

Grundlegende Untersuchungen zur Erzeugung von nanokristallinen Diamant - Schichten mittels Laserpulsabscheidung (PLD)

Dipl.- Ing. (FH) Hagen Grüttner, Phone.: ++49.3727-58-1395, Fax: ++49.3727-58-1398, E-Mail: hgruettn@htwm.de, Hochschule Mittweida, Technikumplatz 17, 09648 Mittweida

Prof. Dr. rer. nat. Steffen Weißmantel, Tel.: ++49.3727-58-1449, Fax: ++49.3727-58-1398, E-Mail: steffen@htwm.de, Hochschule Mittweida, Technikumplatz 17, 09648 Mittweida

Abstract:

Es werden grundlegende Untersuchungen zur Erzeugung von nanokristallinen Diamantschichten mittels PLD (Pulsed Laser Deposition) vorgestellt. Die Schichtabscheidung erfolgte auf Silizium (111)- Substraten, durch Laserpulsablation eines Graphittargets mit einem KrF- Excimerlaser. Die Substrate wurden mit einer Diamantsuspension und/ oder mittels Ionenbeschuss vorbehandelt. Folgende Prozessparameter wurden variiert: Laserfluenz zwischen 10 J/cm² und 15 J/cm², Substrattemperatur zwischen 360 °C und 660 °C und Wasserstoffdruck zwischen 3 mbar und 7 mbar. Der Einfluss der Abscheideparameter auf das Wachstum der nanokristallinen Diamant (n-D)- Schichten, wurde mittels Raman- Spektroskopie (Anregungswellenlänge 532 nm) und Rasterelektronenmikroskopie ermittelt. Die jeweiligen Schichtdicken wurden mittels Oberflächenprofilometrie bestimmt. Bei geeigneter Wahl der Prozessparameter konnten nanokristalline Diamantanteile in den Schichten nachgewiesen werden.

Keywords:

Nanokristalliner Diamant; PLD; PVD; Dünnschicht; Kohlenstoff

1 Einleitung

Untersuchungen zur Herstellung von nanokristallinen Diamantschichten (n-D-Schichten) wurden in den letzten Jahren von einigen Forschungsgruppen durchgeführt. Als Abscheideverfahren kam dabei bisher vorwiegend das konventionelle MW CVD- Verfahren zum Einsatz. Um mittels MW CVD n-D- Schichten auf nicht diamantähnlichen Substraten erzeugen zu können, müssen die Substrate zunächst aufwändig vorbehandelt werden. Die Vorbehandlung erfolgt durch Aufbringen einer Suspension aus Diamantpulver mittels Ultraschall [3]. Während der anschließenden Schichtabscheidung sind bei diesem Verfahren hohe Substrattemperaturen von 750 °C bis 1000 °C notwendig [4]. Es können Abscheideraten bis 5,77 µm/h [5] und Korngrößen von ca. 5 nm [3] erreicht werden. Die Schichten besitzen nicht nur nanokristalline Diamant-, sondern auch amorphe Kohlenstoffanteile und ihre Oberflächen sind relativ rau. Über die Erzeugung nanokristalliner Diamantschichten mittels Laserpulsabscheidung berichteten erstmals T. Hara et.al. [1, 2]. Im Gegensatz zum MW CVD- Verfahren bietet das PLD-Verfahren einige Vorteile. Beispielsweise zeigen

T. Hara et.al. [1,2], dass bei diesem Verfahren die Vorbehandlung mit einer Diamantsuspension nicht notwendig ist. Außerdem beträgt die Substrattemperatur während der Abscheidung maximal 550°C. Die Abscheideraten beider Verfahren sind annähernd gleich, jedoch ist der nanokristalline Diamantanteil beim PLD-Verfahren wesentlich größer. Weiterhin besitzen die Schichten, welche mittels PLD-Verfahren abgeschieden werden, wesentlich geringere Rauigkeiten [1,2].

2. Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

Die Schichten mit Dicken im Bereich von 100 nm bis 2 µm wurden auf Silizium (111)-Substrate (N1- poliert) abgeschieden. Die Substrate wurden mittels Ionenbeschuss oder mittels Diamantsuspension (Korngröße 50 nm) vorbehandelt. Die Beschichtung wurde bei Substrattemperaturen zwischen 360 °C und 660 °C durchgeführt. Die Ablation des Graphittargets erfolgte unter Verwendung eines KrF- Excimer- Lasers ($\lambda = 248 \text{ nm}$, FWHM= 20 ns, $Q_{P \text{ max}} = 600 \text{ mJ}$) bei einer Pulswiederhol- frequenz von 50 Hz. Der Laserstrahl wurde

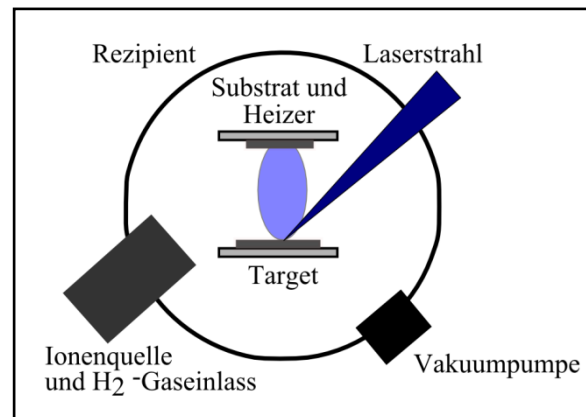


Abb.1: Experimenteller Aufbau

in einem Winkel von 45° auf das Target gerichtet und mit Hilfe beweglicher Optiken mäanderförmig über dieses bewegt. Die Fokusfläche auf dem Target betrug ca. 2,5 mm². Die Laserfluenz wurde zwischen 10 J/cm² und 15 J/cm² variiert. Der Abstand zwischen Target und Substrat betrug 40 mm. Die Abscheidung erfolgte unter Wasserstoffatmosphäre. Dabei wurden Wasserstoffgasdrücke zwischen 3 mbar und 7 mbar eingestellt. Der Wasserstoffdruck wurde bei kontinuierlich in den Rezipienten einströmendem Wasserstoff (ca. 5 sccm) durch Justage eines Ventils zwischen Rezipient und Vakuumpumpe eingestellt und konstant gehalten. Der Basisdruck im Rezipienten lag stets unter $3 \cdot 10^{-6}$ mbar.

3. Ergebnisse

3.1 Ermittlung des geeigneten Wasserstoffdrucks

Die Rolle des Wasserstoffs während der Abscheidung: Die vom Target ablatierten, hochenergetischen Kohlenstoffatome kollidieren zunächst mit dem molekular vorliegenden Wasserstoff. Dieser dissoziiert dadurch zu atomarem Wasserstoff. Dieser ist dafür bekannt, dass er während der Schichtabscheidung einen signifikanten Einfluss auf das Beschichtungsergebnis hat. Er beeinflusst die Schichtmorphologie und ist in der Lage sp²- Bindungsanteile des Kohlenstoffs während der Schichterzeugung zu ätzen. Bei geeignetem Verhältnis zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen wird vorrangig nanokristalliner bzw. ultrananokristalliner Diamant gebildet [2]. Zur Ermittlung des geeigneten Wasserstoffdrucks wurde dieser zwischen 7 mbar und 3 mbar variiert. Die Laserpulsfluenz betrug stets 12 J/cm² und die Substrattemperatur 460 °C. Die Vorbehandlung der Substrate erfolgte mittels Ionenbeschuss. Die aufgenommenen Raman- Spektren der erzeugten Schichten (Abb.2), zeigen die für nanok-

ristallinen Diamant typischen D- und G- Band- Peaks von ungeordnetem, feinkristallinen sp^2 - Kohlenstoff. Dieser bildet die Matrix, in welche die n-D- Kristalle eingebettet sind, bzw. neben trans- Polyacetylenen (t-PA) die Korngrenzen der n-D- Kristalle bilden. Die geringe Ausprägung bzw. Abwesenheit des diamanttypischen Peaks bei 1333 cm^{-1} rührt daher, dass die Raman- Effizienz für sp^2 - gebundenem Kohlenstoff um ein bis zwei Größenordnungen höher ist, als für die sp^3 - Bindungsanteile [6]. Somit wird der Diamantpeak durch den D- Band- Peak des amorphen Kohlenstoffs überdeckt. Die n-D- Raman- Spektren werden also durch die Korngrenzen dominiert. Dies ist selbst bei einem sp^2 - Schichtanteil von weniger als 5 % der Fall [6].

