

Heteroepitaxie von Diamant auf Iridium/YSZ/Silizium: Untersuchungen zu Keimbildung, Wachstum und Schichteigenschaften

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Martin Fischer

Lehrstuhl für Experimentalphysik IV
Institut für Physik
Universität Augsburg

Mai 2013



Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftliche
Fakultät

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stritzker
Zweitgutachter: Prof. Dr. Achim Wixforth

Tag der mündlichen Prüfung: 05.08.2013

„Eine Probe ist keine Probe.“

„Nach der Probe ist vor der Probe.“

Weisheiten des Diamantwachstums

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Diamant	3
2.1.1	Modifikationen von Kohlenstoff	3
2.1.2	Eigenschaften	4
2.1.3	Diamant als Neutronenmonochromatormaterial	5
2.1.4	Synthese von Diamant	10
2.1.5	Substrate für die Diamantepitaxie	11
2.1.5.1	Homoepitaxie	12
2.1.5.2	Heteroepitaxie	13
2.1.5.3	Das Schichtsystem Ir/YSZ/Si	13
2.1.6	Synthese von Diamant mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD)	16
2.2	Spannungsanalyse an Schichtsystemen	17
2.2.1	Beschreibung des Spannungs- bzw. Dehnungszustandes	17
2.2.2	Bestimmung des Spannungs- bzw. Dehnungstensors mittels Röntgenbeugung	18
2.2.3	Thermische Spannungen	19
2.2.4	Spannungsanalyse mittels Ramanspektroskopie	20
3	Analysemethoden	21
3.1	Röntgenbeugung (XRD)	21
3.1.1	Grundlagen der Röntgenbeugung	21
3.1.2	Primäre und sekundäre Extinktion	23
3.1.3	Experimenteller Aufbau	24
3.1.4	Messmethoden	25
3.2	Synchrotronuntersuchungen	29
3.3	Neutronenbeugung	30
3.4	Ramanspektroskopie	31
3.5	Rasterelektronenmikroskopie (SEM)	32
3.6	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und -beugung (XPD)	33
3.7	Elastische Vorwärtsstreuung (ERD)	34
3.8	3-Punkt-Biege-Versuch	34
4	Abscheideverfahren	36
4.1	Herstellung der Heteroepitaxiesubstrate Ir/YSZ/Si	36
4.1.1	Gepulste Laserablation (YSZ)	36
4.1.2	Elektronenstrahlverdampfen (Iridium)	36
4.2	Herstellung der CVD-Diamantschichten	37
4.2.1	Diamantnukleation	39
4.2.2	Diamantwachstum	39

5	Ergebnisse	40
5.1	Gleichspannungsunterstützte Nukleation von Diamant auf Ir(111)	41
5.1.1	Vergleich der Diamantnukleation auf Ir(001) und Ir(111)	41
5.1.2	Modell für die Diamantnukleation auf Iridium	45
5.2	Wachstum heteroepitaktischer Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si	48
5.2.1	Röntgentexturuntersuchungen zum heteroepitaktischen Wachstum (111)-orientierter Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(111)	49
5.2.1.1	Analyse (111)-orientierter Heteroepitaxieschichten im Dickenbereich $< 2 \mu\text{m}$	49
5.2.1.2	Analyse (111)-orientierter Heteroepitaxieschichten im kritischen Dickenbereich um $2 \mu\text{m}$	52
5.2.1.3	Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Spannungen	54
5.2.1.4	Analyse (111)-orientierter Heteroepitaxieschichten im Dickenbereich $> 2 \mu\text{m}$	56
5.2.2	Röntgentexturuntersuchungen zum heteroepitaktischen Wachstum (001)-orientierter Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(001)	58
5.2.2.1	Strukturelle Instabilitäten beim Wachstum heteroepitaktischer Diamantschichten im Dickenbereich von 0.1-1 mm	58
5.2.2.1.1	Analyse der Eigenspannungen von heteroepitaktischen Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(001)	59
5.2.2.1.2	Makroskopische Verbiegung des Multischichtsystems Dia/Ir/YSZ/Si(001)	60
5.2.2.2	Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Spannungen in (001)-orientierten heteroepitaktischen Diamantschichten	61
5.2.2.2.1	Einsetzen plastischer Prozesse beim Wachstum auf Ir/YSZ/Si(001) bei hoher Abscheidetemperatur	62
5.2.2.2.2	Einsetzen plastischer Prozesse beim Wachstum auf Ir/YSZ/Si(001) bei niedriger Abscheidetemperatur	63
5.2.2.2.3	Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Spannungen	65
5.2.2.3	Herstellung und Analyse von Schichten bis zur mm-Dicke	67
5.2.2.3.1	Texturentwicklung	67
5.2.2.3.2	Homogenität der Mosaikbreite	69
5.2.2.3.3	Laterale und schichtdickenabhängige Variation von Mikrospannungen	70
5.2.3	Entstehung intrinsischer Spannungen beim Wachstum epitaktischer Diamantschichten	72
5.2.3.1	Intrinsische Spannungen beim homoepitaktischen Wachstum auf Einkristallen	72
5.2.3.2	Intrinsische Spannungen beim homoepitaktischen Wachstum auf geschädigten Einkristallen	76
5.2.3.3	Intrinsische Spannungen beim epitaktischen Wachstum auf Pseudosubstraten	80
5.2.3.4	Intrinsische Spannungen beim epitaktischen Wachstum auf defektreichen Heteroepitaxieschichten	82
5.2.3.5	Versetzungsdichten der druckverspannten CVD-Schichten	83
5.2.3.6	Modellvorschlag für die Bildung von intrinsischen Druck- und Zugspannungen beim epitaktischen Diamantwachstum	85
5.2.3.7	Abbau von Druckspannungen in heteroepitaktischem Diamant durch Tempern im Hochvakuum	91

5.3	Diamant Mosaikkristalle	95
5.3.1	Strukturuntersuchungen mittels Röntgen- und Neutronenbeugung	96
5.3.2	Strukturuntersuchungen mittels Synchrotronstrahlung	99
5.3.2.1	Lateral aufgelöste Rockingkurven	99
5.3.2.2	Tiefenaufgelöste Rockingkurven	101
5.3.3	Zusammenfassung der Ergebnisse	106
5.3.4	Stapeln von Diamantmosaikkrystallen zur Herstellung von Neutronenmonochromatorelementen	107
5.4	Wachstum von ZnO auf Dia/Ir/YSZ/Si(111)	111
5.5	Mechanische Eigenschaften der heteroepitaktischen Diamantkristalle	114
5.6	Thermische Eigenschaften der heteroepitaktischen Diamantkristalle	117
5.7	Farbzentren in Diamant	119
5.7.1	Einzelphotonenquelle aus SiV-Zentren in Nanodiamanten auf Ir/YSZ/Si . . .	120
5.7.2	Photonische Kristalle in heteroepitaktischen Diamantschichten	121
6	Zusammenfassung	124
A	Materialdaten von Diamant	127
B	Elastische Konstanten	128
C	Thermische Ausdehnungskoeffizienten	129
D	Drehmatrix	130
E	Ausgewählte Diamantproben	131
	Literaturverzeichnis	132

1 Einleitung

Diamant weist viele extreme Materialeigenschaften auf und nimmt diesbezüglich eine herausragende Stellung unter allen Materialien ein. Besonders hervorzuheben sind dabei die höchste Wärmeleitfähigkeit aller Festkörper bei Raumtemperatur, die höchste mechanische Härte und die breitbandige optische Transparenz. Darüber hinaus sind durch die sehr hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten in extrem reinen und strukturell perfekten Kristallen ausgezeichnete elektronische Eigenschaften gegeben. Diese Kombination herausragender Materialparameter macht Diamant für ein breites Feld von Anwendungen zum ultimativen Material.

Natürlich vorkommende Diamanten entstanden im Erdinneren unter sehr hohen Drücken und Temperaturen und wurden durch Vulkanismus an die Erdoberfläche bzw. in oberflächennahe Schichten befördert. Für die künstliche Herstellung von Diamant gibt es prinzipiell zwei unterschiedliche Ansätze. Bei der Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese (High Pressure High Temperature, HPHT), die in den 1950er-Jahren bei General Electric entwickelt wurde, wird Diamant bei hohem Druck ($\gtrsim 50$ kbar) und hoher Temperatur ($> 1400^\circ\text{C}$) synthetisiert. Unter diesen Bedingungen stellt Diamant die stabile Kohlenstoffmodifikation dar. Die zweite Möglichkeit ist die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition, CVD) von Diamant. Hier wird bei Drücken im Bereich mehrerer 10 mbar und Temperaturen zwischen 500°C und 1200°C gearbeitet. Durch das Ausnutzen von Nichtgleichgewichtsprozessen mit kinetisch kontrollierten Wachstumsbedingungen kann Diamant, der bei diesen Parametern eine metastabile Phase darstellt, abgeschieden werden.

Durch die letztgenannte CVD gelang es, polykristalline Diamantscheiben mit einem Durchmesser von bis zu 15 cm und einer Dicke von mehreren Millimetern herzustellen [Fra09]. Dieses polykristalline Material wird dank seiner großflächigen Verfügbarkeit bereits industriell genutzt. Beispiele für kommerzielle Produkte sind hier Fenster für Hochleistungslaser, Mikrowellen- und Synchrotronstrahlung, Schneidwerkzeuge, Wärmespreizer und chirurgische Skalpelle (siehe Abb. 1.1).

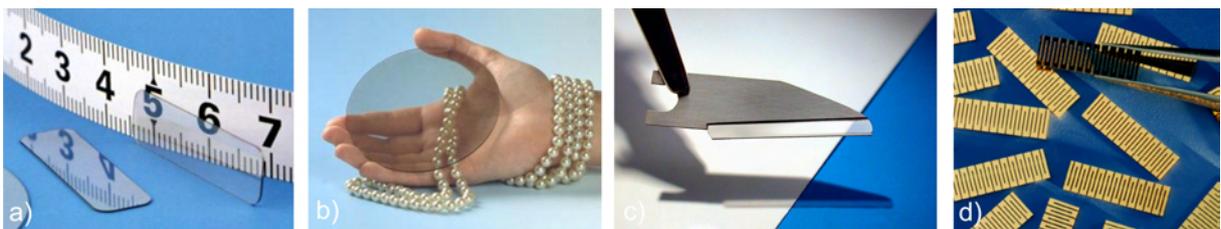


Abbildung 1.1 Einsatzfelder von polykristallinem CVD-Diamant: a) Laserfenster für CO_2 -Laser; b) Mikrowellen- und Terahertzfenster; c) Diamantmesser; d) Wärmespreizer [Dia04]

Bei einkristallinem Material ist die großflächige Verfügbarkeit bislang nicht gegeben. Die strukturell sehr hochwertigen HPHT-Kristalle sind in ihrer Größe auf ca. 1 cm Kantenlänge begrenzt. Es gibt allerdings Ansätze, HPHT-Kristalle durch homoepitaktisches Wachstum mittels CVD größer oder auf aneinandergelegten Einkristallen zu wachsen. Gerade Letzteres scheint ein vielversprechender Ansatz zu sein [Mok06, Yam10, Yam11, Yam12].

Eine alternative Möglichkeit stellt die Heteroepitaxie von Diamant, also das Wachstum auf einem Fremdsubstrat, dar. Seit ca. 1990 wurden viele unterschiedliche Materialien als mögliche Substrate getestet. Jedoch gelang es einzig auf Iridium, das 1996 erstmals als Substrat erfolgreich eingesetzt

wurde [Oht96], dünne Diamantschichten mit einkristalliner Struktur abzuschneiden [Sch01]. Iridium lässt sich als einkristalline Schicht auf Oxideinkristallen wie MgO, SrTiO₃ oder Saphir herstellen. Diese Substrate haben aber den Nachteil, dass sie thermisch sehr schlecht an Diamant angepasst sind, was zur Delamination der Diamantschicht vom Substrat führen kann. Auf Silizium, das thermisch sehr gut zu Diamant passt, können Iridiumschichten epitaktisch abgeschieden werden. Es wird dabei eine Oxidpufferschicht (z.B. Yttriumoxid-stabilisiertes-Zirkondioxid, YSZ) auf dem Silizium verwendet, um eine Iridiumsilizidbildung zu vermeiden. Diese epitaktischen Iridiumschichten auf YSZ gepufferten 4 Zoll Silizium (001)-Wafern wurden an der Universität Augsburg in den letzten Jahren erfolgreich entwickelt [Fis08]. Auch auf YSZ gepufferten Silizium (111)-Wafern wurde epitaktisches Iridiumwachstum gezeigt [Gse09].

Um Diamant nun epitaktisch auf Iridium abzuschneiden, ist ein gleichspannungsunterstützter Nukleationsschritt (Bias Enhanced Nucleation, BEN) nötig. Dieser entscheidende Schritt wurde in der Arbeit von Gsell [Gse07] eingehend für (001)-orientierte Iridiumschichten untersucht. Dabei wurde für den Keimbildungsprozess von Diamant auf Iridium ein vollkommen neuer Mechanismus vorgeschlagen.

An diese Vorarbeiten knüpft nun die vorliegende Arbeit an. Im ersten Teil wird die gleichspannungsunterstützte Nukleation von Diamant auf Iridium (111) Substraten untersucht und mit den Ergebnissen auf Iridium (001) verglichen. Es stellt sich heraus, dass für diese Kristallorientierung analoge Phänomene wie auf (001)-Flächen auftreten, was nahelegt, dass es sich um einen universellen Prozess für die Diamantnukleation auf Iridium handelt. Bei der Nukleation auf Iridium (111) tritt nahezu ausschließlich die epitaktische Orientierungsvariante ohne nennenswerte Zwillingsbeiträge auf.

Als zweites wird das Wachstum von Diamantschichten beider Orientierungen untersucht. Man beobachtet, dass Eigenspannungen beim Wachstum heteroepitaktischer Diamantschichten eine zentrale Rolle für die Abscheidung spielen. Sie beeinflussen die Eigenschaften des abgeschiedenen Materials und die Stabilität des Schichtsystems. Für die Wachstumsspannungen zeigt sich eine charakteristische Temperaturabhängigkeit. Durch Vergleichsexperimente zum homoepitaktischen Wachstum können systematische Abhängigkeiten für Wachstumseigenspannungen beim epitaktischen Diamantwachstum beobachtet werden, woraus ein Modell für deren Entstehung entwickelt wird. Damit kann erstmals eine Vielzahl von früheren Berichten anderer Autoren konsistent erklärt werden. Darüber hinaus besitzt es enorme technologische Bedeutung für die Entwicklung stabiler Wachstumsprozesse.

Beim Wachstum (001)-orientierter Diamantschichten werden erstmals Dicken bis in den Millimeterbereich realisiert. Technologische Probleme wie Rissbildung, Verbiegung und Delamination vom Substrat können auf die Wachstumseigenspannungen bei der Abscheidung zurückgeführt und minimiert werden. (111)-orientierte Schichten erweisen sich als interessantes Wachstumssubstrat für die Bildung von Heterostrukturen mit Wurtzittyp-Halbleitern wie Zinkoxid oder Aluminiumnitrid.

Einen Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit stellt die Synthese und Charakterisierung von Diamantmosaikkrystallen hinsichtlich ihrer Verwendung als Monochromator für Neutronen dar. Theoretische Berechnungen sagen eine Erhöhung des Neutronenflusses um einen Faktor 2–4 voraus [Fre09]. Diamantmosaikkrystalle werden deshalb hinsichtlich ihrer Struktur mittels Röntgen-, Synchrotron- und Neutronenstrahlung eingehend charakterisiert. Die Beugungsexperimente mit Neutronen an den Forschungsreaktoren ILL und FRM II bestätigen weitestgehend die theoretischen Vorhersagen und damit das Potential der auf Ir/YSZ/Si gewachsenen Mosaikkrystalle als ultimatives Material für die Monochromatisierung von thermischen und heißen Neutronen.

Abschließend wird kurz eine Reihe von weiterführenden Experimenten beschrieben, bei denen die heteroepitaktischen Diamantschichten als Wachstumssubstrate für ZnO und als Matrix für photonische Kristalle sowie die Iridiumschichten als Substrate für Einzelphotonenemitter genutzt werden. Auch werden mechanische und thermische Eigenschaften der heteroepitaktischen (001)-orientierten Schichten charakterisiert.

2 Grundlagen

2.1 Diamant

2.1.1 Modifikationen von Kohlenstoff

Kohlenstoff ist das erste Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems. In der Natur kommt es als Isotopengemisch bestehend aus 98.89% ^{12}C , 1.11% ^{13}C und $10^{-10}\%$ ^{14}C vor [Mor96]. Kohlenstoff besitzt die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Je nach Bindungszustand liegen die Valenzelektronen in einer sp -, sp^2 - oder sp^3 -Hybridisierung vor.

Neben amorphem Kohlenstoff treten unterschiedliche Modifikationen auf. Diese sind Diamant, Graphit, Kohlenstoff-Nanoröhren und Fullereine (Abb. 2.1).

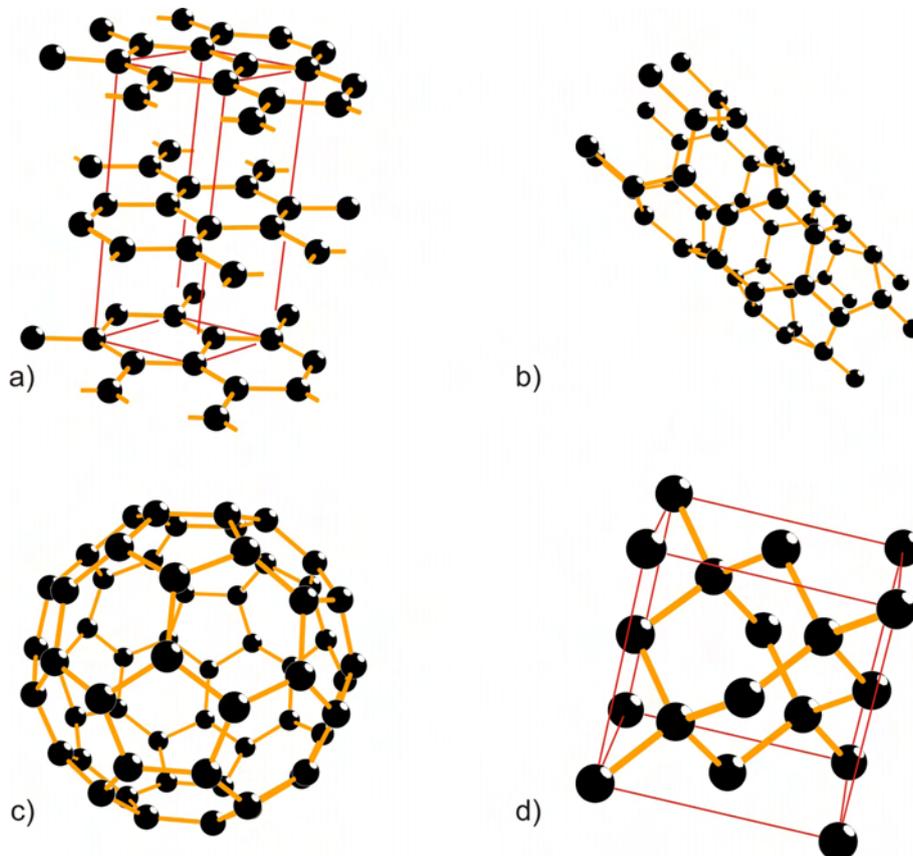


Abbildung 2.1 Modifikationen von Kohlenstoff: a) Graphit; b) Kohlenstoff-Nanoröhren; c) Fulleren; d) Diamant

Graphit

Graphit (Abb. 2.1 a)) besitzt eine planare, hexagonale Schichtstruktur. Der Kohlenstoff weist eine sp^2 -Hybridisierung auf und bildet eine ebene Bienenwabenstruktur aus. Zwischen den Schichten wirken van-der-Waals-Kräfte. Es existieren unterschiedliche Stapelfolgen, ABAB (α -Graphit) oder ABC (β -Graphit), und daneben viele Polytypen [Liu95]. Aufgrund der stark unterschiedlichen Bindungsverhältnisse senkrecht und parallel zu den Schichten liegt bei Graphit eine sehr hohe Anisotropie

bzgl. der physikalischen Eigenschaften vor. In den letzten Jahren hat Graphen (=1 Monolage Graphit) aufgrund von bemerkenswerten Eigenschaften, wie z.B. hohen Ladungsträgerbeweglichkeiten, für Aufsehen gesorgt [Nov04].

Fullerene und Nanoröhren

Eine weitere Modifikation des Kohlenstoffs sind die sogenannten Fullerene und Nanoröhren (Abb. 2.1 b), c)). Fullerene sind käfigartige kugelförmige Kohlenstoffmoleküle. Sie besitzen die Summenformel C_{2n} . Der bekannteste Vertreter ist das C_{60} -Molekül (Buckminster Fulleren). Es besteht aus 60 Kohlenstoffatomen, die in 32 Ringen (Fünf- und Sechsecken) angeordnet sind, und besitzt die Form eines Fußballs mit einem Durchmesser von ~ 7 Å. Wie in Graphit ist die Grundlage der Bindung in diesen Molekülen die sp^2 -Hybridisierung [Kro85]. Neben kugelförmigen Gebilden gibt es auch röhrenförmige Strukturen, die als Kohlenstoff-Nanoröhren bezeichnet werden. Es gibt ein- und mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren, wobei die Länge und der Durchmesser stark variieren können. Je nach Ausführung können sie metallische oder halbleitende Eigenschaften besitzen [Bau02].

