

LEBENSWISSENSCHAFTEN

GRUNDLEGENDE UNTERSUCHUNGEN ZUR ERZEUGUNG VON NANO-KRISTALLINEN DIAMANT-SCHICHTEN MITTELS LASERPULSABSCHIEDUNG (PLD)

Fundamental studies on the deposition of nanocrystalline diamond (n-D) films by means of Pulsed Laser Deposition

Hagen Grüttner* & Steffen Weißmantel

Hochschule Mittweida, Technikumplatz 17, 09648 Mittweida

Eingegangen am 09.03.2010 ; Überarbeitet eingereicht am 12.05.2010 ; nicht peer-reviewed

Korrektorat: Nikola Wiegeler

Zusammenfassung

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 cm^{-2} und 15 J cm^{-2} , 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.

Schlüsselwörter: Nanokristalliner Diamant | PLD | PVD | Dünnschicht | Kohlenstoff

Abstract

Nanocrystalline diamond films were prepared by PLD method and suitable process parameters were found. Favorable process parameters are a hydrogen background gas pressure of 5 mbar, a laser pulse fluence between 10 J cm^{-2} and 15 J cm^{-2} at a target – substrate distance of 40 mm and a substrate temperature of 460° C . A pretreatment of the substrates with diamond suspension is not absolutely necessary for n-D growth, but it has a positive effect on the coating result since a higher nucleation density is caused.

keywords: nanocrystalline diamond | PLD | PVD | thin films | carbon

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 (Popov et al., 2007). Während der anschließenden Schichtabscheidung sind bei diesem Verfahren hohe Substrattemperaturen von 750° C bis 1000° C notwendig (Stiegler et al., 1999). Es können Abscheideraten bis $5,77 \mu\text{m h}^{-1}$ (Woehrl & Buck, 2007) und Korngrößen von ca. 5 nm (Popov et al., 2007) 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 Hara et al. (2004, 2006). Im Gegensatz zum MW CVD-Verfahren bietet das PLD-Verfahren einige Vorteile. Beispielsweise zeigen Hara et al. (2004, 2006), 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 (Hara et al., 2004).

EXPERIMENTELLER AUFBAU UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Schichten mit Dicken im Bereich von 100 nm bis $2 \mu\text{m}$ wurden auf Silizium (111)-Substrate (N1-polier) 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 ($\lambda =$

*hgruettn@htwm.de; 0049/3727/58/13953

248 nm, FWHM = 20 ns, $Q_{P_{max}} = 600$) bei einer Puls wiederholfrequenz von 50 Hz. Der Laserstrahl wurde in einem Winkel von 45° auf das Target gerichtet und mit Hilfe beweglicher Optiken mäanderförmig über dieses bewegt. Die Fokussfläche auf dem Target betrug ca. $2,5 \text{ mm}^2$. Die Laserfluenz wurde zwischen 10 J cm^{-2} und 15 J cm^{-2} 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.

ERGEBNISSE

Ermittlung des geeigneten Wasserstoffdruckes

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, sp^2 -Bindungsanteile des Kohlenstoffs während der Schichtzeugung zu ätzen. Bei geeignetem Verhältnis zwischen Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen wird vorrangig nanokristalliner bzw. ultranokristalliner Diamant gebildet (Hara et al., 2006). Zur Ermittlung des geeigneten Wasserstoffdrucks wurde dieser zwischen 7 mbar und 3 mbar variiert. Die Laserpulsfluenz betrug stets 12 J cm^{-2} und die Substrattemperatur 460° C . Die Vorbehandlung der Substrate erfolgte mittels Ionenbeschuss. Die aufgenommenen Raman-Spektren der erzeugten Schichten (Abb. 1a) zeigen die für nanokristallinen 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

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 -gebundenen Kohlenstoffs vorliegt [7]. Weiterhin liegen die D-Band-Peaks aller Schichten sehr nahe bzw. genau an der Peakposition von kristallinem Diamant. Somit kann ausgesagt 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 Yad (2009) 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-Schichtzeugung als günstig zu betrachten. Im Raman-Spektrum der Probe (Abb. 2a) deuten sich zwei weitere Peaks bei 1480 cm^{-1} und 1175 cm^{-1} (Schulter) an.

Diese Peaks sind laut Kulisch et al. (2010) typisch und treten ausschließlich bei nanokristallinem und ultranokristallinem 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 (Klausser et al., 2010; Kulisch et al., 2010). Abbildung 2b zeigt eine REM-Aufnahme einer bei 5 mbar Wasserstoffdruck erzeugten Schicht (Raman-Spektrum siehe Abb. 2a). 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.