Die Spektren weisen G- Band- Peaks bei 1606 cm^{-1} bis 1608 cm^{-1} und D- Band- Peaks bei 1329 cm^{-1} bis 1333 cm^{-1} auf. Die Verschiebung der D- Bande von 1580 cm^{-1} (polykristalliner Graphit- sp^2) hin zu 1606 cm^{-1} bis 1608 cm^{-1} zeigt, dass in den erzeugten Schichten ein erhöhter Anteil sp^3 - gebundener Kohlenstoff vorliegt [7]. Weiterhin liegen die D- Band- Peaks aller Schichten sehr nahe bzw. genau an der Peakposition von kristallinem Diamant. Somit kann aus-

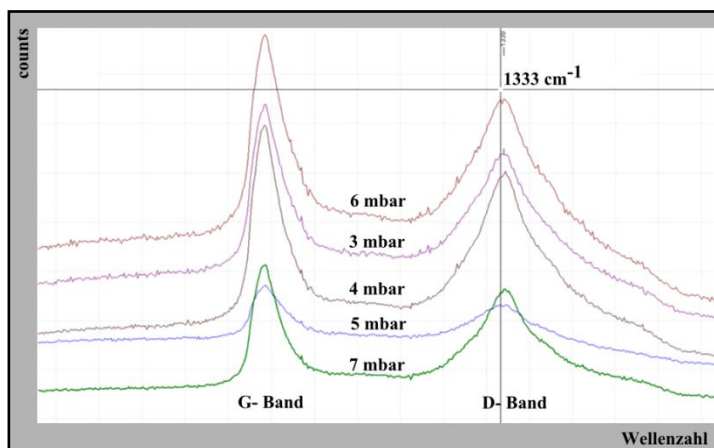


Abb.2: Raman- Spektren der, bei verschiedenen Wasserstoffdrücken erzeugten Schichten

gesagt werden, dass es sich hier um Schichten mit einem nicht unwesentlichen Anteil an nanokristallinem Diamant handelt. Aufgrund der Tatsache, dass die sp^2 - gebundenen Kohlenstoffanteile das Spektrum dominieren, kann davon ausgegangen werden, dass das Spektrum mit den niedrigsten Peakintensitäten die geringste sp^2 -Konzentration aufweist. Die Peakintensitäten sind hier vergleichbar da die erzeugten Schichten annähernd die gleiche Dicke ($d= 500\text{ nm}$) aufweisen. Bei einem Wasserstoffdruck von 5 mbar zeigte sich die geringste Peakausprägung. Auch das Verhältnis der Peakintensitäten $I(D)$ zu $I(G)$ war bei dieser Probe, mit 0,85 am größten. Je höher das Verhältnis $I(D)$ zu $I(G)$ ist, desto höher ist laut [7] der sp^3 - Bindungsanteil. Da sich die entsprechenden Parameter sowohl bei höheren, als auch geringeren Wasserstoffdrücken das Verhältnis $I(D)$ zu $I(G)$ verringert und die Peakintensitäten größer werden, ist ein Wasserstoffdruck von 5 mbar zur n-D- Schichterzeugung als günstig zu betrachten. Im Raman- Spektrum der Probe (Abb. 3) deuten sich zwei weitere Peaks bei 1480 cm^{-1} und 1175 cm^{-1} (Schulter) an. Diese Peaks sind laut [8] typisch und treten ausschließlich bei nanokristallinem und ultrananokristallinem Diamant auf. Sie werden C-H Biege- und C-C Streckschwingungen, sowie C=C Streckschwingungen von t- PA (trans- Polyacetylen) -Strukturen zugeschrieben, welche sich in den Korngrenzen von n-D- Kristallen befinden [6, 8]. Abb. 4 zeigt eine REM- Aufnahme einer bei 5 mbar Wasserstoffdruck erzeugten Schicht (Raman- Spektrum siehe Abb.3).

Zu sehen sind hier Diamant- Kristallite mit einer Ausdehnung von 200 nm (gemittelt). Ebenfalls gut zu erkennen ist die sp^2 - Kohlenstoffmatrix in welche die Kristallite eingebettet sind.

