchen.

4.2.3 Analyse der graphitisierten Diamantschichten

In diesem Abschnitt wird die Wirkung des atomaren Wasserstoffstrahls auf die Diamantoberfläche untersucht. Dabei steht mit AES eine oberflächenempfindliche Analytik zur Verfügung, die eine Unterscheidung und Quantifizierung der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen erlaubt.

Zur Messung wurden die Diamantproben jeweils für einige Zeit dem atomaren Wasserstoffstrahl ausgesetzt, unter Vakuumbedingungen in die Analysekommer transferiert, dort mit AES untersucht und schließlich wieder zur weiteren Beaufschlagung zurückgeschleust. Das Ergebnis einer solchen Experimentserie zeigt das Graphitisierungsprofil in Abbildung 4.4. Die Substrattemperatur während der Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff betrug 900°C (die Abhängigkeit der Graphitisierung von der Proben­temperatur wird in Kapitel 4.6.1 präsentiert). Für dieses Profil wurde die Probe nach jeder Beaufschlagung mit Wasserstoff an mehreren Punkten entlang einer Linie mit AES untersucht. Die analysierten Stellen befanden sich sowohl innerhalb als auch außerhalb des Strahlflecks. In der Abbildung entspricht die Position bei 7,5 mm dem Zentrum des Strahlflecks, der eine Ausdehnung von etwa 5 mm auf der Probe besitzt. Abbildung 4.4 gibt die Entwicklung des Diamantanteils auf der Linie quer über den Strahlfleck mit der Zeit wieder. Während der Diamantanteil sich außerhalb des Wasserstoffstrahls nur unwesentlich ändert, sinkt er im Zentrum nach einer Beaufschlagung von 50 Stunden auf einen Wert von 12% ab. Der Verlauf der Graphitisierung im Strahlzentrum ist in der späteren Abbildung 4.14 gezeigt. Der verbleibende Diamantanteil ist vermutlich eine Folge der Oberflächenrauigkeit der polykristallinen Diamantschicht (vgl. Kap. 4.4.2). Dadurch kommt es zu Abschattungseffekten des Wasserstoffstrahls, mit der Folge, daß einige Teile der Diamantoberfläche durch den atomaren Wasserstoff unbeeinflusst bleiben.

Eine REM-Aufnahme mit geringer Vergrößerung zeigt die Diamantprobe nach Beendigung des Experiments (Abb. 4.5). Sichtbar ist eine Schwärzung der Diamantoberfläche an der Position des Strahlflecks. Eine solche Schwärzung ist auch auf Graphit und bei der mit Ionen beschossenen Diamantprobe relativ zu reinen Diamantoberflächen zu beobachten. Dieser Kontrast ist auf das unterschiedliche Absorptions- und Streuverhalten der graphitisierten Schicht gegenüber der unbeeinflussten Diamantoberfläche zurückzuführen.

Alle auf diese Weise untersuchten Proben zeigten ein Material, das im wesentlichen aus Diamant und amorphem Kohlenstoff bestand. Einzig für Schichten mit sehr niedrigem Diamantanteil und bei einer relativ hohen Substrattemperatur während der Beaufschlagung ($T_s = 1175$ K) ergab sich ein flacher Gradient der Abweichung ϵ in Richtung Graphit, ablesbar aus einer Darstellung wie in Abbildung 4.3b. Nur unter diesen Bedingungen entstehen Graphitdomänen, so daß ein zunehmender Anteil von kristallinem Graphit ermittelt wird. Ein erstes wesentliches Ergebnis der Augeranalyse ist also, daß es sich bei der Graphitisierung nicht um die Bildung von kristallinem Graphit, sondern von amorphem Kohlenstoff handelt.

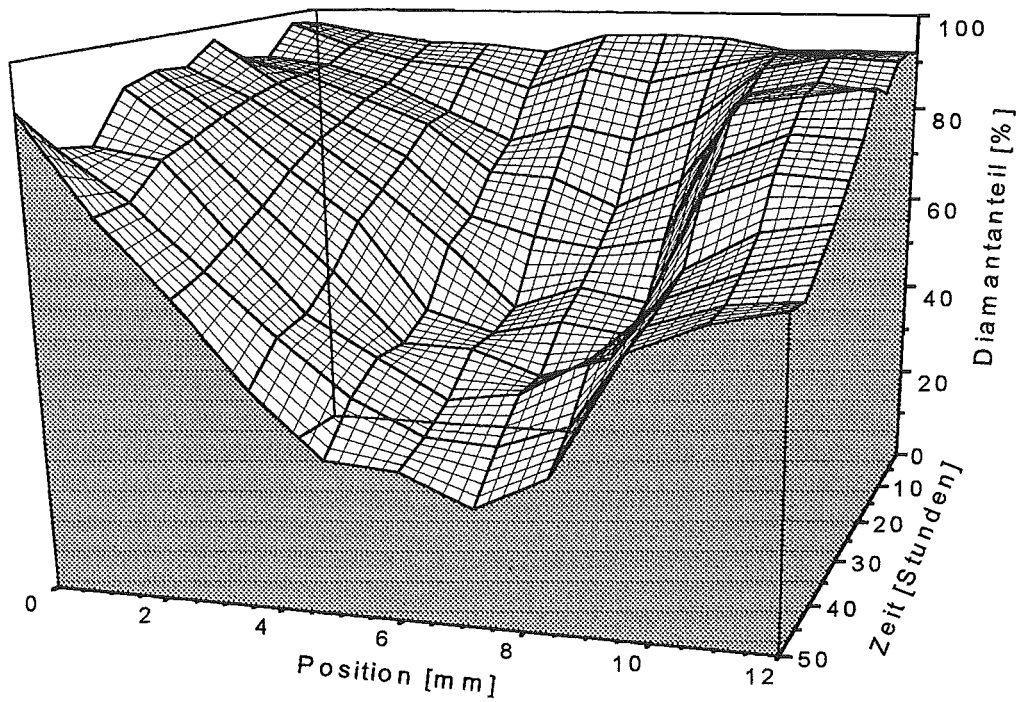


Abb. 4.4. Graphitisierungsprofil einer Diamantprobe unter dem Einfluß von atomarem Wasserstoff.



Abb. 4.5. REM-Aufnahme der Graphitisierung durch den atomaren Wasserstoff. Der Einfluß des Wasserstoffs ist an der Schwärzung in der Mitte des Bildes zu erkennen. Der Skalierungsbalken entspricht 1 mm.

Der Vergleich der Messungen innerhalb und außerhalb des Strahlflecks zeigt eine direkte Beziehung zwischen der Beaufschlagung durch atomaren Wasserstoff und der Graphitisierung. Stellen der Probe, die bis auf die Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff eine identische Behandlung erfahren haben, zeigten keine Veränderung der Diamantoberfläche. Demnach sind mögliche Fehlerquellen, die die ganze Probe betreffen als Ursache für die Graphitisierung auszuschließen (Verschmutzungen in der Kammer, Elektronenschäden durch AES, Art der Probenheizung).

Als nächstes stellt sich die Frage, in welchem Umfang die Diamantoberfläche durch den atomaren Wasserstoff geschädigt wird. Die Bildung von amorphem Kohlenstoff allein stellt schon das einfache Modell einer geordneten Oberflächenrekonstruktion in Frage. Augermessungen an wasserstoffterminierten und an rekonstruierten Diamantoberflächen zeigen nur marginale Veränderungen der Augerlinienform [Mit91, Sek93]. Deshalb ist eine einfache Rekonstruktion der Oberfläche auszuschließen.

Die drastische Abnahme des Diamantanteils legt die Vermutung nahe, daß nicht nur Oberflächenatome von der Graphitisierung betroffen sind. Die Informationstiefe der Augermessungen wird im wesentlichen durch die Austrittstiefe der Elektronen bestimmt. Die freie Weglänge liegt für Augerelektronen von Kohlenstoff (240-280 eV) bei 7,5 Å oder etwa 3 Monolagen Kohlenstoff [Ste91]. Eine genauere quantitative Analyse der Informationstiefe ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Der Anteil der Elektronen, die aus einer Tiefe z zum Augersignal beitragen, ist durch:

$$P = e^{-z/\lambda_{\text{eff}}} \quad (4.3)$$

gegeben. Die Gleichung entspricht jedoch einem kontinuierlichen Verlauf der Informationstiefe. Durch das Histogramm in Abbildung 4.6 sind die Beiträge gekennzeichnet, die den jeweiligen Netzebenen im Diamantkristall - unter der Annahme einer (111)-Fläche mit einem Schichtabstand von $d_{(111)} = 2,06 \text{ Å}$ - zugeordnet werden können. In diesem Sinne entspricht die Darstellung der Diskontinuität der Informationstiefe auf derart kleinen Skalen. Unter der Annahme, daß der verbleibende Diamantanteil von 10% von tieferliegenden ungeschädigten Schichten stammt, ergibt sich nach Abbildung 4.6 eine graphitisierte Schichtdicke von mindestens 5 Monolagen. Berücksichtigt man außerdem, daß aufgrund der Rauigkeit der polykristallinen Schicht einige Flächen dem Wasserstoffstrahl nicht direkt ausgesetzt waren und daß nach ca. 25 Stunden ein Sättigungseffekt der Graphitisierung zu beobachten war, so ist bereits aus diesen Daten eine noch weitaus stärkere Beeinflussung der Diamantoberfläche zu erwarten.

Es wurde gezeigt, daß die Wirkung des atomaren Wasserstoffs auf der Diamantoberfläche sehr empfindlich durch die Augerelektronenspektroskopie nachgewiesen werden konnte. Durch die Verwendung einer neuen Analysemethode stellte sich heraus, daß die graphitisierte Schicht im wesentlichen aus amorphem Kohlenstoff besteht.

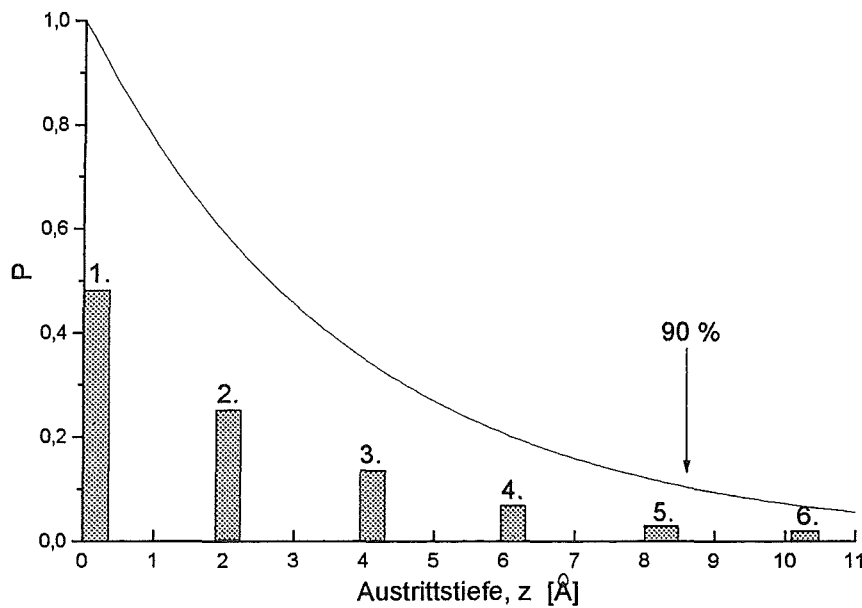


Abb. 4.6. Informationstiefe der Augermessungen.

Durch eine Bestimmung der Austrittstiefe der Elektronen konnte eine Untergrenze für den durch die Graphitisierung betroffenen Bereich bestimmt werden. Diese Untergrenze liegt bei 5 Monolagen.

Schließlich konnte durch die Messung des Graphitisierungsprofils alle diejenigen Fehlerquellen ausgeschlossen werden, die die Diamantprobe insgesamt betreffen würden. Dazu zählen Kohlenwasserstoffe im Restgas, Auswirkungen der Probenheizung und Beeinflussungen durch die Analysemethode (Elektronenstrahlschäden). Weitere mögliche Fehlerquellen im Zusammenhang mit der Quelle für atomaren Wasserstoff selbst werden in Kapitel 4.5 diskutiert.

4.3. Ramanspektroskopie der Graphitisierung

Nachdem die Augerspektroskopie bereits Hinweise auf eine massive Schädigung der Diamantoberfläche durch den atomaren Wasserstoff geliefert hat, wurden die Proben auch mit Hilfe der Ramanspektroskopie analysiert. Diese Untersuchungen wurden nach dem Ausbau der Proben an Luft durchgeführt. Sie sollten dazu dienen, die Ergebnisse der Augerelektronenspektroskopie nachzuprüfen. Außerdem sollte mit Hilfe der Ramanspektroskopie die Bindungsstruktur in der graphitisierten Schicht näher untersucht werden. Dies gilt insbesondere mit Blick auf die graphitischen Kodepositionen, die auch schon während des CVD-Wachstums gebildet werden.

Anders als AES ist die Ramanspektroskopie nicht sehr oberflächenempfindlich. Selbst für stark absorbierenden kristallinen Graphit beträgt die Absorptionslänge der Raman-gestreuten Photonen etwa 300 Å /Wad81/. Für amorphe wasserstoffhaltige Kohlenstoffschichten beträgt die Informationstiefe dieser Analytik bereits etwa 1000 Å und kristalliner Diamant ist praktisch transparent für optische Photonen. In diesem Fall ist die Informationstiefe allenfalls durch die Geometrie des Laserfokus und des Spektrometers begrenzt.

In Kapitel 2.2.2 wurde bereits auf die erhöhte Streueffizienz von Graphit gegenüber Diamant hingewiesen. Demnach lassen sich auch geringe Mengen von graphitischen Komponenten empfindlich nachweisen. Zusätzlich gibt die Ramanspektroskopie Aufschluß über die Materialstruktur durch die Analyse der Spektren hinsichtlich verschiedener Schwingungsmodi von Kohlenstoff /Wül95b/. Diese sind an der Position der entsprechenden Ramanlinien zu identifizieren.

4.3.1 Analyse der Spektren unterschiedlicher Kohlenstoffmaterialien

Die Untersuchung der graphitisierten Diamantschichten wurde an demselben Instrument und unter den gleichen Parametern wie in Kapitel 2.2.2 durchgeführt. In Abbildung 4.7 ist eine Reihe von Spektren aufgetragen, die - wie bei der Untersuchung durch AES - an verschiedenen Positionen entlang der Probe gemessen wurden. Die Spektren sind mit den Positionsangaben gekennzeichnet, die denen in Abbildung 4.4 entsprechen. Alle Spektren sind bereits um einen linearen Untergrund korrigiert. Die dominierende Linie in den Ramanspektren der Probe ist die Diamantlinie bei $1332,3 \text{ cm}^{-1}$ (Cd-Peak). Daneben sind in allen Spektren auch Komponenten bei etwa 1350 cm^{-1} (D-Peak) und 1530 cm^{-1} (G-Peak) zu erkennen. Diese beiden Komponenten werden in der Nomenklatur der Ramanspektroskopie als „mikrokristalliner Graphit“ bezeichnet. Gemeint sind damit graphitische Domänen in der Größenordnung von wenigen Ångström bis in den Submikrometerbereich. Mikrokristalliner Graphit ist in den meisten Ramanspektren von synthetischen CVD-Diamantschichten präsent (vgl. Abb. 2.9 in Kap. 2.3.2).

In Abbildung 4.7 ist eine deutliche Erhöhung des G-Peaks an der Stelle des Strahlflecks zu erkennen. Der Diamantpeak zeigt über die Probe hinweg keine systematische Abhängigkeit. Eine Auswertung der Spektren hinsichtlich der Linienintensitäten, Linienpositionen und Linienbreiten erlaubt eine weitergehende Charakterisierung der Graphitisierung. Nach dem Untergrundabzug wurden die Linien im Spektrum mit einer Lorentzfunktion (Cd-Peak) und mit Gaußfunktionen (D- und G-Peak) angepaßt. Auf diese Weise sind die jeweiligen Werte der Linienintensität, Linienbreite und Linienposition bestimmt worden. Das Dekompositionsschema entspricht der Analyse, die von Bachmann et al. /Bach92b/ vorgeschlagen wurde. Weitere Details werden an anderer Stelle beschrieben /Wül95b/.

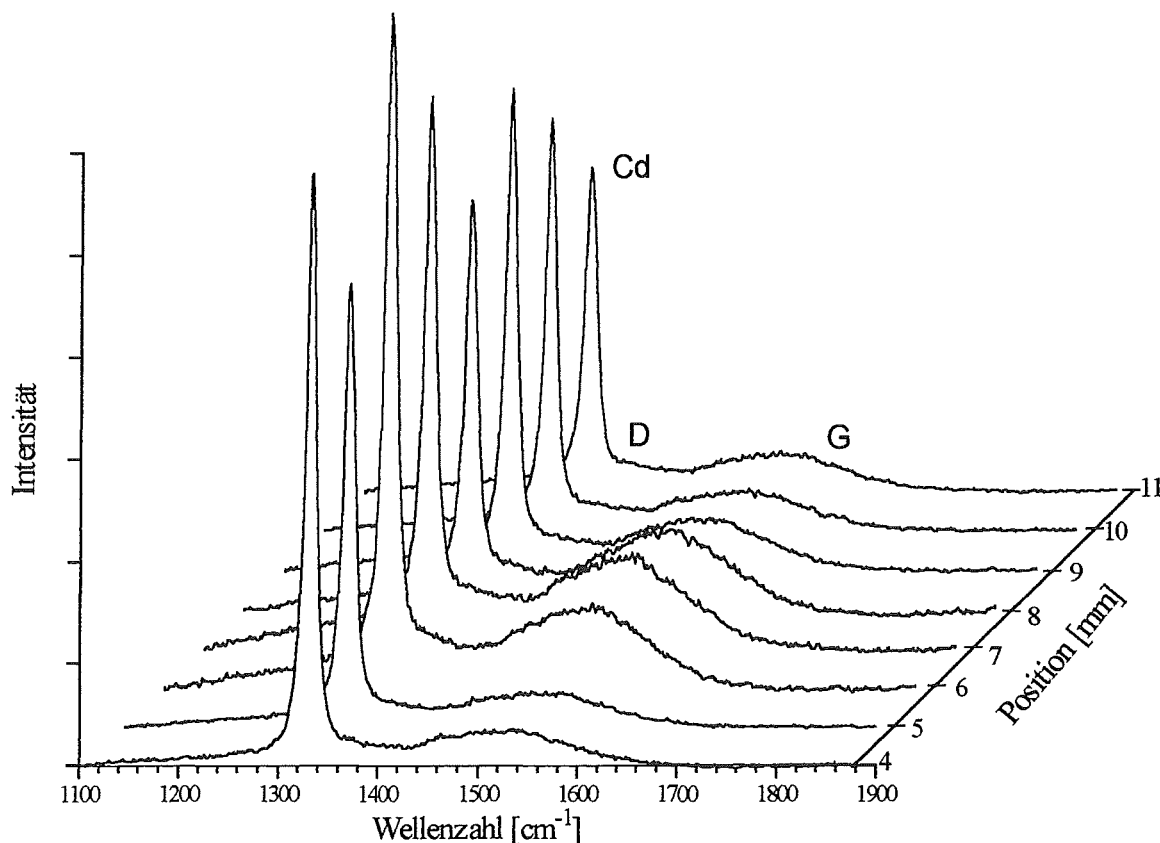


Abb. 4.7. Ramanspektren der graphitisierten Diamantschicht über den Wasserstoffstrahlfleck hinweg /Are94/.

Die Analyse des Cd-Peaks im Spektrum ergibt, daß der Diamantpeak unbeeinflusst vom beaufschlagten Wasserstoff bleibt. Hier ist zu bedenken, daß nur wenig Diamantmaterial graphitisiert im Vergleich zu der analysierten Menge, die praktisch der gesamten Dicke der Diamantschicht entspricht. Deshalb ist eine signifikante Abnahme der Linienintensität des Diamantpeaks nicht zu erwarten. Daß dennoch gleichzeitig eine beträchtliche Erhöhung des G-Peaks beobachtet wird, ist auf die höhere Streueffizienz von Graphit gegenüber Diamant zurückzuführen. Die starke Streuung der Meßdaten der Diamantintensität ist durch die große Schichtdicke bedingt. Inhomogenitäten in der Diamantqualität (Größe der Kristallite) und der Volumina (Überwachungen), die vom Laserstrahl erfaßt werden, sind mit dieser höheren Schichtdicke verbunden.