Diamant

Im Diamant besitzt der Kohlenstoff eine sp^3 -Hybridisierung. Dabei sind in der Diamantstruktur alle Kohlenstoffatome tetraedrisch (Winkel 109.47°) von vier weiteren C-Atomen umgeben (Abb. 2.1 d)) und kovalent gebunden. Diese starken Bindungen sind für die extreme Härte und das hohe Elastizitätsmodul von Diamant verantwortlich. Der Bindungsabstand beträgt 1.54 Å [Mor96]. Diamant besitzt ein kubisch flächenzentriertes Bravaisgitter (fcc, Gitterkonstante = 3.567 Å) mit einer zweiatomigen Basis. Sie besteht aus zwei Kohlenstoffatomen, die um $1/4$ der Raumdiagonale in $[111]$ Richtung verschoben sind. Es existiert eine weitere seltene Kristallstruktur von Diamant, der sog. Lonsdaleite. Dabei liegen die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome in einer hexagonalen Anordnung mit der Schichtfolge ABAB vor [Fro67].

2.1.2 Eigenschaften

Diamant zeichnet sich durch zahlreiche extreme Materialeigenschaften aus (siehe Anhang Tab. A). Er besitzt die höchste Wärmeleitfähigkeit aller bekannten Materialien bei Raumtemperatur (20 W/cm K) [Yod94, Gra94]. In Kombination mit der hohen Durchbruchfeldstärke (10^7 V/cm) ergibt dies eine ideale Voraussetzung für den Einsatz als Wärmespreizer für elektronische Bauelemente [Fab00]. Zudem ist Diamant das härteste (bestätigte) Material mit einem sehr hohen Elastizitätsmodul (1.05 TPa) und einem niedrigen Reibkoeffizienten. Damit eignet es sich als Beschichtung oder Vollmaterial für verschleißfeste Werkzeuge zur Bearbeitung von Werkstoffen [Wei96, Feu06]. Diamantkristalle aus der Hochdrucksynthese werden zur Erhöhung der Standzeiten an Stellen mit extremer Beanspruchung bei Sägeblättern oder Bohrköpfen (Tunnelbau, Ölbohrungen) eingesetzt. Die Kombination aus Abriebfestigkeit, Biokompatibilität und chemischer Beständigkeit ist vielversprechend für die Beschichtung von Implantaten, die im menschlichen Körper eingesetzt werden [Fri04].

Diamant zeichnet sich durch eine breitbandige Transparenz vom UV- bis in den fernen IR-Bereich aus. Zusammen mit der hohen Biegefestigkeit, einem sehr niedrigen Ausdehnungskoeffizienten und der guten Wärmeleitfähigkeit ist Diamant damit ein ideales Fenstermaterial für Hochleistungslaser-, Mikrowellen- und Synchrotronstrahlung [Wil98]. Zudem werden Diamantelektroden in der Elektrochemie aufgrund der chemischen Beständigkeit und des breiten Potentialfensters in großem Stile z.B. zur Schmutzwasseraufbereitung eingesetzt [Hae04]. Auch die elektronischen Eigenschaften von Diamant sind einzigartig. Seine Bandlücke beträgt 5.45 eV bei Raumtemperatur und Diamantkristalle können extrem hohe Ladungsträgerbeweglichkeiten aufweisen (Elektronen 4500 cm²/Vs, Löcher 3800 cm²/Vs [Isb02]). Diese Werte gelten allerdings nur für hochreine Einkristalle mit höchster struktureller Qualität, weshalb der Einsatz von Elektronik auf Diamantbasis sich noch im Anfangsstadium befindet. Zudem eignet sich Diamant aufgrund seiner Strahlungshärte als De-

tektormaterial für einen breiten Anwendungsbereich (z.B.: α -, β -, γ -Strahlung, UV, Timing und Tracking Detektoren für Schwerionen [Ber09]).

2.1.3 Diamant als Neutronenmonochromatormaterial

Neben den in Kapitel 2.1.2 genannten Eigenschaften und Anwendungen ist Diamant aufgrund seiner nuklearen und strukturellen Daten ein vielversprechendes Material zur Monochromatisierung von heißen und thermischen Neutronen, wie sie bei Forschungsreaktoren zur Untersuchung von Materie eingesetzt werden. Dies beruht auf theoretischen Vorhersagen für die Reflektivität von Neutronen mit Wellenlängen um 1 Å [Fre09]. Im folgenden Abschnitt werden zunächst einige allgemeine Aspekte zu Neutronen als Sonden für die Analyse von Festkörpern dargestellt. Anschließend werden die Anforderungen an einen Neutronenmonochromator beschrieben.

Mit Neutronen lassen sich, wie mit Röntgenstrahlung, Streu-, Diffraktions-, und Radiographieexperimente durchführen. Dabei verhalten sich Neutronen oftmals komplementär zur Röntgenstrahlung (Abb. 2.2). Beispielsweise besitzt Kohlenstoff eine große kohärente Streulänge für Neutronen, aber eine relativ kleine für Röntgenstrahlung.

	H	B	C	O	Al	Si	P	Ti	Fe
X-Rays									
$b_{coherent}$ (a.u.)	1	5	6	8	13	14	15	22	26
Neutronen									
$b_{coherent}$ (fm)	-3.74	5.3	6.65	5.8	3.45	4.15	5.13	-3.44	9.45

Abbildung 2.2 Kohärente Streulängen ausgewählter Elemente für Röntgenstrahlung und für Neutronen; der Durchmesser der abgebildeten Kugeln ist proportional $|b_{coherent}|$ [Fre09]

Bei der Erzeugung von Neutronen für Forschungszwecke gibt es prinzipiell zwei unterschiedliche Ansätze [Fur09]. Bei der Spallation werden durch Bestrahlung eines Targets mit hochenergetischen Protonen Neutronen generiert. Die von Protonen getroffenen schweren Atomkerne senden dabei typischerweise 20–30 Neutronen aus. In den meisten Fällen ist der Protonenstrahl nicht kontinuierlich. Ein gepulster Neutronenstrahl bietet ideale Voraussetzungen für den nachfolgenden Einsatz von Flugzeitspektrometern. Mit Abschalten des Protonenstrahls endet auch instantan die Erzeugung von Neutronen. Bei einer Reaktorneutronenquelle findet dagegen Kernspaltung statt. Dieser Prozess ist kontinuierlich. Dabei wird hochangereichertes Uran in einem Brennelement gespalten, wobei unter anderem schnelle Neutronen entstehen. Diese werden moderiert. Je nach Quelle (heiße Quelle (Graphit), thermische Quelle (D_2O), kalte Quelle (D_2), Abb. 2.3 a)) ergeben sich unterschiedliche Energie- bzw. Wellenlängenverteilungen für die moderierten Neutronen (Abb. 2.3 b)), wobei das Spektrum typischerweise zwischen 0.1–10 Å liegt.

Verglichen mit einem Synchrotron besitzt eine Neutronenquelle eine äußerst niedrige Brillanz (bei einem 60 MW Reaktor liegt sie bei ca. 10^{14} Neutronen/cm²/s/Å/ster). Für eine ausreichende Statistik bei einer Messung sind oft lange Integrationszeiten von mehreren Tagen nötig. Ein typisches Instrument bei Untersuchungen mittels Neutronenstreuung ist das sogenannte Drei-Achs-Spektrometer (Abb. 2.4).

Dabei trifft der einfallende Neutronenstrahl (Divergenz $\Delta\alpha \sim 1^\circ$) auf den Monochromator, welcher durch Braggreflektion einen bestimmten Wellenlängenbereich selektiert. Diese Neutronen treffen auf die Probe. Mit Hilfe des Analysators kann dann die Energieverteilung der gestreuten

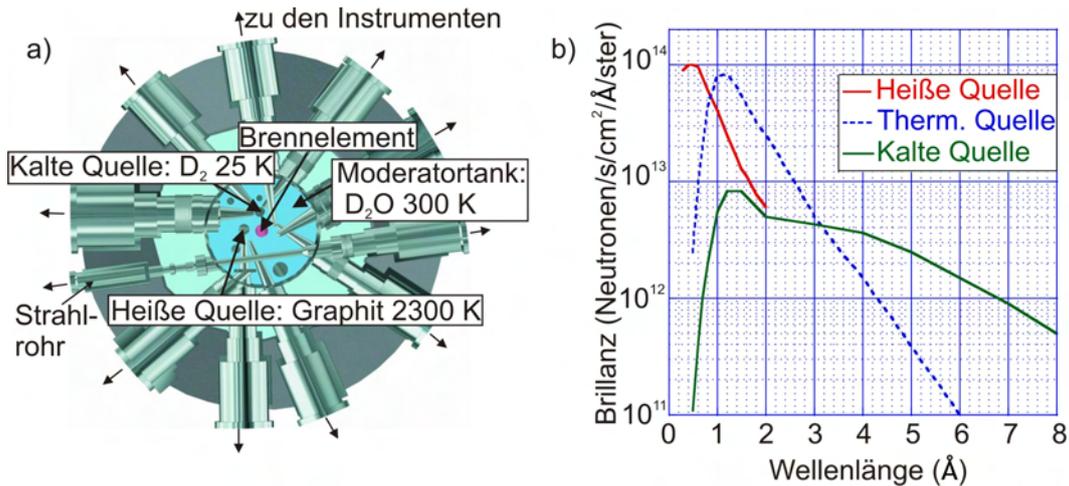


Abbildung 2.3 a) Aufsicht auf einen Spaltungsreaktor (FRM II) mit seinen unterschiedlichen Quellen [Frm12]; b) Wellenlängenverteilung der Neutronen der unterschiedlichen Quellen [And09]

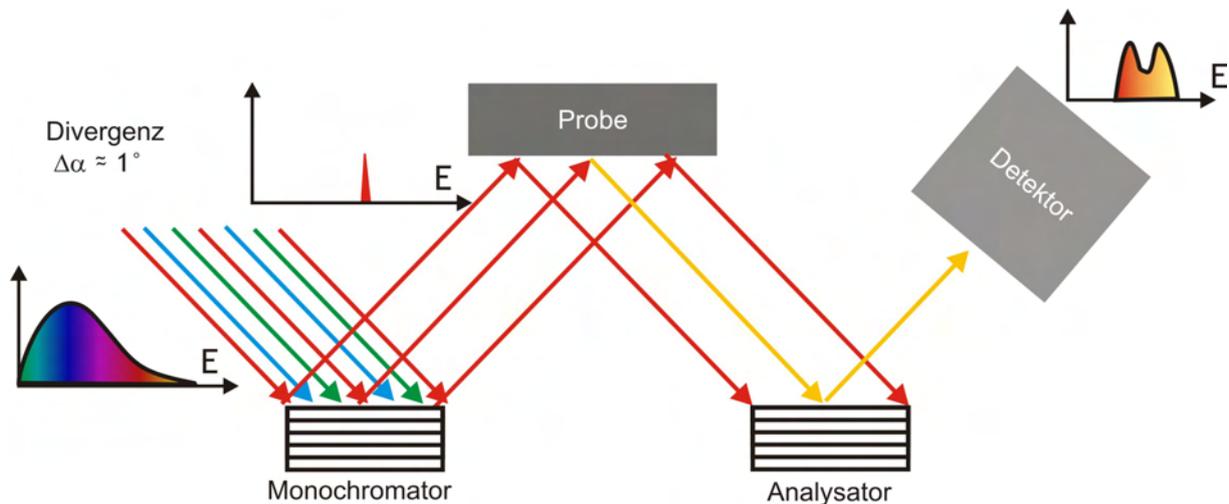


Abbildung 2.4 Schemazeichnung eines typischen Drei-Achs-Spektrometers, wie es für Neutronenstreuexperimente verwendet wird

Neutronen untersucht werden. Im Allgemeinen sollte ein Monochromator eine schmale Bandbreite (= hohe Energieauflösung) und eine möglichst hohe Reflektivität für Neutronen aufweisen. Aufgrund der vergleichsweise niedrigen Brillanz von Neutronenquellen ist es notwendig, einen Kompromiss zwischen Bandbreite und Intensität zu finden.

Die relative Wellenlängenauflösung eines Monochromators bei einem polychromatischen divergenten Neutronenstrahl ist (Herleitung durch die Bragg-Gleichung 3.2, [Fur09]):

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = ((\Delta\alpha)^2 + (\Delta\beta)^2)^{\frac{1}{2}} \cot \theta_{hkl} \quad (2.1)$$

Hierbei ist $\Delta\alpha$ die Divergenz des Primärstrahls (bedingt durch den Neutronenleiter bzw. die Geometrie des Strahlrohrs) und $\Delta\beta$ die Mosaikbreite des Kristalls (Tilt).

In Tabelle 2.1 sind für einen Einkristall und für einen Mosaikkristall mit einer typischen Mosaikbreite von 1° die Energieauflösung und die relativen Intensitäten angegeben. Die Wellenlängenauflösung bei Verwendung eines Einkristalls ist dabei nur unwesentlich niedriger als bei Verwendung

	$\Delta\beta(^{\circ})$	$\Delta\lambda/\lambda$	Intensität
Einkristall	$\Delta\beta < 0.01^{\circ}$	0.03	gering
Mosaikkristall	$\Delta\beta \approx \Delta\alpha \approx 1^{\circ}$	0.04	hoch

Tabelle 2.1 Vergleich der Wellenlängenauflösung $\Delta\lambda/\lambda$ und der relativen Intensität zwischen einem Einkristall und einem Mosaikkristall bei $\theta_{hkl} = 30^{\circ}$ und $\Delta\alpha = 1^{\circ}$ (Gl. 2.1)

eines Mosaikkristalls. Allerdings liefert der Mosaikkristall eine deutlich höhere Intensität. Durch die Divergenz von ca. 1° wird die Auflösung in beiden Fällen begrenzt. Der Mosaikkristall liefert bzgl. Auflösung und Intensität ein optimiertes Ergebnis.

Für Neutronenmonochromatoren liefert ein sog. ideal imperfekter Kristall [War90] mit einer definierten Mosaikbreite im Bereich der Divergenz des Primärstrahls die besten Ergebnisse. Ein ideal imperfekter Kristall besteht aus sehr kleinen Mosaikblöcken. Die Orientierung dieser Blöcke zueinander unterscheidet sich dabei so, dass die Streuung von jedem Block als inkohärent gegenüber der Streuung von anderen Blöcken angenommen werden kann [War90]. Zudem ist die Größe der Mosaikblöcke so klein, dass keine primäre Extinktion, sondern nur sekundäre Extinktion auftritt (siehe Kap. 3.1.2).

Zur Zeit verwendete Materialien sind zum einen Graphit (HOPG), das aufgrund des großen Netzebenenabstandes in c-Richtung von 3.35 \AA bei thermischen und kalten Neutronen eingesetzt wird. HOPG-Proben bestehen dabei aus fasertexturierten Schichtkristallen mit einer typischen Mosaikbreite von $>0.4^{\circ}$. Bei Silizium, Germanium und Kupfer synthetisiert man dagegen Einkristalle, die durch plastische Deformationen in einen Mosaikkristall mit homogener Fehlorientierung überführt werden müssen.

Ein Vergleich der atomaren und nuklearen Daten von Kohlenstoff mit anderen Materialien zeigt, dass Kohlenstoff und Blei die besten atomaren Gütefaktoren besitzen (siehe Tab.2.2).

	b_c (10^{-12} cm)	σ_{bat} (barn)	A	σ_{fat} (barn)	σ_{abs} (barn)	σ_{inc} (barn)	FM_a (a.u.)
Aluminium	0.3449(5)	1.495(4)	26.98	1.393	0.231(3)	0.0082(7)	5.0
Beryllium	0.779(1)	7.63(2)	9.013	6.184	0.0076(8)	0.0018(9)	8.7
Kohlenstoff	0.66484(13)	5.550(2)	12.01	4.730	0.00350(7)	0.001(4)	9.4
Kupfer	0.7718(4)	7.485(8)	63.54	7.256	3.78(2)	0.55(3)	4.7
Germanium	0.81929(7)	8.42(4)	72.60	8.197	2.3(2)	0.18(7)	5.5
Blei	0.94003(14)	11.115(7)	207.21	11.01	0.171(2)	0.0030(7)	9.5
Silizium	0.41491(1)	2.1633(1)	28.09	2.017	0.171(3)	0.004(8)	5.8

Tabelle 2.2 Atomare und nukleare Daten einiger Elemente: b_c = Kohärente Streulänge; σ_{bat} = Wirkungsquerschnitt für kohärente Streuung der Atome im Festkörper = $4\pi b_c^2$; σ_{abs} = Absorptionsquerschnitt für $\lambda = 1.798 \text{ \AA}$; σ_{inc} = inkohärenter Wirkungsquerschnitt; A = Atommasse; σ_{fat} = Wirkungsquerschnitt für kohärente Streuung freier Atome = $\sigma_{bat} [A/(A+1)^2]$; 1 barn = 10^{-24} cm^2 ; FM_a = Gütezahl zum Vergleich verschiedener Atome = $\ln(A\sigma_{fat}/(\sigma_{abs} + \sigma_{inc}))$; Daten aus [Fre09]

Geht man zu einem Festkörper über, sind die strukturellen Eigenschaften wie Atomdichte, Kristallstruktur und Bindungsstärke zu berücksichtigen. Dabei ergeben sich die in Tabelle 2.3 aufgeführten Werte. Diamant besitzt dabei mit Abstand den höchsten strukturellen Gütefaktor FM_s . Im Experiment wird die Qualität eines Neutronenmonochromators über die sogenannte Reflektivität bestimmt, d.h. welcher Prozentsatz der einfallenden Neutronen auch tatsächlich reflektiert wird. Die Diffraktionskurve für Neutronen mit einer Wellenlänge λ bei einem Braggwinkel θ_B wird beschrieben durch [Fre09]:

$$r(\Delta) = \frac{a}{[p + q \coth bq]} \quad (2.2)$$

	Struktur	a,c (Å)	V_c (Å ³)	n_c^2 10 ²⁰ cm ⁻⁴	Θ_D (K)	B (Å ²)	$\mu_{abs,inc}$ (cm ⁻¹)	$\mu_{sph,mph}$ (cm ⁻¹)	FM _s (a.u.)
Aluminium	fcc	a: 4.4049	66.41	4.317	402	0.861	0.01443	0.0186	4.3
Beryllium	hcp	a: 2.2856 c: 3.5832	16.21	92.40	1188	0.413	0.00118	0.0965	6.3
Diamant	Diamant	a: 3.5568	45.38	137.4	1860	0.149	0.000865	0.0195	7.7
Graphit	hcp	a: 2.461 c: 6.708	35.18	57.14	800	0.460	0.000558	0.175	6.1
Kupfer	fcc	a: 3.6147	47.23	42.78	307	0.571	0.3880	0.122	3.2
Germanium	Diamant	a: 5.6575	181.08	13.10	290	0.571	0.1108	0.0572	3.6
Blei	fcc	a: 4,9802	123.65	9.25	87	2.25	0.00564	0.367	3.3
Silizium	Diamant	a: 5.4309	160.18	4.294	543	0.451	0.00879	0.01215	5.0

Tabelle 2.3 Strukturdaten: a,c = Gitterkonstanten; V_c = Volumen der Einheitszelle; $n_c = b_c N_c / V_c$ = kohärente Streulängendichte mit N_c = Atomzahl pro Einheitszelle; Θ_D = Debye Temperatur; $\mu_{abs,inc} = (\sigma_{abs} + \sigma_{inc}) N_c / V_c$ = linearer Abschwächungskoeffizient durch Einfang und inkohärente Streuung ($\lambda = 1.798$ Å); $\mu_{sph,mph} = (\sigma_{sph} + \sigma_{mph}) N_c / V_c$ = linearer Abschwächungskoeffizient durch inelastische Streuung, wobei σ_{sph} und σ_{mph} Wirkungsquerschnitte für einfache und mehrfache Phononenstreuung darstellen (für $\lambda = 1.798$ Å); FM_s = Gütezahl zum Vergleich verschiedener Festkörper = $\log[n_c^2 / (B \mu_{abs,inc} \cdot \mu_{sph,mph})]$; Daten aus [Fre09]

Dabei gilt:

$$a = w(\Delta)Q/\mu; \quad p = 1 + a; \quad q = (1 + 2a)^{1/2}; \quad b = \mu t / \sin \theta_B; \quad Q = (F_{hkl} e^{-W} / V_c)^2 \lambda^3 / \sin 2\theta_B$$

t ist dabei die Dicke des Kristalls, Δ die Winkelabweichung vom Braggwinkel, μ der lineare Abschwächungskoeffizient, F_{hkl} der Strukturfaktor, $w(\Delta)$ die Mosaikblock-Verteilungsfunktion, für deren Form eine Gaußkurve mit der Halbwertsbreite γ angenommen wurde, und e^{-W} der Debye-Waller Faktor mit $W = B / (2d_{hkl})^2$. B ist gegeben durch $B = B_0 + B_T = 3h^2 / 2k_B \theta_D A m_u + 4B_0 \Phi(z) / z$ mit $z = \Theta_D / T$ und $\Phi(z) = z^{-1} \int \zeta d\zeta / (\exp \zeta - 1)$. Θ_D ist die Debye-Temperatur, h das Plancksche Wirkungsquantum, k_B die Boltzmann Konstante, A die Atommasse und m_u die atomare Masseneinheit.