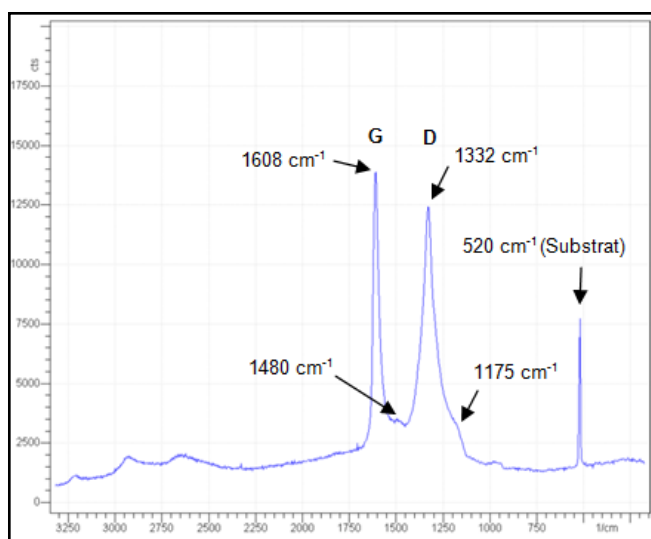


Abb.3: Raman- Spektrum der n-D- Schicht, welche bei 5 mbar H_2 - Druck hergestellt wurde

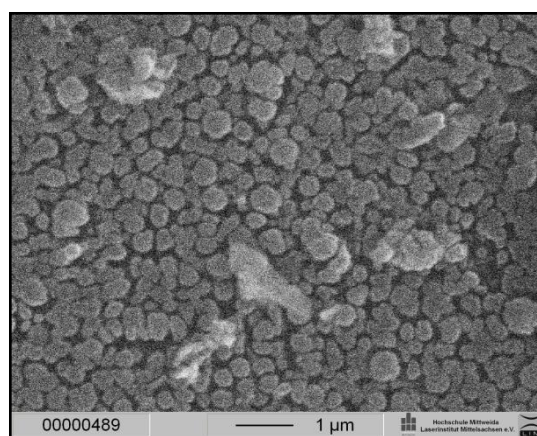


Abb.4: REM- Aufnahme der n-D- Schicht (5 mbar H_2 - Druck)

3.2 Untersuchungen des Einflusses der Substrattemperatur

Für die Untersuchung des Einflusses der Substrattemperatur auf das Beschichtungsergebnis wurde diese zwischen 360 °C und 660 °C variiert. Der Wasserstoffdruck wurde auf 5 mbar eingestellt und die Laserfluenz betrug stets 12 J/ cm^2 . Die Vorbehandlung der Substrate erfolgte mittels Ionenbeschuss. Abb. 5 zeigt die Raman- Spektren der erzeugten Schichten. Für Graphit liegt die D- Bande, bzw.

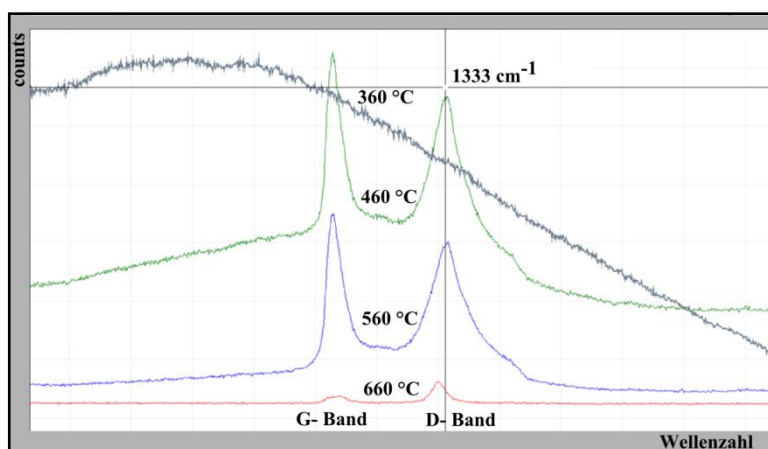


Abb.5: Raman- Spektren der bei verschiedenen Substrattemperaturen abgetrennten Schichten

deren Peak, etwa bei 1360 cm^{-1} und der Peak der G- Bande bei etwa 1560 cm^{-1} bis 1580 cm^{-1} . Dies konnte im Raman- Spektrum der Schicht, welche bei 660°C abgetrennt wurde, festgestellt werden. Die entsprechenden Peaks liegen hier bei 1350 cm^{-1} bzw. 1585 cm^{-1} . Dies bedeutet, dass die Substrattemperatur von 660 °C zu einer überwiegenden Abscheidung graphitischer Schichten geführt hat und damit für die Erzeugung von n-D- Schichten mittels PLD zu hoch ist. Bei einer Substrattemperatur von 360 °C ist das Raman- Spektrum der Schichten durch Fluoreszenzerscheinungen vollständig überdeckt. Ursache hierfür ist eine nicht identifizierte Schichtzusammensetzung.