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. Abbildung 2c zeigt die Raman-Spektren der erzeugten Schichten. Für Graphit liegt die D-Bande bzw. 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 abgeschieden 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:

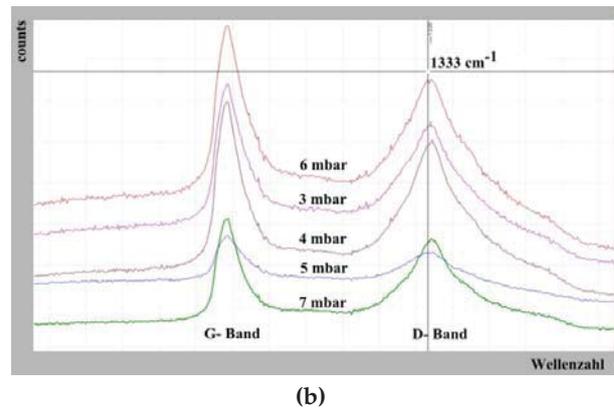
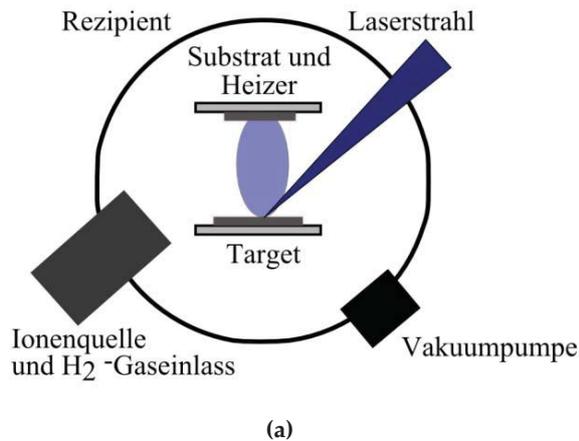


Abb. 1: (a) Experimenteller Aufbau. (b) Raman-Spektren der bei verschiedenen Wasserstoffdrücken erzeugten Schichten.

660 °C > T > 360 °C) möglich zu sein. Temperaturabhängig ergab sich ein Unterschied in der Aufwuchsrate, von 15 nm min⁻¹ bei 560 °C und 45 nm min⁻¹ bei 460 °C. Eine Besonderheit zeigte sich bei einer Substrattemperatur von 560 °C. Abbildung 2d zeigt eine REM-Aufnahme der erzeugten Schicht, in der zu erkennen ist, dass es während der Abscheidung zu einem Inselwachstum mikro-skaliger Diamantkristalle kam. Die Ursache hierfür wird noch untersucht.

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 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.

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.

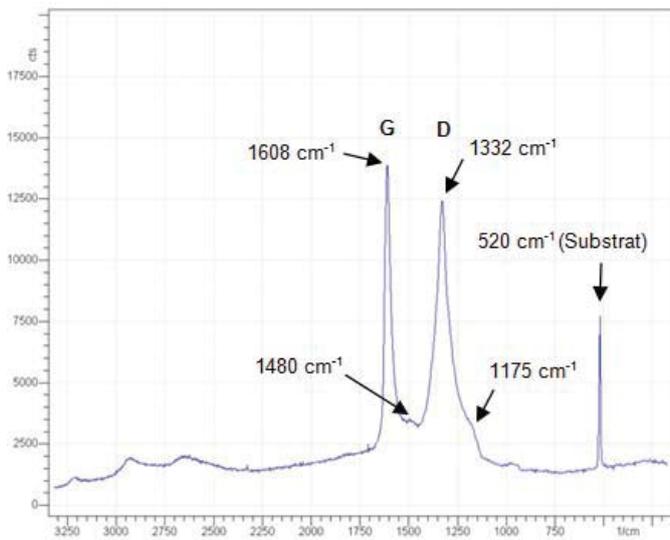
Die anschließende Abscheidung erfolgte bei einer Substrattemperatur von 460 °C und einer Fluenz von 12 J cm⁻². Die Raman-Spektren der beiden Schichten unterscheiden sich in 2 wesentlichen Punkten. Zum einen ist der G-Band-Peak der vorbehandelten Probe hin zu einer größeren Wellenzahl verschoben, zum anderen ist bei dieser Probe das Verhältnis I(D) / I(G) größer (vgl. Tab. 1). Beides spricht dafür, dass hier der Anteil an sp³-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 sp³-Bindungsanteile, bedingt durch die Vorbehandlung, gekommen ist. Die aufgetragenen Diamantkristalle dienen hier als Nukleationskeime und begünstigen das n-D-Schichtwachstum.

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

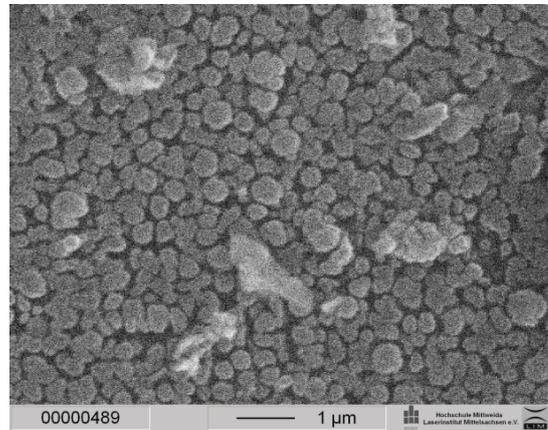
Vorbehandlung	D-Band-Peak	G-Band-Peak	I(D) / I(G)
nein	1333 cm ⁻¹	1606 cm ⁻¹	0,85
ja	1333 cm ⁻¹	1610 cm ⁻¹	0,94