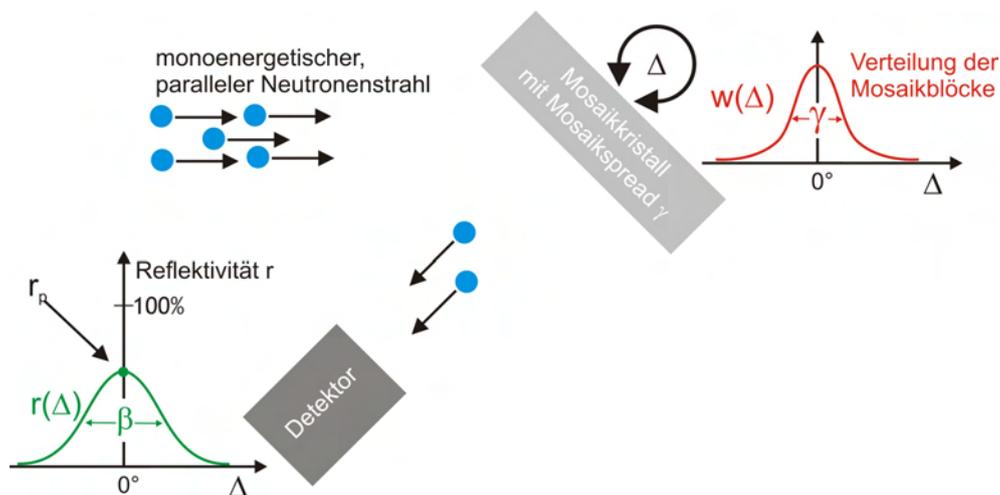


Abbildung 2.5 Messaufbau zur Bestimmung der Neutronenreflektivität von Mosaikkristallen

Abbildung 2.5 zeigt einen Messaufbau, mit dem die Reflektivität eines Mosaikkristalls bestimmt werden kann. Die Peakreflektivität $r_p = r(\Delta=0^\circ)$ ist maximal, wenn der Strukturfaktor F_{hkl} groß, die Abschwächung μ klein und die Kristalldicke t groß ist. Für einen unendlich dicken Kristall ergibt sich ein maximaler Wert $r_{pm} = a_0 / (p_0 + q_0)$, wobei der Index 0 den Wert für $\Delta=0$ bedeutet. Nun lässt

sich beispielweise für eine Wellenlänge $\lambda=1 \text{ \AA}$ und einer Mosaikverteilung $\gamma=0.3^\circ$ die theoretische Reflektivität für Diamant berechnen und mit Werten von anderen Kristallen vergleichen (Abb. 2.6 a) und Tab. 2.4).

Material (hkl)	d_{hkl} (Å)	r_{pm}	$t_{0.8}$ (cm)	Gain Faktor
Cu(200)	1.8074	0.426	0.223	
Dia(111)	2.0593	0.854	0.218	2.0
Cu(220)	1.2780	0.359	0.270	
Dia(220)	1.2610	0.868	0.297	2.4
Ge(511)	1.0889	0.185	1.231	
Dia(311)	1.0754	0.807	0.670	4.4
Dia(400)	0.8917	0.849	0.530	4.6

Tabelle 2.4 Vergleich von Netzebenenabständen d_{hkl} und Diffraktionseigenschaften von Diamant mit bestehenden Monochromatorkristallen für eine Wellenlänge $\lambda = 1 \text{ \AA}$ und einer Mosaikverteilung der Kristalle von $\gamma = 0.3^\circ$. r_{pm} stellt dabei die maximale Peakreflektivität dar, $t_{0.8}$ die Dicke des Kristalls, bei der 80 % der theoretischen Maximalreflektivität erreicht sind.

In Tabelle 2.4 werden Reflexe mit ähnlichem d verglichen. Durch den Einsatz von Diamantmonochromatoren sollte ein maximaler Intensitätsgewinn von einem Faktor 4–5 möglich sein.

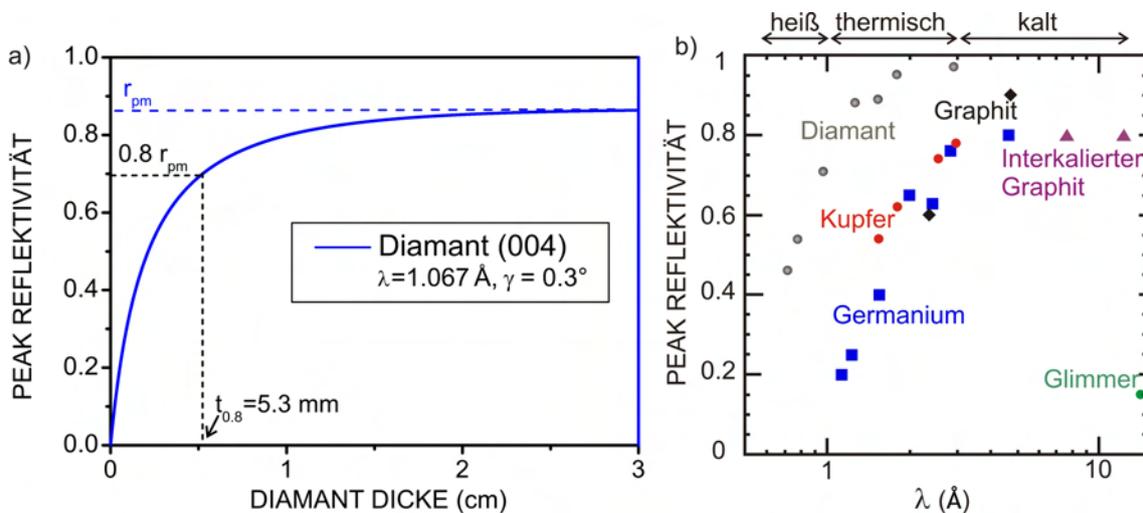


Abbildung 2.6 a) Peakreflektivität als Funktion der Schichtdicke für den (004)-Diamantreflex nach Gleichung 2.2; $t_{0.8}$ ist die Probendicke, bei der 80 % der theoretischen Maximalreflektivität erreicht werden; b) Peakreflektivitäten von Monochromatormaterialien, die zur Zeit im Einsatz sind. Die Mosaikbreite für Germanium und Kupfer liegt bei ca. 0.3° , die Dicke der jeweiligen Kristalle liegt bei $t_{0.8}$ (die Dicke ist außerdem abhängig von Wellenlänge und verwendetem Reflex). Die Datenpunkte von Diamant beruhen auf theoretischen Berechnungen für eine Mosaikbreite von 0.3° und optimaler Dicke und zeigen das Potential für heiße und thermische Neutronen [And09].

Diese theoretischen Ergebnisse müssen durch Experimente bestätigt werden. Um einen realen Diamantmonochromator zu bauen, müssen die Diamantmosaikkrystalle zudem einige Anforderungen erfüllen:

- laterale Größe von $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ bis $2 \times 2 \text{ cm}^2$
- Dicke von mehreren Millimetern

- homogene Mosaikstruktur mit einer definierten Breite über die gesamte Dicke

Die Abbildung 2.6 b) zeigt den Bereich, in dem der Einsatz von Diamantmonochromatoren Intensitätssteigerungen verspricht. Für kalte Neutronen existieren bereits Monochromatormaterialien wie HOPG, die sehr hohe Effizienzen aufweisen.

2.1.4 Synthese von Diamant

Natürlicher Diamant bildet sich im Erdinnern in einer Tiefe von über 150 km. Dort herrschen sehr hohe Drücke (> 45 kbar) und hohe Temperaturen ($> 1000^\circ\text{C}$) und damit Bedingungen, unter denen Diamant die stabile Kohlenstoffphase darstellt (Abb. 2.7). Natürliche Diamanten entstanden vor Millionen von Jahren und wurden durch Vulkanismus in oberflächennahe Erdschichten befördert [Mey98].

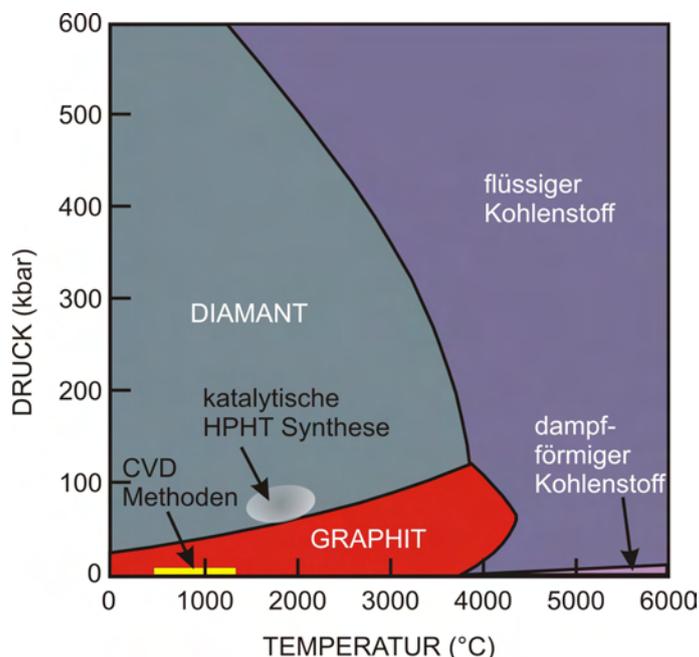


Abbildung 2.7 Phasendiagramm von Kohlenstoff nach [Hol95]

Für die künstliche Herstellung von Diamant gibt es zwei alternative Ansätze, die Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese (High Pressure High Temperature, HPHT) und die chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition, CVD). Beide Verfahren haben ihre Ursprünge in den 1950er-Jahren. Während die HPHT-Synthese, entwickelt von GE in den USA, sehr schnell zu einer industriellen Technologie weiterentwickelt wurde, mit der seit fünf Jahrzehnten das Gros der Industriediamanten hergestellt wird, ergaben sich im Bereich der Gasphasenabscheidung erst in den 1980er-Jahren entscheidende Fortschritte, als in Japan Abscheideraten im Bereich von $\mu\text{m}/\text{h}$ erzielt wurden.

HPHT-Synthese

Bei der HPHT-Synthese stellt man Bedingungen her, bei denen Diamant die stabile Modifikation im Kohlenstoff-Phasendiagramm (Abb. 2.7) darstellt [Kan00, Bun55]. Bei Prozessdrücken > 50 kbar und Temperaturen von 1400 – 2000°C gibt man einen Diamantimpfkristall in eine Schmelze aus Metall, bestehend aus Eisen, Cobalt und Nickel, worin Kohlenstoff (z.B. Graphit) gelöst ist. Da bei diesen Bedingungen Diamant die stabile Kohlenstoffphase darstellt, scheidet sich am Impfkristall Diamant ab. Allerdings enthalten solche Kristalle oft Verunreinigungen wie Metalle und Stickstoff. Die sog. Ib-HPHT-Kristalle enthalten beispielsweise als Hauptverunreinigung Stickstoff (~ 100 ppm), wodurch

ihre gelbe Farbe begründet ist. Eine Limitierung der HPHT-Synthese besteht jedoch darin, dass die gewachsenen Diamantkristalle in der Größe auf ~ 1 cm Kantenlänge begrenzt sind, weshalb andere Syntheseverfahren benötigt werden.

Chemische Gasphasenabscheidung

Die Niederdrucksynthese mittels chemischer Gasphasenabscheidung stellt eine weitere Möglichkeit dar, Diamant künstlich herzustellen. Hierbei macht man sich einen Nichtgleichgewichtsprozess zunutze, der die extremen Prozessbedingungen, die für eine Gleichgewichtssynthese von Diamant nötig sind, umgeht. Typischerweise arbeitet man bei der CVD-Synthese von Diamant bei Drücken zwischen 10–1000 mbar und Temperaturen zwischen 700–1200°C. Ein Kohlenstoffträgergas wird durch Energiezufuhr zersetzt, wodurch chemisch reaktive Spezies entstehen, aus denen Diamant wachsen kann [Wil91]. Dabei gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Methoden zur Anregung der Gasphase:

Eine Möglichkeit ist die Flammen-CVD [Ang91]. Dabei wird eine gekühlte Probe in die Flamme eines Acetylen-Sauerstoff-Gemisches gebracht. Unter optimalen Bedingungen kann sich Diamant an der Probe abscheiden. Allerdings ist die Homogenität der auf solchem Weg hergestellten Proben nicht befriedigend. Eine weitere Methode stellt das Plasma-Jet-Verfahren dar [Egu93]. Mittels einer DC-Entladung wird an einem Ausgang einer Düse ein Plasma generiert, welches sich sehr schnell ausweitet. Durch den direkten Kontakt der Probe mit dem Plasma muss eine intensive Kühlung der Probe realisiert werden. Mit diesem Verfahren sind zwar extrem hohe Abscheideraten bis zu 1 mm/h erreichbar, allerdings sind auch hier die Homogenität der Proben über eine größere Fläche, die Kristallqualität und die Reinheit limitiert. Das Hot-Filament-Verfahren ist eine weit verbreitete Methode zur Beschichtung technischer Substrate. Hierbei werden die beiden Gase Wasserstoff und das kohlenstoffhaltige Gas (z.B. Methan) an einem heißen Wolframdraht, dessen Temperatur größer 2000°C ist, thermisch zerlegt [Han00]. Das Substrat ist nahe an diesem Draht mit einem Abstand im Zentimeterbereich angebracht. Dabei ergeben sich typische Wachstumsraten von bis zu 1 $\mu\text{m}/\text{h}$. Werden mehrere Filamente in spezieller Anordnung eingesetzt, kann dieses Verfahren auf Flächen von bis zu 1 m^2 hochskaliert werden.

Die in dieser Arbeit angewandte Methode ist die Mikrowellenplasma-unterstützte Chemische Gasphasenabscheidung (Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition, MWPCVD). Als Prozessgas wird im wesentlichen eine Mischung aus Wasserstoff und einem kleinen Teil eines kohlenstoffhaltigen Gases verwendet. Werden Mikrowellen eingekoppelt, lässt sich ein Plasma zünden. Die elektromagnetischen Wechselfelder beschleunigen freie Elektronen, deren Energie über Stöße an andere Gasteilchen abgegeben wird. Dabei werden Schwingungen und Rotationen angeregt und es findet Ionisation und Bildung von Radikalen (Kohlenwasserstoffradikale und atomarer Wasserstoff) statt. Durch Letztere wird auch die Bildung graphitischer sp^2 -Bindungen unterdrückt. Atomarer Wasserstoff ätzt selektiv Nicht-Diamant-Kohlenstoffphasen und führt sie wieder in die Gasphase über. Es liegt eine starke Übersättigung mit atomarem Wasserstoff und reaktiven Kohlenwasserstoffradikalen vor, wodurch ein kinetisch kontrolliertes Wachstum von Diamant gegeben ist. Typische Prozessparameter der MWPCVD sind Drücke von 20–250 mbar und Temperaturen von 700–1200°C. Daraus resultieren Wachstumsraten von bis zu 150 $\mu\text{m}/\text{h}$ [Hem02]. Kommerzielle MWPCVD-Reaktoren besitzen eine sehr hohe Stabilität, d.h. es sind extrem lange Prozesse unter gleichbleibenden Bedingungen möglich. Zudem können sehr reine Diamantkristalle durch die Wahl hochreiner Prozessgase und die entsprechende Auswahl der Reaktormaterialien hergestellt werden. Neben diesen Verfahren gibt es noch einige weniger gebräuchliche Methoden, darunter auch Laserverfahren [Yos99].

2.1.5 Substrate für die Diamantepitaxie

Für das Wachstum einkristalliner Schichten aus der Gasphase gibt es zwei unterschiedliche Ansätze: die Homo- und die Heteroepitaxie.

2.1.5.1 Homoepitaxie

Bei der Homoepitaxie wird Diamant auf einem Diamanteinkristall gewachsen. Ein Nukleationsschritt ist damit nicht notwendig. Ein weiterer Vorteil der Homoepitaxie liegt darin, dass das Substrat und die Schicht im wesentlichen identische Gitterkonstanten (bei undotierten Proben) sowie den gleichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Damit hat man einen vernachlässigbaren Gittermisfit zwischen Schicht und Substrat und auch das Abkühlen von Prozess- auf Raumtemperatur erzeugt keine Spannungen in der Schicht. Zudem weisen die Substrate, typischerweise HPHT-Kristalle, eine sehr hohe Kristallqualität auf. Auf diesen können CVD-Schichten mit hoher Qualität hergestellt werden [Bau07]. Ein großer Nachteil besteht jedoch darin, dass sich bis jetzt die Größe der Substrate auf eine Kantenlänge von ca. 1 cm beschränkt.

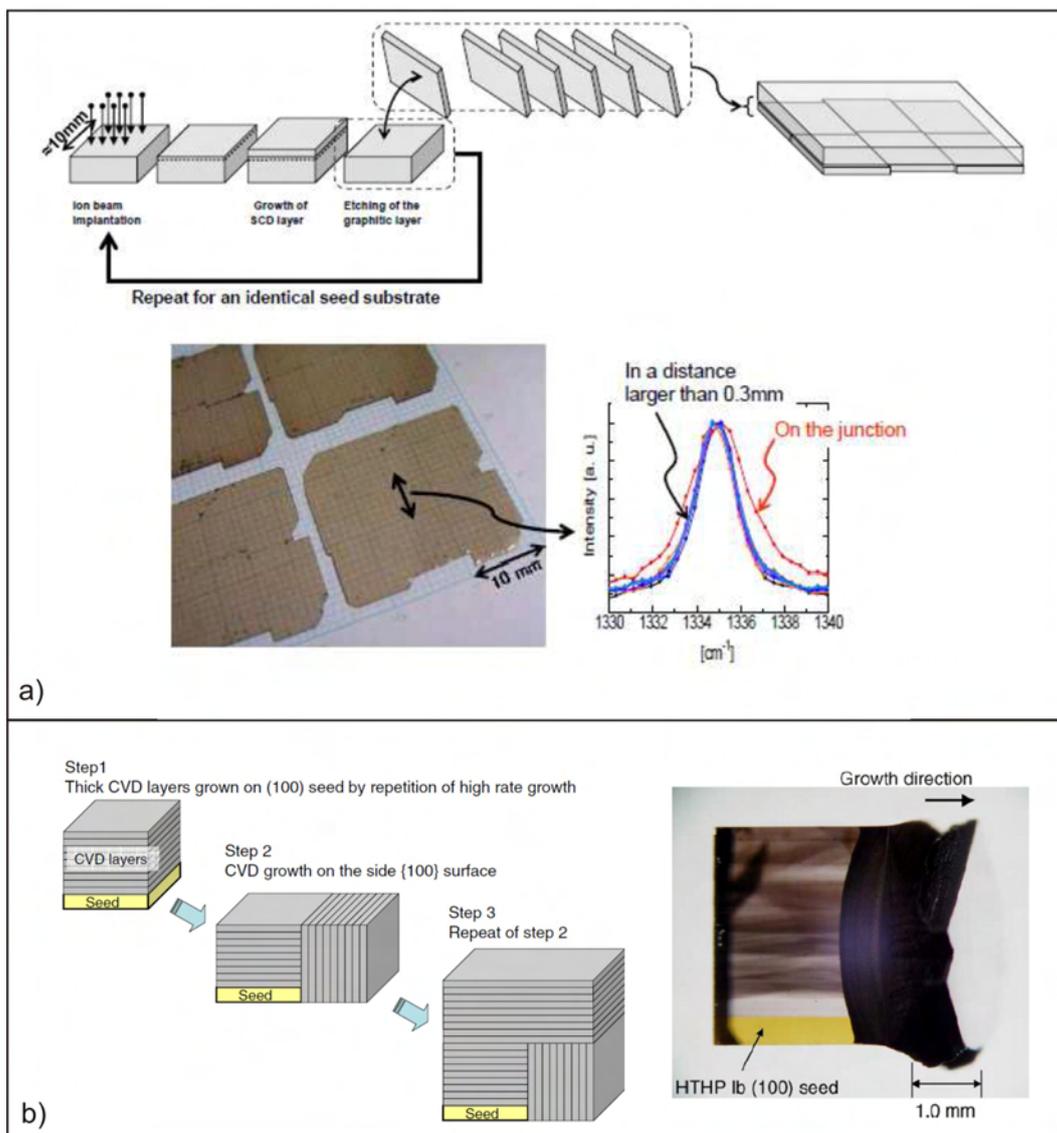


Abbildung 2.8 Strategien zur Erzeugung großflächiger Einkristalle über Homoepitaxie: a) durch homoepitaktisches Überwachsen einer Anordnung von exakt parallel ausgerichteten Einzelkristallen, die durch ein Lift-off-Verfahren auf dem gleichen Kristall hergestellt wurden [Yam10] [Yam11]; das Ramanpektrum zeigt, dass eine Verbreiterung des Ramanpeaks an der Kontaktstelle vorliegt. b) durch Wachstum auf den Seitenflächen [Mok06]

Es gibt diverse Versuche, größere Diamantkristalle z.B. durch das Aneinanderlegen und Überwachsen von mehreren Einzelkristallen [Yam10, Yam11, Yam12] oder durch das Wachstum auf den Seitenflächen [Mok06] herzustellen (Abb. 2.8). Gerade Ersteres scheint ein erfolgversprechender Ansatz zu sein. Erst kürzlich wurde gezeigt, dass dabei eine Größe von $20 \times 40 \text{ mm}^2$ prinzipiell realisiert werden kann [Yam12a].

2.1.5.2 Heteroepitaxie

Bei der Heteroepitaxie wird Diamant epitaktisch auf einem Fremdsubstrat abgeschieden. Dabei muss das Substrat folgende Voraussetzungen erfüllen:

- Stabilität unter Diamantwachstumsbedingungen
- Chemische Kompatibilität: Bindung zwischen Kohlenstoff und Substratmaterial
- Geometrische Passung zwischen Substrat und Schicht: Kristallstruktur, Gittermisfit
- Verfügbarkeit in hoher Qualität und als großflächige Proben

Eine Vielzahl von Materialien wurde hinsichtlich ihres Potentials als Substrat für das heteroepitaktische Wachstum von Diamant untersucht. Eine umfangreiche Darstellung zu diesen Arbeiten findet sich in [Sch09]. Die Substrate, die in den letzten Jahren intensivst untersucht wurden, sind Silizium, Iridium und Platin.