Bei Substrattemperaturen von 460 °C und 560 °C zeigten sich die für n-D- Schichten typischen Raman- Spektren. Es deuten sich jeweils, die für nanokristallinen Diamant typischen Peaks bei 1480 cm^{-1} und 1175 cm^{-1} an. Die D- Band- Peaks liegen bei 1326 cm^{-1} (560°C) und 1333 cm^{-1} (460 °C) und die G- Band- Peaks bei 1606 cm^{-1} (560 °C / 460 °C). Ein Einfluss der Temperatur auf das Verhältnis $I(D) / I(G)$ und damit auf den sp^3 - Gehalt, sowie auf die Kristallitgröße, konnte nicht festgestellt werden. Somit scheint das n-D- Wachstum in einem relativ weiten Temperaturbereich (hier: $660^\circ\text{C} > T > 360^\circ\text{C}$) möglich zu sein. Temperaturabhängig ergab sich ein Unterschied in der Aufwachsrate, von 15 nm/ min. bei 560 °C und 45 nm/ min. bei 460 °C. Eine Besonderheit zeigte sich bei einer Substrattemperatur von 560 °C. Abb. 6 zeigt eine REM- Aufnahme der erzeugten Schicht, in der zu erkennen ist, dass es während der Abscheidung zu einem Inselwachstum mikroskaliger Diamantkristalle kam. Die Ursache hierfür wird noch untersucht.

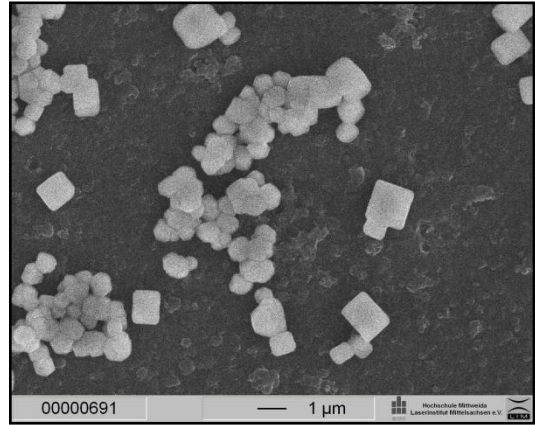


Abb.6: REM- Aufnahme der bei 560 °C erzeugten n-D- Schicht

3.3 Untersuchungen zum Einfluss der Laserfluenz

Zur Untersuchung des Einflusses verschiedener Laserpulsfluenzen auf das Schichtwachstum wurden sämtliche Beschichtungsparameter konstant gehalten und nur die Fluenz variiert. Die Abscheidung fand bei einer Substrattemperatur von 460 °C statt. Der Wasserstoffdruck wurde auf 5 mbar eingestellt. Die Substrate wurden mittels Ionenstrahl vorbehandelt. Es erfolgten Beschichtungen bei $H = 10\text{ J/cm}^2$, 12 J/cm^2 und 15 J/cm^2 . Die Proben zeigen sehr ähnliche Raman- Spektren. Auch das Verhältnis der Peakintensitäten bleibt annähernd konstant. Somit lässt sich ableiten, dass bei genügend hoher Laserpulsfluenz und einer daraus resultierenden, genügend hohen kinetischen Energie der ablatierten Teilchen, n-D- Schichten erzeugt werden können und dass die Fluenz keinen wesentlichen Einfluss auf das Beschichtungsergebnis hat. Die Schwellfluenz, unterhalb der die ablatierten Teilchen eine zu geringe kinetische Energie für das n-D- Wachstum aufweisen liegt somit für den verwendeten Aufbau (Abstand Target- Substrat= 4 cm) unterhalb von 10 J/cm^2 .