Die konstante Linienbreite und Linienposition zeigen an, daß in Diamant keine zusätzlichen Defekte, die die Phononenlebensdauer beschränken, durch den atomaren Wasserstoff induziert werden. Ebenso werden Materialspannungen durch die Exposition weder ab- noch aufgebaut. Die Unabhängigkeit der Linienintensität des Cd-Peaks von der Position auf der Probe belegt, daß die Menge an Diamantmaterial, die zur Linienintensität beiträgt, nicht abgenommen hat.

4.3.2 Charakterisierung des graphitischen Materials

Die Analyse der D- und G-Peaks der Ramanspektren ergibt, daß die Intensität beider Komponenten relativ zum Diamantpeak an der Position des Strahlflecks zunimmt. In Abbildung 4.8a sind die auf den Cd-Peak normierten Intensitäten des D- und G-Peaks in Abhängigkeit von der Position der Meßstelle aufgetragen. Diese Normierung entspricht einer internen Kalibration der Spektren, so daß die Intensitäten unabhängig werden von der Fluktuation der Laserleistung und von unterschiedlichen Schichtdicken und Kristallitgrößen.

Im Falle von hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) ist im Ramanspektrum nur eine scharfe Linie bei etwa 1580 cm^{-1} (G-Peak) zu beobachten. Für mikrokristallinen pyrolytischen Graphit mit kleinen Graphitdomänen erscheint im Spektrum zusätzlich ein schwacher D-Peak /Wül95b/. Diese Schwingungsmode ist wegen der Verletzung der Auswahlregeln möglich /Rob91/. Die Präsenz dieses Peaks ist ein Indiz für die Unordnung im Material. Sowohl der G- als auch der D-Peak sind für mikrokristalline Graphitkomponenten stark verbreitert, wie Abbildung 4.7 zeigt. In Abbildung 4.8a ist der ähnliche Verlauf beider Komponenten über die Probe hinweg erkennbar. Dies gilt selbst für die Strukturen bei einer Position von 11 mm, an der beide Komponenten ein Nebenmaximum zeigen. Damit dokumentiert sich der Einfluß des atomaren Wasserstoffs auf die Diamantprobe in einer Zunahme des mikrokristallinen Graphits. Nach der Nomenklatur der Ramanspektroskopie wird auch für sehr kleine graphitische Domänen der Begriff 'mikrokristalliner Graphit' verwendet, so daß dieses Ergebnis nicht im Widerspruch zu der Analyse der AES-Messungen steht.

Nach Tuinstra et al. /Tui70/ hängt das Verhältnis der Linienintensitäten des D- und G-Peaks direkt von der Domänengröße (L_a) der mikrokristallinen Komponenten ab. Sieht man einmal von den schwachen π - Bindungen zwischen den Netzebenen ab, so besitzt Graphit eine nahezu zweidimensionale Struktur. Die Phononen, beziehungsweise die Schwingungen der Atome, sind stark an diese Ebenen gebunden /Wül95b/. In diesem Sinne gibt L_a eine zweidimensionale Domänengröße an.

Für einen relativ großen Bereich von $0,5\text{ }\mu\text{m} \geq L_a \geq 30\text{ }\text{\AA}$ wurde eine empirische Beziehung gefunden mit /Kni89/:

$$L_a = 44 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (4.4)$$

Abbildung 4.9 zeigt diese Abhängigkeit der Domänengröße vom Intensitätsverhältnis des D- und G-Peaks als durchgezogene Linie. Diese Beziehung gilt allerdings für kleinere Domänen ($L_a \leq 15\text{ }\text{\AA}$) nicht mehr /Rob91/. Für diese kleinen Domänen ist L_a proportional zum Verhältnis der Intensität des D-Peaks relativ zum G-Peak (gestrichelte Linie in Abbildung 4.9).

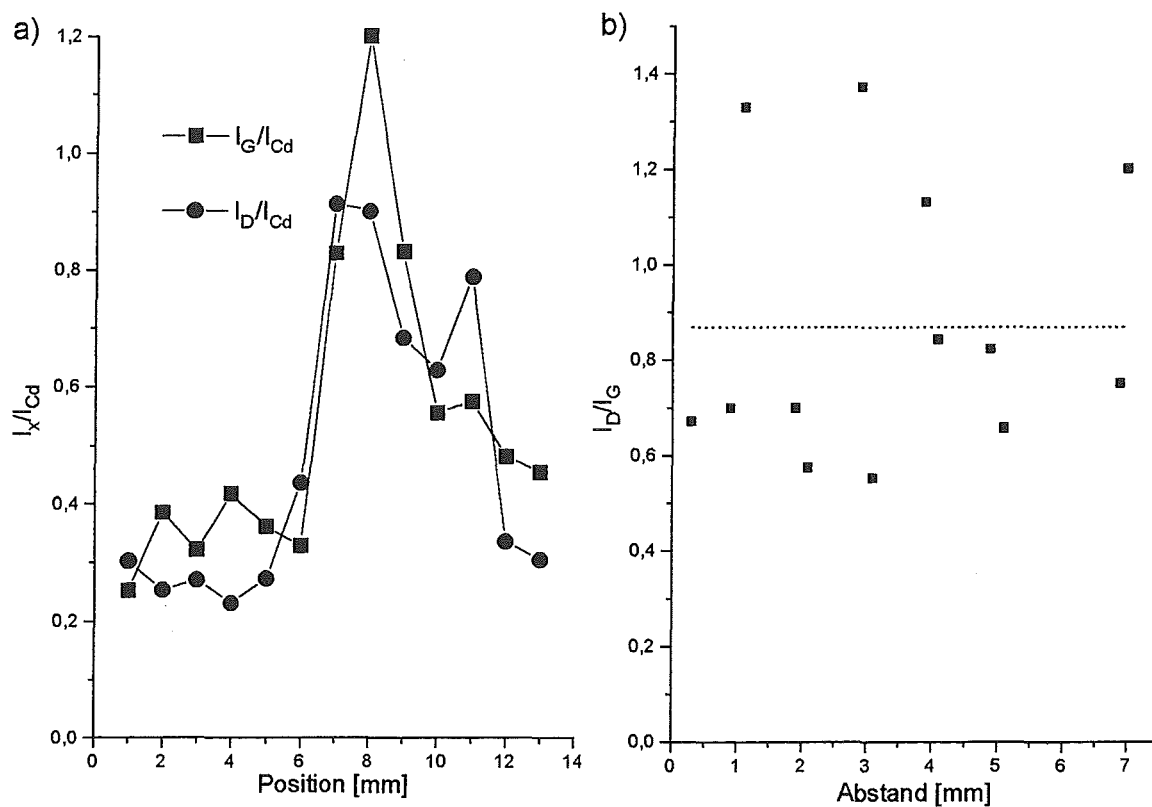


Abb. 4.8. a) Abhängigkeit der Intensitäten des D- und G-Peaks von der Position auf der Probe.

b) Intensitätsverhältnis von D- und G-Peak, aufgetragen über dem Abstand vom Zentrum des Strahlflecks.

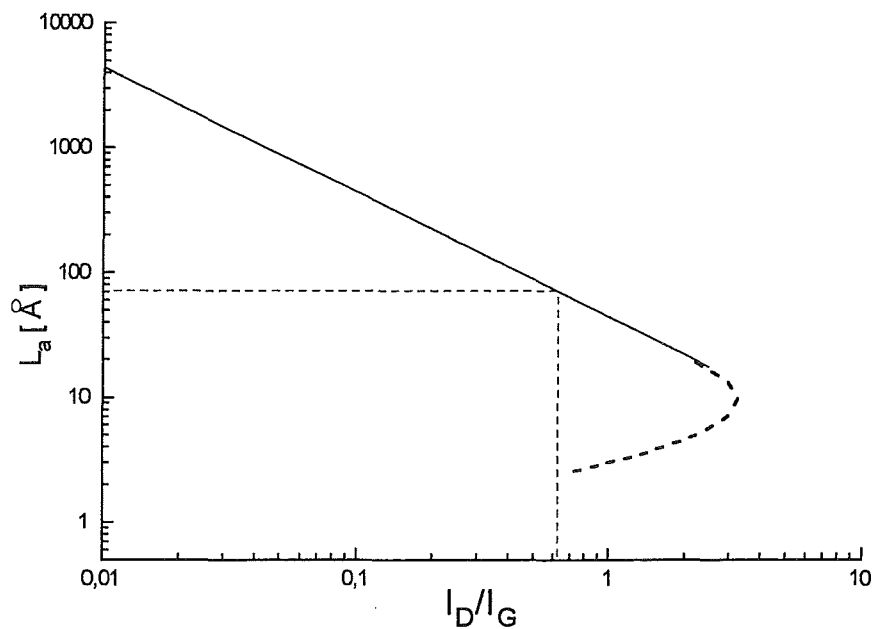


Abb. 4.9. Abhängigkeit der sp^2 -Domänenengröße vom Intensitätsverhältnis des D- und G-Peaks.

In Abbildung 4.8b ist das Verhältnis der Intensitäten von D- und G-Peak über der Position der Meßstellen aufgetragen. Das Verhältnis liegt für alle Spektren über einem Wert von 0,55. Gemäß Abbildung 4.9 beträgt die Domänengröße für mikrokristallinen Graphit demnach maximal $L_a = 80 \text{ \AA}$. Nach Robertson /Rob91/ läßt sich aber selbst in dem Bereich, in dem die Zuordnung nach dem Intensitätsverhältnis nicht eindeutig ist, unterscheiden, zu welchem Ast der Kurve in Abbildung 4.9 bestimmte Intensitätsverhältnisse gehören. Dazu wurden die Intensitätsverhältnisse und die Linienpositionen von unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikationen untersucht. Die Ergebnisse zeigen, daß die Position des G-Peaks bei Domänengrößen über $12 \text{ \AA}$ etwa auf der Position verbleibt, die auch für HOPG und pyrolytischen Graphit gemessen wird (1580 cm^{-1}). Für Materialien mit kleineren Domänen dagegen wird eine deutliche Verschiebung der Linienposition bis auf 1530 cm^{-1} beobachtet. Diese Verschiebung des G-Peaks ist auch in den Spektren der beaufschlagten Diamantprobe in Abbildung 4.7 zu sehen, sowohl in den mit Wasserstoff exponierten Gebieten als auch außerhalb. Aus diesem Grund beträgt die Domänengröße des hier vorliegenden mikrokristallinen Graphits maximal $12 \text{ \AA}$. Dieses Ergebnis entspricht den Resultaten der Analyse der Augermessungen, daß es sich nämlich bei der Graphitisierung um die Bildung eines amorphen Kohlenstoffmaterials handelt. Die Auftragung des Intensitätsverhältnisses der D- und G-Komponente über dem Abstand vom Zentrum des Strahlflecks gibt einen Hinweis darauf, daß das Verhältnis nicht eindeutig von diesem Abstand abhängt (Abb. 4.8b). Demnach variiert auch die Domänengröße der mikrokristallinen Graphitkomponente nicht mit der Position auf der Diamantprobe, obwohl die Intensität und damit die Materialmenge im Zentrum des Strahls immerhin um das Dreifache erhöht ist. Daraus ergibt sich, daß der atomare Wasserstoff zur Vermehrung einer mikrokristallinen Graphitkomponente führt, die auch schon während des CVD-Wachstumsprozesses (vgl. /Fal93/) entstanden ist.

4.3.3 Quantifizierung der Graphitisierung

Die Augerspektroskopie lieferte eine untere Abschätzung für die Schichtdicke der durch den atomaren Wasserstoff geschädigten Schicht. In diesem Abschnitt werden die Daten der Ramanspektroskopie mit dem Ziel einer Mengenbestimmung des graphitischen Materials untersucht.

Es gibt nur sehr wenige Ansätze, die Ramanspektren von Diamantschichten für eine Quantifizierung der Anteile von Diamant und graphitischen Komponenten zu nutzen /Shr90,Sha90/. Das Modell von Shroder und Nemanich /Shr88,90,Nem91/ beschreibt eine Mengenbestimmung unter der Voraussetzung zweier transparenter Materialkomponenten. In erster Näherung ist dieser Ansatz für sehr kleine Graphitdomänen mit homogener Verteilung im Material erlaubt. Demnach werden beide Komponenten im Material gleichmäßig durch das

Laserlicht ausgeleuchtet. In diesen Fall läßt sich das Intensitätsverhältnis ausdrücken durch /Shr90/:

$$\frac{I_{Cd}}{I_G} = \frac{A_{Cd}}{A_G} \frac{N_{Cd}}{N_G} \frac{V_{Cd}}{V_G} \quad (4.5)$$

wobei I_i die integrierten Peakintensitäten, A_i die gemittelte Streueffizienz pro Bindung ($A_G/A_{Cd} = 100$ /Shr90/), V_i die Volumina der transparenten Kohlenstoffkomponenten und N_i die Atomzahldichten der Komponenten beschreiben. Die Auswertung von Gleichung 4.5 ergibt einen Anteil von 0,5% mikrokristallinem Graphit außerhalb und 1,4% innerhalb des Strahlflecks. Dementsprechend ist der Anteil der graphitischen Komponente durch den atomaren Wasserstoff fast verdreifacht worden, was mit Blick auf die nahezu verdreifachte Linienintensität im G-Peak plausibel ist. Andererseits scheint der absolute Anteil der graphitischen Komponente nach Gleichung 4.5 überschätzt zu werden, denn bei einer Dicke der Diamantschicht von insgesamt 15 μm müßte die durch den Wasserstoff graphitisierte Schicht mindestens 1% des Gesamtmaterials im Zentrum des Strahlflecks ausmachen. Dies würde einer graphitisierten Schichtdicke von 0,15 μm entsprechen. Bei einer Absorptionslänge der Photonen des Lasers und der gestreuten Photonen von maximal 0,1 μm (a-C:H /Sel91/) würde in dieser Schicht bereits ein großer Teil der Photonen absorbiert, mit der Folge, daß der darunter befindliche Diamant sehr viel weniger zum Spektrum beitragen würde. Da aber die Intensität der Diamantlinie nicht einmal signifikant abgenommen hat, muß die Schichtdicke der graphitisierten Schicht deutlich kleiner als die Absorptionslänge von etwa 0,1 μm sein.

Die spätere Analyse der HRTEM-Messungen in Kapitel 4.4.2 zeigt in der Tat eine Schichtdicke der graphitisierten Schicht von etwa 3 nm. Anhand dieser Daten ist es möglich, den Anteil der während des Wachstumsprozesses kodeponierten mikrokristallinen Graphitkomponente genauer zu bestimmen.

Der Befund, daß die Strahlung des Lasers ($\lambda = 457,9$ nm) durch die graphitisierte Schicht nicht signifikant absorbiert wird, deckt sich mit der optischen Begutachtung der Proben nach der Exposition. Eine Schwärzung der Oberfläche, wie sie bei kontrastreicher Einstellung im Rasterelektronenmikroskop beobachtet wird (vgl. Abb. 4.5), ist mit dem bloßen Auge oder unter einem optischen Mikroskop nicht zu erkennen.

Nachdem also aus den Daten der Augerelektronenspektroskopie eine Untergrenze für die Schichtdicke angegeben werden konnte, läßt sich aus der Absorptionslänge der Photonen der Ramanspektroskopie eine Obergrenze der Schichtdicke bestimmen.

4.3.4 Ergebnisse der Ramanspektroskopie

Die Ergebnisse der Charakterisierung der Graphitisierung durch die Ramanspektroskopie lassen sich wie folgt zusammenfassen.

Zunächst zeigen auch die Ramanspektren deutlich den Einfluß des atomaren Wasserstoffs auf dem beaufschlagten Diamant. Die Spektren zeigen eine Erhöhung der Intensitäten des D- und des G-Peaks, die als eine Zunahme des mikrokristallinen Graphits interpretiert werden kann.

Der Vergleich zwischen beaufschlagten und unbeaufschlagten Teilen der Probe ermöglicht, wie bei der Analyse durch AES, eine direkte Zuordnung der beobachteten Veränderungen zur Exposition mit atomarem Wasserstoff. Die Domänengröße der durch die Ramanspektroskopie detektierten graphitischen Strukturen liegt im Bereich unter 12 Å. Damit konnten die Ergebnisse der Augerelektronenspektroskopie bezüglich der Bildung von amorphem Kohlenstoff bestätigt werden. Für die Dicke der durch den Wasserstoff geschädigten Schicht kann mit Hilfe der Ramanspektroskopie nur eine Obergrenze bestimmt werden. Diese ist durch die maximale Absorptionslänge von graphitischen und amorphen Kohlenstoffmodifikationen gegeben und beträgt unter den hier verwendeten experimentellen Bedingungen etwa 1000 Å.

Das wohl wichtigste Ergebnis der Ramanspektroskopie bezieht sich auf die Struktur der erzeugten Defekte. Der Vergleich der Spektren innerhalb und außerhalb des Wasserstoffstrahlflecks legt den Schluß nahe, daß eine präexistente graphitische Komponente durch den Einfluß des Wasserstoffs verstärkt wurde. Das heißt, unter den Wachstumsbedingungen des CVD-Prozesses mit sehr hohen Flußdichten an atomarem Wasserstoff könnten Defekte erzeugt werden, die vergleichbar mit der hier beobachteten Graphitisierung der Diamantoberfläche sind. Die Relevanz dieses Vergleichs wird in Kapitel 5 näher diskutiert werden.

4.4. Mikroskopie der Graphitisierung

Sowohl die Ergebnisse der Augerspektroskopie, als auch die der Ramanspektroskopie zeigen eine merkliche Schädigung des Diamanten, beziehungsweise der oberflächennahen Bereiche der Diamantschicht, durch den atomaren Wasserstoff. Das Ausmaß der Beeinflussung wurde einerseits mit einer Untergrenze von einigen Monolagen, andererseits mit einer Obergrenze von etwa 100 nm bestimmt.

In diesem Abschnitt sollen Ergebnisse vorgestellt werden, die durch elektronenmikroskopische Untersuchungen der Proben gewonnen wurden. Diese liefern nicht nur ein morphologisches Bild der Schädigung durch den Wasserstoff. Die Messungen geben auch Hinweise darüber, welches Ausmaß die Schädigung hat und schließlich, ob es sich bei der beobachteten Graphiti-

sierung um einen stationären Zustand handelt. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage nach der behaupteten Ätzwirkung des atomaren Wasserstoffs bezüglich Diamant. Eine merkliche Erosion des Kohlenstoffs sollte sich in morphologischen Veränderungen der Oberfläche zeigen (Ätzgruben, Erosion an Kristallkanten), wie sie zum Beispiel beim Ätzen von Diamant durch Sauerstoff beobachtet wird. Die Erosion während der Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff würde auf der graphitisierten Schicht stattfinden. Dementsprechend müßte diese Schicht in einem stationären Zustand während der Exposition ständig regeneriert werden durch eine weitere Schädigung des tieferliegenden Diamantmaterials.

Ohne eine Erosion und unter der Annahme einer begrenzten Diffusion und Eindringtiefe würde die Graphitisierung durch die Abnahme des atomaren Wasserstoffflusses mit der zunehmenden Schichtdicke schließlich zum Erliegen kommen. In diesem Fall würde sich ein statischer Zustand ausbilden.

Die Ergebnisse von direkten Messungen der Ätzrate von Diamant durch atomaren Wasserstoff werden in Kapitel 4.5 präsentiert.

4.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die REM-Aufnahmen in den Abbildungen 4.10 und 4.11 sind mit einem Mikroskop der Firma Zeiß aufgenommen worden /Jak94/. Sie stammen von der gleichen Probe, an der zuvor auch die Auger- und Ramanmessungen vorgenommen wurden (vgl. Abb. 4.4 und 4.7). Abbildung 4.10 zeigt Bereiche ohne Beaufschlagung durch atomaren Wasserstoff, während in Abbildung 4.11 Teile innerhalb des Strahlflecks abgebildet sind. Beim Vergleich der Abbildungen ist eine deutliche Veränderung der Oberflächenmorphologie durch die Wasserstoffexposition zu erkennen. Die oberen Bilder zeigen jeweils Ausschnitte mit einer Vergrößerung von zwanzigtausend, wobei die unteren Aufnahmen bei einer fünfzigtausendfachen Vergrößerung aufgenommen wurden.