Auf allen diesen Substraten ist zuerst ein Nukleationsschritt notwendig, um sinnvolle Keimdichten zu erreichen und epitaktischen Diamant abzuscheiden. Das heteroepitaktische Wachstum von Diamant auf Silizium (001) wurde intensiv in den 1990er-Jahren untersucht. Allerdings konnten nur hochorientierte Epitaxieschichten, bei denen die Diamantkristalle bis auf ca. $\pm 2^\circ$ identisch orientiert waren, hergestellt werden [Sch96]. Aufgrund der verbliebenen Mosaikbreite konnte man auch bei Wachstum mehrerer $100 \mu\text{m}$ dicker Schichten keine Einkristalle erzielen. Ähnlich unbefriedigend war die Situation für Diamant auf Platin (111) [Tac97b]. Neben der verbleibenden Mosaikbreite von $\sim 1^\circ$ sind beim Wachstum auf (111)-Flächen die sog. Kontaktzwillinge, die sich um eine Rotation von 60° gegen die Hauptorientierung unterschieden, ein großes Problem. Als 1996 Iridium als neues Epitaxiesubstrat aufkam, änderte sich die Situation grundlegend [Oht96]. Für die darauf abgeschiedenen Diamantschichten konnte 1999 erstmals eine Mosaikbreite $< 1^\circ$ [Sch99], und 2001 der Übergang zu Einkristallen gezeigt werden [Sch01]. Als Substrate dienten bei dieser Arbeit 150 nm dicke Iridiumschichten auf einem SrTiO_3 -Einkristall. Bis heute wurde kein anderes Substratmaterial für Diamant entdeckt, das ähnlich vielversprechend für epitaktisches Wachstum ist wie Iridium. In der vorliegenden Arbeit wurde für das heteroepitaktische Diamantwachstum ausschließlich Iridium in den Orientierungen (001) und (111) verwendet.

2.1.5.3 Das Schichtsystem Ir/YSZ/Si

Aufgrund der mangelnden Verfügbarkeit und Größe scheiden Iridiumeinkristalle als Substrat aus. Deshalb wird es als dünne Schicht einkristallin auf Oxideinkristallen wie z.B. SrTiO_3 abgeschieden. Allerdings haben die meisten Oxideinkristalle das Problem, dass sie thermisch sehr schlecht an Diamant angepasst sind.

Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, resultiert der große Unterschied in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Diamant und SrTiO_3 in Spannungen von einigen GPa im Diamant nach Abkühlung auf Raumtemperatur (typische Abscheidetemperaturen $> 700^\circ\text{C}$), die üblicherweise zum Abplatzen der Schichten bei wenigen μm Dicke führen. Zudem ist die Größe der verfügbaren SrTiO_3 -Einkristalle auf Durchmesser von 5 cm beschränkt. MgO- und Saphirwafer sind bis zu Durchmessern von 10 bzw. 20 cm erhältlich. Allerdings ist die thermische Anpassung an Diamant ebenfalls unbefriedigend, wie in Abbildung 2.9 zu sehen ist.

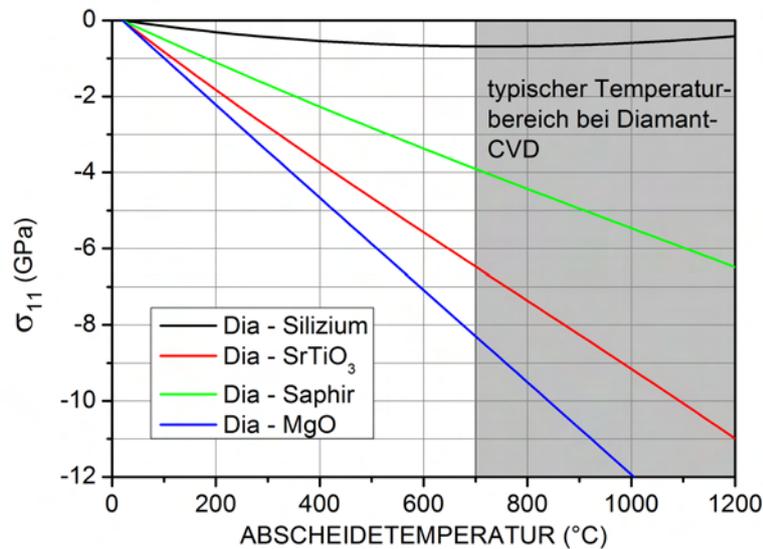


Abbildung 2.9 Thermische Spannungen (σ_{11}) einer Diamantschicht auf Silizium bzw. den Oxideinkristallen SrTiO₃, Saphir und MgO in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur beim Abkühlen auf Raumtemperatur (siehe Anhang C)

Die thermische Anpassung von Silizium an Diamant ist deutlich besser. Bei typischen Abscheidetemperaturen von 700–1200°C verläuft die Kurve in Abb. 2.9 sehr flach und bei einem relativ niedrigen Wert für die Spannungen (~ -0.68 GPa). Zudem sind Siliziumwafer großflächig verfügbar und auf Diamant basierende Bauelemente könnten in die bestehende Silizium-Halbleitertechnologie leichter integriert werden. Der Ansatz ist also, einkristalline Iridiumfilme auf Siliziumsubstraten abzuscheiden. Direkt gelingt dies nicht, da sich Iridiumsilizide mit einem niedrigen Schmelzpunkt bilden [Mae95]. Mittels oxidischer Pufferschichten zwischen Iridium und Silizium kann jedoch eine epitaktische Abscheidung von Iridium auf Silizium realisiert werden [Gse04, Gse07]. Eine Möglichkeit für diese Pufferschicht ist SrTiO₃ [Bau05], wobei Letzteres mittels Molekularstrahl-Epitaxie abgeschieden wird. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkondioxid (YSZ) verwendet, das mittels gepulster Laserablation hergestellt wurde. Auf dieser Oxidschicht lässt sich dann die epitaktische Iridiumschicht mittels Elektronenstrahlverdampfen abscheiden.

Abbildung 2.10 zeigt schematisch die Schichtsysteme Ir/YSZ/Si(001) und Ir/YSZ/Si(111). Im Diagramm sind jeweils typische Röntgen-Rockingkurven für Iridium und YSZ dargestellt. Bemerkenswert ist, dass bei optimierter Prozessführung die polare Mosaikbreite der Iridiumschicht wesentlich niedriger ist als die des darunterliegenden YSZs. Weiterhin wurde das System erfolgreich auf 10 cm große Wafer hochskaliert [Gse07, Fis08]. Eine optische Aufnahme solcher Wafer ist in Abbildung 2.11 dargestellt.

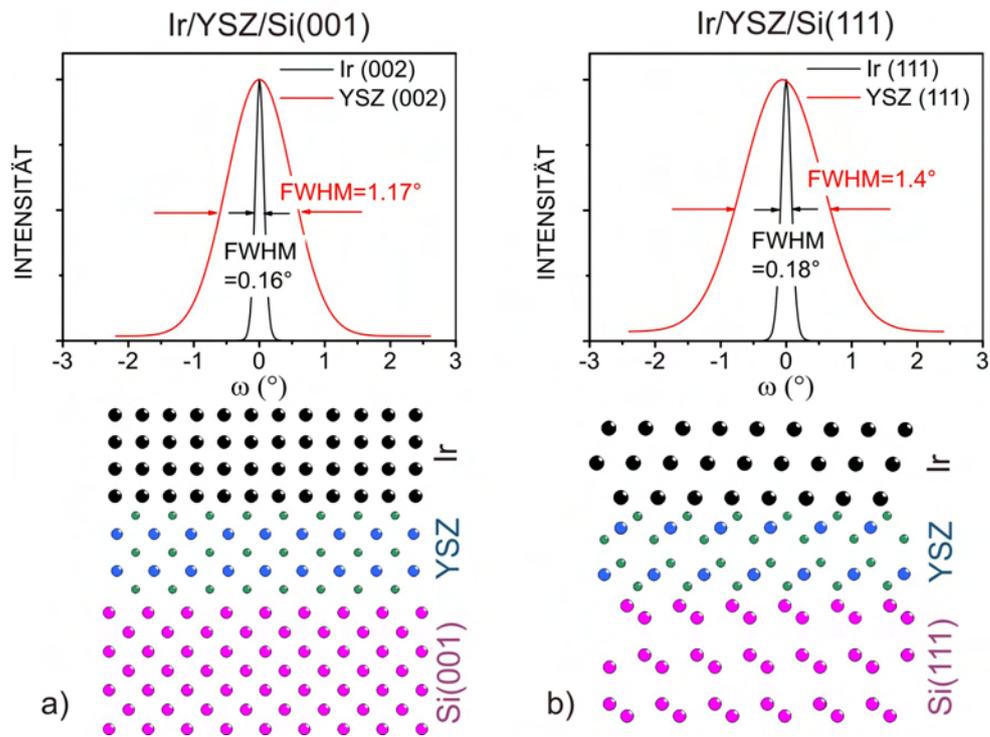


Abbildung 2.10 Schematische Abbildung der Schichtsysteme und Vergleich der Röntgen-Rockingkurven von Ir und YSZ. Die Halbwertsbreite der Ir-Rockingkurve ist in beiden Fällen deutlich geringer als die der YSZ-Zwischenschicht: a) Ir/YSZ/Si(001); b) Ir/YSZ/Si(111)

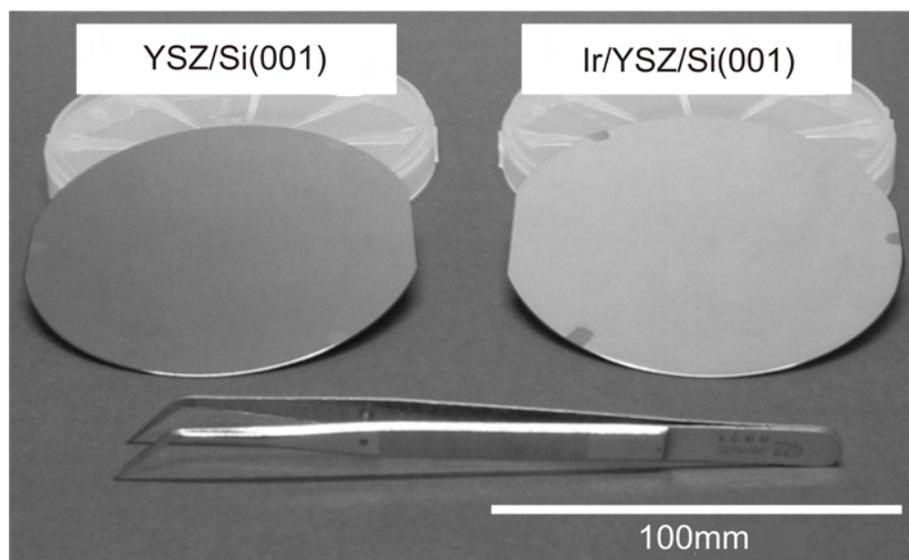


Abbildung 2.11 Optische Aufnahme eines YSZ/Si-Wafers (links) und eines Ir/YSZ/Si-Wafers (rechts) [Sch09]

2.1.6 Synthese von Diamant mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD)

Für das Diamantwachstum mittels CVD beschreiben Derjaguin und Fedoseev ein kinetisch kontrolliertes Modell [Spe94]. Darin ist atomarer Wasserstoff die treibende Kraft. Während des Wachstums stehen Depositions- und Ätzprozesse in Konkurrenz, wobei beide durch atomaren Wasserstoff kontrolliert werden. Da graphitisches Material stärker geätzt wird als Diamant, ist es möglich, bei geeigneten Prozessbedingungen phasenreinen Diamant abzuscheiden. Auch bei dem Modell von Anthony, bei dem Reaktionsmechanismen an der Oberfläche von Diamant beschrieben werden, spielt atomarer Wasserstoff eine wichtige Rolle [Ant90]. Dabei unterbindet Letzterer die Bildung von C-C-Doppelbindungen durch Bildung von C-H-Bindungen, da diese eine höhere Bindungsenergie besitzen. Wegen der höheren H-H-Bindungsenergie verglichen mit der C-H-Bindung ist es möglich, dass atomarer Wasserstoff aus der Gasphase Wasserstoff, der an der Oberfläche gebunden ist, unter der Bildung von H_2 ablöst. Dadurch entsteht ein unabgesättigtes sp^3 -Orbital, welches wiederum mit einem Wasserstoffatom oder einer kohlenstoffhaltigen Wachstumsspezies binden kann (Abb. 2.12).

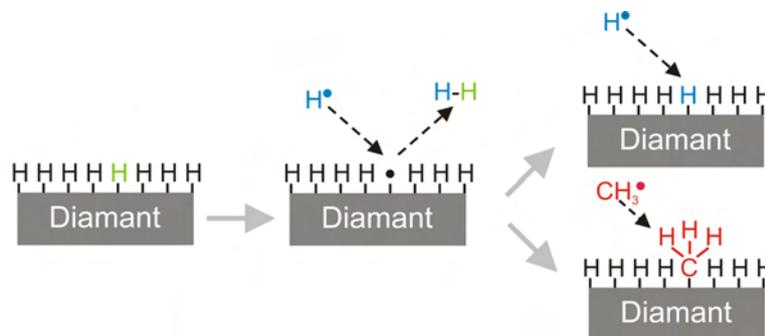


Abbildung 2.12 Schematische Darstellung des Diamantwachstums nach [Ant90]

In der Literatur werden unterschiedliche Wachstumsspezies vorgeschlagen. Im Wesentlichen sind dies C_2H_2 [Fre88], CH_3 [Har90], C_2H [Bac91] und CH_3^+ [Tsu87].

α -Parameter-Konzept

Bei der chemischen Gasphasenabscheidung besitzen Diamantkristalle üblicherweise Kubooktaeder mit $\{001\}$ - und $\{111\}$ -Facetten als Wachstumsform. Welchen Anteil die unterschiedlichen Facetten eines Kristallits dabei ausmachen, ergibt sich aus den Wachstumsgeschwindigkeiten $v_{(100)}$ und $v_{(111)}$ in $\langle 001 \rangle$ - bzw. $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Für die Beschreibung dieser Wachstumsformen wurde der sog. α -Parameter eingeführt [Wil93].

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{v_{(001)}}{v_{(111)}}$$

In Abbildung 2.13 ist dargestellt, welche idiomorphen, d.h. durch ungestörtes Wachstum entstehende Kristallitformen sich für unterschiedliche Werte von α ergeben. Die Pfeile geben dabei die Richtung des schnellsten Wachstums an. Durch die Wahl geeigneter Prozessparameter lässt sich der α -Parameter verändern. Bei Messungen an fasertexturierten Diamantschichten fanden Wild et al.

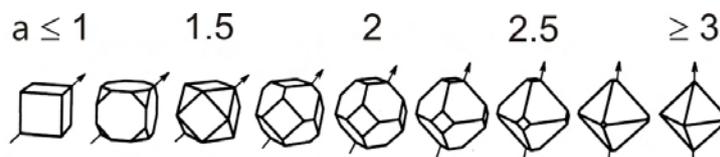


Abbildung 2.13 Idiomorphe Formen von Diamant für unterschiedliche Werte des α -Parameters [Wil93]

heraus, dass der α -Parameter mit steigendem CH_4 -Gehalt wächst und mit steigender Temperatur fällt [Wil94]. Dieses Verhalten wurde für einen Druckbereich < 50 mbar experimentell beobachtet. Die Frage, ob es auch bei hohen Prozessdrücken (100-200 mbar) gilt, ist bisher nicht abschließend geklärt.

2.2 Spannungsanalyse an Schichtsystemen

Wird ein Kristall mechanischen Spannungen ausgesetzt, so resultiert daraus eine Deformation der Elementarzelle. Dies äußert sich in einer Änderung der Netzebenenabstände. Werden Spannungen durch Einflüsse von außen hervorgerufen, bezeichnet man sie als extrinsische Spannungen, welche über einen größeren Bereich von mehreren Körnern oder einen größeren Bereich des Kristalls homogen verteilt sind. Damit ergibt sich eine Verschiebung der Röntgenreflexe beim θ - 2θ -Scan gegenüber der unverspannten Schicht bzw. der Referenzwerte. Thermische Spannungen zählen auch zu extrinsischen Spannungen, genauso wie Kohärenzspannungen beim pseudomorphem Wachstum, welche daraus resultieren, dass sich die Schicht an das Substrat mit einer anderen Gitterkonstante angleicht. Intrinsische Spannungen sind eine Folge der Wachstumsbedingungen und z.B. durch Gitterdefekte oder die Wechselwirkung nebeneinanderliegender Kristallite über die Korngrenzen hinweg bedingt [War49, Rol99]. Man unterscheidet Makro- und Mikrospannungen. Im nun folgenden Teil wird die Messung und Bestimmung der Makrospannungen näher beschrieben.

2.2.1 Beschreibung des Spannungs- bzw. Dehnungszustandes

Ein Verschiebungsfeld $\vec{u}(\vec{r})$, welches jedem Punkt P des Kristalls einen Punkt P' im gedehnten Zustand zuordnet, beschreibt den Wechsel vom ungedehnten zum gedehnten Zustand [Ull86]. Der Dehnungstensor (auch Verzerrungstensor) $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ gibt den Dehnungszustand des Festkörpers und der Spannungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ den Spannungszustand wieder.

$$\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \overset{\leftrightarrow}{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

Beim Dehnungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ beschreiben die Diagonalelemente die Dehnung ($\varepsilon_{ii} > 0$) bzw. Stauchung ($\varepsilon_{ii} < 0$) in Richtung der Koordinatenachse i . Die Nichtdiagonalelemente ε_{ij} geben die halbe Winkeländerung zwischen den Koordinatenachsen i und j wieder. Beim Spannungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ beschreibt die Komponente σ_{ij} die auf die Fläche mit Normalenrichtung i wirkende Spannung, also Kraft pro Fläche, in Richtung j (Abb. 2.14a)). Somit geben die Diagonalelemente Druck- ($\sigma_{ii} < 0$) bzw. Zugspannungen ($\sigma_{ii} > 0$), die Nichtdiagonalelemente Schub- oder Scherspannungen an [Gse07].

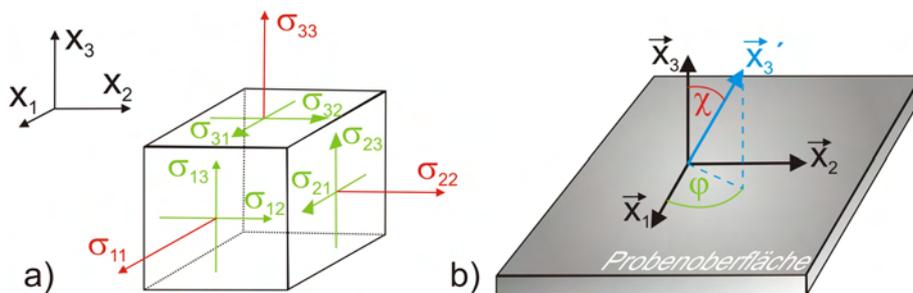


Abbildung 2.14 a) Komponenten σ_{ij} des Spannungstensors [Hah85]; b) Definition der Winkel bei der röntgenographischen Spannungsermittlung [Pre95]

Das Hooksche Gesetz gilt im Bereich der linearen Elastizitätstheorie. Liegen keine zu großen Dehnungen vor, kann über den Tensor der elastischen Konstanten C_{ijkl} bzw. der elastischen Koeffizienten S_{ijkl} der Spannungs- in den Verzerrungstensor bzw. der Verzerrungs- in den Spannungstensor umgeformt werden [Pau86].

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (2.4)$$

Die Tensoren $\overset{\leftrightarrow}{C}$ und $\overset{\leftrightarrow}{S}$ sind zueinander reziprok. Sie bestehen aus 81 Komponenten, welche Materialkonstanten darstellen. Durch die Symmetrie des Spannungs- bzw. Verzerrungstensors ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$) und durch eine Energiebetrachtung verringert sich die Anzahl unabhängiger Komponenten auf maximal 21 [Kle90]. Je höher die Symmetrie einer Kristallstruktur ist, umso niedriger ist die Zahl der Komponenten. Betrachtet man eine kubische Kristallsymmetrie, verbleiben noch drei elastische Konstanten, die nicht voneinander abhängen. Liegt ein isotropes Material vor, verwendet man anstelle der zwei verbleibenden elastischen Konstanten das Elastizitätsmodul E , das das Verhältnis der Dehnungsspannung zur Längsdilatation darstellt, und die Poissonzahl ν , die das Verhältnis der Querkontraktion zur Längsdilatation darstellt. Normalerweise führt man die Zweier- und Viererindizes auf Einer- und Zweierindizes (Voigtsche Indizierung) zurück [Kle90]. Die Beziehungen von 2.4 lassen sich somit schreiben als:

$$\vec{\sigma} = \overset{\leftrightarrow}{C} \cdot \vec{\varepsilon} \quad \text{bzw.} \quad \vec{\varepsilon} = \overset{\leftrightarrow}{S} \cdot \vec{\sigma} \quad (2.5)$$

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{pmatrix}, \quad \vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2 \cdot \varepsilon_{12} \\ 2 \cdot \varepsilon_{13} \\ 2 \cdot \varepsilon_{23} \end{pmatrix}, \quad \overset{\leftrightarrow}{S} = \overset{\leftrightarrow}{C}^{-1} \quad (2.6)$$

Für kubische Kristallsymmetrie besitzen $\overset{\leftrightarrow}{C}$ und $\overset{\leftrightarrow}{S}$ folgendes Aussehen:

$$\overset{\leftrightarrow}{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}, \quad \overset{\leftrightarrow}{S} = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Die elastischen Konstanten der Materialien, die in dieser Arbeit eingesetzt wurden, sind in Anhang B angegeben.