3.4 Vorbehandlung des Substrates mit Diamantsuspension

Es wurde untersucht, wie sich die Vorbehandlung des Siliziumsubstrates mit Diamantsuspension auf die resultierende Schicht auswirkt. Hierfür wurden zwei Substrate unter identischen Bedingungen beschichtet, wobei eines mit Diamantsuspension vorbehandelt wurde. Bei der Diamantsuspension handelt es sich um ein Gemisch aus monokristallinen Diamantkörnern mit einem Durchmesser von 50 nm und Ethanol. Die anschließende Abscheidung erfolgte bei einer Substrattemperatur von 460 °C und einer Fluenz von 12 J/cm^2 . Die Raman- Spektren der beiden Schichten unterscheiden sich in 2 wesentlichen Punkten. Zum einen ist der G- Band- Peak der vorbehandelten Probe hin zu einer größeren Wellenzahl verschoben, zum anderen ist bei dieser Probe das Verhältnis $I(D) / I(G)$ größer (vgl. Tabelle 1). Beides spricht

dafür, dass hier der Anteil an sp^3 - Bindungen größer ist als bei der unbehandelten Probe. Auch der für n-D typische t-PA- Peak (sog. Peakschulter) bei 1175 cm^{-1} ist bei der vorbehandelten Probe wesentlich stärker ausgeprägt. Anhand der Spektren kann ausgesagt werden, dass es zu einer Erhöhung der sp^3 - Bindungsanteile, bedingt durch die Vorbehandlung, gekommen ist. Die aufgebrauchten Diamantkristalle dienen hier als Nukleationskeime und begünstigen das n-D- Schichtwachstum.

Vorbehandlung	D-Band- Peak	G-Band- Peak	I(D)/I(G)
nein	1333 cm^{-1}	1606 cm^{-1}	0,85
ja	1333 cm^{-1}	1610 cm^{-1}	0,94

Tabelle 1: Raman- Peakpositionen und Intensitätsverhältnisse der vorbehandelten/ nicht vorbehandelten Proben.

4. Zusammenfassung

Es konnten mittels PLD- Verfahren und geeigneten Prozessparametern nanokristalline Diamantschichten erzeugt werden. Als günstige Prozessparameter haben sich ein Wasserstoff- Hintergrundgasdruck von 5 mbar und eine Laserpulsfluenz zwischen 10 J/cm^2 und 15 J/cm^2 bei einem Abstand Target- Substrat von 4 cm sowie einer Substrattemperatur von 460 °C erwiesen. Eine Vorbehandlung der Substrate mittels Diamantsuspension ist bei Einsatz des PLD- Verfahrens nicht zwingend erforderlich, wirkt sich jedoch positiv auf das Beschichtungsergebnis aus.

5. Danksagung

Wir danken dem Sächsischen Ministerium für Wissenschaft und Kunst für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Projektes „LAMIS“ (Laserpulsabscheidung von Schichten und Mikrostrukturierung von Festkörpermaterialeien; Projekt Nummer: 080937862/ PRANO: 1236340295926), sowie der Hochschule Mittweida für die Ermöglichung und Unterstützung des Projektes.

Quellen:

- [1] T. Hara et. al. : “Nanocrystalline diamond film prepared by pulsed Laser deposition in a hydrogen atmosphere”; Diamond and related Materials 13 (2004); S. 279-283
- [2] T. Hara et. al. : “Ultrananocrystalline Diamond prepared by pulsed laser deposition”; Diamond and related Materials 15 (2006); S. 649-653
- [3] C. Popov et. al. : “Influence of the substrate nature on the properties of nanocrystalline diamond films”; Diamond and related Materials 16 (2007); S. 740-743
- [4] J. Stiegler et. al. : “An investigation of structural defects in diamond films grown at low substrate temperatures”; Diamond and related Materials 8 (1999); S. 651-656
- [5] N. Woehrl, V. Buck: „Influence of hydrogen on the residual stress in nanocrystalline diamond films“; Diamond and Related Materials 16 (2007); S. 748–752
- [6] Frederik Klauser et. al. : “Raman Studies of Nano- and Ultra-nanocrystalline Diamond Films Grown by Hot-Filament CVD”; Chem. Vap. Deposition (2010) 16; S. 127–135
- [7] Vikram S Yadav et. al. : “Study of Raman Spectra of Nano-crystalline Diamond Like Carbon (DLC) films Composition ($sp^2:sp^3$) with Substrate Temperature”; Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2009 Vol I WCECS 2009, October 20-22, 2009, San Francisco, USA
- [8] W. Kulisch et. al. : “Electrical properties of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon nanocomposite films“; Diamond & Related Materials 19 (2010); S. 449–452