Zur Unterscheidung der Wirkung des atomaren Wasserstoffs werden in Abbildung 4.10 zunächst typische morphologische Strukturen gezeigt, wie sie auf der Oberfläche von CVD-Diamantschichten zu beobachten sind. Abbildung 4.10a zeigt eine große (100)-Facette, auf der bei einem Auflösungsvermögen von etwa 10 nm keine morphologischen Strukturen in Form von Stufen, Überwachsungen und Zwillingsbildungen zu erkennen sind.

Im Unterschied zu der sehr homogenen Oberflächenmorphologie der {100}-Flächen zeigen {111}-Flächen sehr viele Wachstumsstufen und Spalten (Abb. 4.10b, rechts). Insbesondere sind auf den {111}-Flächen sogenannte „mosaic blocks“ zu erkennen, wie sie in jüngster Zeit auf {111}-Flächen bordotierter Diamantschichten beobachtet wurden /Kre95/. Diese stellen kleine Subkristallite dar, die nahezu die gleiche Ausrichtung wie der Mutterkristall besitzen. Die Ausdehnung der Subkristallite liegt im Bereich von 80-100 nm. Diese Größen wurden auch bei bordotierten Schichten beobachtet, die bei einer Methankonzentration von ebenfalls

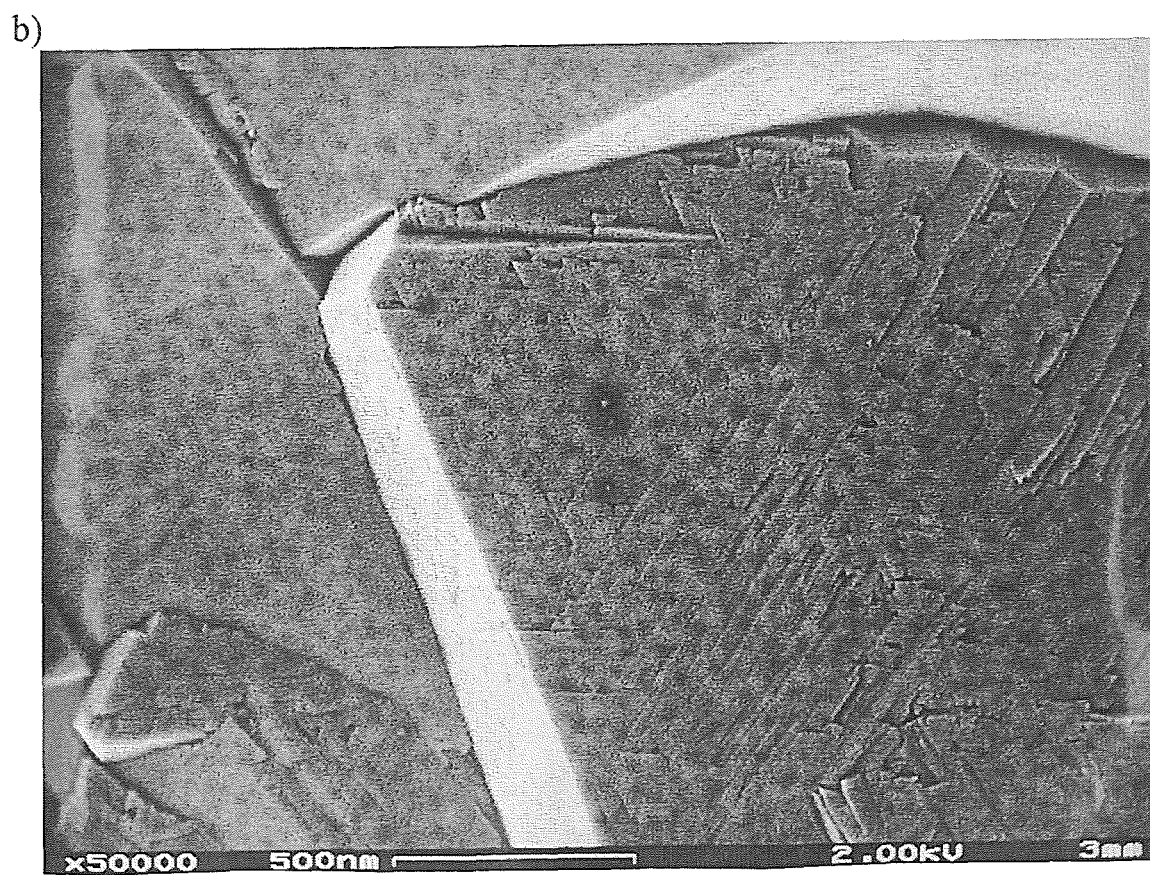
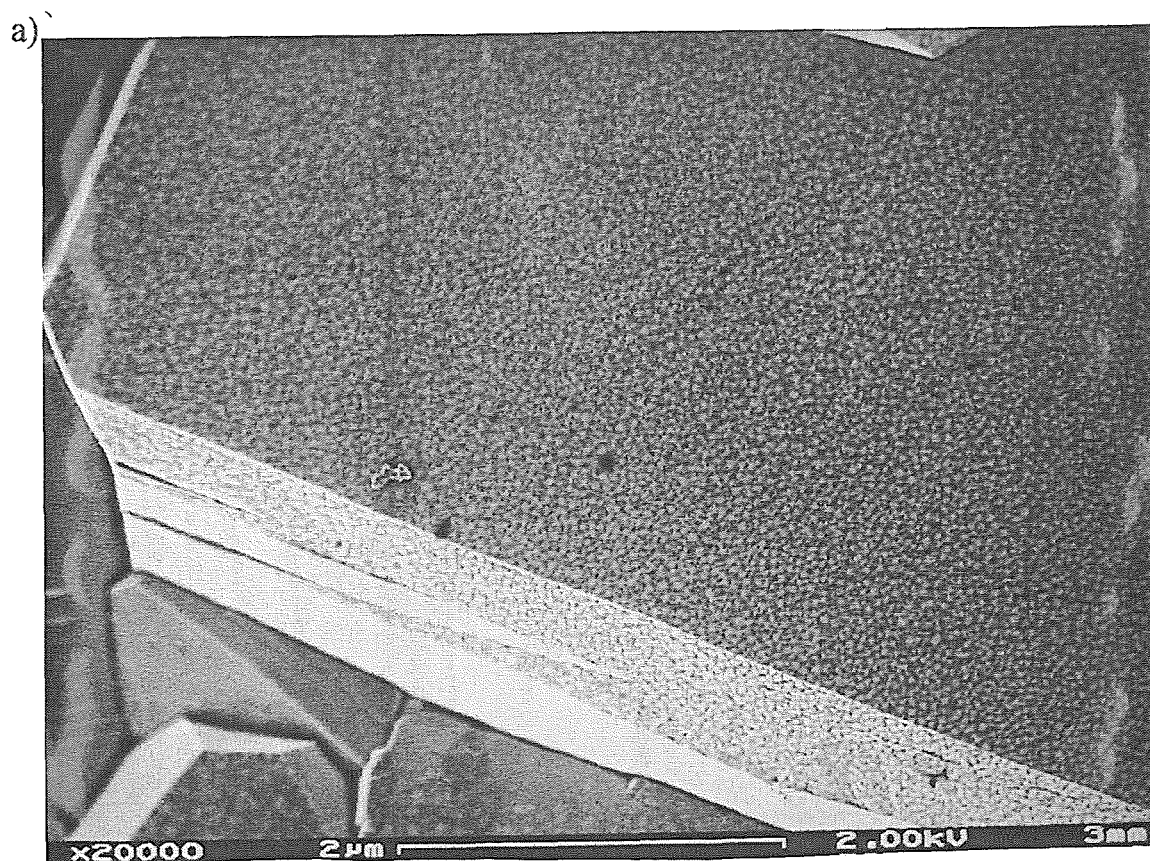
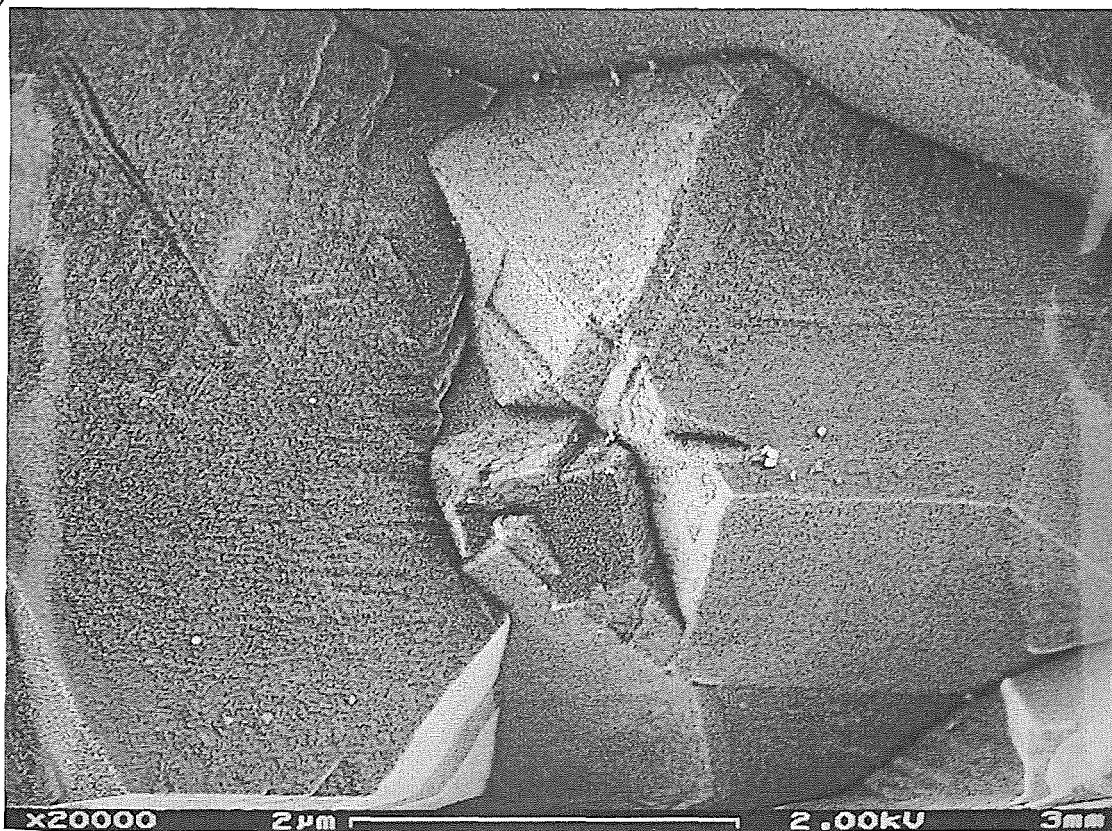


Abb. 4.10. REM-Aufnahme eines (100)-facettierten a) und eines (111)-facettierten b) Diamantkristallits ohne Beaufschlagung durch atomaren Wasserstoff (Aufnahmen: Dr. Jaksch, Carl Zeiß AG, Oberkochen /Jak94/).

a)



b)

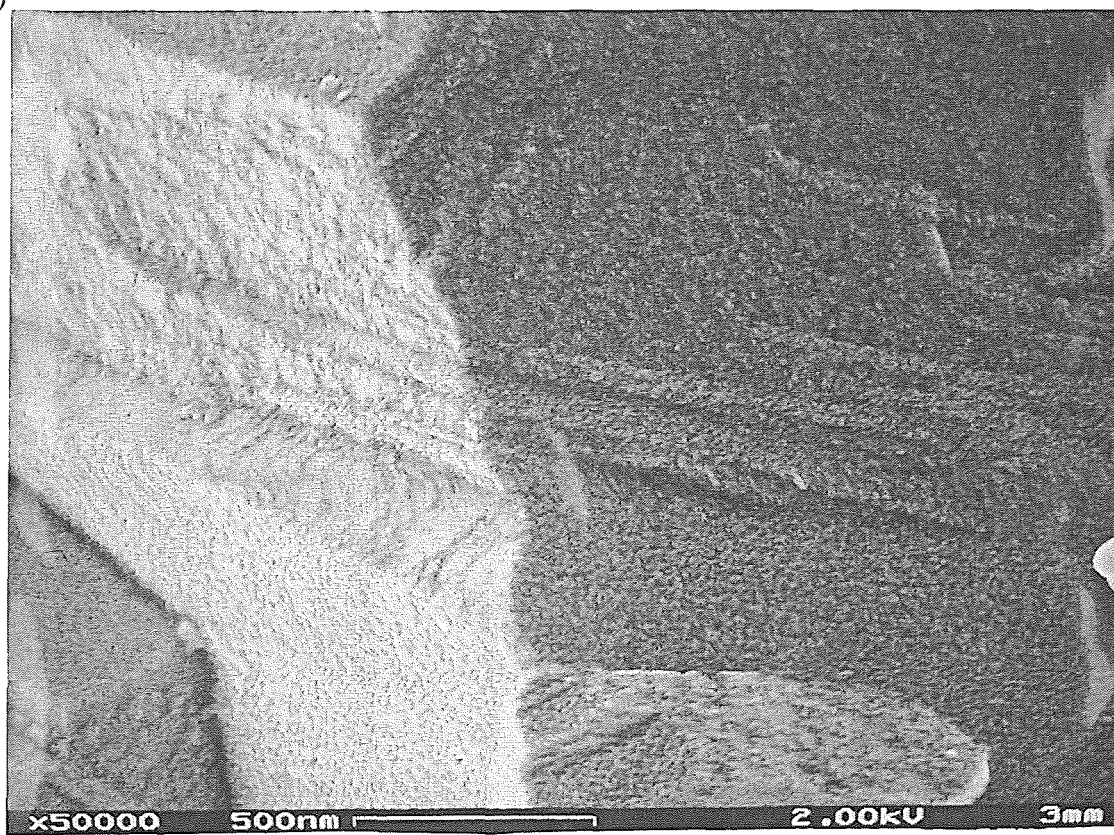


Abb. 4.11 REM-Aufnahmen von Diamantkristalliten innerhalb des Wasserstoffstrahlflecks.

1% aufgewachsen sind /Kre95/. Damit zeigt sich, daß die Existenz solcher „mosaic blocks“ eine allgemeine Erscheinung ist. Die Existenz der Subkristallite ist nicht an die Präsenz von Bor während des Wachstums gebunden. In der Literatur wurde bereits mehrfach über atomar glatte {100}-Flächen /Tsu91,Sut92/ und sehr rauhe {111}-Flächen /Tsu94,Bon94/ berichtet, die auf unterschiedliche Wachstumsprozesse auf den jeweiligen Kristallflächen zurückgeführt werden /Sut92,Kre95/.

Die Kontraste, die als rundliche Flecken auf der Oberfläche der unbehandelten Diamantschicht zu erkennen sind und an eine Forellenhaut erinnern (Abb. 4.10a), können bei der hier erreichten Auflösung nicht eindeutig interpretiert werden. Sie besitzen keine erkennbare dreidimensionale Struktur auf Skalen über 10 nm. Da sie aber in den Abbildungen 4.10a und b mit der Vergrößerung skalieren, handelt es sich nicht um Artefakte. Die Flecken sind auf den wasserstoffbeaufschlagten Bereichen nicht zu erkennen.

Im Unterschied zu den unbehandelten Diamantflächen zeigen die mit atomarem Wasserstoff beaufschlagten Flächen eine körnige, moosartige Oberflächenbedeckung (Abb. 4.11a und b). Die Kornstruktur wird nur unzureichend aufgelöst, aber typische Korngrößen betragen etwa 15 nm, entsprechend einer Länge von 1 mm in Abbildung 4.11b. Diese Oberflächenstruktur erstreckt sich sowohl über {100}- als auch über {111}-Flächen und auf Bereiche mit starken Zwillingsbildungen. Eine unterschiedliche Bedeckung ist allenfalls bei unterschiedlich geneigten Flächen zu erkennen. So zeigen einige stark geneigte Flächen eine geringere Bedeckung durch die amorphe Struktur. Diese Flächen können für einen Teil des verbleibenden Diamantsignals nach der Analyse der Augermessungen verantwortlich sein (vgl. auch Kap. 4.4.2).

Ein weiteres wichtiges Ergebnis der Rasterelektronenmikroskopie ist das Fehlen von Erosionsmerkmalen auf Skalen bis hinab zu 20 nm. Kristallkanten und -ecken zeigen keine Abrundungen und auf den Kristallflächen sind keine Ätzgruben zu erkennen, wie sie zum Beispiel durch das Ätzen von Diamant durch Sauerstoff beobachtet werden /Sat92,Raw93,Bac93/. Das Fehlen dieser Merkmale nach einer Expositionsdauer von etwa 50 Stunden und bei einer Wasserstoffflußdichte von $3 \cdot 10^{15} \text{ H}_{\text{at}}/\text{cm}^2/\text{sec}$ zeigt, daß die Erosionswahrscheinlichkeit pro Wasserstoffatom äußerst gering ist. Demnach läßt die Oberflächenmorphologie auf einen statischen Zustand der Graphitisierung im Bereich der Sättigung schließen (nach 20 Stunden Wasserstoffexposition, vgl. Abb. 4.4).

4.4.2 Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie

Eine Möglichkeit, die Graphitisierung von Diamant durch den atomaren Wasserstoff auch im Querschnitt zu untersuchen, stellt die hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) dar. Das größte Problem bei der Untersuchung von Diamant mittels HRTEM ist die Probenpräparation. Normalerweise werden die Proben zunächst auf einige Mikrometer Schichtdicke geschliffen und danach durch Ionenstrahldünnen bis zur Perforation weitergedünnt, so daß der Probenrand mit typischen Dicken von 10-50 nm für Elektronen transparent ist. Die Methode war allerdings in diesem Fall nicht anwendbar, da Diamant zum einen nicht ohne weiteres zu schleifen ist und zum anderen das Ionenstrahldünnen selbst eine amorphe Kohlenstoffschicht erzeugt, ähnlich der, die hier untersucht werden sollte.

Stattdessen wurde bei der zu untersuchenden Diamantschicht eine einfache Bruchpräparation durchgeführt. Das heißt, die Diamantprobe wurde an der Stelle des Wasserstoffstrahlflecks und an einer Stelle außerhalb des Flecks in kleine Bruchstücke ($\sim 3 \times 0,6 \times 0,6$ mm) zerlegt und in das Mikroskop eingebaut. In Abbildung 4.12a ist ein Schema der Anordnung von Probenorientierung, Elektronenstrahl und Bildebene des HRTEM gezeigt. Die hier präsentierten Aufnahmen [Wit95] wurden mit einem HRTEM vom Typ CM 20 der Firma Philips bei einer Beschleunigungsspannung der Elektronen von 200 kV durchgeführt. Die de-Broglie-Wellenlänge der Elektronen bei dieser Energie beträgt 0,025 Å. Das wirkliche Auflösungsvermögen des Mikroskops wird allerdings durch Linsenfehler begrenzt.

In Bereichen, in denen die Probe ausreichend dünn ist (10-20 nm), durchtritt der Elektronenstrahl entlang einer niedrig indizierten kristallographischen Richtung (hier der $\langle 110 \rangle$ -Richtung) den Kristall (vgl. Abb. 4.12a). Durch elastische Streuung am Gitter wird die einfallende Elektronenwelle in ein Spektrum von Fourierwellen zerlegt. Hinter der Probe werden die gebeugten Wellen und die ungebeugte Welle (Nullstrahl) durch die Objektivlinse fokussiert. In der Bildebene ist dann ein Interferenzmuster aller gebeugten Strahlen zu beobachten. Anhand dieser Interferenzmuster kann die durchstrahlte Probe auf ihre Struktur untersucht werden.