2.2.2 Bestimmung des Spannungs- bzw. Dehnungstensors mittels Röntgenbeugung

Wie in Kapitel 3.1 näher beschrieben, können mittels Röntgenbeugung bei dünnen Schichten und Kristallen die Netzebenenabstände $d_{\varphi\chi}$ in verschiedenen Probenrichtungen \vec{x}_3' , die durch die Kugelkoordinaten $(\varphi|\chi)$ festgelegt sind, bestimmt werden (siehe Abb. 2.14 b)). Der Winkel φ steht dabei für eine Drehung um die Probennormale (Richtung \vec{x}_3) und χ für die Verkipfung gegen die Probennormale. Mit Hilfe der verwendeten Röntgendiffraktometer können die Proben genau um diese Winkel verkippt bzw. gedreht werden. Somit lassen sich Reflexe (und Netzebenenabstände

$d_{\varphi\chi}$) in jeder beliebigen Richtung im Raum messen. Unter Verwendung des ungedehnten Netzebenenabstandes d_{hkl} erhält man die Dehnung $\varepsilon_{\varphi\chi}$ in Richtung $\vec{x}'_3 = (\varphi|\chi)$:

$$\varepsilon_{\varphi\chi} = \frac{d_{\varphi\chi} - d_{hkl}}{d_{hkl}} \quad (2.8)$$

Der gesuchte Dehnungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\varepsilon}$ bezüglich des Probenkoordinatensystems wird dann mit Hilfe einer Drehmatrix in das gestrichene Koordinatensystem, in dem $\varepsilon_{\varphi\chi}$ gleich ε'_{33} , dem dritten Diagonalelement des transformierten Dehnungstensors $\overset{\leftrightarrow'}{\varepsilon}$ entspricht, transformiert [Doe76, Gse03]. Daraus lässt sich die Grundgleichung der röntgenographischen Dehnungs- und Spannungsmessung ableiten:

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{33} = & (\cos^2 \varphi \cdot \sin^2 \chi) \cdot \varepsilon_{11} + (\sin^2 \varphi \cdot \sin^2 \chi) \cdot \varepsilon_{22} + (\cos^2 \chi) \cdot \varepsilon_{33} + \\ & (\sin \varphi \cdot \cos \varphi \cdot \sin^2 \chi) \cdot 2 \cdot \varepsilon_{12} + (\cos \varphi \cdot \sin \chi \cdot \cos \chi) \cdot 2 \cdot \varepsilon_{13} + \\ & (\sin \varphi \cdot \sin \chi \cdot \cos \chi) \cdot 2 \cdot \varepsilon_{23} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Um die sechs unabhängigen Komponenten des Dehnungstensors ε_{ij} zu bestimmen, muss man nun mindestens sechs Dehnungen $\varepsilon_{\varphi_i\chi_i}$ an verschiedenen Polen $(\varphi_i|\chi_i)$ messen. Damit ist es möglich, den Spannungstensor $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ mittels des Hookschen Gesetzes und der elastischen Konstanten c_{ij} im Probenkoordinatensystem zu bestimmen.

2.2.3 Thermische Spannungen

Kühlt man eine dünne Schicht auf einem Substrat von der Abscheidetemperatur T_{Abs} auf die Mess-temperatur T_{Mes} (typischerweise Raumtemperatur) ab, bilden sich aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Films α_F und des Substrats α_S thermische Spannungen. Es wird dabei angenommen, dass erstens das Substrat hinreichend dick ist und keine Verbiegung des Schicht-Substrat-Pakets, und zweitens keine plastischen Prozesse in der Schicht und im Substrat auftreten. Die thermischen Spannungen generieren eine Dehnung $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$, die parallel zur Oberfläche ist:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \int_{T_{Mes}}^{T_{Abs}} (\alpha_F(T) - \alpha_S(T)) dT \quad (2.10)$$

Dabei lässt sich die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie folgt angeben:

$$\alpha(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad (2.11)$$

Nimmt man einen biaxialen Spannungszustand ($\sigma_{11} = \sigma_{22}$, alle anderen $\sigma_{ij} = 0$) an und benutzt die mit den nach Gleichung 2.10 berechneten Dehnungen $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$, können mit Hilfe des Hookschen Gesetzes die fehlenden Komponenten des Dehnungs- und Spannungstensors berechnet werden. Für Materialien mit kubischer Symmetrie ergibt sich damit aus Gleichung 2.5, 2.6 und 2.7:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33} &= -\frac{2 \cdot c_{12}}{c_{11}} \cdot \varepsilon_{11} \\ \sigma_{11} = \sigma_{22} &= \left(c_{11} + c_{12} - \frac{2 \cdot c_{12}^2}{c_{11}} \right) \cdot \varepsilon_{11} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die Komponente ε_{33} des Dehnungstensors gibt dabei die Dehnung senkrecht zur Oberfläche an und die Komponente des Spannungstensors σ_{11} die thermischen Spannungen parallel zur Oberfläche [Gse07].

2.2.4 Spannungsanalyse mittels Ramanspektroskopie

Auch mit Hilfe der hochaufgelösten Ramanspektroskopie (Kap. 3.4) lassen sich Spannungen im Material bestimmen. Diamant gehört zur Punktgruppe O_h . Es existieren drei optische Phononenzweige. Die an der Ramanstreuung beteiligten Phononen im Zentrum der Brillouinzone bei $\Gamma=0$ besitzen die Symmetrie F_{2g} . Sie sind energetisch entartet. Ihre Frequenz im unverspannten Kristall beträgt $\omega=1332.4 \text{ cm}^{-1}$ [Vog98]. Bei Auftreten von nicht hydrostatischen Spannungen verringert sich die kubische Symmetrie, die Entartung hebt sich auf und die Frequenzen müssen neu berechnet werden. Für biaxiale Spannungen in der (001)-Ebene ergibt sich, dass eine Verschiebung des Ramanpeaks folgendermaßen mit den Spannungen verknüpft ist:

$$\vec{\sigma} = \tau \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Delta_{Ramanpeak} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \tau_{1,2} &= -0.42 \frac{GPa}{cm^{-1}} (Dublett) \\ \tau_3 &= -0.61 \frac{GPa}{cm^{-1}} (Singulett) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Bei Messungen mit einem polarisiertem Laser und der Streugeometrie $Z'(XX)Z, X||[110]$ liefert nur τ_3 Intensität und lässt eine eindeutige Bestimmung der Schichtspannungen zu [Kae97].

3 Analysemethoden

3.1 Röntgenbeugung (XRD)

3.1.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction, XRD) lassen sich die kristallinen Phasen, deren Spannungszustand und die Textur, also die Orientierungsverteilung der einzelnen Kristallite, innerhalb eines Festkörpers bestimmen. Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.1-10 \text{ \AA}$ [Ash76] und Netzebenenabstände von Kristallen liegen im gleichen Größenbereich, womit die Voraussetzung für Beugungsexperimente gegeben ist. Die Röntgenstrahlung wird an den Atomelektronen gestreut. Findet eine konstruktive Überlagerung der Wellen, die an den jeweiligen Streuzentren im Kristall gebeugt werden, statt, kann ein Signal detektiert werden. Aus dieser Überlegung ergibt sich die Laue-Gleichung (vgl. dazu auch Abb. 3.1 a)) [Kop93]:

$$\Delta \vec{k} = \vec{k}_{aus} - \vec{k}_{ein} = \vec{G}_{hkl} \quad (3.1)$$

\vec{k}_{ein} und \vec{k}_{aus} stellen dabei die Wellenzahlvektoren der einfallenden bzw. gebeugten Röntgenstrahlung, $\Delta \vec{k}$ die Differenz der beiden Vektoren und \vec{G}_{hkl} einen reziproken Gittervektor dar.

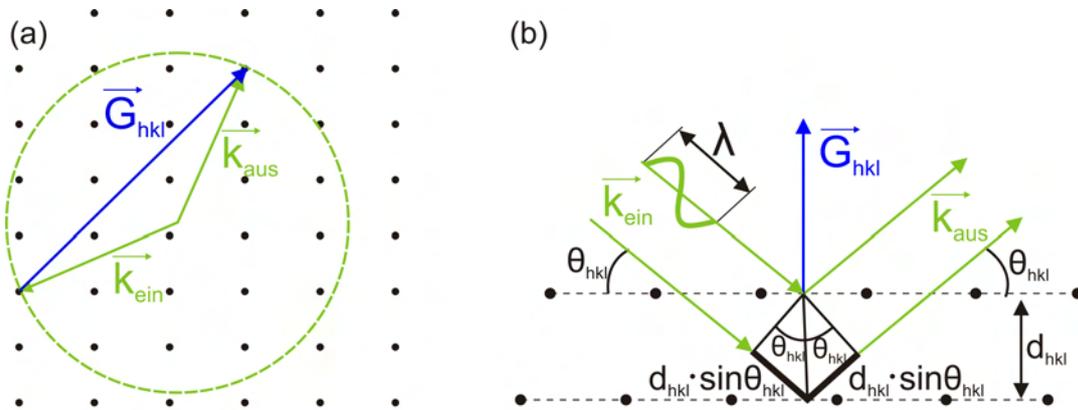


Abbildung 3.1 a) Ewaldkonstruktion [Kop93]; b) Veranschaulichung der Bragg-Gleichung [Ash76]

Mit Hilfe der Ewaldkonstruktion (Abb. 3.1 a)) kann die Laue-Gleichung im reziproken Raum dargestellt werden. Die Erfüllung der Beugungsbedingung ist nur dann gegeben, wenn sich zwei oder mehr reziproke Gitterpunkte auf der Oberfläche der Ewaldkugel befinden.

Die Bragg-Gleichung (Gl. 3.2) repräsentiert eine gleichwertige Formulierung der Laue-Bedingung im Realraum. Dabei nimmt man an, dass die Röntgenstrahlung an den Netzebenen des Kristalls reflektiert wird (Abb. 3.1 b); Einfallswinkel=Ausfallswinkel), wobei jeweils nur ein kleiner Teil der Intensität an einer einzelnen Netzebene reflektiert wird ($\sim 10^{-4}$). Zur konstruktiven Interferenz kommt es nur, falls der Gangunterschied der einzelnen Teilwellen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (3.2)$$

Dabei ist d_{hkl} der Netzebenenabstand mit den Millerschen Indizes (hkl) , θ_{hkl} der zugehörige Einfallswinkel und n die Beugungsordnung. In einem kubischen Gitter hängen die Abstände der Netzebenen d_{hkl} mit der Gitterkonstanten a wie folgt zusammen [Kle90]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.3)$$

Die Bragg-Gleichung beinhaltet folgende Annahme: Der reziproke Gittervektor \vec{G}_{hkl} , der auf den zugehörigen Netzebenen senkrecht steht, liegt in der Diffraktionsebene. Die Diffraktionsebene ist dabei durch den ein- und ausfallenden Röntgenstrahl festgelegt. Damit entsteht der Zusammenhang zwischen Laue- und Bragg-Gleichung:

$$|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}} \quad \text{und} \quad |\vec{k}_{ein}| = |\vec{k}_{aus}| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.4)$$

Bei der kinematischen Beugungstheorie wird die Mehrfachstreuung, d.h die Streuung bereits gestreuter Strahlung komplett vernachlässigt. In den meisten Fällen ist dies zulässig, da die Intensität der gestreuten Strahlung gering ist. Für defektreiche Kristalle, die z.B. aus Mosaikblöcken bestehen, ist die kinematische Theorie ausreichend. Untersucht man jedoch sehr perfekte Einkristalle, muss die Mehrfachstreuung berücksichtigt werden, da es sonst zu größeren Abweichungen und Fehlern kommt. Diese Mehrfachstreuung (dargestellt in Abb.3.2) wird in der Dynamischen Beugungstheorie beschrieben [War90].

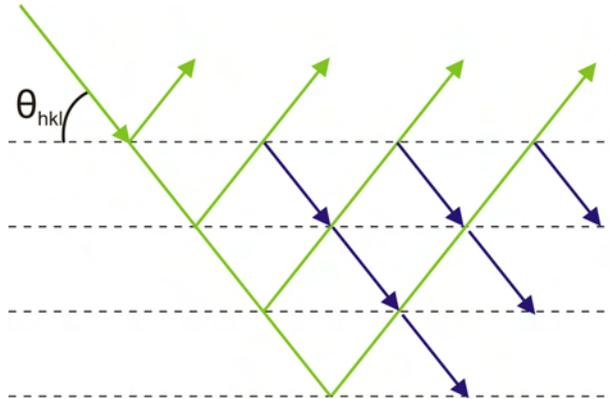


Abbildung 3.2 Einfache Darstellung der Reflexion des reflektierten Strahls, wie sie im Rahmen der Dynamischen Beugungstheorie berücksichtigt wird [War90]. Die zweimal gestreute Strahlung ist in blau dargestellt.

Bei einem unendlich ausgedehnten Kristall ohne Absorption erhält man mit der kinematischen Beugungstheorie δ -förmige Bragg-Reflexe. Mit der dynamischen Theorie haben die Linienprofile eine endliche Breite (Darwin-Breite). Die wichtigsten Ergebnisse der dynamischen Theorie werden (ohne Herleitung) im Folgenden kurz zusammengefasst.

Der Brechungsindex für Röntgenstrahlung in Materie ergibt sich zu [War90]:

$$n = 1 - \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{N\lambda^2 Z}{2\pi} \quad (3.5)$$

Hierbei ist N die Atomdichte, Z die Kernladungszahl, e und m Ladung und Masse des Elektrons. Wie aus der Gleichung ersichtlich ist, ergeben sich für alle Materialien Werte kleiner als 1. Deshalb ergibt sich bei Mehrfachstreuung für einen idealen Einkristall mit vernachlässigbarer Absorption das Bragg-Gesetz korrigiert unter Berücksichtigung der Brechung.

$$m\lambda = 2d \left(1 - \frac{1-n}{\sin^2 \theta} \right) \sin \theta_0 \quad (3.6)$$

Diese Gleichung gilt für symmetrischen Einfall. n ist der oben erwähnte Brechungsindex, θ_0 der exakte Bragg-Winkel unter Berücksichtigung der Brechung. Bei vernachlässigbarer Absorption ergibt sich für das Zentrum der Linie ein Reflexionsgrad von 1. Die Peakposition weicht jedoch leicht von dem aus der kinematischen Theorie berechneten Wert ab. Neben dieser Peakverschiebung ergibt sich auch eine Peakverbreiterung $\Delta\theta$ [War90].

$$\Delta\theta = \frac{4}{3} \left(\frac{e^2}{mc^2} \right) \frac{N\lambda^2|F|}{\pi \sin 2\theta} (1 + |\cos 2\theta|) \quad (3.7)$$

F bezeichnet hierbei den Strukturfaktor. Qualitativ kann die Linienverbreiterung auch über die endliche Eindringtiefe von Röntgenstrahlung erklärt werden. Damit ergibt sich quasi eine endliche Partikelgröße, die über die Scherrerformel ausgedrückt werden kann. Falls die Beugungsbedingung erfüllt ist, ist in einer Tiefe t die Intensität des Primärstrahls aufgrund der Mehrfachstreuung auf den Anteil $1/e$ (primäre Extinktionstiefe) zurückgegangen [War90]:

$$\frac{1}{t_{pe}} = \frac{\pi}{2} \frac{e^2}{mc^2} N\lambda|F| \quad (3.8)$$

Bei dieser Betrachtung wurde Abschwächung z.B. durch Absorption bisher komplett vernachlässigt. Die kinematische Theorie ist für die Erklärungen in dieser Arbeit zumeist ausreichend, da die Peakbreiten in einer Größenordnung sind, bei denen die intrinsische Verbreiterung der Reflexe noch vernachlässigt werden kann. Die Abweichungen zwischen dynamischer und kinematischer Theorie sind erst bei perfekten Einkristallen zu beobachten, wenn Verbreiterungen durch Versetzungen und Verspannungen in der Größe der sog. Darwinbreite liegen. Die Darwinbreite ist dabei die intrinsische Halbwertsbreite der Rockingkurve in Bragg-Geometrie im Falle dynamischer Theorie für perfekte Kristalle. Sie ist abhängig von Energie, Reflex und Material [Sto08].

3.1.2 Primäre und sekundäre Extinktion

Röntgenstrahlung wird beim Durchgang durch Materie entsprechend dem Lambert-Beerschen-Gesetz mit $I = I_0 \exp(-\mu d)$ abgeschwächt. An Stelle des linearen Schwächungskoeffizienten μ wird üblicherweise der Massenabsorptionkoeffizient μ/ρ (ρ =Dichte des Materials) verwendet. Die wichtigsten für die Abschwächung verantwortlichen physikalischen Prozesse sind Photoabsorption, Comptoneffekt, im Bereich der ultraharten Röntgen- und γ -Strahlung die Paarbildung (≥ 1.022 MeV) sowie elastische Streuprozesse. Für Kohlenstoff mit der Dichte von Diamant beträgt die Halbwertsdicke für Cu K_α Strahlung $428 \mu\text{m}$. Trifft die Röntgenstrahlung auf einen Kristall und erfüllt dabei die Beugungsbedingung, so tritt zusätzlich eine Abschwächung der Primärstrahlung durch Bragg-Reflexion auf. Bei einem perfekten Einkristall wird – wie in der dynamischen Theorie beschrieben – die gesamte Intensität des Strahls, der exakt die Bragg-Bedingung erfüllt, in den ersten wenigen $10 \mu\text{m}$ (primäre Extinktionstiefe, Gl. 3.8) reflektiert. Im Falle von Cu K_α Strahlung und dem (004)-Reflex von Diamant ergibt sich hier ein Wert von $6.5 \mu\text{m}$ [War90]. Vergrößert man die Dicke eines Kristalls über diesen Wert hinaus, so beobachtet man nur noch eine geringfügige Zunahme der reflektierten Intensität. Man spricht davon, dass Primärextinktion vorliegt.

Die primäre Extinktion ist verantwortlich für den Intensitätsverlust aufgrund dynamischer Streuvorgänge. D.h. in einem Einkristall oder in Mosaikkristallen mit sehr großen Mosaikblöcken, in denen die Bereiche perfekter Kristalle größer sind als die primäre Extinktionslänge, findet hauptsächlich primäre Extinktion statt. Abbildung 3.3 zeigt, dass die Intensität der eindringenden Strahlung gemäß Gleichung 3.8 wegen Mehrfachstreuung in die Tiefe abnimmt. Betrachtet man die Intensität der gebeugten Strahlung, so resultiert sie hauptsächlich aus den oberflächennahen Bereichen.

Sekundäre Extinktion findet in Mosaikkristallen (in denen die Mosaikblöcke kleiner oder gleich der primären Extinktionslänge sind) statt, in denen die perfekten Bereiche leicht gegeneinander verkippt und durch Korngrenzen voneinander getrennt sind. Mosaikblöcke an der Oberfläche, die

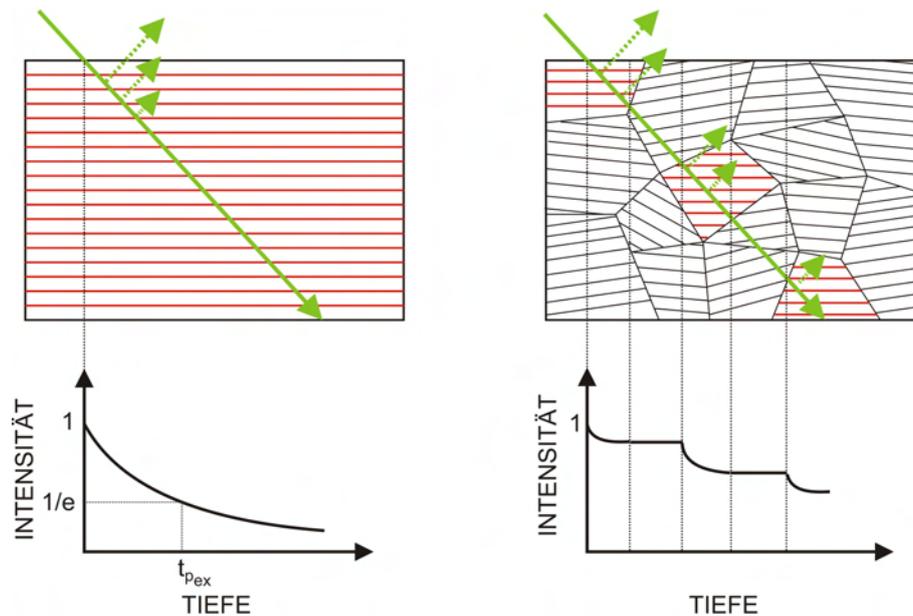


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung für den Intensitätsverlust von monochromatischer Strahlung links für primäre Extinktion bei einem Einkristall, und rechts für sekundäre Extinktion bei einem Mosaikkristall mit kleinen Blöcken. Die Orientierung der roten Blöcke in der rechten Zeichnung liegt in einem Winkelbereich, in dem die Bragg-Bedingung erfüllt ist [Fur09].

die Bragg-Bedingung erfüllen, streuen bereits einen Teil der Primärstrahlung heraus, und somit sehen die weiter unten liegenden Mosaikblöcke eine geringere Intensität. Die Intensität der gebeugten Strahlung kommt somit auch aus tieferliegenden Kristallbereichen [War90, Fur09]. Die hier dargestellte Betrachtung lässt sich analog auf Neutronenstrahlung übertragen (Kap. 3.3).

3.1.3 Experimenteller Aufbau

Für die Röntgenbeugungsmessungen wurde hauptsächlich das Hochauflösungs-Diffraktometer 3003 PTS der Firma Seifert verwendet (Abb. 3.4). Die Röntgenstrahlung wird mit einer Kupferröntgenröhre (Betriebsleistung 1600W) erzeugt und liefert Bremsstrahlung sowie die charakteristischen Röntgenlinien, darunter auch das charakteristische $\text{Cu } K_\alpha$ Dublett ($\text{Cu } K_{\alpha_1} = 1.54051 \text{ \AA}$ [War90]). Das 4-Kreis-Diffraktometer mit TS Goniometer besitzt eine Parallelstrahlröntgenoptik. Ein sogenannter parabolischer Multilayer-Röntgenspiegel, auch Göbelspiegel genannt [Goe96], wandelt einen Teil der im Linienfokus der Röntgenröhre generierten divergenten Röntgenstrahlung in ein paralleles Strahlenbündel mit einer Winkelauflösung von 0.03° in der Diffraktionsebene um. Der Aufbau des Röntgenspiegels besteht aus einem parabelförmigen Vielschichtensystem mit abwechselnden Lagen aus Wolfram und Silizium, deren Schichtdicken bei 1.5-10 nm liegen. Die Schichtdicken sind so ausgelegt, dass ein Übergitter entsteht, das aus stark und schwach streuenden Materialien besteht. Für $\text{Cu } K_\alpha$ Strahlung ist überall auf dem Spiegel die Bragg-Bedingung erfüllt. Die parabolische Form des Röntgenspiegels bewirkt dabei eine Bündelung der Röntgenstrahlung aus einem Winkelbereich von ca. 3° in einen Winkelbereich von ca. 0.03° . Der primärseitige Göbelspiegel wirkt somit gleichzeitig als Monochromator für Bremsstrahlung und lässt nur das $\text{Cu } K_\alpha$ Dublett durch. Sekundärseitig fokussiert ein zweiter parabolischer Röntgenspiegel den Parallelstrahl, der an der Probe gebeugt wurde, in den Detektor und fungiert gleichzeitig als Analysator mit einem Akzeptanzwinkel von 0.03° . Die Länge des Linienfokusses der Röntgenröhre liegt bei ca. 15 mm auf dem Probenhalter senkrecht zur Diffraktionsebene [Gse07].