FAZIT

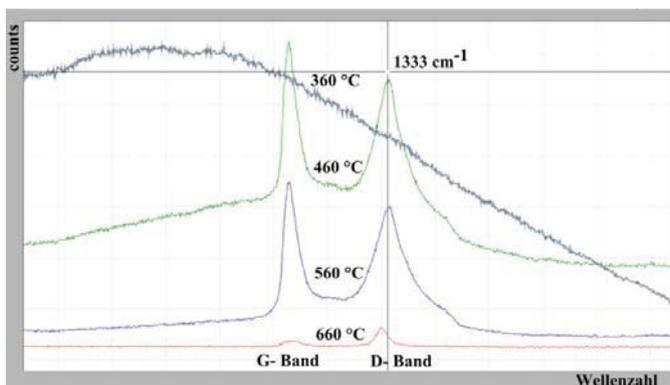
Es konnten mittels PLD-Verfahren und geeigneten Prozessparametern nanokristalline Diamantschichten erzeugt werden. Als günstige Prozessparameter haben sich ein Wasserstoff-Hintergrundgasdruck von 5 mbar und eine Laserpulsfluenz zwischen 10 J cm⁻² und 15 J cm⁻² bei einem Abstand Target – Substrat von 4 cm sowie einer Substrattemperatur von 46 °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.



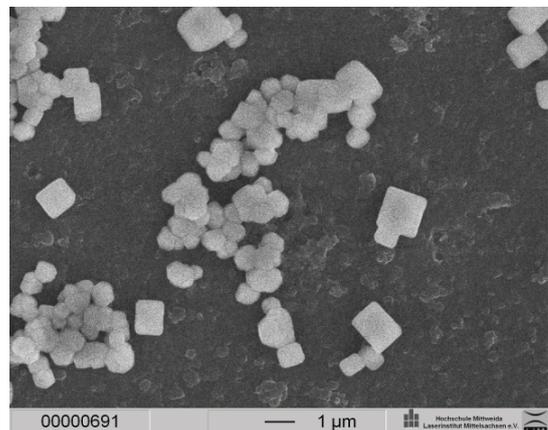
(a)



(b)



(c)



(d)

Abb. 2: (a) Raman-Spektrum der n-D-Schicht, welche bei 5 mbar H₂-Druck hergestellt wurde. (b) REM-Aufnahme der n-D-Schicht (5 mbar H₂-Druck). (c) Raman-Spektren der bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschiedenen Schichten. (d) REM-Aufnahme der bei 560 °C erzeugten n-D-Schicht.

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

REFERENZEN

(2009): Study of Raman Spectra of Nano-crystalline Diamond Like Carbon (DLC) films Composition (sp²:sp³) with Substrate Temperature, Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science 2009 Vol I WCECS, San Francisco, USA.

Hara T, Yoshitake T & Fukugawa T (2004): *Nanocrystalline diamond film prepared by pulsed laser deposition in a hydrogen atmosphere*. *Diam Relat Mater* **13**(4-8): 679–683.

Hara T, Yoshitake T, Fukugawa T, Kubo H, Itakura M, Kuwano N, Tomokiyo Y & Nagayama K (2006): *Ultranano-crystalline diamond prepared by pulsed laser deposition*. *Diam Relat Mater* **15**(4-8): 649–653.

Klauser F, Steinmüller Nethl D, Kaindl R, Bertel E & Memmel N (2010): *Raman Studies of Nano and Ultra nanocrystalline Diamond Films Grown by Hot Filament CVD*. *Chem Vap Deposition* **16**(4 6): 127–135.

Kulich W, Popov C, Lefterova E, Bliznakov S, Reithmaier J & Rossi F (2010): *Electrical properties of ultrananocrystalline diamond/amorphous carbon nanocomposite films*. *Diam Relat Mater* **19**(5-6): 449–452.

Popov C, Bliznakov S & Kulisch W (2007): *Influence of the substrate nature on the properties of nanocrystalline diamond films.* *Diam Relat Mater* **16**(4-7): 740–743.

Stiegler J, Michler J & Blank E (1999): *An investigation of structural defects in diamond films grown at low substrate temperatures.* *Diam Relat Mater* **8**(2-5): 651–656.

Woehrl N & Buck V (2007): *Influence of hydrogen on the residual stress in nanocrystalline diamond films.* *Diam Relat Mater* **16**(4-7): 748–752.

Zu zitieren als: **Grüttner H & Weißmantel S (2011):** Grundlegende Untersuchungen zur Erzeugung von nano-kristallinen Diamant-Schichten mittels Laserpulsabscheidung (PLD). *Zeitschrift für Nachwuchswissenschaftler* 2011/3(2): S. 12 – 16

Please cite as: **Grüttner H & Weißmantel S (2011):** Fundamental studies on the deposition of nanocrystalline diamond (n-D) films by means of Pulsed Laser Deposition. *German Journal for Young Researchers* 2011/3(2) : pp. 12 – 16