Die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 4.13a zeigt, daß sich durch die Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff eine amorphe Schicht auf dem Diamantkristall gebildet hat. Unterhalb der Schicht sind die Atomsäulen des Kristalls sichtbar. Anteile von kristallinen Strukturen in der amorphen Schicht konnten nicht identifiziert werden. Die wellenförmige Struktur des Kontrastes oberhalb der Begrenzung der amorphen Schicht ist ein Artefakt, der durch die Beugung der Elektronen an der Grenzfläche hervorgerufen wird. Die amorphe Schicht erstreckt sich über die gesamte obere Begrenzung des Kristallits mit einer Länge von etwa 500 nm. Die Schichtdicke variiert dabei, wie in Abbildung 4.12b angedeutet, von einer fast verschwindenden Breite links bis zu etwa 4 nm im rechten Bereich. Überwiegend ist die Schicht etwa 3 nm dick. Die Abbildung 4.13a stammt aus der Mitte dieses Bereichs.

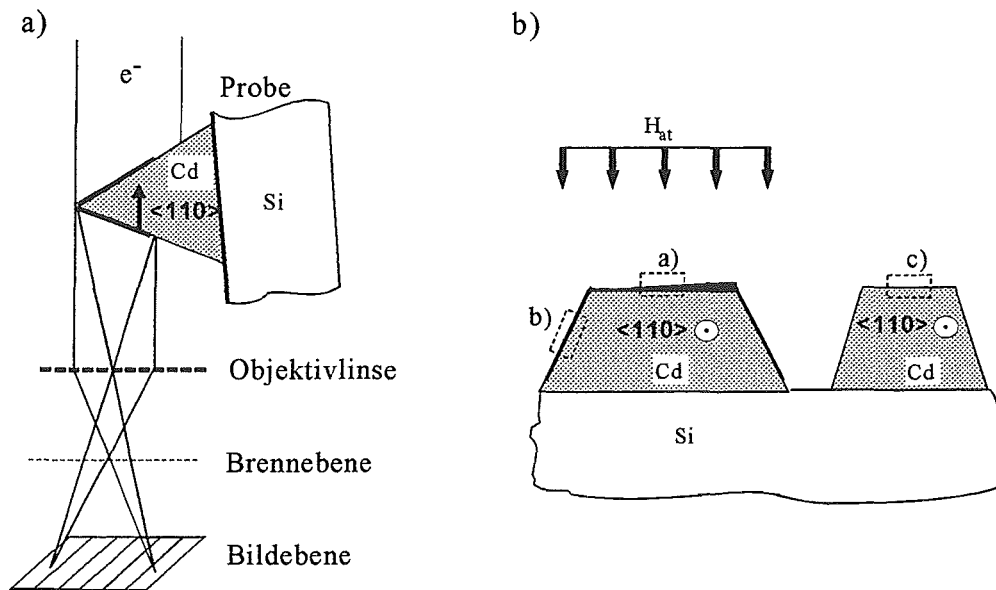


Abb. 4.12. a) Anordnung der Diamantprobe im HRTEM und b) die Geometrie der untersuchten Kristalle.

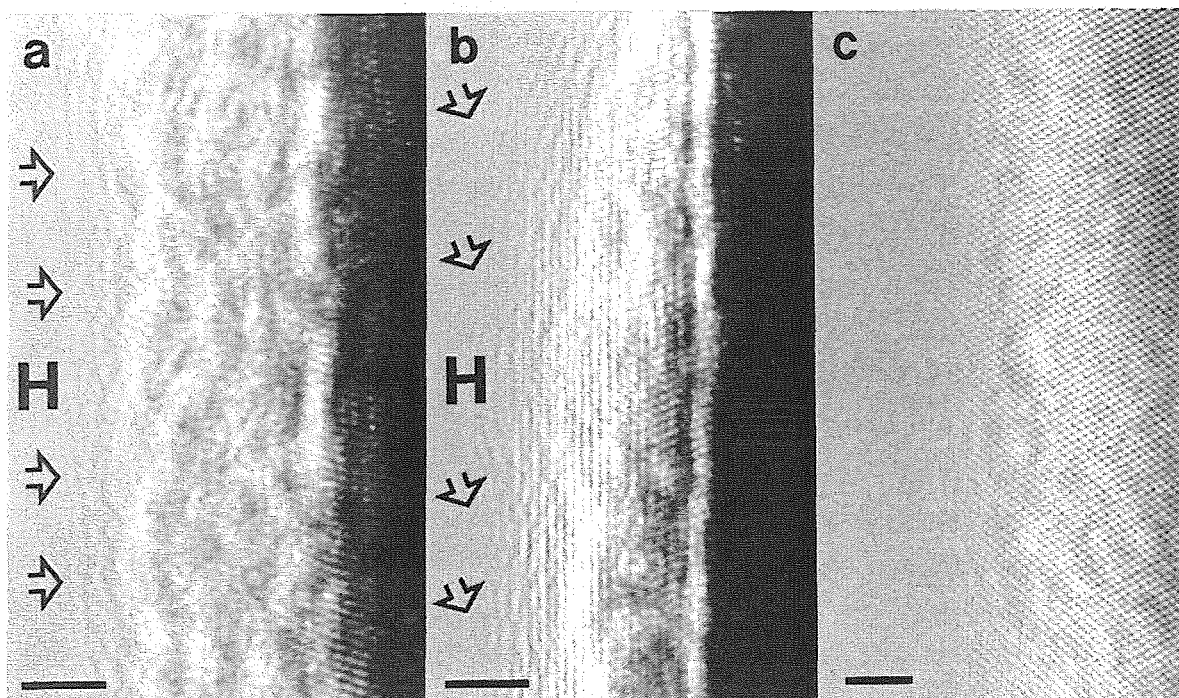


Abb. 4.13. HRTEM-Aufnahmen eines mit Wasserstoff beaufschlagten Diamanten a), einer aus geometrischen Gründen weniger beaufschlagten Stelle desselben Kristallits b) und eines nicht exponierten Diamantkristallits derselben Probe c). Die jeweiligen Ausschnitte sind in Abbildung 4.12b veranschaulicht. Der Skalierungsbalken in den Abbildungen entspricht jeweils 2 nm.

Damit liefert die Messung mittels HRTEM die genaueste Information über die Schichtdicke der Graphitisierung, die hier etwa 3 nm oder 15 ML in Einheiten des {111}-Netzebenenabstands von Diamant beträgt. Die {111}-Ebenen des untersuchten Kristalls sind in Abbildung 4.13a nahezu senkrecht zur Richtung des Wasserstoffstrahls orientiert.

Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Resultaten der Auger- und Ramanspektroskopie. Die Daten der Augermessungen ließen bereits eine Schichtdicke von nur wenigen Monolagen vermuten, da der Diamantanteil erst nach langer Expositionsdauer auf niedrigem Niveau in die Sättigung geht. Die Konsistenz der Meßergebnisse betrifft auch die Struktur der graphitisierten Schicht in dem Sinne, daß es sich um amorphes Kohlenstoffmaterial handelt. Die hier ermittelten Daten ermöglichen außerdem eine Quantifizierung der Ramanspektroskopie. Die Ramanmessungen ergaben eine Vermehrung des mikrokristallinen Graphits um das Dreifache (vgl. Kap. 4.3.3). Dies wurde aus dem Vergleich der Intensitäten des D- und des G-Peaks außerhalb und innerhalb des Strahlflecks bestimmt (vgl. Abb. 4.8a). Die erhöhten Intensitäten entsprechen nach den Ergebnissen der HRTEM-Messungen einer graphitisierten Schichtdicke von 3 nm. Die Menge des während des Wachstums kodeponierten graphitischen Materials beträgt dann ein Drittel dieses Wertes (1 nm). Das graphitische Material wird jedoch im Wachstumsprozeß nicht als Schicht abgeschieden, sondern ist über das Material verteilt (vgl. Kap. 2.4.3). Bei einer Dicke der deponierten Diamantschicht von insgesamt 15 µm liegt der Anteil des graphitischen Materials bei nur 0,7 %.

Im mittleren Bild von Abbildung 4.13 ist der Ausschnitt einer Fläche gezeigt, die dem Wasserstoffstrahl nicht direkt ausgesetzt war (vgl. Schema in Abb. 4.12b). Die Kristallkante aus Abbildung 4.13a ist dem Wasserstoffstrahl direkt ausgesetzt, während die Kante aus Abbildung 4.13b sehr stark zur Strahlrichtung geneigt ist und daher einem effektiv niedrigeren Wasserstofffluß ausgesetzt ist. In diesem Fall erstreckt sich die Abbildung der Atomsäulen fast bis zur Begrenzung des Kristalls.

Durch die Neigung der Probe werden auch diese Bereiche durch den Primärelektronenstrahl bei der AES-Messung mit erfaßt. Dies ist eine Ursache für die Sättigung der Graphitisierung auf einem Niveau von etwa 12% Diamant. Belegt wurde diese Vermutung durch Messungen an Proben, bei denen der Winkel zwischen Beaufschlagungs- und Analyserichtung (AES) etwa 90° betrug. In diesem Fall entsprach die Graphitisierung nach der AES-Analyse einer Reduktion des Diamantanteils von nur 30%. Eine geringere Graphitisierung von stark geneigten Flächen zeigte sich auch schon auf größeren Skalen in den REM-Aufnahmen (Abb. 4.11).

Eine Diamantoberfläche ohne Fremdphasen ist in Abbildung 4.13c zu sehen, die von einem Kristallit außerhalb des Wasserstoffstrahlflecks stammt. Die Atomsäulen entlang der <110>-Richtung erstrecken sich bis zur Kristalloberfläche ohne eine sichtbare Schädigung.

Die beobachtete Kornstruktur in den REM-Aufnahmen von Abbildung 4.12 lag im Bereich von etwa 15 nm. Mit der höheren Auflösung des HRTEM wurden Strukturen auf der Oberfläche der graphitisierten Schicht in einer Größenordnung von nur wenigen Nanometern (~ 2-3 nm)

abgebildet. Die Schichtdickenvariation der amorphen Schicht auf diesem Kristall erstreckt sich dagegen über eine Länge von mehr als 200 nm. Deshalb ist eine direkte Zuordnung der beobachteten Kornstrukturen nicht möglich. Allerdings handelt es sich bei den untersuchten Diamantschichten um unterschiedliche Proben mit einer unterschiedlichen Expositionszeit (50 bzw. 16,5 Stunden). Dies kann Unterschiede im Erscheinungsbild erklären.

Die Elektronenmikroskopie der Graphitisierung bestätigt die Ergebnisse der Auger- und Ramanspektroskopie. Dies gilt sowohl hinsichtlich der Schichtdicke des geschädigten Diamantmaterials (~ 3 nm) als auch der Struktur der Schicht (amorpher Kohlenstoff). Mit Hilfe dieser Analytiken konnte die Graphitisierung genauer quantifiziert werden. Unterschiede bezüglich der Orientierung der Diamantoberflächen zum Wasserstoffstrahl wurden sowohl lokal durch HRTEM als auch auf größeren Skalen (REM) beobachtet. Diese legen eine Abhängigkeit der Graphitisierung vom atomarem Wasserstofffluß nahe, die in Kapitel 4.6.2 genauer untersucht wird. Schließlich zeigen die REM-Aufnahmen keine sichtbaren Anzeichen der Erosion auf Skalen oberhalb von 20 nm. Im folgenden Kapitel werden Meßergebnisse zur direkten Bestimmung der Erosion von Diamant durch atomaren Wasserstoff vorgestellt.

4.5. Ätzwirkung von atomarem Wasserstoff

Zur Verifizierung der Graphitisierung wurden weitere Experimente unternommen. Diese sollten die experimentellen Befunde an einer Apparatur mit völlig anderem Aufbau /Vie82/ bestätigen. An dieser Apparatur wurden Messungen zum Erosionsverhalten von Kohlenstoffmaterialien durch atomaren Wasserstoff durchgeführt /Vie91/. Dazu ist die Apparatur mit einer Quelle für atomaren Wasserstoff und mit einem differentiell gepumpten und mit flüssigem Stickstoff gekühlten Quadrupolmassenspektrometer (QMS) ausgestattet, mit dem die Erosionsprodukte (Kohlenwasserstoffe) in der Sichtlinie der Probe gemessen werden. Der Winkel zwischen der Strahlrichtung der Quelle für atomaren Wasserstoff und der Analyserichtung durch das QMS beträgt 90° . Zur Reduktion des Untergrundsignals des QMS ist auch die Kammer, in der die Beaufschlagung durch den atomaren Wasserstoff stattfindet, mit einer Stickstoffkühlung ausgestattet. Der Partialdruck der Kohlenwasserstoffe konnte auf diese Weise auf Werte unter 10^{-11} mbar reduziert werden.

In einer Experimentserie wurde auch der Einfluß von Wolfram untersucht, das von der heißen Wasserstoffquelle abdampft. Es ist bekannt, daß Metallatome eine katalytische Wirkung in der Kohlenwasserstoffchemie haben können /Pea76,Cau89,Eva94/. Bei sehr hohen Temperaturen der Wasserstoffquelle ($T_f = 2600$ K) wurden Anteile von Wolfram bis zu 5 at% auf der Diamantoberfläche gemessen (AES). Dieser Wert stimmt mit Abschätzungen überein, die auf

der Grundlage der temperaturabhängigen Abdampfungsrate von Wolfram unter Anwesenheit von Sauerstoff im Restgas /Wu87/, dem Geometriefaktor zwischen Wasserstoffquelle und Probe, sowie der Expositionsdauer berechnet wurden. Bei einer Erniedrigung der Quelltemperatur auf 2500 K nimmt zwar die Flußdichte von atomarem Wasserstoff auf die Hälfte ab, damit wird aber eine Reduktion des abgedampften Wolframs um eine Größenordnung gewonnen. Bei dieser niedrigeren Temperatur wurde kein Wolfram auf der Diamantoberfläche mit AES nachgewiesen. Die Empfindlichkeit der Messung beträgt etwa 0,5 at% Wolfram auf der Diamantoberfläche. Dennoch wurde auch für diese Probe eine Graphitisierung der Diamantoberfläche sowohl durch AES als auch durch die Ramanspektroskopie nachgewiesen /Wül95b/. Das abgedampfte Wolfram hat also in diesem Meßbereich keinen Einfluß auf die Graphitisierung der Diamantschicht, da die Graphitisierung bei Atomkonzentrationen von Wolfram von 5 at% und unterhalb der Nachweisgrenze ohne erkennbare Unterschiede stattfindet. Für die in den vorigen Abschnitten präsentierten Messungen wurde in keinem Fall Wolfram auf der Probenoberfläche nachgewiesen.

Ein weiteres wichtiges Ziel dieser Experimente war die direkte Messung der Erosion von Kohlenstoff durch den atomaren Wasserstoff. Mögliche Reaktionsprodukte sind Kohlenwasserstoffe wie CH_3 oder C_2H_x . Solche Kohlenwasserstoffe wurden direkt in der Sichtlinie der Probe gemessen.

Die Meßergebnisse zeigten für das Experiment mit niedrigerer Quelltemperatur ($T_f = 2500 \text{ K}$) und einer Substrattemperatur von $T_s = 1075 \text{ K}$ keine Kohlenstofferosion auf Diamant oberhalb der Nachweisgrenze von etwa $10^{-5} \text{ C}_{\text{at}}/\text{H}_{\text{at}}$. Frühere Experimente von Vietzke et al. /Vie91/ zeigten eine maximale Erosionsrate von $7 \cdot 10^{-5} \text{ C}_{\text{at}}/\text{H}_{\text{at}}$ bei einer Temperatur von 600 K, die bei höheren Temperaturen auf Werte unter $2 \cdot 10^{-5} \text{ C}_{\text{at}}/\text{H}_{\text{at}}$ abfällt. Außerdem wurde ein transientes Verhalten der Erosion von Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Expositionszeit und der Temperatur beobachtet. Dieses transiente Verhalten wurde in einer separaten Meßreihe bestätigt. In Abbildung 4.14 ist das transiente Verhalten der Kohlenstofferosion am Beispiel von Methyl als Erosionsprodukt gezeigt. Die Kreissymbole (rechte Skala) geben dabei die jeweilige Probenoberflächentemperatur wieder.

Bei Raumtemperatur wurde zunächst nur eine relativ geringe Erosion von Methyl beobachtet. Nach einem höheren Anfangsniveau fällt das gemessene Methylsignal zunächst nach wenigen Minuten auf einen niedrigen Wert ab. Das Heizen der Probe auf etwa 200°C führt zu einem sehr starken Anstieg der Erosion. Nach einigen Minuten ist aber auch bei dieser Temperatur das transiente Verhalten in Form eines stetigen Abfalls zu beobachten. Nach dem Abkühlen (bei 100 min) und Wiederaufheizen (bei 140 min) der Diamantprobe auf die gleiche Temperatur verbleibt die Erosionsrate auf dem niedrigen Niveau. Erst ein Aufheizen auf 460°C zeigt noch einmal einen transienten Erosionspeak. Bei der anschließenden Variation der Probenoberflächentemperatur zwischen Raumtemperatur und 750°C wird keine weitere Erosion beobachtet.

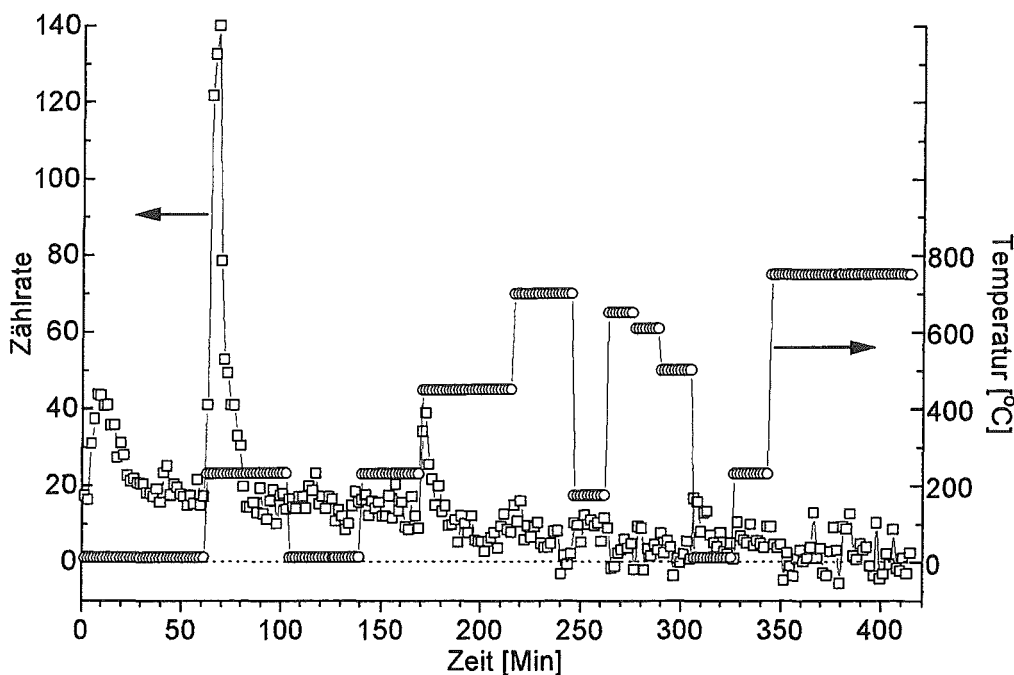


Abb. 4.14. Das transiente Verhalten der Erosion von Kohlenstoff auf einer polykristallinen Diamantschicht durch atomaren Wasserstoff. Hier am Beispiel von Methyl (CH_3^*) gezeigt.

Dies Verhalten läßt sich folgendermaßen deuten:

Das zunächst hohe Signal entspricht der Erosion von leicht erodierbarem Kohlenstoff an Korngrenzen oder von Kohlenstoff, der während des Abschaltens der Deposition abgeschieden wurde. Diese Anteile sind gemäß Abbildung 4.14 am leichtesten bei Temperaturen zwischen 200 und 500°C zu ätzen. In diesem Temperaturbereich ist auch die Erosion von Graphit und amorphem Kohlenstoff maximal /Vie91/.

Nachdem dieser Kohlenstoff beseitigt ist, findet keine Kohlenstofferosion mehr statt. Die ermittelte Obergrenze der Erosionsrate beträgt 0,1 Monolagen pro Stunde. Dies ändert sich auch nicht bei längerer Beaufschlagung, bei der die Graphitisierung nach den Augermessungen bereits die Sättigung erreicht. Die Erosionsrate der graphitisierten Diamantschicht liegt damit um fünf Größenordnungen unterhalb derjenigen von a-C:H Schichten und drei Größenordnungen unterhalb derjenigen von Graphit. Eine möglicherweise sehr geringe Erosion von Kohlenstoff unterhalb der Meßgrenze würde in jedem Fall nicht von der Diamantoberfläche selbst, sondern von der bereits graphitisierten Schicht erfolgen.