Mittels der Kreise ω und ϑ wird die Probe bzw. der Detektor bzgl. des einfallenden Strahls justiert. Dabei stehen beide Drehachsen senkrecht auf der Diffraktionsebene. Durch die Kreise φ

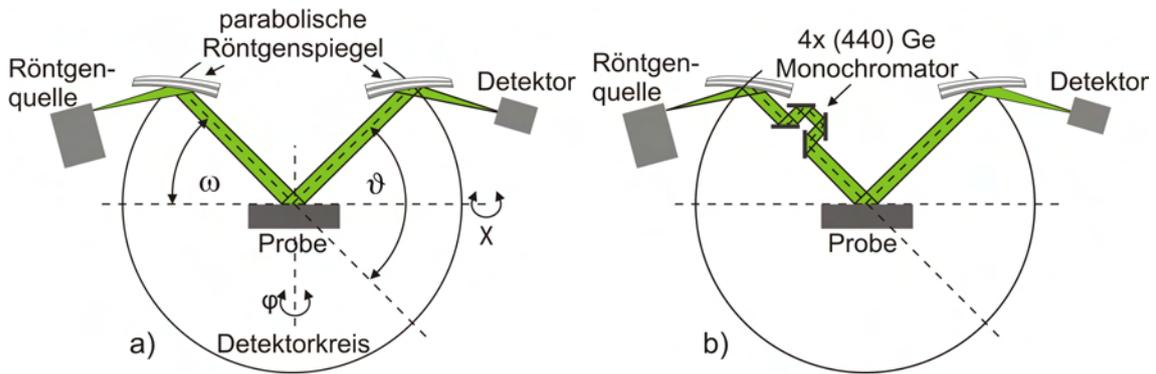


Abbildung 3.4 a) Schematischer Aufbau des Seifert Diffraktometers 3003 PTS mit Parallelstrahlröntgenoptik [Gse07]; b) zeigt den gleichen Aufbau, mit einem primärseitig eingebauten $4 \times \text{Ge}(440)$ Kristallmonochromator für höhere Auflösung

und χ wird die Probe um die Oberflächennormale gedreht bzw. gekippt. Damit können beliebige reziproke Gittervektoren aus dem oberen Halbraum in die Diffraktionsebene hineingedreht werden. Die Parallelstrahlröntgenoptik ist auf Höhenjustagefehler unempfindlich [Sch98]. Zusätzlich zu den oben beschriebenen vier Kreisen kann mit Hilfe eines x-y-Tisches an unterschiedlichen Positionen der Probe gemessen werden. Mit Hilfe einer probennahen Blende kann der 15 mm lange Linienfokus auf eine Länge von ca. 1 mm eingeschränkt werden. Somit lassen sich auch lateral aufgelöste Röntgenbeugungsmessungen durchführen. In der Konfiguration mit nur zwei Röntgenspiegeln (Abb. 3.4 a)) hat man grundsätzlich das $\text{Cu } K_{\alpha}$ Dublett im gemessenen Spektrum und die minimale Auflösung liegt bei ca. 0.06° im θ - 2θ -Scan. Dies stellt für viele Messungen kein Problem dar. Wird eine höhere Auflösung benötigt (z.B. Vermessung von Einkristallen) wird primärseitig ein 4-fach $\text{Ge}(440)$ Monochromator in das Diffraktometer eingebaut (Abb. 3.4 b)). Damit wird die $\text{Cu } K_{\alpha_2}$ Strahlung eliminiert, die Linienbreite von $\text{Cu } K_{\alpha_1}$ deutlich reduziert und es ergibt sich eine Divergenz des Primärstrahls von ca. 0.003° . Die Verwendung dieses Monochromators ist allerdings mit einem drastischen Intensitätsverlust verbunden.

Für die Polfigurmessungen wurde das Röntgendiffraktometer D5000 der Firma Siemens verwendet. Es besitzt eine Bragg-Brentano-Geometrie und ebenfalls eine Kupferröntgenröhre. Die Divergenz der Röntgenstrahlung aus dem Punktfokus der Röhre wird durch eine Lochblende auf ca. 0.3° begrenzt [Pre95]. Die Auflösung des Geräts wird durch die Blenden vor dem sekundärseitigen Graphitmonochromator bestimmt. Letzterer unterdrückt im Wesentlichen den Bremsstrahlungsuntergrund. Bei senkrechtem Einfall besitzt der Röntgenfleck auf der Probe einen Durchmesser von ca. 1 mm. Das Vierkreisgoniometer besitzt eine offene Eulerwiege.

3.1.4 Messmethoden

Bestimmung von Netzebenenabständen

Die Messung eines θ - 2θ -Scans durch einen reziproken Gitterpunkt \vec{G}_{hkl} liefert die zugehörigen Netzebenenabstände d_{hkl} (Abb. 3.5). Die Bewegung dieses θ - 2θ -Scans im reziproken Raum verläuft dabei entlang einer Ursprungsgeraden durch den Gitterpunkt \vec{G}_{hkl} . Die Peaks eines solchen Scans besitzen dabei eine Halbwertsbreite, die aufgrund von Dehnungsvariationen und der Kristallitgröße in Richtung \vec{G}_{hkl} zustande kommt.

Im Experiment dreht man dazu den reziproken Gittervektor \vec{G}_{hkl} mittels des φ - und χ -Kreises des Diffraktometers in die Diffraktionsebene. Die Probe wird nun mit dem ω -Kreis um den Winkel θ verfahren. Gleichzeitig wird der Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit um 2θ mit gleicher Drehrichtung bewegt. Wie die Bragg-Gleichung 3.2 zeigt, generieren Netzebenen, die so orientiert

sind, dass die Oberflächennormale parallel zur Winkelhalbierenden von ein- und ausfallender Strahlung ist, einen Röntgenreflex. Mittels dieser Gleichung und dem 2θ -Wert des gemessenen Peaks lässt sich der Netzebenenabstand ausrechnen. Die Gitterkonstante eines kubischen Materials kann dann über die Millerschen Indizes und Gleichung 3.3 bestimmt werden [Gse07].

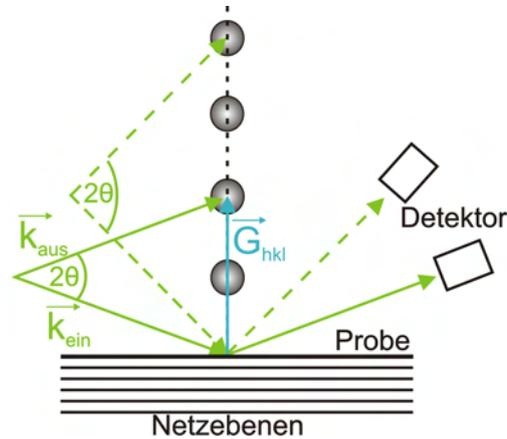


Abbildung 3.5 Ewaldkonstruktion bei einem θ - 2θ -Scan nach [Sav91]

Texturbestimmung

Als Textur wird die Orientierungsverteilung der Kristallite einer Phase bezeichnet [Was62].

Polfigur

Die Textur kann mittels einer Polfigurmessung bestimmt werden. Dabei wird ein fester (hkl) -Reflex, der durch $2\theta_{hkl}$ gegeben ist, untersucht. Besitzen nun Kristalle Netzebenen mit diesem Abstand d_{hkl} , werden durch eine Bewegung des Polarwinkels χ von $0-90^\circ$ und des Azimutalwinkels φ von $0-360^\circ$ diese Netzebenen in Reflexionsstellung gebracht. In Abbildung 3.6 ist schematisch ein Gitter im reziproken Raum und die Ewaldkugel (blau) dargestellt. Schneiden nun Gitterpunkte die Ewaldkugel, liefern sie bei der Messung Intensität. Damit ergibt sich die Häufigkeitsverteilung (Poldichte) der Flächennormale auf den jeweiligen Scharen von Netzebenen $\{hkl\}$. Die optische Darstellung einer Polfigur erfolgt mittels stereographischer Projektion in die Äquatorialebene. Dabei wird die Spitze des Einheitsvektors, der parallel zum reziproken Gittervektor \vec{G}_{hkl} ist, mit dem Südpol der Einheitskugel verbunden. Der Schnittpunkt mit der Äquatorialebene entspricht der stereographischen Projektion der zugehörigen Netzebenen. Mit den folgenden Gleichungen wird der Zusammenhang zwischen den experimentell bestimmten Winkeln φ und χ und den Punkten, die in der Äquatorebene liegen, in Polarkoordinaten $(r_{Stereo}|\varphi_{Stereo})$ dargestellt:

$$r_{Stereo} = \tan\left(\frac{\chi}{2}\right) \quad \text{bzw.} \quad \varphi_{Stereo} = \varphi \quad (3.9)$$

Die Epitaxiebeziehung zwischen Schicht und Substrat kann durch Polfigurmessungen gezeigt werden. Dazu misst man von der Schicht und vom Substrat entsprechende Polfiguren und vergleicht die sich daraus ergebenden Orientierungen miteinander.

Da bei Polfigurmessungen wegen begrenzter Messzeit meist mit größeren Schrittweiten gearbeitet wird, ist oft eine quantitative Analyse der Mosaizität nicht möglich. Für eine genauere Analyse der Mosaizität misst man mit kleineren Schrittweiten und der damit verbundenen höheren Auflösung φ - bzw. ω -Scans um ein Maximum der Poldichte [Gse07].

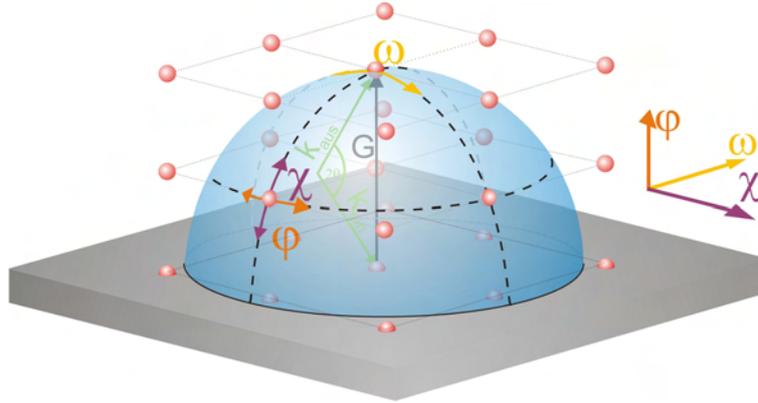


Abbildung 3.6 Schematische Darstellung eines reziproken Gitters und der Ewaldkugel für einen festen $\vartheta = 2\theta_{hkl}$ Wert. Zu einer Polfigur tragen alle Schnittpunkte der Ewaldkugel mit dem reziproken Gitter bei. Zusätzlich sind auch die Scanrichtungen und Drehachsen für ω -, φ - und χ -Scan eingezeichnet [Gse07].

Rockingkurve (ω -Scan)

Die polare Texturbreite resultiert aus der Verkippung (Tilt) der Kristallite gegen die Probennormale. Über die Messung der Rockingkurve (ω -Scan) wird die Verdrehung der Kristallite um die ω -Achse, die senkrecht zur Diffraktionsebene ist, bestimmt. Dazu wird ein fester Detektorwinkel $\vartheta = 2\theta_{hkl}$ eingestellt und die zu messende Probe mittels des ω -Kreises gedreht. Die Halbwertsbreite $\Delta\omega$ der Rockingkurve bei $\chi = 0^\circ$ wird als Tilt bezeichnet, falls die Kristalliten isotrop gegen die Probennormale verkippt sind [Gse07].

Azimutale Texturbestimmung (φ -Scan)

Die azimutale Texturbreite resultiert aus der Verdrehung (Twist) der Kristallite um die Probennormale und lässt sich durch einen φ -Scan bestimmen. Um diese Verdrehung zu bestimmen, sucht man einen (hkl)-Reflex aus, der möglichst weit in der Äquatorialebene liegt. Am Diffraktometer wird der Detektorwinkel auf $\vartheta = 2\theta_{hkl}$ eingestellt, und die Probe wird mittels der φ -Achse um die Probennormale gedreht. Eine isotrope Verkippung der Kristallite gegen die Probennormale führt zu einer Verbreiterung des φ -Scans [Hes95]. Dieser Effekt verringert sich um so mehr, je weiter der untersuchte Reflex in der Äquatorialebene liegt. Unter der Annahme, dass sowohl die Verdrehung als auch die Verkippung der Kristallite nicht voneinander abhängen und die Verteilungsprofile gaußförmig sind, kann eine korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\varphi_{Kor}$ berechnet werden:

$$\Delta\varphi_{Kor} = \sqrt{\Delta\varphi^2 - (M(\chi) \cdot \Delta\omega)^2} \quad (3.10)$$

$\Delta\varphi$ und $\Delta\omega$ sind dabei die gemessenen Halbwertsbreiten eines (hkl)-Reflexes. Der Parameter M hängt dabei von χ ab und besitzt bei $\chi = 54.73^\circ$ (45° ; 72.45°) den Wert 0.71 (1; 0.32). Die genannten χ -Winkel entsprechen den Polarwinkeln für (111)-, (220)- bzw. (311)-Reflexe bei (001)-orientiertem kubischen Materialien. Gleichung 3.10 ist eine Näherung für kleine Mosaikbreiten $\Delta\chi < 10^\circ$ [Gse07].

Reciprocal Space Map

Als Reciprocal Space Map (RSM) wird ein zweidimensionaler Schnitt im reziproken Raum bezeichnet (Abb. 3.7). Im Experiment wird dazu die Umgebung eines reziproken Gitterpunktes mittels einer Serie von ω - 2θ -Scans vermessen. Dazu wird der jeweilige ω -Startwert des Scans schrittweise vergrößert. Somit erhält man Informationen über die Lage und Ausdehnung des Reziproken Gitterpunktes.

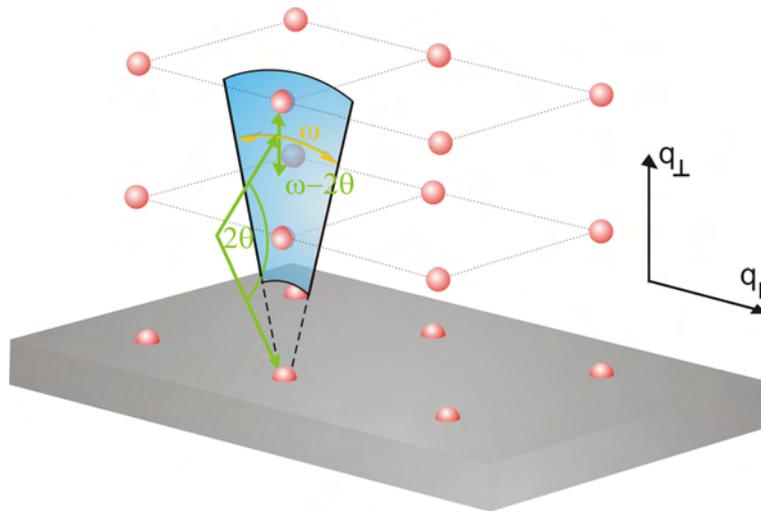


Abbildung 3.7 Reziprokes Gitter und Schnitt, der durch ein Reciprocal Space Mapping vermessen wird [Gse07]

RSM-Messungen gibt man normalerweise in den Koordinaten q_{\perp} und q_{\parallel} an [Spi05], die sich aus den gemessenen ω - 2θ -Scans wie folgt berechnen lassen:

$$q_{\perp} = R_{Ewald} \cdot (\sin\omega + \sin(2\theta - \omega)) \quad \text{bzw.} \quad q_{\parallel} = R_{Ewald} \cdot (\cos\omega - \cos(2\theta - \omega)) \quad (3.11)$$

In dieser Arbeit wurden RSM-Messungen von (001)-orientierten Proben des Diamant (004)-Reflexes bei $\chi=0^{\circ}$ und des (311)-Reflexes bei $\chi=72.45^{\circ}$ aufgenommen. Der Letztere wird in der sogenannten symmetrischen Skew-Geometrie aufgenommen, bei der der Reflex mit φ und χ in die Diffraktionsebene gefahren wird (Abb. 3.8). Die Darstellung der so aufgenommenen Maps erfolgt dabei nicht mit der üblichen q_{\perp} und q_{\parallel} Darstellung, sondern in $\Delta\omega$ - 2θ Darstellung, wobei $\Delta\omega = \omega - 1/2(2\theta)$.

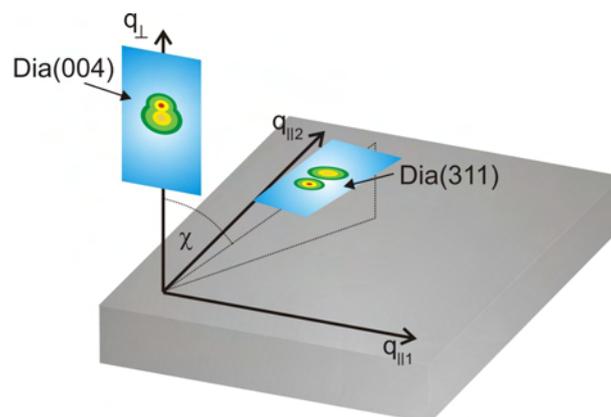


Abbildung 3.8 Veranschaulichung der RSM des (311)-Reflexes in symmetrischer Skew-Geometrie

Lateral aufgelöste Röntgenbeugung

Der Linienfokus des Seifert-Diffraktometers wurde durch einen sog. Schnorchel senkrecht zur Diffraktionsebene auf einen Messfleck von etwa $1 \times 1 \text{ mm}^2$ eingeschränkt. Mit Hilfe des x-y-Tisches

sind lateral aufgelöste Röntgenbeugungsmessungen möglich. Misst man beispielsweise Rockingkurven entlang einer Linie auf der Probe, die parallel zur Diffraktionsebene liegt (Abb. 3.9), so lässt sich die Verbiegung der Probe aus der Verschiebung der Position der Rockingkurven bestimmen.

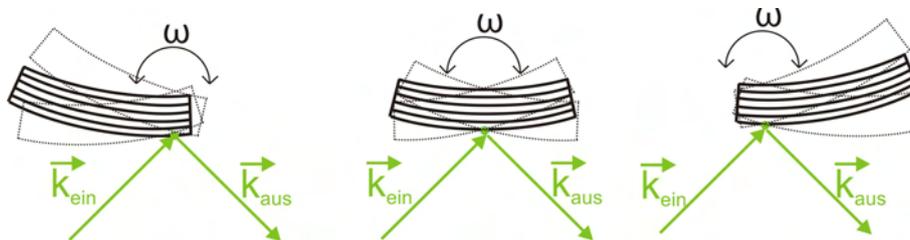


Abbildung 3.9 Schematische Darstellung der lateral aufgelösten Röntgenbeugung. Es werden an unterschiedlichen Stellen der Probe Rockingkurven aufgenommen. Für eine unverbogene Probe liegen die Maxima alle beim gleichen Wert. Für gleichmäßig verbogene Proben ergibt sich eine lineare Verschiebung des Maximums. Aus dem Vorzeichen der Steigung lässt sich die Art der Verbiegung („konkav“ oder „konvex“) ableiten.

3.2 Synchrotronuntersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Messungen am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble an der Beamline 5 durchgeführt. Der Messplatz bietet viel Variationsspielraum für Beugungsexperimente. Ziel war es dabei, sowohl die laterale Homogenität von Mosaikverteilung und Verbiegung als auch die Variation der polaren Orientierungsverteilung mit der Dicke der Probe zu untersuchen. Zudem sollte aus den Messungen die Mosaikblockgröße abgeschätzt werden. Mittels eines Si(111) Doppelmonochromators wurde aus dem weißen Synchrotronstrahl die gewünschte Wellenlänge (1 \AA) ausgewählt. Die horizontale Divergenz des Synchrotronstrahls in der Diffraktionsebene betrug $116 \mu\text{rad}$. Die beiden verwendeten Messaufbauten sind in Abbildung 3.10 dargestellt.