Dennoch wird bis heute die Meinung vertreten, daß auch Diamant durch atomaren Wasserstoff geätzt wird. Diese Ansicht beruht im wesentlichen auf dem Wachstumsmodell der 'russischen Schule' /Der77/, wonach beide Phasen - Graphit und Diamant - geätzt werden. Allerdings soll die Ätzrate von Diamant geringer sein als die von Graphit ('preferential etching'), mit der Folge, daß unter CVD-Bedingungen bei gleichzeitiger Deposition von Diamant und Graphit in erster Linie Diamant wächst /Spi81,Fed84,Pat86,Bad88,Kob88,Zhu89a,b,Ant90a,Fre91,Yug92,Tan92/.

In frühen Experimenten von Gill et al. /Gil67/ wurde eine Erosionsrate von Diamant in der Größenordnung von Graphit gemessen. Messungen des Gewichts von CVD-Diamantschichten unter Wasserstoffplasmen zeigten substantielle Gewichtsverluste /Cza90,Con91,Oku93,Set93/ oder auch deutliche Erosionsmerkmale /Mat87,Uch90,Joh95/. Nach den vorliegenden Ergebnissen ist dafür in erster Linie das Ätzen von leicht erodierbarem Kohlenstoff verantwortlich, der zu dem beobachteten transienten Verhalten der Erosion führt. Diese Erosion zu Anfang der Exposition täuscht eine höhere Ätzrate von Diamant durch atomaren Wasserstoff vor.

In den hier vorgestellten Experimenten wurde nachgewiesen, daß Diamant nicht von atomarem Wasserstoff geätzt wird, wie es im Modell der russischen Schule angenommen wird. Es findet vielmehr eine Schädigung der oberflächennahen Bereiche statt. Dabei bildet sich eine Schicht aus amorphem Kohlenstoff, die aber weitgehend resistent gegenüber atomarem Wasserstoff ist. Wegen dieses signifikanten Unterschiedes zu konventionellen amorphen Kohlenstoffmaterialien läßt sich folgern, daß die graphitisierte Schicht auf besondere Weise mit der unterliegenden Diamantmatrix verbunden ist. Das heißt, mit Blick auf das Erosionsverhalten weist die graphitisierte Schicht ganz spezifische Eigenschaften auf, die weder mit denen von amorphem Kohlenstoff noch von Graphit übereinstimmen. In dieser Hinsicht müssen also die Ergebnisse zur Charakterisierung der Graphitisierung durch AES, Ramanspektroskopie und HRTEM relativiert werden.

4.6. Atomistik der Graphitisierung

Nachdem in den vorigen Abschnitten die Phänomenologie der Graphitisierung dargestellt wurde, sollen nun Vorstellungen über die Atomistik des Prozesses entwickelt werden. Dazu wurde die Graphitisierung auf ihre Abhängigkeit von der Proben temperatur und der Wasserstoffflußdichte untersucht. Außerdem wird in diesem Abschnitt der Mechanismus der Graphitisierung diskutiert.

4.6.1 Temperaturverhalten der Graphitisierung

Die Graphitisierung von Diamantschichten durch atomaren Wasserstoff zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Proben temperatur. Diese beschränkt sich allerdings auf einen engen Temperaturbereich.

In Abbildung 4.15 ist der Verlauf der Graphitisierung mit der Zeit für unterschiedliche Temperaturen aufgetragen. Die analysierten Diamantanteile (AES) entsprechen jeweils Messungen aus dem Zentrum des Strahlflecks (vgl. Abb. 4.4 und 4.5). Für Proben temperaturen

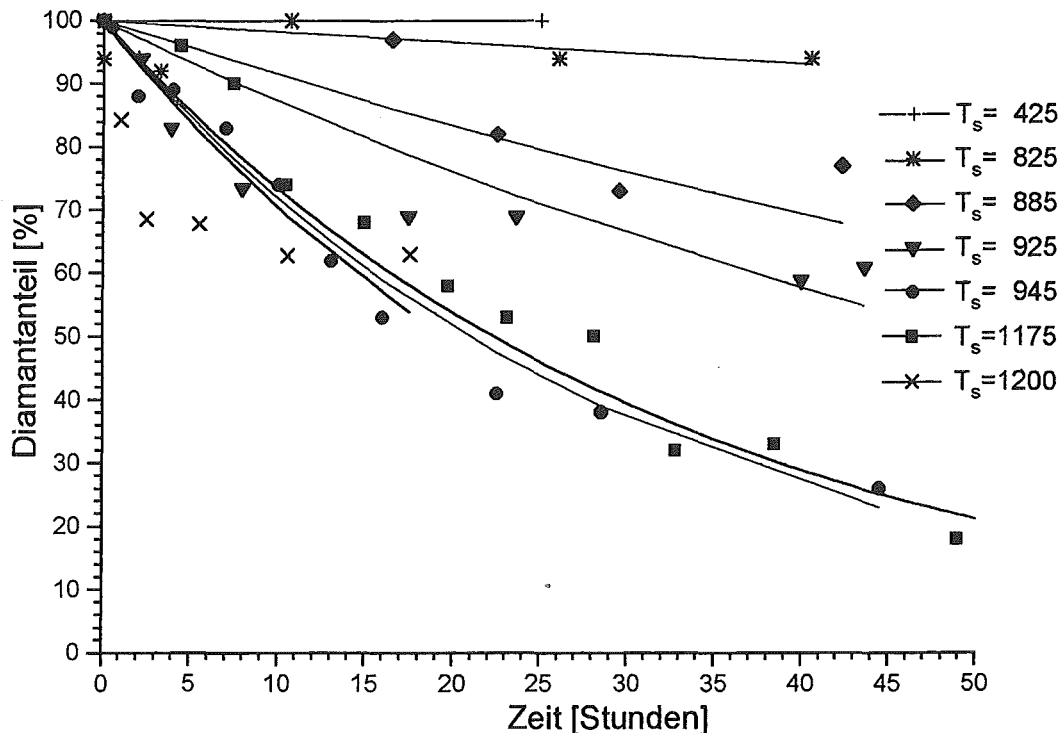


Abb. 4.15. Temperaturabhängigkeit der Graphitisierung (Angaben von T_s in K).

unter 825 K wurde keine signifikante Abnahme des Diamantanteils gemessen. Die bei 825 K einsetzende Graphitisierung ist durch einen leichten Abfall des Diamantanteils zu erkennen. Bei Probertemperaturen bis 945 K nimmt die Graphitisierungsrate zu. Die Meßkurve für 945 K zeigt nach etwa 25 Stunden ein Abflachen der Graphitisierungsrate (Steigung). Die aus geometrischen Gründen geringer beaufschlagten Oberflächen, die durch die Augermessung mit erfaßt wurden, können dafür verantwortlich sein, daß der gemessene Diamantanteil nicht auf Null abfällt. Bei Temperaturen oberhalb von 945 K ändert sich der Verlauf der Graphitisierung kaum noch. Allerdings unterscheiden sich die Kurven durch unterschiedliche Inkubationszeiten zu Anfang der Graphitisierung (0-5 Stunden).

Ein Vergleich der Messungen wird durch die unterschiedlichen Inkubationszeiten erschwert. Eine mögliche Erklärung dafür ist das in Abbildung 4.14 beobachtete transiente Verhalten der Erosion innerhalb der ersten Stunden. In dieser Zeit werden leicht erodierbare Kohlenstoffkomponenten durch den atomaren Wasserstoff entfernt. Eine weitere Ursache ist möglicherweise durch die Veränderung des Materials selbst gegeben. Diamant besitzt die höchste Wärmeleitfähigkeit. Ist allerdings der Kristall geschädigt, so nimmt die Wärmeleitfähigkeit stark ab. Eine gewisse Schädigung des Materials mit der damit verbundenen Behinderung der Energiedissipation könnte eine Voraussetzung für das Einsetzen der Graphitisierung sein. Für die reine thermische Graphitisierung von Diamant, die im Vakuum bei deutlich höheren Temperaturen ($T \geq 1800$ K) abläuft, wurde ebenfalls eine Inkubationszeit beobachtet. Diese wurde durch die Bildung von Graphitisierungskeimen auf der Oberfläche erklärt [Dav72/].

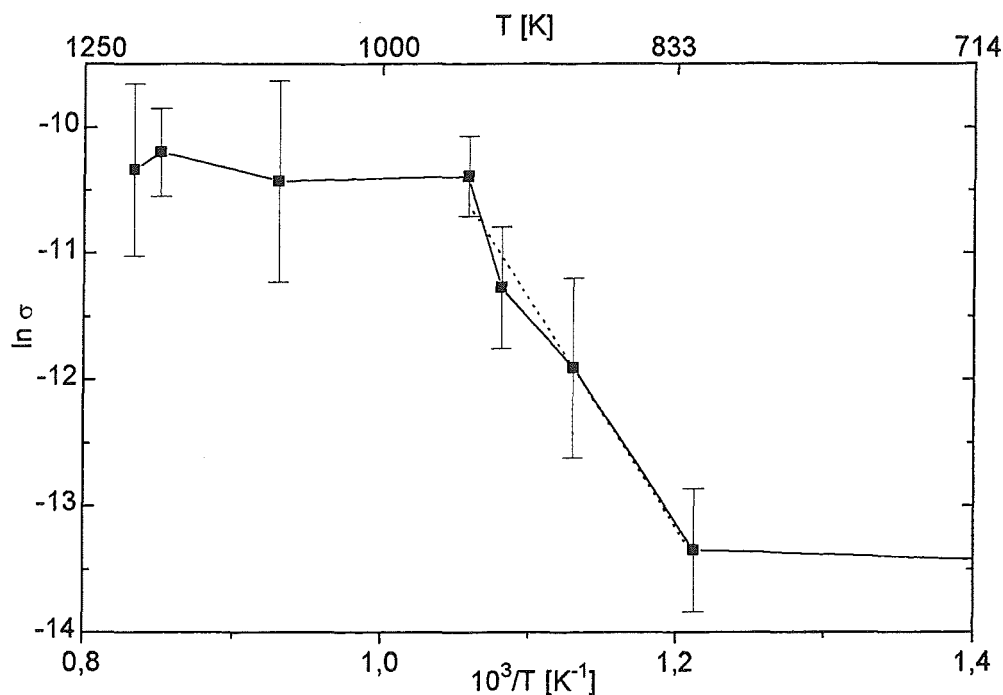


Abb. 4.16. Arrheniusplot der Graphitisierung von Diamant durch atomaren Wasserstoff.

Der am besten dokumentierte Verlauf der Graphitisierung ist durch die Messung bei einer Proben temperatur von $T_s = 1175$ K gegeben. Für diese Temperatur wurden zu den jeweiligen Zeiten Augerspektren entlang der ganzen Probe aufgenommen (12 Einzelspektren zu jedem Zeitpunkt). Aus diesen Spektren wurde dann das jeweilige Minimum ermittelt und in Abbildung 4.15 aufgetragen.

Um das Verhalten der Graphitisierung über der Zeit grob zu beschreiben, wurde der Reaktionsquerschnitt σ für die verschiedenen Temperaturen ermittelt. Dieser wird bestimmt aus der Änderung des Diamantanteils mit der Zeit (Reaktion pseudo-erster Ordnung):

$$\frac{dD(t)}{dt} = -\sigma \Phi D(t) \quad (4.6)$$

Φ bezeichnet die Flußdichte von atomarem Wasserstoff und D steht für den Diamantanteil der Kohlenstoffmenge, die graphitisiert werden kann. Mit den Ergebnissen der HRTEM-Messungen und der Informationstiefe für die Augerelektronenspektroskopie wurde eine Schichtdicke von 5 Monolagen zur Berechnung der analysierten Kohlenstoffmenge zugrundegelegt ($1,6 \cdot 10^{16} \text{ C}_{\text{at}}/\text{cm}^2$). Inkubationszeiten wurden bei der Ermittlung des Reaktionsquerschnitts nicht berücksichtigt. Der hier gewählte Ansatz entspricht einem über die Informationstiefe homogenen Graphitisierungsablauf.

In Abbildung 4.16 ist in einem Arrheniusplot die Abhängigkeit des Reaktionsquerschnitts - ermittelt aus dem Graphitisierungsverlauf in Abbildung 4.15 - über dem Kehrwert der Proben temperatur aufgetragen. Der Fehler der Datenpunkte resultiert aus der Anpassung des Reaktionsquerschnitts an die gemessenen Daten (vergleiche die Anpassung der Kurven in Abb.

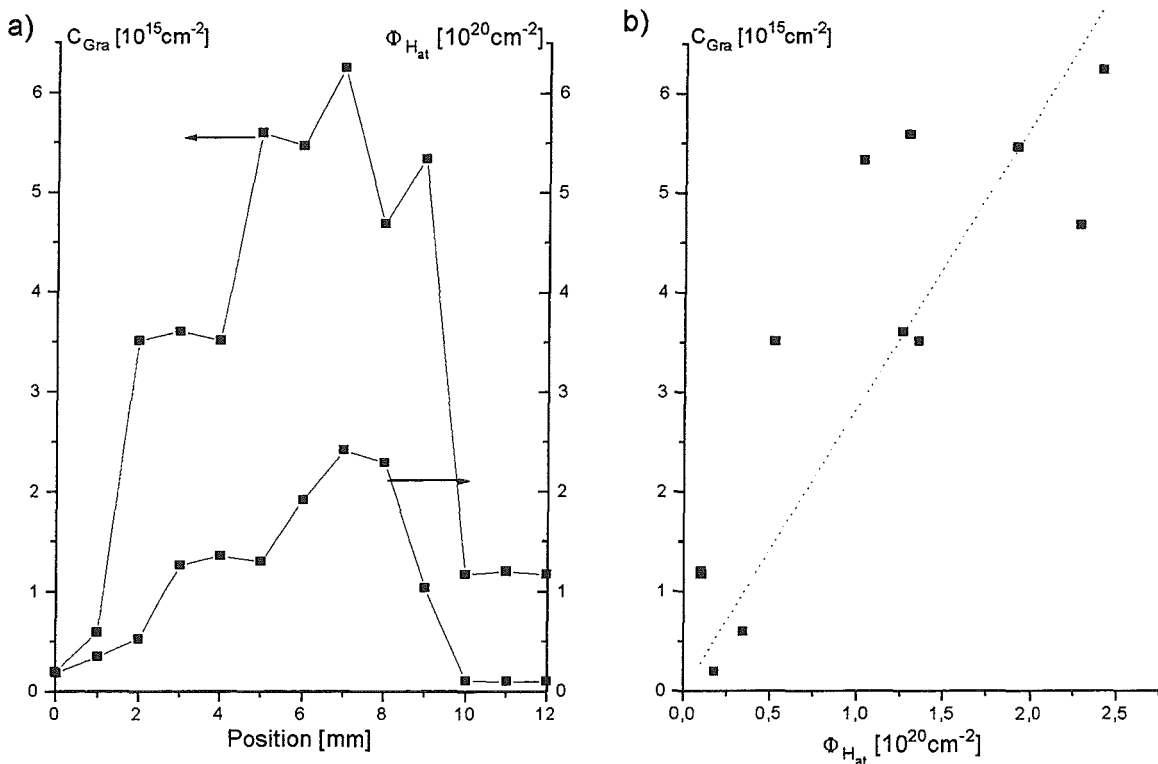


Abb. 4.17. a) Abhängigkeit der Graphitisierung und des integralen Wasserstoffflusses von der Probenposition, b) Abhängigkeit der Graphitisierung vom integralen Wasserstofffluß.

4.15). Innerhalb des Bereichs, in dem die Graphitisierungsrate temperaturabhängig ist, kann der Verlauf gut durch eine Gerade beschrieben werden. Diese kann als eine aktivierte Reaktion mit einer Aktivierungsenergie von 1,5(2) eV beziehungsweise 35 kcal/mol interpretiert werden. Da diese Energie deutlich über der mittleren thermischen Energie des Diamantmaterials (etwa 0,2 eV bei $T_s = 1200$ K) liegt, kann die Aktivierungsenergie mit der Schwellenergie des Graphitisierungs-prozesses gleichgesetzt werden [Lev91]. Besteht die Graphitisierung aus mehreren Einzelprozessen, ist die ermittelte Aktivierungsenergie diejenige des ratenbestimmenden Prozesses. Der Wert der Aktivierungs-energie wird bei der Frage möglicher Reaktionsmechanismen von Bedeutung sein. Ein Modell zur Graphitisierung wird in Kapitel 4.6.3 erörtert werden.

4.6.2 Abhängigkeit der Graphitisierung von der Wasserstoffflußdichte

Hinweise auf eine Abhängigkeit der Graphitisierung von der Flußdichte des atomaren Wasserstoffs zeigten schon die REM- und HRTEM-Aufnahmen. Oberflächen, die relativ zur Strahlrichtung stark geneigt sind und einen dementsprechend geringeren Fluß pro Flächenelement aufweisen, werden in geringerem Maße durch den atomaren Wasserstoff beeinflusst. Diese Abhängigkeit soll im folgenden genauer diskutiert werden. Dazu wurden aus dem Graphitisierungsprofil von Abbildung 4.4 orts aufgelöste Daten nach 20-stündiger Wasserstoffexposition ausgewählt. Zu diesem Zeitpunkt befindet sich die Graphitisierung noch nicht in der Sättigung (vgl. Abb.4.15).

Abbildung 4.17a zeigt den Verlauf der Graphitisierung zu diesem Zeitpunkt, aufgetragen über der Position der Messung auf der Probe. Die Anzahl der graphitisierten Kohlenstoffatome pro cm^2 (C_{gra}) wurde dabei aus der Dekomposition der Diamantanteile und der Anteile von amorphem Kohlenstoff aus der Augeranalyse mit einer Informationstiefe von 5 Monolagen berechnet.

In die Darstellung ist zusätzlich das Strahlprofil einer baugleichen Wasserstoffquelle eingezeichnet, die den Verlauf der Wasserstoffflußdichte (rechte Skala in Abb. 4.17a) am Ort der Probenposition wiedergibt. Die orts aufgelöste Flußdichte von atomarem Wasserstoff wurde in dieser Messung durch ein vertikal und horizontal verstellbares Quadrupolmassenspektrometer bestimmt. Das Strahlprofil ist nicht rotationssymmetrisch, da das Röhrchen nicht exakt in der Achse der Wasserstoffquelle liegt. Eine solche Asymmetrie zeigen auch die Graphitisierungsprofile.

In Abbildung 4.17b ist die Anzahl der graphitisierten Kohlenstoffatome (C_{Gra}) gegen den atomaren Wasserstofffluß aufgetragen. Die Abbildung zeigt einen monotonen Anstieg der Graphitisierung mit dem Wasserstofffluß. Ob eine proportionale Abhängigkeit vorliegt, wie sie in Abbildung 4.17b durch eine gestrichelte Linie angedeutet ist, oder bereits ein Sättigungseffekt für höhere Wasserstoffflüsse stattfindet, läßt sich aus den vorliegenden Daten nicht ermitteln. Eine mit dem Fluß von atomarem Wasserstoff zunehmende Graphitisierung ist zunächst nur für die vorliegenden Flußdichten von 0,1 bis $3,5 \cdot 10^{15} \text{ H}_{\text{at}}/\text{cm}^2/\text{sec}$ beobachtet worden. Später, in Kapitel 5, wird gezeigt werden, daß diese Abhängigkeit für sehr hohe Wasserstoffflußdichten nicht mehr gilt.

Infrarotmessungen an mit Deuterium beaufschlagten Diamantschichten haben gezeigt, daß die Konzentration von Deuterium im Material durch die Beaufschlagung nicht merklich zunimmt. Dies Ergebnis konnte durch ERD-Messungen innerhalb und außerhalb des Wasserstoffstrahlflecks bestätigt werden (vgl. Kap. 2.4.3). Das bedeutet, daß der atomare Wasserstoff zwar für die substantielle Schädigung der Schicht verantwortlich ist, aber nicht im Material verbleibt.