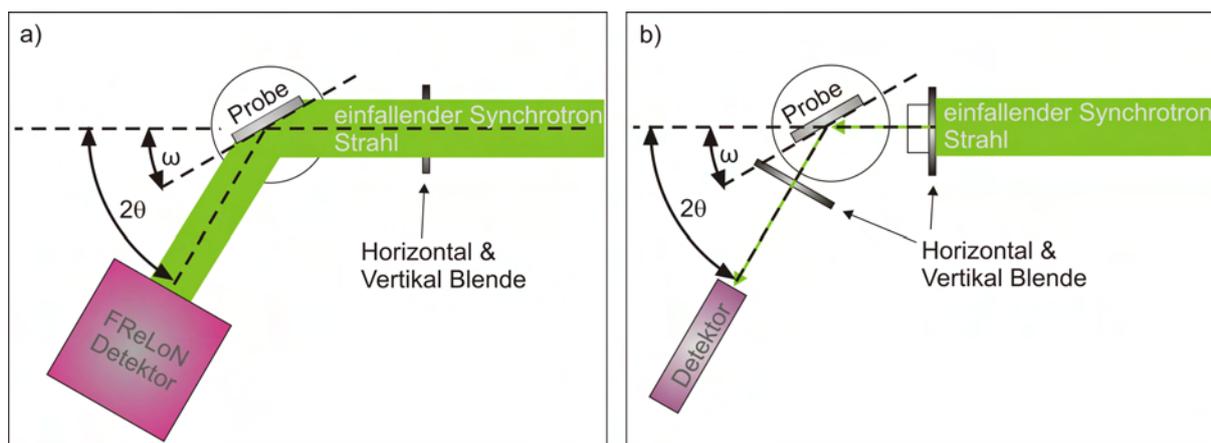


Abbildung 3.10 Schematische Darstellung der beiden Messaufbauten am Synchrotron: a) Aufbau für die Messung der lateralen Homogenität; b) Aufbau für die tiefaufgelösten Messungen

Für die lateral aufgelösten Messungen wurde der Messaufbau wie in Abbildung 3.10 a) gezeigt verwendet. Der einfallende parallele Röntgenstrahl (1 \AA) trifft mit seiner ganzen Fläche (ca. $8 \times 10 \text{ mm}^2$) auf die Probe. Diese kann um die ω -Achse gedreht werden, was einer Rockingkurve bei der Röntgenbeugung (3.1.4) entspricht. Der Detektor ist hier eine sogenannte FReLoN (Fast Readout Low Noise) Kamera, die als Chip einen 4-Megapixel-Flächendetektor besitzt [Lab07]. Die Pixelgröße der

Kamera beträgt $10\ \mu\text{m}$. Somit kann man mit einem ω -Scan der Probe vier Millionen Rockingkurven gleichzeitig aufnehmen. Die schattierte Fläche in Abbildung 3.11 a) veranschaulicht das effektive Streuvolumen, das zum Signal eines einzelnen Pixels beiträgt. Die Breite w kann dabei auf ca. $30\ \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Mit der Software Visrock lassen sich 2D-Karten der Halbwertsbreite, der Peakposition und der Intensität erstellen [Lue00].

Der in Abbildung 3.10 b) gezeigte Aufbau ist für tiefenauflöste Messungen konzipiert [Fre96]. Hier sitzt vor und nach der Probe ein spezielles Blendensystem, mit dem sich der Strahl auf wenige μm einschränken lässt. Als Detektor wird hier ein hochempfindlicher Szintillationszähler verwendet. Es werden wieder Rockingkurven aufgenommen. Die Tiefenauflösung dieses Aufbaus ist in Abbildung 3.11 b) gezeigt. Über die Blenden wird das Streuvolumen V definiert. Durch Verfahren der Probe in z -Richtung kann so das Streuvolumen in der Probe in vertikaler Richtung bewegt werden. Nur der Teil der Probe, der gerade im Streuvolumen liegt, trägt zum gemessenen Signal bei. Die Tiefenauflösung liegt im Bereich von $\sim 10\ \mu\text{m}$. Somit kann die Ausdehnung der Mosaikblöcke im μm -Bereich vermessen werden.

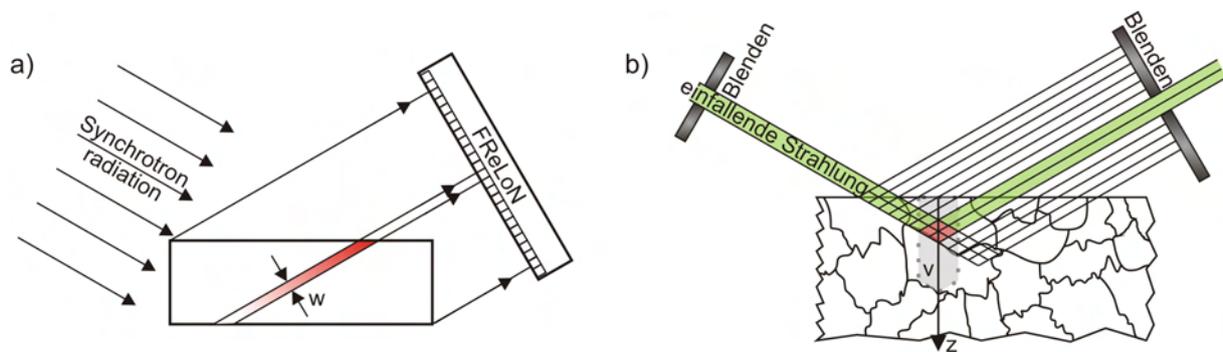


Abbildung 3.11 a) Schematische Darstellung des Streuvolumens, das zum Signal eines einzelnen Pixels bei der Messung mit der FReLoN Kamera beiträgt; b) Schematische Darstellung der Tiefenauflösung durch Einschränkung des Strahls mit Hilfe von primär- und sekundärseitigen Blenden nach [Fre96]

3.3 Neutronenbeugung

Mit Neutronen lassen sich wie mit Röntgenstrahlung Streu-, Diffraktions-, und Radiographieexperimente durchführen. Dabei verhalten sich Neutronen in einigen Punkten komplementär zur Röntgenstrahlung. In Abbildung 2.2 sind für einige Elemente die kohärenten Streulängen für Röntgenstrahlung und Neutronen gezeigt, die deutliche Unterschiede aufweisen können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Diamantkristalle mittels Neutronenbeugung untersucht. Diese Messungen wurden am ILL in Grenoble am Instrument T13 C durchgeführt. Abbildung 3.12 zeigt den prinzipiellen Aufbau. Es wurden Rockingkurven mit unterschiedlicher Messfleckgröße aufgenommen, um daraus Absolutwerte für die Neutronenreflektivität abzuleiten.

Mit Hilfe eines perfekten Germaniumkristalls ((335) Reflex) als Monochromator vor der Probe wird die Wellenlänge λ gewählt. In einem ersten Schritt wird dann der Neutronenfluss I_0 ohne Probe bestimmt. Hierbei befindet sich der Detektor bei $2\theta=0^\circ$. Führt man nun mit dem zu analysierenden Kristall eine Rockingkurvenmessung durch und normiert diese auf I_0 , erhält man eine Reflektionskurve. Ihr Maximum entspricht der absoluten Peakreflektivität. Die Breite der Reflektionskurve bezeichnet man als Neutronen-Mosaikbreite. Peakreflektivität und Mosaikbreite sind die entscheidenden Gütezahlen der Diamantkristalle für den Einsatz als Neutronenmonochromatoren.

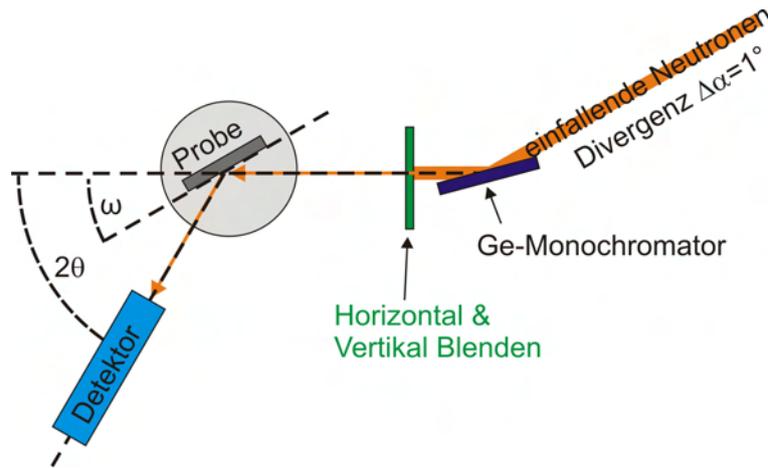


Abbildung 3.12 Schematische Darstellung des Neutronendiffraktometers T13C am ILL. Die Messwellenlänge war bei diesen Messungen 1 \AA . Die Auflösung des Gerätes liegt bei 0.01° .

3.4 Ramanspektroskopie

Die Ramanspektroskopie beruht auf der inelastischen Streuung von Licht an Materie. Dabei kommt es zu einer Erzeugung oder Vernichtung elementarer Anregungen, wie z.B. Gitterschwingungen (Phononen), die als Stokes- bzw. Antistokes-Streuung bezeichnet werden. In der klassischen Beschreibung des Ramaneffektes erzeugt das elektrische Feld \vec{E} des einfallenden Lichts mit der Frequenz ω im Festkörper eine Polarisation \vec{P} . Diese wirkt selbst wieder als Ursprung von elektromagnetischer Strahlung.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (3.12)$$

Die Suszeptibilität χ beschreibt dabei die Reaktion des Festkörpers auf das elektrische Feld \vec{E} . χ ist mit den Frequenzen ω_i der elementaren Anregungen (z.B. Phononen) moduliert und damit zeitlich nicht konstant. Berücksichtigt man dies in Gleichung 3.12 und führt für χ eine Taylorentwicklung durch, so sieht man, dass in der Polarisation \vec{P} und damit auch im gestreuten Licht sowohl die Summe $(\omega + \omega_i)$ wie auch die Differenz $(\omega - \omega_i)$ der Frequenzen von elementarer Anregung ω_i und eingestrahlttem Licht ω auftritt. Diese Frequenzverschiebung lässt sich mit Hilfe eines geeigneten Spektrometers messen und es lassen sich Aussagen z.B. über kristalline Phase, Orientierung und Spannungen treffen.

In dieser Arbeit wurde das Triple-Ramanspektrometer T64000 der Firma Horiba Jobin Yvon verwendet. Es besitzt im Hochauflösungsmodus eine spektrale Auflösung von $\leq 0.5 \text{ cm}^{-1}$ und bei Verwendung von Eichlinien eine Absolutgenauigkeit von 0.1 cm^{-1} . Bei allen durchgeführten Spannungsmessungen wurde mit einer Eichlinie gearbeitet. Dazu wurden zusätzlich zum Messsignal die Plasmalinen einer He-Ne-Laserröhre eingekoppelt. Das aufgenommene Spektrum konnte dann mit Hilfe dieser Linien geeicht werden. Mithilfe des Mikroskops sind Mikro-Ramanmessungen mit einer lateralen Auflösung von $< 1 \text{ \mu m}$ möglich. Durch Verwendung einer konfokalen Optik (siehe Abb.3.13) sind tiefenaufgelöste Messungen (Auflösung ca. 2 \mu m) möglich. Dabei muss beachtet werden, dass das Laserlicht an der Probenoberfläche gebrochen wird. Da Diamant einen Brechungsindex von $n=2.41$ besitzt [Yod94], ist der Strahlengang in der Probe gegenüber dem in Luft um etwa den Faktor n gestreckt (paraxiale Näherung). Die Anregung wird mit Hilfe eines Argonionenlasers ($\lambda=514.53 \text{ nm}$ bzw. 488 nm) durchgeführt.

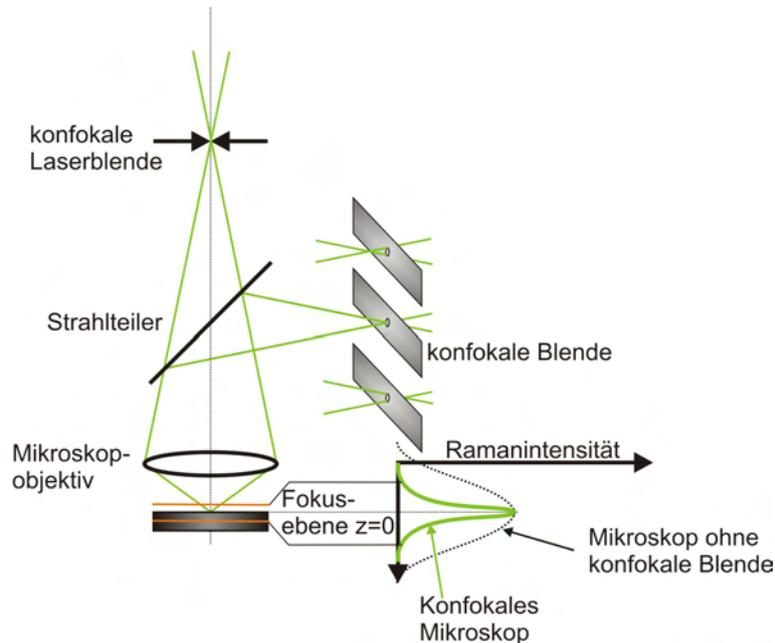


Abbildung 3.13 Prinzip des konfokalen Messaufbaus am Mikro-Raman Spektrometer nach [Ger97]

3.5 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Mit der Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) lassen sich Oberflächen untersuchen. Die Vergrößerung (~ 100000 -fach) ist dabei um einige Größenordnungen höher als beim Lichtmikroskop (~ 1000 -fach). Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Mikroskop DSM 982 Gemini der Firma LEO (Zeiss) zeigt sich das zudem in der Punktauflösung von 1.5 nm [Schu00]. Bei einem Lichtmikroskop begrenzt die Wellenlänge des sichtbaren Lichts um 500 nm die Auflösung. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird zur Untersuchung der Probe ein Elektronenstrahl verwendet.

Die Elektronen treten aus einer Schottky-Feldemissionskathode, die aus W/ZrO besteht, aus [Zei90]. Durch eine angelegte Spannung werden sie auf Energien im keV-Bereich beschleunigt. Mit Hilfe von magnetischen und elektrostatischen Linsen kann der Elektronenstrahl fokussiert und mittels Ablenkspulen, die von einem Rastergenerator gesteuert werden, die Probe abgerastert werden.

An den Atomen der Probe wird nun ein geringer Teil dieser Primärelektronen elastisch bzw. quasi-elastisch gestreut. Diese Elektronen werden als Rückstreuelektronen bezeichnet. Der deutlich größere Teil der Primärelektronen generiert über inelastische Prozesse Sekundärelektronen, deren Energien im Bereich weniger Elektronenvolt liegen. Die Rückstreuelektronen kommen wegen der energieabhängigen mittleren Reichweite der Elektronen im Festkörper aus der Oberfläche und dem Volumen [Ber92]. Die Sekundärelektronen, die aus der Probenoberfläche austreten können und deutlich energieärmer sind, stammen dagegen nur aus Schichten nahe der Oberfläche. Wegen des höheren Signal-/Rauschverhältnisses und ihrer Oberflächensensitivität verwendet man beim Normalbetrieb nur das Signal dieser Sekundärelektronen zur Bilderzeugung.

Zum Signal, das bei der Messung erhalten wird, trägt einerseits die Materialzusammensetzung und andererseits die Topographie der Oberfläche bei. Topographie-Kontraste können durch unterschiedliche Effekte generiert werden. Sind Bereiche der Probe vom Detektor nicht direkt einsehbar, spricht man vom Schatteneffekt, da diese dadurch dunkler erscheinen. An Kanten und Spitzen werden mehr Sekundärelektronen emittiert, was dazu führt, dass diese Bereiche heller sind. Da die Sekundärelektronenausbeute von der Zusammensetzung eines Materials abhängt, ergibt sich zudem ein Materialkontrast [Ebe91].

Das in dieser Arbeit verwendete Gerät besitzt zwei Sekundärelektronen-Detektoren. Der SE-Detektor ist seitlich angebracht und dabei laut Hersteller besonders sensitiv auf Topographiekontraste. Der IL-Detektor befindet sich axial über der Probe und reagiert besonders empfindlich auf Unterschiede in der Austrittsarbeit. Die beiden Signale der unterschiedlichen Detektoren können elektronisch beliebig gemischt werden und das gemischte Signal wird mittels eines Rastergenerators auf einem Bildschirm in Graustufen umgewandelt [Zei90, Gse03].

3.6 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) und -beugung (XPD)

Mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) lässt sich die elektronische Struktur eines Festkörpers an der Oberfläche bestimmen. Dabei wird der lichtelektrische Effekt ausgenutzt. Bei diesem Effekt absorbieren Elektronen im Festkörper Licht und werden in unbesetzte Kontinuumszustände über dem Vakuumniveau angehoben. Bei der energieaufgelösten Detektion der Photoelektronen ergeben sich elementspezifische Linien, die Informationen über die Stöchiometrie enthalten. Dabei gilt es zu beachten, dass die Bindungsenergie der Rumpfniveaus der unterschiedlichen Elemente in einer Probe von den Bindungspartnern, d.h. von der chemischen Umgebung, abhängt.

Die Röntgen-Photoelektronenbeugung (X-Ray Photoelectron Diffraction, XPD) stellt eine Erweiterung der Photoelektronenspektroskopie dar. Dazu werden bei einer charakteristischen kinetischen Energie der Photoelektronen und somit elementspezifisch Modulationen in der Intensität abhängig von der Emissionsrichtung aufgenommen.

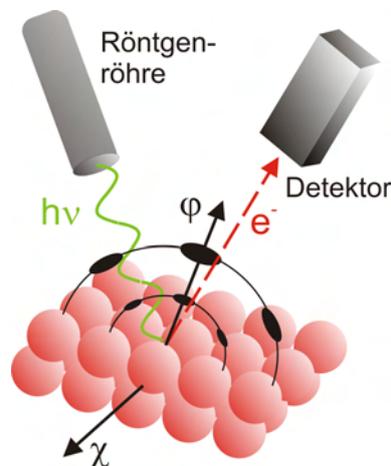


Abbildung 3.14 Schematische Skizze zur XPD-Messung [Gse07]

Für die Messung wird die Probe auf einem Goniometer (Abb. 3.14) montiert. Zwei zueinander senkrechte Achsen erlauben dabei eine Bewegung der Probe um die Winkel φ von $0-360^\circ$ und χ von $0-90^\circ$. Führt man eine stereographische Projektion der Intensitäten bzgl. der beiden Winkelpositionen (φ , χ) durch, ergibt sich ein sogenanntes XPD-Pattern. Dieses enthält elementspezifische Informationen über die kristalline Struktur an der Oberfläche [Gse07].

Die Intensitätsmodulationen in einem XPD-Diffraktogramm können folgendermaßen beschrieben werden [Mai96]: Das Wellenfeld (Kugelwelle) des erzeugten Photoelektrons wird an den benachbarten Atomen gestreut. Dies führt zu einer „Fokussierung“ entlang der Verbindungslinie Emitter-Streuer besonders in Vorwärtsrichtung [Gre98]. Zudem kommt es zur Interferenz der gestreuten Wellen mit der Primärwelle. Die Auswertung eines XPD-Patterns wird durch zwei Aspekte erleichtert. Erstens besitzen die Photoelektronen nur eine geringe Wegstrecke und zweitens überwiegt für

kinetische Energien >200 eV die Vorwärtsfokussierung. Die Hauptmaxima im XPD-Pattern entsprechen häufig der Richtung vom Photoemitter zu den nächsten Nachbarn [Gse07].

3.7 Elastische Vorwärtsstreuung (ERD)

Elastische Vorwärtsstreuung (Elastic Recoil Detection, ERD) verwendet Ionenstrahlen zur quantitativen Analyse von Elementen in Festkörpern. Dabei wird die zu untersuchende Probe mit einem Ionenstrahl von einigen MeV Energie unter flachem Winkel bestrahlt (Abb. 3.15). Aufgrund der hohen Energien ist es einem einfallenden Ion möglich, durch einen elastischen Stoß ein Atom aus der Probe auch aus größeren Tiefen herauszuschlagen. Diese unter flachem Winkel herausgeschlagenen Teilchen werden mit einem Detektor hinsichtlich Energie, Kernladungszahl und/oder Masse analysiert. Die kinetische Energie des Teilchens ist dabei eine eindeutige Funktion des Streuwinkels, der Massen und des Energieverlustes, den eingestrahltetes Ion und herausgeschlagenes Teilchen erfahren haben. Vom gemessenen Energiespektrum der rückgestreuten Ionen lässt sich somit ein Konzentrations-Tiefenprofil berechnen. Eine ausführlichere Beschreibung findet sich zum Beispiel in [Lan92].

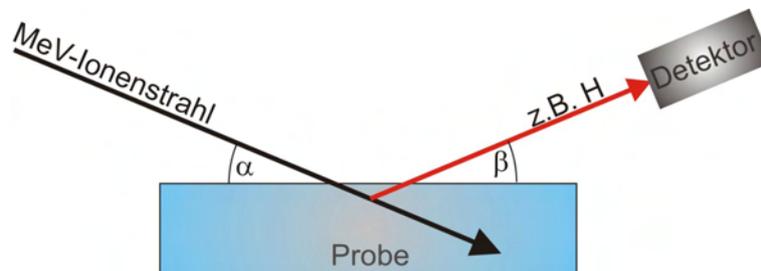


Abbildung 3.15 Schematische Skizze eines ERD Messaufbaus [Bau02b]

Die Untersuchungen wurden am Beschleunigerlabor der TU München von Andreas Bergmaier durchgeführt. Dabei wurden Au- und I-Ionen mit einer Energie von 200 MeV bzw. 150 MeV verwendet, welche unter einem Winkel α von 19.5° bzw. 10° auf die Proben geschossen wurden. Der Detektionswinkel β betrug 39° bzw. 38° .

3.8 3-Punkt-Biege-Versuch

Die Bruchfestigkeit von Proben bestimmter Geometrien (z.B. Balken, Rohre, ...) kann mittels 3-Punkt-Biegung bestimmt werden (DIN51902 für Kohlenstoffmaterialien). Dabei wird eine Probe, die einen definierten Querschnitt aufweisen muss, auf zwei Auflager gelegt (Abb. 3.16). Das dritte Auflager drückt von oben gegen die Probe, die sukzessive bis zum Bruch belastet wird. Dabei treten an der Unterseite der Probe Zugspannungen und an der Oberseite Druckspannungen auf. Dazwischen befindet sich die sogenannte neutrale Faser, die während des Biegevorgangs keine Längenänderung erfährt.