4.6.3 Modell eines Reaktionsmechanismus zur Graphitisierung

Eine genaue Bestimmung des Reaktionsweges der Graphitisierung wird durch eine Reihe von Faktoren erschwert. Zunächst handelt es sich bei dem beobachteten Prozeß weder um eine reine Oberflächenmodifikation noch um eine Veränderung, die den Diamantkristall als ganzes betrifft. Die Graphitisierung läßt sich also weder mit einem Oberflächen- noch mit einem Festkörpermodell allein beschreiben. Desweiteren erschwert die Struktur des graphitisierten Materials die Bildung eines Modells, da amorpher Kohlenstoff eine große Vielfalt von Bindungszuständen im Vergleich zu kristallinen Materialien aufweist. Diesen Erschwernissen steht eine ganze Reihe von Meßdaten gegenüber, die es erlauben, mögliche Reaktionsmechanismen einzugrenzen.

Den Messungen zufolge lassen sich zwei Komponenten festlegen, die in den Prozeß der Graphitisierung involviert sind: Die Graphitisierung läuft nur unter der Präsenz von atomarem Wasserstoff ab, und aus der Temperaturabhängigkeit läßt sich schließen, daß eine aktivierte Reaktion vorliegen muß.

Die beobachtete Graphitisierung muß gegen die rein thermische Graphitisierung abgegrenzt werden, die bei sehr viel höheren Temperaturen abläuft (vgl. /Fri24,Eva64, Dav72/). Die aus der Temperaturabhängigkeit im Bereich von 1800-2400 K bestimmte Aktivierungsenergie für diesen Prozeß beträgt 7,5 eV für {110}-Flächen und 11 eV für {111}-Flächen. Der ratenbestimmende Prozeß der rein thermischen Graphitisierung wurde durch den Bindungsbruch von zwei ({110}-Flächen) beziehungsweise drei ({111}-Flächen) Kohlenstoffbindungen mit einer Bindungsenergie von jeweils etwa 3,7 eV beschrieben. Diese Anzahl entspricht gerade der Zahl der Bindungen der Kohlenstoffatome auf den jeweiligen Oberflächen (vgl. /Eva94/).

Eine rein thermische Graphitisierung wurde in den hier durchgeführten Messungen jedoch in keinem Fall beobachtet. Eine vergleichbare Menge an graphitisiertem Material, wie sie im Fall der wasserstoffinduzierten Graphitisierung beobachtet worden ist, würde für die rein thermische Graphitisierung erst bei Probertemperaturen von $T_s \approx 1500$ K erreicht. Selbst bei den Experimenten mit den höchsten Substrattemperaturen ($T_s = 1200$ K) und den längsten Experimentdauern (50 Stunden), zeigten die Proben außerhalb des Wasserstoffstrahlflecks reines Diamantmaterial (vgl. Abb. 4.4 und Abb. 4.12c). Die Analyseempfindlichkeit beträgt hier etwa 5%. Innerhalb des Wasserstoffstrahlflecks wurden die Proben dagegen bis in Tiefen von einigen Monolagen graphitisiert. Zudem liegt die Aktivierungsenergie der wasserstoffinduzierten Graphitisierung mit 1,5 eV deutlich unter derjenigen der rein thermischen Graphitisierung. Schließlich wurden auch keine Hinweise auf eine Abhängigkeit der Graphitisierung von der kristallographischen Richtung beobachtet (vgl. Abb. 4.11).

Die Frage ist nun, wie der atomare Wasserstoff die hier untersuchte Graphitisierung ermöglicht. Bekannt ist, daß der atomare Wasserstoff bis zu den hier erreichten Probertemperaturen ($T_s = 1200$ K) stabile C-H-Bindungen auf der Diamantoberfläche bildet /Fox93,Yan93/. Außerdem wird die Rekonstruktion der Diamantoberfläche unter dem Einfluß des atomaren Wasserstoffs aufgehoben. Dazu bricht der atomare Wasserstoff eine Dimerbindung der Oberflächenatome und bindet an eine der entstehenden freien Kohlenstoffbindungen /Tho94/.

Weiterhin wurde mittels hochauflösender Elektronenverlustspektroskopie (HREELS) in der Gruppe von J. Küppers /Hor94,Lut94/ die Wirkung des atomaren Wasserstoffs auf der Oberfläche von a-C:H Schichten untersucht. Das für die hier diskutierte Graphitisierung wesentliche Ergebnis ist, daß die Hydrogenisierung (Wasserstoffadsorption: $H + Cd \rightarrow Cd-H$)

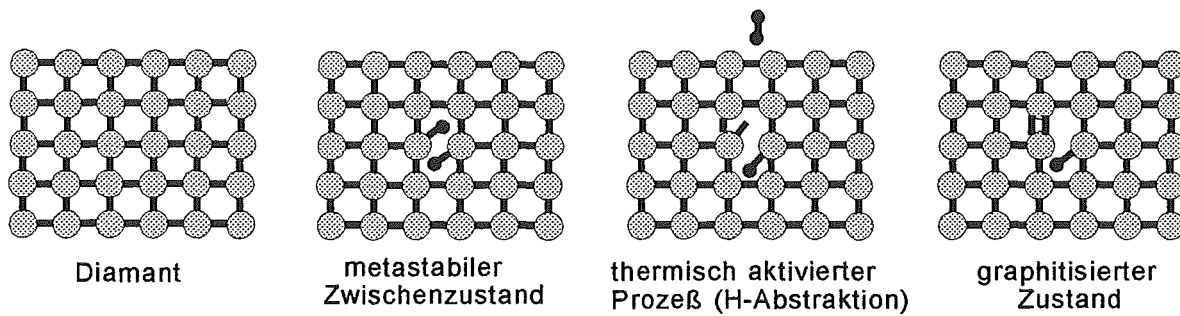


Abb. 4.18. Reaktionsmechanismus der Graphitisierung.

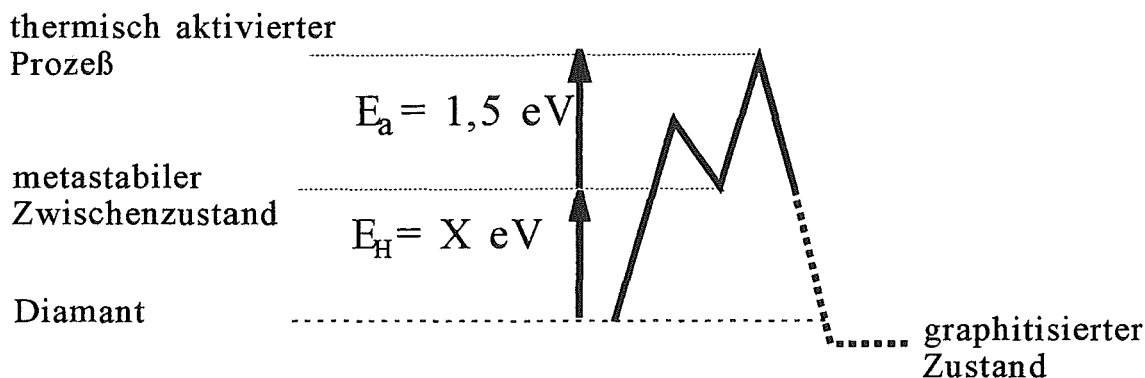


Abb. 4.19. Potentialschema des Graphitisierungsprozesses.

von Kohlenstoff einen Reaktionsquerschnitt von $\sigma = 4,5 \text{ \AA}^2$ aufweist, während die Dehydrogenisierung (Wasserstoffabstraktion: $\text{H} + \text{Cd-H} \rightarrow \text{Cd} + \text{H}_2$) einen Reaktionsquerschnitt von nur $0,05 \text{ \AA}^2$ besitzt (vgl. auch /Tho94/). Wegen des wesentlich niedrigeren Reaktionsquerschnitts kann man annehmen, daß in einem stationären System, in dem beide Reaktionen ablaufen, die Wasserstoffabstraktion den ratenbestimmenden Prozeß darstellt. Die Aktivierungsenergien der beiden Oberflächenreaktionen betragen $0,8 \text{ eV}$ bzw. $1,7 \text{ eV}$ (vgl. Tab. 2.2).

Auf dieser Grundlage wird der folgende Reaktionsmechanismus vorgeschlagen, der in Abbildung 4.18 dargestellt ist. Das entsprechende Potentialschema zeigt Abbildung 4.19.

Der Grundzustand ist zunächst kristalliner Diamant. Durch die Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff kommt es zum Bruch von Kohlenstoffbindungen im Diamantmaterial mit der Bildung einer C-H-Bindung. Unter den vorliegenden Probertemperaturen wird der Wasserstoff noch nicht thermisch desorbiert, weshalb die Bindung einen metastabilen Zustand darstellt, wie er in Abbildung 4.19 gezeigt ist. Über die Höhe dieses Zustands im Vergleich zum Grundzustandspotential von Diamant kann mit den vorliegenden Daten keine Aussage gemacht werden. Durch die weitere Beaufschlagung mit atomarem Wasserstoff kommt es zur Absättigung der zweiten radikalischen Bindung. Parallel findet aber auch in einigen Fällen eine Wasserstoffabstraktionsreaktion statt. Der entsprechende Oberflächenprozeß der Wasserstoffabstraktion zeigt einen um zwei Größenordnungen niedrigeren Reaktionsquerschnitt im

Vergleich zur Wasserstoffadsorption. Nimmt man an, daß für vergleichbare Reaktionen im Festkörper das Verhältnis der Reaktionsquerschnitte das gleiche ist, so stellt die Wasserstoffabstraktion den ratenbestimmenden Prozeß dar. Die Aktivierungsenergie der Wasserstoffabstraktionsreaktion an der Oberfläche beträgt 0,8 eV. Die Energie ist also etwa halb so groß wie die Energie des thermisch aktivierten Prozesses der wasserstoffinduzierten Graphitisierung ($E_a = 1,5$ eV). Der Unterschied ist zum Beispiel mit der abweichenden Bindungskonfiguration im Festkörper zu erklären. Denkbar ist aber auch, daß eine Graphitisierung nur dann stattfindet, wenn gleichzeitig eine weitere Diamantbindung aufgebrochen wird, damit die entstandenen freien Kohlenstoffbindungen in einer graphitischen Bindung relaxieren können. Im Falle einer vergleichbaren Reaktionswahrscheinlichkeit dieser Reaktionen würde die Aktivierungsenergie aus der Summe der einzelnen Aktivierungsenergien berechnet. Daten über die Reaktionsraten und Aktivierungsenergien der diskutierten Reaktionen im Festkörper liegen nicht vor, und auch die vorliegenden Meßergebnisse lassen darüber keine definitive Aussage zu.

Die Relaxation zweier benachbarter radikalischer Bindungen zu einer graphitischen Bindung sollte unter Molekularstrahlbedingungen kein reaktionsbestimmender Schritt sein. Dies wird in Kapitel 5 näher erläutert.

Ist einmal der Prozeß der Graphitisierung erfolgt, ist eine Rückreaktion des graphitisierten Materials zu kristallinem Diamant beziehungsweise zu dem stabilen Zwischenzustand sehr unwahrscheinlich. Dies ist in Abbildung 4.19 durch das niedrige Potential des Endzustandes gekennzeichnet. Der Prozeß endet schließlich in einem graphitisierten Zustand, der aus amorphem graphitischem Kohlenstoff besteht. Da das Potential dieses Zustands nicht bekannt ist, wurde die Linie gestrichelt dargestellt.

Die Schichtdicke des graphitisierten Materials wird durch die Diffusion des atomaren Wasserstoffs in Diamant bzw. in der graphitisierten Schicht begrenzt. Die freie Weglänge der Wasserstoffatome in amorphem Kohlenstoff ist wegen der hohen Reaktivität des Radikals sehr gering. Ein erster Verlustprozeß ist die Bindung des atomaren Wasserstoffs an ein freies Kohlenstofforbital oder ein Orbital aus einer zuvor aufgebrochenen Bindung. Die Diffusion von atomarem Wasserstoff in amorphem Kohlenstoff ist demnach mit einer hohen Aktivierungsbarriere verbunden [Meh94b], da der atomare Wasserstoff nicht frei beweglich ist, sondern von einer kovalenten Bindung zur anderen wechselt [Cau89, Haa95]. Ein Teil des gebundenen Wasserstoffs wird durch thermische Desorption wieder freigesetzt. Für a-C:H Schichten wurde beobachtet, daß der atomare Wasserstoff „lokal“ ([Pil89], $d \leq 5$ nm) zu molekularem Wasserstoff rekombiniert. Für Temperaturen oberhalb von 800 K enthalten amorphe Kohlenstoffschichten nur noch einen Wasserstoffanteil von etwa 5 at% [Möl87]. Das bedeutet, daß der atomare Wasserstoff bis zum nächsten gebundenen Wasserstoffatom im Mittel etwa drei Kohlenstoffatome passiert, dort rekombiniert und schließlich als molekularer Wasserstoff die Schicht verläßt. In diesem Fall ist die geschädigte Schicht einer andauernden

Beaufschlagung durch Wasserstoffatome ausgesetzt. Diese treffen entweder auf freie Bindungsplätze an Kohlenstoffatomen oder rekombinieren mit dem bereits in der Schicht gebundenen Wasserstoff (Abstraktionsreaktion). Unter diesen Bedingungen stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen Adsorptionsreaktionen und Abstraktionsreaktionen des atomaren Wasserstoffs, sowie der Desorption von molekularem Wasserstoff. Durch diese Reaktionen ist die Eindringtiefe des atomaren Wasserstoffs in das Material begrenzt und damit auch die Dicke der graphitisierten Schicht. Die niedrige Effizienz der Erzeugung von graphitisierten Kohlenstoffatomen pro Wasserstoffatom ($10^{-5} C_{\text{Gra}}/H_{\text{at}}$) ist möglicherweise durch die geringe Anzahl von Wasserstoffatomen, die in die graphitisierte Schicht eindringen, bestimmt.

Das hier vorgeschlagene Modell erklärt somit alle Phänomene, die im Zusammenhang mit der Graphitisierung beobachtet wurden. Sowohl das Vorhandensein eines thermischen aktivierten Prozesses als auch die notwendige Anwesenheit von atomarem Wasserstoff werden durch das Modell beschrieben. Die Einbeziehung des atomaren Wasserstoffs erklärt zudem die begrenzte Dicke der graphitisierten Schicht. Da keine signifikante Erosion von Kohlenstoff zu beobachten ist, führt dies schließlich zu einem statischen Zustand.

5. Graphitisierung von Diamant unter CVD-Bedingungen

Nach den Experimenten zur Bestimmung der Funktion des atomaren Wasserstoffs unter CVD-Abscheidebedingungen wurden in Kapitel 4 Experimente mit atomarem Wasserstoff unter Molekularstrahlbedingungen beschrieben. Dabei wurden Effekte des atomaren Wasserstoffs beobachtet, die bisher nicht bekannt waren. In diesem Kapitel sollen beide Systeme miteinander verglichen werden. Zu fragen ist, inwieweit die Ergebnisse der Molekularstrahlexperimente hinsichtlich der Graphitisierung von Diamant auf CVD-Bedingungen übertragbar sind und sie somit auch eine Bedeutung für Modelle des Diamantwachstums in der Niederdrucksynthese besitzen.

Zunächst wird die Graphitisierung von Diamant unter CVD-Bedingungen untersucht. Dazu wurden Parameter entsprechend der Werte in Tabelle 2.1 - das heißt, wie unter CVD-Bedingungen - eingestellt, mit der Ausnahme der Beimischung von Kohlenwasserstoffen. Die Probertemperatur betrug während der Exposition in dieser reinen Wasserstoffatmosphäre $T_s = 975$ K. Eine beginnende Graphitisierung war nach etwa 3 Minuten (90% Diamant) zu beobachten. Nach 15 Minuten war der nach der AES-Analyse bestimmte Diamantanteil auf 80% abgesunken. Allerdings war bereits zu diesem Zeitpunkt eine starke Kontamination der Oberfläche mit abgedampftem Wolfram zu erkennen (~ 25 at%). In vergleichbaren Messungen an Diamantschichten in einer Anlage mit Mikrowellenanregung der Gasphase wurden derartige Oberflächenkontaminationen vermieden. Die Schichten zeigten nach etwa zehnminütiger Exposition einen starken Anstieg der Oberflächenleitfähigkeit [Hes94]. Dieses Phänomen kann ebenfalls auf die Bildung von graphitischen Phasen auf der Diamantoberfläche zurückgeführt werden, die eine wesentlich höhere elektrische Leitfähigkeit besitzen als kristalliner Diamant. Demnach findet auch eine Graphitisierung der Diamantoberfläche unter CVD-Bedingungen statt.

Die Flußdichte von atomarem Wasserstoff beträgt unter Molekularstrahlbedingungen $\Gamma_M = 3 \cdot 10^{15}$ H_a/cm²/sec im Vergleich zu $\Gamma_{CVD} = 2,1 \cdot 10^{19}$ H_a/cm²/sec unter CVD-Bedingungen (vgl. Kap. 3.3.2). Demnach sind die Flußdichten unter CVD-Bedingungen fast vier Größenordnungen höher als unter Molekularstrahlbedingungen. Bei einer linearen Abhängigkeit der Graphitisierung vom atomaren Wasserstofffluß wären also die Zeiträume im CVD-Prozeß um einen Faktor 10^4 verkürzt. Eine Sättigung der Graphitisierung müßte also bereits nach etwa 20

Sekunden erreicht sein. Beobachtet wurde aber eine Graphitisierung von nur 20 % nach 15 Minuten. Daraus folgt, daß für große Flußdichten ($\Gamma \gg \Gamma_M$) sehr viel weniger graphitisierter Kohlenstoff pro Wasserstoffatom erzeugt wird.

Eine mögliche Erklärung ist bereits von Frenklach et al. /Fre91/ diskutiert worden. Danach besteht die Möglichkeit, daß zwei benachbarte radikalische Kohlenstoffbindungen „zerfallen“ zu einer graphitischen Doppelbindung. Unter CVD-Bedingungen tritt dieser Fall nicht sehr häufig ein, da die freien Bindungen rechtzeitig wieder durch atomaren Wasserstoff abgesättigt werden. Ist die Wasserstoffflußdichte jedoch zu gering, zerfallen die Bindungen aufgrund einer begrenzten Lebensdauer.

Unter Molekularstrahlbedingungen beträgt der Zeitabstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wasserstoffatomen pro Oberflächenkohlenstoffatom etwa eine Sekunde. Im Vergleich dazu führt die höhere Wasserstoffflußdichte unter CVD-Bedingungen zu einer mittleren Periode von rund $2 \cdot 10^{-4}$ sec zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wasserstoffatomen. Diese Periode ist zu vergleichen mit typischen Lebensdauern von radikalischen Bindungen in Kohlenwasserstoffmolekülen von etwa 10^{-7} sec /Sko94/. Dieser Wert liegt zwar deutlich unterhalb der Periode zweier aufeinanderfolgender Oberflächenreaktionen des atomaren Wasserstoffs, für das relativ starre Diamantgitter im Vergleich zu den leichter deformierbaren Kohlenwasserstoffen könnte die Lebensdauer der radikalischen Bindungen jedoch deutlich höher sein. Falls die Lebensdauer der radikalischen Bindung größer ist als die mittlere Zeit für die Anlagerung eines neuen Wasserstoffatoms, wird der Zerfall in graphitischen Bindungen unterdrückt, mit der Folge, daß die Effizienz der Graphitisierung abnimmt.

Unter Wachstumsbedingungen, das heißt unter der Zugabe von Kohlenwasserstoffen im Prozeßgas, kommt noch ein weiterer Grund für eine niedrigere Graphitisierung dazu. In diesem Fall ist die Wachstumsrate mit etwa einer Monolage pro Sekunde (S. 19) sehr viel größer als die Graphitisierungsrate ($< 10^{-3}$ ML/sec). Deshalb werden die erzeugten Defekte sehr schnell überwachsen.

Obwohl die Graphitisierung unter CVD-Bedingungen sehr gering ist, wurde auch hier eine Schädigung der Diamantoberfläche festgestellt. Folgern läßt sich daraus, daß der atomare Wasserstoff wesentlich zu der hohen Defektdichte und der Kodeposition von graphitischem Kohlenstoff in synthetischen Diamantschichten beiträgt (vgl. Kap. 2.4.3). Schließlich zeigt die Analyse der Graphitisierung in Kapitel 4.3, daß die durch den atomaren Wasserstoff geschädigte Schicht ganz ähnliche Charakteristika hinsichtlich der graphitischen Domänengröße und Bindungszustände aufweist, wie die schon während des CVD-Wachstums kodeponierte graphitische Phase.

Mit diesem Ergebnis wurde erstmals eine nachteilige Wirkung des atomaren Wasserstoffs in der CVD-Synthese von Diamant aufgezeigt. Die zahlreichen positiven Funktionen, die der atomare Wasserstoff im Wachstumsprozeß erfüllt, wurden in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben. Eine vollständige Substitution des Wasserstoffs in der Niederdrucksynthese ist wegen dieser wesentlichen Funktionen sehr schwierig. Durch Chlor /Chu93/, Fluor /Gra94/

und Sauerstoffbeimischungen /Buc90,Lio90,Bac91b/ im Prozeßgas konnte zwar Diamant mit zum Teil sehr viel besserer Qualität abgeschieden werden /Bac91b/. Ein vollständiger Ersatz von atomarem Wasserstoff ist jedoch bisher nur unter starken Qualitätseinbußen möglich, da nicht alle Funktionen des Wasserstoffs durch die hier diskutierten Substitute übernommen werden können /Ant90c/.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Funktionen des atomaren Wasserstoffs in der Diamantsynthese und seine Auswirkung auf die Oberfläche von Diamant untersucht.

Zur Untersuchung der Funktionen des Wasserstoffs in der Niederdruck-Diamantsynthese wurde eine Apparatur zur Diamantabscheidung nach dem Heißdrahtverfahren aufgebaut. Die Abscheideapparatur wurde mit einer Rechnersteuerung versehen, die die Kontrolle der Abscheideparameter und die Erfassung von Depositionsdaten während der Experimente ermöglichte.

Die Depositionsparameter wurden hinsichtlich der Qualität der abgeschiedenen Diamantschichten optimiert, und der Einfluß der Substrattemperatur wurde in einer systematischen Experimentserie bestimmt. Sowohl die Morphologie der Diamantkristalle als auch die Ramanqualität und die Wachstumsrate zeigten eine Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Aus dieser Temperaturabhängigkeit der Wachstumsrate wurde eine allgemeine Aktivierungsenergie des Diamantwachstums bestimmt, die als diejenige der Aktivierung der Diamantoberfläche durch atomaren Wasserstoff interpretiert wurde. Weitere Messungen zeigten aber auch, daß Wasserstoff, verglichen mit der Dotierung von Halbleitern, in sehr hohen Konzentrationen in die deponierten Diamantschichten eingebaut wird. Außerdem wurde festgestellt, daß der Wasserstoff nicht homogen verteilt, sondern an Korngrenzen der polykristallinen Schichten konzentriert ist.

An der gleichen Apparatur wurden Messungen zur Gasphase unter Abscheidebedingungen unternommen. Die Ergebnisse zeigten, daß der am heißen Filament erzeugte atomare Wasserstoff Kohlenwasserstoffe im Prozeßgas aktiviert und zu etwa fünfzig Prozent zum Wärmetransport auf das Substrat beiträgt. Die Rate der dazu nötigen exothermen Oberflächenreaktionen wurde berechnet. Daraus konnte die Reaktionswahrscheinlichkeit des atomaren Wasserstoffs auf Diamant bestimmt werden. Der Vergleich mit der Depositionsrate ergab, daß jeder erfolgreichen Anlagerung eines Kohlenstoffatoms mehr als zweitausend Oberflächenreaktionen mit atomarem Wasserstoff vorausgehen. Diese Reaktionen ermöglichen nicht nur die Anlagerung von Wachstumsspezies, sondern sie sorgen auch über die Absättigung freier Oberflächenbindungen für eine Stabilisierung der Diamantoberfläche.

Ein neues und unerwartetes Phänomen wurde bei der Beaufschlagung von Diamant mit einem atomarem Wasserstoffstrahl beobachtet. Der oberflächennahe Bereich (~ 15 ML) des Diamanten zeigte eine substantielle Schädigung (Graphitisierung). Es konnte gezeigt werden, daß die geschädigte Schicht resistent gegenüber der Erosion von Kohlenstoff durch den atomaren Wasserstoff ist. Die bisher geltende Ansicht, daß auch Diamant durch atomaren Wasserstoff erodiert wird, muß daher revidiert werden.

Die Graphitisierung von Diamant durch atomaren Wasserstoff wurde durch eine ganze Reihe analytischer Methoden hinsichtlich ihres Bindungscharakters, der Schichtdicke, der Morphologie, der Temperaturabhängigkeit und der Abhängigkeit von der Wasserstoffflußdichte sowie ihres dynamischen Charakters (Erosionsverhalten) untersucht.

In einem einfachen atomistischen Modell wurde die Graphitisierung als ein Zweikomponentenprozeß erklärt, der sowohl die Anwesenheit von atomarem Wasserstoff als auch eine thermische Aktivierung erfordert. Aus der Abhängigkeit der Graphitisierung von der Substrattemperatur wurde eine Aktivierungsenergie von 1,5 eV bestimmt. Die Abhängigkeit der Graphitisierung von atomarem Wasserstoff wurde durch die Bildung von metastabilen C-H-Zwischenzuständen erklärt, aus welchen eine thermisch aktivierte Reaktion (Wasserstoff-Abstraktion) zu graphitisiertem Kohlenstoff führt.

Als mögliche Anwendung des neu entdeckten Phänomens der Graphitisierung kommt die Herstellung von Kaltkathodenmaterial in Betracht. Die negative Elektronenaffinität /Gei91/ von Diamant und die elektrische Leitfähigkeit der graphitisierten Schicht sind in diesem System kombiniert.

Die Experimente zur Molekularstrahlepitaxie scheinen unter den Bedingungen der Graphitisierung wenig aussichtsreich. Da jedoch unterhalb von 800 K keine Graphitisierung zu beobachten war, ist eine Deposition bei niedrigen Substrattemperaturen denkbar. Die niedrige Rate der Oberflächenaktivierung bei diesen Temperaturen kann möglicherweise durch UV-Licht und/oder Halogene im Prozeßgas kompensiert werden.

Literaturverzeichnis

Abkürzungen

- AHCF Amorphous and Hydrogenated Carbon Films, European Society Symposium Proceedings, eds. R.F. Messier, R. Oelhafen, P. Koidl, Vol.17 (1987)
- CPECP Charakterization of Plasma-Enhanced CVD Processes, MRS Symposia Proceedings, Mat. Res. Soc., Vol.165 (1990)
- D+DLF Diamond and Diamondlike Films, Proceedings of the First International Symposium, ed. J.P.Dismukes, Vol.89-12 (1989)
- D+DLF+C Diamond and Diamondlike Films and Coatings, NATO ASI, Series B: Physics, eds. R.E. Clausing, L.L. Horton, J.C. Angus, P. Koidl, Vol. 266 (1990)
- D+RM Diamond and Related Materials, eds. P.K. Bachmann, A.T. Collins, M. Seal
- DM Diamond Materials, Proceedings of the Third International Symp., The Electrochemical Society, eds. J.P. Dismukes, K.V. Ravi, Vol.93-17 (1993)
- DSC+RWBS Diamond, Silicon Carbide and Related Wide Bandgap Semiconductors, Mat. Res. Symp. Proceed., eds. J.T. Glass, R. Messier, N. Fujimori, Vol.162 (1990)
- NDS+T New Diamond Science and Technology, Materials Research Society, Proceedings of the Second International Conference, eds. R. Messier, J.T. Glass, J.E. Butler, R. Roy (1990)
- PTRS Philosophical Trans. of the Royal Society, London, Series A: Mathematical and Physical Sciences
- P+GD Properties and Growth of Diamond, ed. G. Davies, King's College, London (1994)
-
- /Acc93/ C. Accary, P. Barbarat, W.L. Hase, K.C. Hass, DM, 178 (1993)
- /Age91/ J.W. Ager, D.K. Veirs, G.M. Rosenblatt, Phys. Rev., B 43(8), 6491 (1991)
- /Ale94/ W.B. Alexander, P.H. Holloway, J. Simmons, J. Vac. Sci. Technol., A 12(5), 2934 (1994)
- /Ale95/ P. Alers, H.E. Hintermann, I. Hayward, Thin Solid Films 259, 14 (1995)
- /Ang74/ J.C. Angus, N.C. Gardner, D.J. Pofert, T. Dyble, T.J.N. Pei Sung, in: 'Synthetic Diamond in Industry', Izd. Naukova Dumka, Kiev, 30 (1974)
- /Ang68/ J.C. Angus, H.A. Will, W.S. Stanko, J. Appl. Phys., 39(6), 2915 (1968)
- /Ang88/ J.C. Angus, C.C. Hayman, Science, 241, 913 (1988)
- /Ang93a/ J.C. Angus, A. Argoitia, R. Gat, Z. Li, M. Sunkara, L. Wang, Y. Wang, PTRS, 342, 195 (1993)
- /Ang93b/ J.C. Angus, Z. Li, M. Sunkara, C. Lee, W.R.L. Lambrecht, B. Segal, DM, 128 (1993)
- /Ant90a/ T.R. Anthony, Vacuum, 41(4-6), 1356 (1990)
- /Ant90b/ T.R. Anthony, D+DLF+C, 555 (1990)
- /Ant90c/ T.R. Anthony, DSC+RWBS, 61 (1990)
- /Are94/ Die Ramanspektroskopie wurde im Institut für Schicht und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich in Zusammenarbeit mit M. Berger, R. Arens-Fischer und O. Glück durchgeführt.
- /Asc95/ P. Ascarelli, E. Capelli, G. Mattei, F. Pinzari, S. Martelli, D+RM, 4, 464 (1995)
- /Bac89/ P.K. Bachmann, R. Messier, Chem. & Eng. News, Am. Chem. Soc., 24 (1989)
- /Bac90/ P.K. Bachmann, H. Lydtin, CPECP, 181 (1990)
- /Bac91a/ P.K. Bachmann, Physics World, 32 (1991)
- /Bac91b/ P.K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin, D+RM, 1, 1 (1991)
- /Bac91c/ P.K. Bachmann, D.U. Wiechert, D+DLF+C, 877 (1991)
- /Bac92a/ P.K. Bachmann, U. Linz, Spektrum der Wissenschaft, 30, Sep. (1992)
- /Bac92b/ P.K. Bachmann, D.U. Wiechert, D+RM, 1, 422 (1992)
- /Bac93/ P.K. Bachmann, D. Leers, D.U. Wiechert, D+RM, 2, 683 (1993)
- /Bac94/ P.K. Bachmann, H.D. Brausen, H. Lade, D. Leers, D.U. Wiechert, N. Herres, R. Kohl, P. Koidl, D+RM, 3, 1308 (1994)
- /Bad90/ P. Badziag, W.S. Verwoerd, W.P. Ellis, N.R. Greiner, Nature 343, L244 (1990)
- /Bad87/ A.R. Badzian, P.K. Bachmann, AHCF, 63 (1987)
- /Bad88/ A.R. Badzian, R.C. de Vries, Mat. Res. Bull., 23, 385 (1988)
- /Bel92/ D.N. Belton, S.J. Harris, J. Chem. Phys., 96(3), 2371 (1992)
- /Bis93/ U. Bischler, E. Bertel, J. Vac. Sci. Technol., A 11(2), 458 (1993)

- /Bon94/ V. von Bonin, Doktorarbeit, Universität Bonn (1994)
- /Bre90/ D.W. Brenner, Phys. Rev., B 42(15), 9458 (1990)
- /Buc90/ M. Buck, T.J. Chang, J.H. Kaufmann, H. Seki, DSC+RWBS, 97 (1990)
- /Buc89/ R.G. Buckley, T.D. Moustakas Y. Ling, J. Varon, J. Appl. Phys., 66(8), 3595 (1989)
- /Bun55/ F.P. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf, Nature, 176, 51 (1955)
- /But93/ J.E. Butler, R.L. Woodin, PTRS, A, 342, 209 (1993)
- /Cau89/ R.A. Causey, J. Nucl. Mat., 162-164, 151 (1989)
- /Cel91/ F.G. Celli, A.J. Purdes, B.E. Gnade, D.L. Weathers, NDS+T, 631 (1991)
- /Cel92/ F.G. Celli, J.E. Butler, J. Appl. Phys., 71(6), 2877 (1992)
- /Cha93/ X.Y. Chang, M. Perry, J. Peploski, D.L. Thompson, L.M. Raff, J. Chem. Phys., 99(6), 4748 (1993)
- /Cha76/ S.P. Chauhan, J.C. Angus, N.C. Gardner, J. Appl. Phys., 47(11), 4746 (1976)
- /Che92/ K.-H. Chen, M.-C. Chuang, C.M. Penney, W.F. Banholzer, J. Appl. Phys., 71(3), 1485 (1992)
- /Chu94/ L.H. Chua, R.B. Jackman, J.S. Foord, Surf. Sci., 315, 69 (1994)
- /Chu92/ C.J. Chu, R.H. Hauge, J.L. Margrave, M.P. D'Evelyn, Appl. Phys. Lett., 61, 1393 (1992)
- /Chu93/ C.H. Chu, M.H. Hon, D+RM, 2, 311 (1993)
- /Cin89/ M. Cini, A. D'Andrea, in 'Augerspectroscopy and electronic structure', Springer Series in Surface Science, Vol. 18, 139 (1989)
- /Cla89/ R.E. Clausing, L. Heatherly, K.L. More, G.M. Begun, Surf. Coat. Technol., 39/40, 199 (1989)
- /Cla91/ R.E. Clausing, L. Heatherly, E.D. Specht, D+DLF+C, 611, (1991)
- /Cla92/ R.E. Clausing, L. Heatherly, L.L. Horton, E.D. Specht, G.M. Begun, Z.L. Wang, D+RM, 1, 411 (1992)
- /Col79/ A.T. Collins, E.C. Lightowers, in: 'The Properties of Diamond', ed. J.E. Field, 79 (1979)
- /Col93/ M.E. Coltrin, D.S. Dandy, J. Appl. Phys., 74(9), 5803 (1993)
- /Con91/ Y. Cong, R.W. Collins, R. Messier, K. Vedam, G.F. Epps, H. Windischmann, NDS+T, 735 (1991)
- /CRC74/ CRC Handbook of Materials Science, Vol. 1, General Properties, ed. T.L. Lynch, 355 (1974)
- /Cza90/ J. Czarnecki, D. Thumin, DSC+RWBS, 157 (1990)
- /Dan94/ D.S. Dandy, M.E. Coltrin, J. Appl. Phys., 76(5), 3102 (1994)
- /Dav72/ G. Davies, T. Evans, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 328, 413 (1972)
- /Daw95/ E.J. Dawnkaski, D. Srivastava, B.J. Garrison, Chem. Phys. Lett., 232, 524 (1995)
- /Dea91/ P. Deák, J. Giber, H. Oechsner, Surf. Sci., 250, 287 (1991)
- /Der70/ B.V. Deryaguin, D.V. Fedoseev, Russ. Chem. Rev., 39, 783 (1970)
- /Der77/ B.V. Deryaguin, D.V. Fedoseev, in: 'Growth of Diamond and Graphite from the Gasphase', Izd. Nauka, Moskau (1977), übers. in: Surf. Coat. Technol., 38(1,2), 185 (1989)
- /Dol92/ G. Dollinger, T. Faestermann, P. Maier-Komor, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., B 64, 422 (1992)
- /Dol94/ Die Probe wurden von Herrn Dr. Schreck (Uni Augsburg) zur Verfügung gestellt und von Herrn Dr. Dollinger (TU München) mit Hilfe von ERD auf Wasserstoff untersucht.
- /Dri67/ A. van der Drift, Philips Res. Rep., 22, 267 (1967)
- /Etz88/ E.S. Etz, E.N. Farabough, A. Feldman, L.H. Robins, in: 'Diamond Optics', SPIE Vol.969, 86 (1988)
- /Eva64/ T. Evans, P.F. James, Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 277, 260 (1964)
- /Eva94/ S. Evans, P+GD, 68 (1994)
- /Eve58/ W.G. Eversole, US Patent 3030187 und 3030188, (1958)
- /Fab93/ K. Fabisiak, M. Maar-Stumm, E. Blank, D+RM, 2, 722 (1993)
- /Fal93/ P.J. Fallon, L.M. Brown, D+RM, 2, 1004 (1993)
- /Fed84/ D.V. Fedoseev, V.P. Varnin, B.V. Deryaguin, Uspekhi Khimii, 53, 753 (1984), übersetz. in: Russ. Chem. Rev., 53(5), 435 (1984)
- /Fie92/ J.E. Field, in: 'The Properties of Natural and Synthetic Diamond', ed. J.E. Field, 678 (1992)
- /Fox93/ C.A. Fox, G.D. Kubiak, M.T. Schulberg, S. Hagstrom, DM, 64 (1993)
- /Fra93/ T. Frauenheim, U. Stephan, P. Blaudeck, D. Porezag, H.-G. Busmann, W. Zimmermann-Edling, S. Lauer, Phys. Rev., B 48(24), 18189 (1993)
- /Fre91/ M. Frenklach, H. Wang, Phys. Rev., B 43(2), 1520 (1991)
- /Fri24/ G. Friedel, G. Ribaud, Bull. Soc. Franç. Miner., 47, 94 (1924)
- /Fuj84/ F. Fujimoto, A. Ootuka, K.-I. Komaki, Y. Iwata, I. Yamane, H. Yamashita, Y. Hashimoto, Y. Tawada, K. Nishimura, H. Okamoto, Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys., 23(7), 810 (1984)
- /Gat93/ R. Gat, J.C. Angus, J. Appl. Phys., 74(10), 5981 (1993)
- /Gat94/ R. Gat, J.C. Angus, P+GD, 325 (1994)
- /Gei91/ M.W. Geis, N.N. Efremow, J.D. Woodhouse, M.D. McAleese, M. Marchywka, D.G. Socker, J.F. Hochedez, IEEE Electr. Device Lett., 12(8), 456 (1991)
- /Gil67/ P.S. Gill, R.E. Toomey, H.C. Moser, Carbon, 5, 43 (1967)
- /Goo90/ D.G. Goodwin, G.G. Gavilet, J. Appl. Phys., 68(12), 6393 (1990)
- /Gra93/ J.E. Graebner, S. Jin, G.W. Kammlott, Y.-H. Wong, J.A. Herb, C.F. Gardinier, D+RM, 2, 1059 (1993)

- /Gra94/ K.J. Grannen, R.P.H. Chang, J. Mat. Res., 9(8), 2154 (1994)
- /Haa95/ A.A. Haasz, P. Franzen, J.W. Davis, S. Chiu, C.S. Pitcher, J. Appl. Phys., 77(1), 66 (1995)
- /Ham90/ A.V. Hamza, G.D. Kubiak, R.H. Stulen, Surf. Sci., 237, 35 (1990)
- /Har91/ S.J. Harris, D.N. Belton, Jpn. J. Appl. Phys., 30, 2615 (1991)
- /Har93/ S.J. Harris, A.M. Weimer, J. Appl. Phys., 74(2), 1022 (1993)
- /Hat94/ M. Hata, M. Tsuda, N. Fujii, S. Oikawa, Appl. Surf. Sci., 79/80, 255 (1994)
- /Hes94/ R. Hessmer, Universität Augsburg, private Mitteilung
- /Hin92/ H.-J. Hinneberg, M. Eck, K. Schmidt, D+RM 1, 810 (1992)
- /Hon93/ F.C.-H. Hong, J.-C. Hsieh, J.-J. Wu, G.-T. Liang, J.-H. Hwang, D+RM, 2, 365 (1993)
- /Hor94/ A. Horn, A. Schenk, J. Biener, B. Winter, C. Lutterloh, M. Wittermann, J. Küppers, Chem. Phys. Lett., 231, 193 (1994)
- /Hou86a/ J.E. Houston, D.E. Ramaker, J.W. Rogers, R.R. Rye, F.L. Houston, Phys. Rev. Lett., 56(12), 1302 (1986)
- /Hou86b/ J.E. Houston, J.W. Rogers, R.R. Rye, F.L. Houston, D.E. Ramaker, Phys. Rev., B 34(2), 1215 (1986)
- /Hsu88/ W.L. Hsu, J. Vac. Sci. Technol., A6(3), 1803 (1988)
- /Hsu91/ W.L. Hsu, Appl. Phys. Lett., 59(12), 1427 (1991)
- /Hsu92/ W.L. Hsu, J. Appl. Phys., 72(7), 3102 (1992)
- /Hua88/ D. Huang, M. Frenklach, M. Marconelli, J. Phys. Chem., 92, 6379 (1988)
- /Hua92/ D. Huang, M. Frenklach, J. Phys. Chem., 96, 1868 (1992)
- /Jak94/ Die REM-Aufnahmen wurden von Herrn Dr. Jaksch, Carl Zeiß AG, Oberkochen aufgenommen.
- /Jan92/ G. Janssen, W.J.P. van Enckevort, W. Vollenberg, L.J. Giling, D+RM, 1, 789 (1992)
- /Jia92/ X. Jiang, R. Six, C.-P. Klages, R. Zachai, M. Hartweg, H.-J. Füßer, D+RM, 2, 407 (1992)
- /Joh95/ E. Johansson, J.-O. Carlsson, D+RM, 4, 155 (1995)
- /Kam83/ M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, N. Setaka, J. Crys. Growth, 62, 642 (1983)
- /Kam92/ M. Kamo, T. Ando, Y. Sato, K. Bando, J. Ishikawa, D+RM, 1, 104 (1992)
- /Kim90/ J.S. Kim, M.H. Kim, S.S. Park, J.Y. Lee, J. Appl. Phys., 67(7), 3354 (1990)
- /Kla93/ C.-P. Klages, Appl. Phys., A 56, 513 (1993)
- /Kle93/ C.A. Klein, G.F. Cardinale, D+RM, 2, 918 (1993)
- /Kni89/ D.S. Knight, W.B. White, J. Mat. Res., 2(4), 385 (1989)
- /Kob88/ K. Kobashi, K. Nishimura, Y. Kawate, T. Horiuchi, Phys. Rev., B 38(6), 4067 (1988)
- /Kol94/ D.D. Koleske, S.M. Gates, D.B. Thoms, J.N. Russell, J.E. Butler, Surf. Sci. Lett., 320, L105 (1994)
- /Kon91/ E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo, K. Ohtsuka, Appl. Phys. Lett., 59(4), 488 (1991)
- /Kon92/ E. Kondoh, T. Ohta, T. Mitomo, K. Ohtsuka, J. Appl. Phys., 72(2), 705 (1992)
- /Kor93/ M. Kordes, DM, 787 (1993)
- /Kov94/ P. Kovarik, E.B. Nourdon, R.H. Prince, J. Vac. Sci. Technol., A 12(4), 1496 (1994)
- /Kra93/ L.N. Krasnoperov, I.J. Kalinovski, H.-N. Chu, D. Gutman, J. Phys. Chem., 97, 11787 (1993)
- /Kre76/ F. Kreith, M.S. Bohn, in: 'Principles of Heat Transfer', New York (1976)
- /Kre95/ T.J. Kreutz, R.E. Clausen, L. Heatherly, R.J. Warmack, T. Thundat, C.S. Feigerle, K. Wandelt, Phys. Rev., B 51(20), 14554 (1995)
- /Kwe91/ D.W. Kweon, J.-Y. Lee, D. Kim, J. Appl. Phys., 69, 8329 (1991)
- /Lan66/ J.J. Lander, J. Morrison, Surf. Sci., 4, 241 (1966)
- /Lan84/ Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Bd.17 Halbleiter, Teilbd. c, Technologie von Si, Ge, SiC, Heidelberg (1984)
- /Lan94/ C.D. Lantham, M.I. Heggie, R. Jones, P.R. Briddon, D+RM, 3, 1370 (1994)
- /LeG91/ Y.M. LeGrice, R.J. Nemanich, J.T. Glass, Y.H. Lee, R.A. Rudder, R.J. Markunas, DSC+RWBS, 219 (1991)
- /Lev91/ R.D. Levine, R.B. Bernstein, 'Molekulare Reaktionskinetik', Teubner Taschenbücher Chemie, (1991)
- /Lia60/ H. Liander, E. Lundblad, Ark. Kemi, 16, 139 (1960)
- /Lio90/ Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight, R. Messier, DSC+RWBS, 109 (1990)
- /Lit95/ U. Littmark, Forschungszentrum Jülich, private Mitteilung
- /Loc94/ R. Locher, C. Wild, N. Herres, D. Behr, P. Koidl, Appl. Phys. Lett., 65(1), 34 (1994)
- /Lur77/ P.G. Lurie, J.M. Wilson, Surf. Sci., 65, 453 (1977)
- /Lut94/ C. Lutterloh, A. Schenk, J. Biener, B. Winter, J. Küppers, Surf. Sci. Lett., 316, 1039 (1994)
- /Mar91/ L.R. Martin, J. Appl. Phys., 70(10), 5667 (1991)
- /Mat82a/ S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys., 21(2), L183 (1982)
- /Mat82b/ S. Matsumoto, Y. Sato, Y. Tsutsumi, N. Setaka, J. Mat. Sci., 17, 3106 (1982)
- /Mat87/ S. Matsumoto, T. Katagiri, Thin Sol. Films, 146, 283 (1987)
- /Mat93/ M. Matsuoka, K. Hoshino, K. Ono, J. Vac. Sci. Technol., A 11(6), 2994 (1993)
- /McN90/ K.M. McNamara, K.K. Gleason, M.W. Geis, DCS+RWBS, 207 (1990)

- /McN92/ K.M. McNamara, K.K. Gleason, C.J. Robinson, J. Vac. Sci. Technol., A 10(5), 3134 (1992)
- /Meh91/ S.P. Mehandru, A.B. Anderson, Surf. Sci., 248, 369 (1991)
- /Meh94a/ S.P. Mehandru, A.B. Anderson, J. Mat. Res., 7(3), 689 (1994)
- /Meh94b/ S.P. Mehandru, A.B. Anderson, J. Mat. Res., 9(2), 983 (1994)
- /Mei90/ U. Meier, K. Kohse-Hoinghaus, L. Schafer, C.-P. Klages, Applied Optics, 29(33), 4993 (1990)
- /Mer94/ L.H. Merwin, C.E. Johnson, W.A. Weimer, J. Mat. Res., 9(3), 631 (1994)
- /Mes87/ R. Messier, A.R. Badzian, T. Badzian, K.E. Spear, P.K. Bachmann, R. Roy, Thin Sol. Films, 153, 1 (1987)
- /Mit93a/ S. Mitra, K.K. Gleason, D+RM, 2, 126 (1993)
- /Mit89/ Y. Mitsuda, T. Yoshida, K. Akashi, Rev. Sci. Instr., 60, 249 (1989)
- /Mit91/ Y. Mitsuda, T. Yamada, T.J. Chuang, H. Seki, R.P. Chin, J.Y. Huang, Y.R. Shen, Surf. Sci. Lett., 257, L633, (1991)
- /Mit93b/ Y. Mitsuda, T. Moriyasu, N. Masuko, D+RM, 2, 333 (1993)
- /Mö187/ W. Möller, B.M.U. Scherzer, Appl. Phys. Lett., 50(26), 1870 (1987)
- /Mol92/ E. Molinari, R. Polini, M. Tomellini, Appl. Phys. Lett., 61(11), 1287 (1992)
- /Mor94/ P.W. Morrison, J.T. Glass, P+GD, 380 (1994)
- /Nak87/ K. Nakayama, S. Fukuda, T. Hino, T. Yamashina, J. Nucl. Mat., 145-147, 301 (1987)
- /Nak82/ K. Nakazawa, S. Ueda, M. Kumeda, A. Akiharu, T. Shimizu, Jpn. J. Appl. Phys., 21(3), L176 (1982)
- /Nem77/ R.J. Nemanich, S.A. Solin, D. Güerard, Phys. Rev., B 16(6), 2965 (1977)
- /Nem91/ R.J. Nemanich, L. Bergman, Y.M. LeGrice, R.E. Shroder, NDS+T, 741 (1991)
- /Oku93/ T. Okubo, H. Nagamoto, DM, 186 (1993)
- /Onn92/ D.G. Onn, A. Witek, Y.Z. Qiu, T.R. Anthony, W.F. Banholzer, Phys. Rev. Lett., 68(18), 2806 (1992)
- /Pea76/ R.G. Pearson, 'Symmetrie Rules for Chemical Reactions', S.431ff, New York (1976)
- /Pag91/ M. Page, D.W. Brenner, J. Am. Chem. Soc., 113, 3270 (1991)
- /Pan89/ J.I. Pankove, D+DLF, 269 (1989)
- /Pat86/ B.B. Pate, Surf. Sci., 165, 83 (1986)
- /Pep82/ S.V. Pepper, J. Vac. Sci. Technol., 20(2), 213 (1982)
- /Pie89/ W. Piekarczyk, R. Roy, R. Messier, J. Chrys. Growth, 98, 765 (1989)
- /Pil89/ J. Pillath, J. Winter, F. Waelbroeck, J. Nucl. Mat., 162-164, 1064 (1989)
- /Ram87/ D.E. Ramaker, F.L. Houston, Sol. St. Comm., 63(4), 335 (1987)
- /Ram89/ D.E. Ramaker, J. Vac. Sci. Technol., A7(3), 1614 (1989)
- /Ram94/ A.K. Ramdas, P+GD, 13 (1994)
- /Raw93/ R.E. Rawles, C. Kittrell, M.P. D'Evelyn, DM, 296 (1993)
- /Rei92/ W. Reinert, Diplomarbeit, Universität Bonn (1992)
- /Rob91/ J. Roberston, Prog. Sol. St. Chem., Vol. 21, 199 (1991)
- /Rob90/ L.H. Robins, E.N. Farabaugh, A. Feldman, J. Mat. Res., 5(11), 2456 (1990)
- /Rob86/ A.L. Robinson, Science, 234, 1074 (1986)
- /Sai95/ H. Saitoh, M. Ishikawa, R. Urao, D+RM, 4, 1056 (1995)
- /Sat89/ Y. Sato, M. Kamo, Surf. Coat. Technol., 39/40, 183 (1989)
- /Sat92/ Y. Sato, M. Kamo, in: 'The Properties of Natural and Synthetic Diamond', ed. J.E. Field, 423 (1992)
- /Sau95/ R. Sauer, Physikalische Blätter, 51(5), 399 (1995)
- /Sch84/ G.C. Schatz, A.F. Wagner, T.H. Dunning, J. Phys. Chem., 88, 221 (1984)
- /Sek93/ H. Seki, T. Yamada, T.J. Chuang, R.P. Chin, J.Y. Huang, Y.R. Shen, D+RM, 2, 567 (1993)
- /Sel91/ I. Sela, M. Adel, R. Beserman, J. Appl. Phys., 68(1), 70 (1991)
- /Set93/ N. Setaka, DM, 1 (1993)
- /Sha90/ S.C. Sharma, M. Green, R.C. Hyer, C.A. Dark, T.D. Black, A.R. Chourasia, D.R. Chopra, K.K. Mishra, J. Mat. Res., 5(11), 2424 (1990)
- /Shr88/ R.E. Shroder, R.J. Nemanich, J.T. Glass, in 'Diamond Optics', SPIE Vol. 969, 79 (1988)
- /Shr90/ R.E. Shroder, R.J. Nemanich, J.T. Glass, Phys. Rev., B 41(6), 3738 (1990)
- /Sko94/ S. Skokov, B. Weiner, M. Frenklach, J. Phys. Chem., 98, 8 (1994)
- /Sme95/ V.S. Smentkowski, H. Jänsch, M.A. Henderson, J.T. Yates, Surf. Sci., 330, 207 (1995)
- /Sna92/ K.A. Snail, C.M. Marks, Appl. Phys. Lett., 60(25), 3135 (1992)
- /Sol70/ S.A. Solin, A.K. Ramdas, Phys. Rev., B 1(4), 1687 (1970)
- /Som90/ M. Sommer, F.W. Smith, J. Mat. Res., 5(11), 2433 (1990)
- /Spe89/ K.E. Spear, J. Am. Chem. Soc., 72(2), 171 (1989)
- /Spi56/ B.V. Spitsyn, B.V. Deryaguin, Inventors Certificate 339134 (Russ.) (1956), übers. in: 'Official Bulletin of Inventions of USSR', 17, 323 (1980)
- /Spi81/ B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov, B.V. Deryaguin, J. Crys. Growth, 52, 219 (1981)
- /Spi91/ B.V. Spitsyn, D+DLF+C, 855 (1991)

- /Ste91/ H.J. Steffen, C.D. Roux, D. Marton, J.W. Rabalais, Phys. Rev., B 44(8), 3981 (1991)
- /Stu93/ S.-A. Stuart, S. Prawer, P.S. Weiser, D+RM, 2, 753 (1993)
- /Sut92/ L.F. Sutcu, M.S. Thompson, C.J. Chu, R.H. Hauge, J.L. Margrave, M.P. D'Evelyn, Appl. Phys. Lett., 60(14), 1685 (1992)
- /Tam94/ M.A. Tamor, M.P. Everson, J. Mat. Res., 9(7), 1839 (1994)
- /Tan92/ K. Tankala, T. DeRoy, J. Appl. Phys., 72(2), 712 (1992)
- /Tho92a/ R.E. Thomas, R.A. Rudder, R.J. Markunas, D. Huang, M. Frenklach, J. Chem. Vap. Dep., 1, 1 (1992)
- /Tho92b/ R.E. Thomas, R.A. Rudder, R.J. Markunas, J. Vac. Sci. Technol., A 10(4), 2451 (1992)
- /Tho94/ D.B. Thoms, J.N. Russel, P.E. Pehrson, J.E. Butler, J. Chem. Phys., 100(11), 8425 (1994)
- /Tsu86/ M. Tsuda, M. Nakajima, S. Oikawa, J. Am. Chem. Soc., 108, 5780 (1986)
- /Tsu91/ T. Tsuno, T. Imai, Y. Nishibayashi, K. Hamada, N. Fujimori, Jap. J. Appl. Phys., 30(5), 1063 (1991)
- /Tsu94/ T. Tsuno, T. Tomikawa, S.-I. Shikata, N. Fujimori, J. Appl. Phys., 75(3), 1526 (1994)
- /Tui70/ F. Tuinstra, J.L. Koenig, J. Chem. Phys., 53, 1126 (1970)
- /Tzo94/ Die Infrarotspektroskopie wurde in Zusammenarbeit mit Dr. M.Tzolov im Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.
- /Uch90/ N. Uchida, T. Kurita, K. Uematsu, K. Saito, J. Mat. Sci. Lett., 9, 251 (1990)
- /Vak89/ H.B. Vakil, W.F. Banholzer, R.J. Kehl, C.L. Spiro, Mat. Res. Bull., 24, 733 (1989)
- /Val90/ S.M. Valone, M. Trkula, J.R. Laia, J. Mat. Res., 5(11), 2296 (1990)
- /Val91/ S.M. Valone, D+DLF+C, 525 (1991)
- /Var75/ V.P. Varnin, Zh. Eksperim., Theor. Fiz., 69, 69 (1975)
- /Vep72/ S. Veprek, J. Crys. Growth, 17, 101 (1972)
- /Ver81/ W.S. Verwoerd, Surf.Sci., 108, 153 (1981)
- /Vet93/ J. Vetterhöffer, A. Campargue, M. Chenevier, F. Stoeckel, D+RM, 2, 481 (1993)
- /Vie82/ E. Vietzke, K. Flaskamp, V. Phillips, J. Nucl. Mat., 111-112, 763 (1982)
- /Vie91/ E. Vietzke, V. Philipps, K. Flaskamp, P. Koidl, C. Wild, Surf. Coat. Technol., 47, 156 (1991)
- /Wad81/ N. Wada, S.A. Solin, Physica, 105 B, 353 (1981)
- /Wil93/ C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn, D+RM, 2, 158 (1993)
- /Win90/ H. Windischmann, G.F. Epps, J. Appl. Phys., 68(11), 5665 (1990)
- /Wit95/ Die HRTEM-Messungen wurden in Zusammenarbeit mit D. Wittorf im Institut für Festkörperforschung des Forschungszentrums Jülich durchgeführt.
- /Wol92/ C. Wolden, S. Mitra, K.K. Gleason, J. Appl. Phys., 72(8), 3750 (1992)
- /Wu87/ C.-H. Wu, J. Nucl. Mat., 145-147, 448 (1987)
- /Wül95a/ K.-H. Wüllner-Fischer, V. v. Bonin, K.-G. Tschersich, H.P. Fleischhauer, W. Reinert, in Vorbereitung
- /Wül95b/ K.-H. Wüllner-Fischer, M. Berger, R. Arens-Fischer, O. Glück, K.G. Tschersich, E. Vietzke, in Vorbereitung
- /Yan92/ Y.L. Yang, M.P. D'Evelyn, J. Vac. Sci. Technol., A 10(4), 978 (1992)
- /Yan93/ Y.L. Yang, L.M. Struck, L.F. Sutcu, M.P. D'Evelyn, Thin Solid Films, 225, 203 (1993)
- /Yar88/ W.A. Yarbrough, R. Roy, D+DLF, 33 (1988)
- /Yar90/ W.A. Yarbrough, DSC+RWBS, 75 (1990)
- /Yug92/ S. Yugo, T. Kimura, T. Kanai, D+RM, 2, 238 (1992)
- /Zhe91/ X.M. Zheng, P.V. Smith, Surf. Sci., 261, 394 (1991)
- /Zhe92/ X.M. Zheng, P.V. Smith, Surf. Sci., 261, 394 (1992)
- /Zhu89a/ W. Zhu, C.A. Randall, A.R. Badzian, R. Messier, J. Vac. Sci. Technol., A 7, 2315 (1989)
- /Zhu89b/ W. Zhu, R. Messier, A.R. Badzian, D+DLF, 61 (1989)

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. George Comsa, der mir ermöglicht hat, diese Promotionsarbeit anzufertigen.

Herrn Prof. Dr. K. Wandelt gilt mein Dank für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Besonders danken möchte ich Herrn Dr. Karl Georg Tschersich für die gute Zusammenarbeit und für viele hilfreiche Diskussionen und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Für die gute Zusammenarbeit und anregende fachliche und persönliche Gespräche sowie für die fachliche Unterstützung bedanke ich mich bei allen Mitgliedern der Gruppe: Herrn Martin Klonek, Herrn Dr. Victor von Bonin, Dr. Uffe Littmark, Frau Gertraut Flentje, Herrn Hans-Peter Fleischhauer, David Johnson und Wolfgang Reinert.

Die umfangreichen Auf- und Umbaumaßnahmen an den Apparaturen wären nicht ohne die engagierte Hilfe der mechanischen und der elektronischen Werkstatt des IGV möglich gewesen. Mein Dank gilt deshalb Herrn Strobl, Herrn Rausch, Herrn Ziemons und Herrn Backbier, sowie allen weiteren Mitarbeitern für ihre praktische Unterstützung.

Durch die Möglichkeit, unterschiedliche Meß- und Analysemethoden zu nutzen, konnten - insbesondere während der langen Auf- und Umbauarbeiten - wesentliche Ergebnisse gewonnen werden. Für die Zusammenarbeit bei den Messungen und bei der Interpretation der Daten bedanke ich mich bei Herrn Dr. E. Vietzke und Herrn M. Hennes (IPP, Erosionsexperimente), den Herren M. Berger, O. Glück, R. Arens-Fischer und Dr. M. Tzolov (ISI, Raman- und Infrarotspektroskopie), bei Herrn Dr. W. Jäger und Herrn D. Wittorf (IFF, HRTEM), Herrn U. Linke und Frau B. Schumacher (IGV, Probenpräparation und REM), sowie außerhalb des Forschungszentrums bei Herrn Dr. G. Dollinger (TU München, ERD-Messungen), Herrn Dr. M. Schreck und R. Hessmer (Uni Augsburg, texturierte Diamantschichten) und Herrn Dr. Jaksch (Carl Zeiß AG Oberkochen, REM).

Herrn Dr. N. Struck (RPA) danke ich für die Beratung in patentrechtlichen Fragen.

Nicht zuletzt bedanke ich mich bei meiner Frau, trotz und mit ihr wurde diese Arbeit fertiggestellt.

Jül-3154
Dezember 1995
ISSN 0944-2952