Für einen Probekörper mit rechteckigem Querschnitt ergibt sich das E-Modul zu [Ask96]:

$$E = \frac{L^3}{4h^3b} \frac{F}{D} \quad (3.13)$$

wobei L die Stützweite, h und b die Höhe und Breite der Probe, F die Kraft und D die Durchbiegung sind. Die Bruchspannung lässt sich dabei wie folgt berechnen (DIN51902):

$$\sigma_{Bruch} = \frac{3F_{Bruch}L}{2bh^2} \quad (3.14)$$

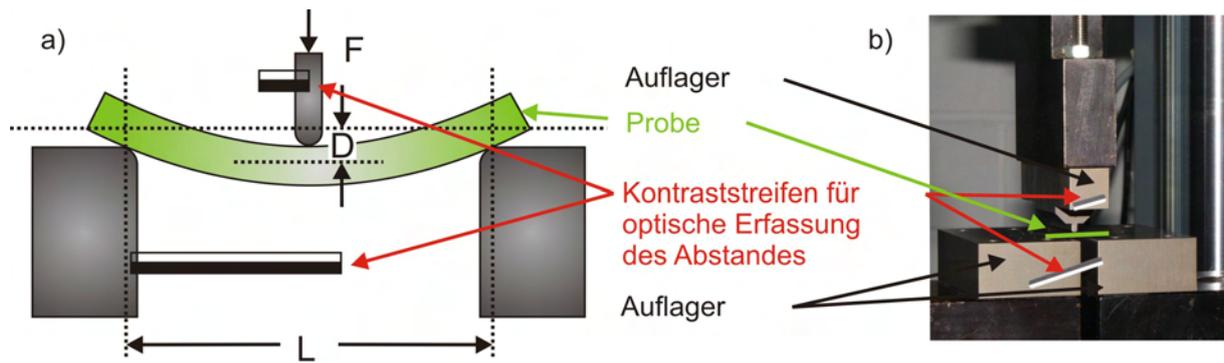


Abbildung 3.16 a) Schematische Skizze zur 3-Punkt-Biegemessung; b) Foto des verwendeten Messaufbaus

Der Zusammenhang zwischen der Durchbiegung D und Dehnung ϵ an der Unterseite der Probe ist gegeben durch:

$$D = \frac{L^2 \epsilon}{6h} \quad (3.15)$$

Die Messung des vertikalen Abstands der äußeren und des mittleren Auflagers zueinander erfolgt mit einer Kamera (Messgenauigkeit $1 \mu\text{m}$). Damit ist gewährleistet, dass unerwünschte Einflüsse, wie zum Beispiel zu geringe Steifigkeit des Messaufbaus, minimiert werden. Aus dem Abstand erhält man die Durchbiegung D der Probe. Die Kraft F wird mit Hilfe einer Kraftmessdose gemessen. Somit lässt sich ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm erstellen, bei dem im linearen Anstieg (elastischer Bereich, Hooksches Gesetz) aus der Steigung das E-Modul entnommen werden kann. Bei Belastung der Probe bis zum Bruch erhält man durch die maximale Kraft, die angelegt wurde, die Bruchfestigkeit.

Ein Vorteil der 3-Punkt-Biegung gegenüber dem Zugversuch ist die einfache Präparation der Prüfkörper und die Möglichkeit, auch relativ kleine Proben ($<15 \text{ mm}$ Länge) zu messen. Ein Nachteil ist die sehr hohe Kraftspitze unter dem mittleren Auflager, da die Zugspannung nicht gleichmäßig auf die gesamte Unterseite übertragen wird.

4 Abscheideverfahren

4.1 Herstellung der Heteroepitaxiesubstrate Ir/YSZ/Si

Die in dieser Arbeit verwendeten Substrate für die heteroepitaktische Diamantabscheidung bestehen wie in Kapitel 2.1.5.3 beschrieben aus dem Schichtsystem Iridium/YSZ/Silizium. Als Ausgangsmaterial dienen 4-Zoll-Silizium-Wafer in (001)- und (111)-Orientierung mit einer Dicke von 3 mm. Es wurden on-axis-, sowie auch 4°-off-axis-Wafer verwendet. Darauf wird zuerst mittels Laserablation eine YSZ-Pufferschicht abgeschieden und anschließend die Iridiumschicht durch Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht.

4.1.1 Gepulste Laserablation (YSZ)

Die Laserablation (Pulsed Laser Deposition, PLD) ist ein Verfahren zur Herstellung komplexer Dünnschichtsysteme [Chr94]. Hochenergetische Laserpulse werden dabei auf ein sog. Target (bestehend aus dem Schichtmaterial) in einer Vakuumkammer fokussiert. Durch die sehr niedrigen Pulsdauern (ca. 20 ns) wird in kurzer Zeit eine hohe Energie (bis zu 1 J) in einem kleinen Volumen deponiert. Dadurch wird das Targetmaterial schlagartig verdampft, ohne dabei das Target stark zu erwärmen. Fast die gesamte Energie wird dabei auf die herausgelösten Teilchen übertragen. Es bildet sich ein keulenförmiges Plasma aus, das senkrecht zur Targetoberfläche expandiert.

Die in dieser Arbeit verwendete PLD-Kammer ist Bestandteil einer kombinierten PLD/MBE-Anlage, die von Dr. Peter Huber im Rahmen seiner Promotion aufgebaut wurde. Die Anlage besteht aus drei Vakuumkammern, die miteinander verbunden sind. Mittels einer kleinen Schleusenkammer ist es möglich, Proben in die beiden großen Abscheidungskammern ohne Belüftung Letzterer einzuschleusen. In den beiden Hauptkammern ist es möglich, nacheinander Pufferschichten mittels Laserablation und Elektronenstrahlverdampfen herzustellen, ohne das Vakuum zwischen den Abscheidvorgängen brechen zu müssen. Beide Kammern verfügen über Heizer und Probenhalter, die für 4-Zoll-Wafer konzipiert sind. Der Heizer in der PLD-Kammer ist aufgrund seines Materials SiC sauerstoffresistent auch bei hohen Temperaturen. Für die Ablation wird ein KrF-Excimerlaser verwendet ($\lambda=248$ nm, max. Pulsenergie 1200 mJ, Pulsdauer 20 ns), welcher durch Linsen und Spiegel auf das Ablationstarget fokussiert wird (Abb. 4.1a)). Der Probenhalter kann mittels Schrittmotoren bzgl. des Targets verkippt, rotiert und im Abstand verändert werden. Damit lässt sich eine homogene Beschichtung der Substrate realisieren. Mit Hilfe eines Pyrometers kann die Proben temperatur (typische Werte für YSZ: 730°C) permanent kontrolliert werden. Über einen Massenflussregler kann Sauerstoff als Hintergrundgas, was für die Herstellung von oxidischen Pufferschichten wie YSZ sehr wichtig ist, in die Kammer gegeben werden. Eine weiterführende Beschreibung findet sich in [Fis06, Gse07, Fis08].

4.1.2 Elektronenstrahlverdampfen (Iridium)

Da Iridium einen sehr hohen Schmelzpunkt besitzt, bietet sich für die Herstellung von dünnen Schichten das Elektronenstrahlverdampfen an. Dazu wird das zu verdampfende Iridium in einen wassergekühlten Kupfertiegel gelegt und mit einem Elektronenstrahl lokal aufgeschmolzen. Elektronen treten dabei aus einer Heizwendel aus, werden durch eine angelegte Hochspannung von ca. 8 kV beschleunigt und durch einen Magneten in einer Kreisbahn auf das Verdampfergut gelenkt (Abb. 4.1 b)). Diese Beschichtungen wurden wahlweise in einer separaten wassergekühlten

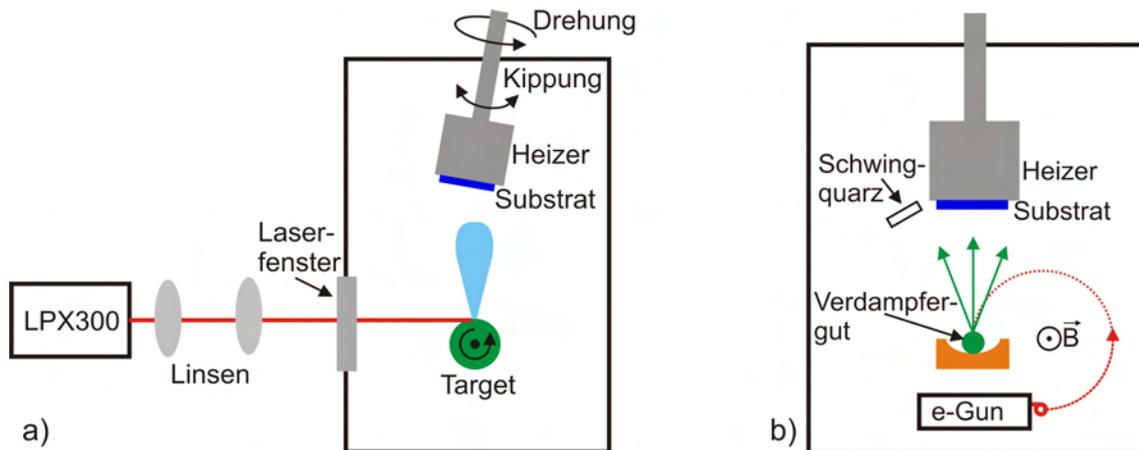


Abbildung 4.1 Schematische Skizze a) der Laserablationskammer und b) des Elektronenstrahlverdampfers

Aufdampfanlage oder in der MBE-Kammer der kombinierten PLD/MBE-Anlage durchgeführt. Die Schichtdicke und die Aufdampfrate werden dabei durch einen wassergekühlten Schwingquarz, der durch die sukzessive Beschichtung seine Eigenfrequenz ändert, bestimmt. Die Aufdampfrate (0.002–0.02 nm/s) lässt sich durch die Kontrolle des Heizstroms der Glühwendel steuern und kann so für den Abscheidungsprozess konstant gehalten werden. Als Substrate dienen Silizium-Wafer, auf denen zuvor eine YSZ-Pufferschicht abgeschieden wurde. Auf diesen Substraten gelingt es bei einer Temperatur von 600–800°C, epitaktische Ir-Schichten abzuscheiden [Gse07, Fis08].

4.2 Herstellung der CVD-Diamantschichten

Die Heteroepitaxie von Diamant auf Iridium erfordert zwei unterschiedliche Prozessschritte – den Nukleations- und den Wachstumsschritt. Die Nukleation wird mit Hilfe der gleichspannungsunterstützten Bekeimung (Bias Enhanced Nucleation, BEN) in einem Mikrowellenplasma durchgeführt. Für den nachfolgenden Diamantwachstumsschritt kommt die Mikrowellenplasma-unterstützte Chemische Gasphasenabscheidung (Microwave Plasma Chemical Vapour Deposition, MWPCVD) zum Einsatz. In Abbildung 4.2 sind die CVD-Anlagen, die für diese Arbeit zur Verfügung standen, abgebildet.



Abbildung 4.2 Mikrowellenplasmaanlagen für die chemische Gasphasenabscheidung von Diamant: a) ASTEX Anlage; b) Iplas Anlage [Cyr10]

Bei der Iplas Anlage (Abb. 4.2 b)) besteht der Reaktorraum aus einem Quarzrohr, dessen Enden von wassergekühlten Flanschen abgeschlossen werden. In dem Quarzrohr befindet sich der Proben-

halter, auf dem Proben bis zu einer Größe von 4 Zoll eingebaut werden können. Die Einkopplung der Mikrowelle (Frequenz von 2.45 GHz, max. Leistung 6 kW) in den Reaktorraum erfolgt durch fünf seitliche, horizontale Schlitze im Ringresonator. Es können unterschiedliche Probenhalter eingebaut werden, wobei heizbare und kühlbare Halter zur Verfügung stehen. Die Prozessgase (H_2 , CH_4 , N_2 und CO_2) werden durch Massenflussregler gesteuert und über eine Gasleitung mit Ventil in die Reaktorkammer eingebracht. Der Prozessdruck wird während eines laufenden Abscheidvorgangs mit einem sog. Butterfly-Ventil, das sich zwischen der Kammer und der Vakuumpumpe befindet, geregelt. Liegen geeignete Plasmabedingungen (Gasmischung, Druck und Mikrowellenleistung) vor, brennt ein stabiles Plasma über dem Probenhalter.

Mit einem Pyrometer (Wellenlängenempfindlichkeit: $1\ \mu m$) wird die Proben­temperatur gemessen, wobei jedoch das Plasma die Messung stark verfälschen kann. Für niedrige Drücke $<50\ mbar$ ist die Emission des Plasmas vernachlässigbar. Für hohe Drücke (um $200\ mbar$) und hohe Methankonzentrationen (um 10%) hat das Plasma einen signifikanten Einfluss auf die Temperaturmessung. Um trotzdem eine Absolut-Temperatur zu messen, wurde bei den Prozessparametern (Druck, Leistung, Gaszusammensetzung), für die man die Temperatur wissen will, die Messung an einer Silizium-Testprobe mit bekanntem Emissionsgrad (64% bei $1\ \mu m$ Messwellenlänge) durchgeführt.

Die Testprobe wird dazu in die CVD-Kammer eingebaut und die gewünschten Prozessparameter werden eingestellt. Schaltet man nun die Mikrowelle schlagartig aus, und zeichnet das Pyrometersignal über der Zeit auf, kann man auf die tatsächliche Prozesstemperatur zurückschließen. Abbildung 4.3 zeigt einen solchen Temperaturverlauf als Funktion der Zeit. Bei t_0 wird die Mikrowelle ausgeschaltet, was einen Temperatursprung zur Folge hat, da der Plasmaeinfluss nicht mehr vorhanden ist. Diese Temperatur wird als die Proben­temperatur angenommen, was in dem gezeigten Fall $1020^\circ C$ sind. Danach fällt die Temperatur exponentiell ab.

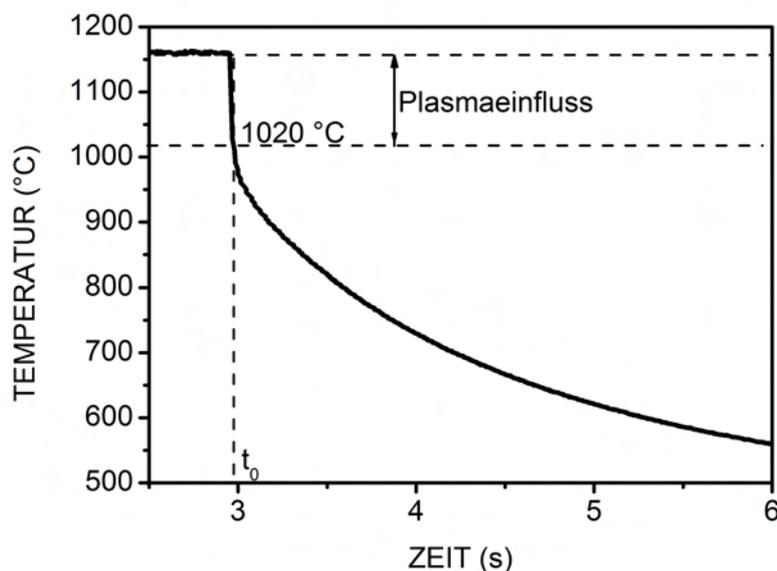


Abbildung 4.3 Temperaturmessung auf einer Silizium-Testprobe. Die Prozessparameter waren $220\ mbar$, $10\% CH_4$, $3.5\ kW$ MW Leistung. Deutlich zu sehen ist der Abfall beim Abschalten des Plasmas bei t_0 . Die Proben­temperatur betrug ca. $1020^\circ C$.

4.2.1 Diamantnukleation

Die Diamantnukleation mittels BEN auf Ir/YSZ/Si ist schematisch in Abbildung 4.4 dargestellt.

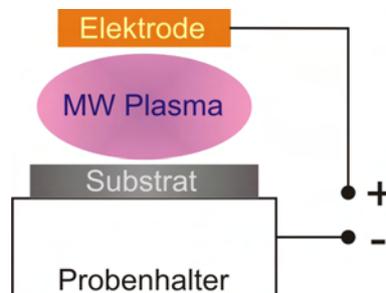


Abbildung 4.4 Schematische Zeichnung für den BEN-Prozess

Typische Parameter sind dabei ein Druck von ca. 40 mbar, eine Temperatur von 700–800°C, eine Methankonzentration von 1–4% und eine Biasspannung von ca. 300 V. Dadurch werden die positiv geladenen Gasspezies im Plasmaball auf die Probe beschleunigt.

4.2.2 Diamantwachstum

Das Wachstum von Diamantschichten gelingt in einem weiten Parameterbereich, wobei der Druck zwischen 40–220 mbar, die Temperatur zwischen 700–1200°C und die Methankonzentration zwischen 1–12% liegt. Zudem wurde der Stickstoffgehalt zwischen 0–1000 ppm variiert. Die exakten Parameter werden im Zusammenhang mit den jeweiligen Experimenten diskutiert.

5 Ergebnisse

Die experimentellen Studien dieser Arbeit gliedern sich in mehrere Themenkomplexe.

In einem ersten Schwerpunkt geht es um eine Abrundung früherer Untersuchungen zu den Mechanismen der epitaktischen Nukleation von Diamant auf Iridium. Der Prozess der gleichspannungsunterstützten Keimbildung, der mit einer charakteristischen Musterbildung auf Ir(001) verbunden ist, weist nach wie vor einige offene Fragen hinsichtlich des atomaren Mechanismus auf. Hier sollte untersucht werden, inwieweit dieses ausschließlich auf Iridium beobachtete Phänomen auf die (001)-Oberfläche beschränkt ist oder auch auf anderen Kristallflächen zu finden ist, um so das Modell zur Beschreibung von Nukleation und Musterbildung auf Iridium zu verfeinern.

(001)- und (111)-orientierte Epitaxieschichten weisen fundamentale Unterschiede beim Einkristallwachstum auf. In früheren Arbeiten am Lehrstuhl waren die Mechanismen des Schichtwachstums auf (001)-Oberflächen für Proben im Dickenbereich bis 40 μm untersucht worden [Sch02]. Die Entwicklung isolierter heteroepitaktischer Kristalle mit einer Flächendichte von $3 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ aus der durch den Ionenbeschuss deponierten Keimbildungsschicht, die Bildung einer geschlossenen Diamantschicht sowie die nachfolgende Koaleszenz benachbarter Kristallite zu Einkristallen über die Ausbildung von Disklinationen konnten aufgeklärt und in ihrer Auswirkung auf die Entwicklung der Mosaikbreite der Schichten auch quantitativ beschrieben werden. Des Weiteren konnte mittels TEM der Übergang der Proben mit einer inneren Mosaikstruktur, gekennzeichnet durch ein polygonisiertes Netzwerk von Korngrenzen, zu einem versetzungsreichen Einkristall bei Schichtdicken zwischen 10–40 μm beobachtet werden. In diesem Teil der Arbeit sollte nun die weitere Entwicklung der kristallinen Struktur von (001)-orientierten Schichten beim Wachstum bis zu 1 mm Dicke untersucht werden. Im Vordergrund standen dabei die Entwicklung von Mosaikbreite, Phasenreinheit, Eigenspannungen und optischen Eigenschaften. Nachdem es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ist, auch auf Ir(111) heteroepitaktische Nukleation zu erzielen, wurden auch für diese Orientierung Studien zum Dickenwachstum durchgeführt.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit widmet sich der Thematik „Mosaikkristalle für den Einsatz als Neutronenmonochromatoren“. Im Gegensatz zu der zuvor beschriebenen Zielsetzung möglichst defektfreier Einkristalle werden hier Kristalle mit definierter Mosaikbreite und Dicken im Millimeterbereich angestrebt. Die Proben wurden strukturell mittels Hochauflösungsröntgendiffraktometrie und Mikroramanspektroskopie untersucht. Eine Vielzahl von Mosaikkristallen wurde hergestellt und an den drei am Neutronenmonochromatorprojekt beteiligten Neutronenquellen mittels Neutronenbeugung und am ESRF mittels Synchrotronstrahlung charakterisiert. Bei diesen Experimenten wurde erstmals die Synthese von 5–10 Karat großen Mosaikkristallen gezeigt, die jedes alternative Monochromatormaterial in ihren Reflektionseigenschaften übertreffen. Darüber hinaus wurde ein Konzept entwickelt, mit dem derzeit komplette 3–5 mm dicke, gestapelte Monochromatorelemente für den weltweit ersten Neutronenmonochromator auf Diamantbasis hergestellt werden.

Eigenspannungen sind ein zentrales Thema bei jeder Art von Schichtwachstum. Dies gilt sowohl für polykristalline wie für einkristalline Filme und für Einzelschichten ebenso wie für komplexe Multischichtsysteme. Sie beeinflussen die Eigenschaften des abgeschiedenen Materials und die Stabilität des Schichtsystems bereits während der Deposition und am Ende des Prozesses nach Abkühlen auf Raumtemperatur. Die hier beschriebenen Parameterstudien dienen zunächst der Evaluierung von Prozessbedingungen für das Wachstum defektarmer einkristalliner Heteroepitaxieschichten mit Dicken im Bereich bis 1 mm. Darüber hinaus gelang es, systematische Abhängigkeiten für Wachs-

tumseigenen Spannungen in bisher nicht beschriebener Höhe beim epitaktischen Diamantwachstum zu beobachten und ein schlüssiges Modell für deren Entstehung zu entwickeln.

Abschließend wird kurz eine Reihe von weiterführenden Experimenten beschrieben, bei denen die heteroepitaktischen Diamantschichten als Wachstumssubstrate für ZnO und als Matrix für photonische Kristalle sowie die Metallschichten als Substrate für die Präparation von Nanokristallen, die Einzelphotonenemitter enthalten, genutzt werden.

5.1 Gleichspannungsunterstützte Nukleation von Diamant auf Ir(111)

In diesem Abschnitt werden zunächst Messungen und Phänomene der Diamantnukleation auf Ir(001) aus früheren Arbeiten mit denen auf Ir(111) verglichen. Danach wird ein Modell zur Diamantnukleation beschrieben. Die Diamantnukleation auf Ir-Schichten wurde, wie in Kapitel 4.2.1 bereits erwähnt, mittels BEN in einem Mikrowellenplasma durchgeführt.

5.1.1 Vergleich der Diamantnukleation auf Ir(001) und Ir(111)

Aus früheren Arbeiten der Augsburger Diamantgruppe ergibt sich unter anderem folgendes wichtige Ergebnis: Nach dem Nukleationsschritt liegen sogenannte Domänen auf der Ir(001) Oberfläche vor, die im REM unter Verwendung des IL-Detektors als helle Bereiche auszumachen sind (Abb. 5.1 a)). Die wichtige Bedeutung dieser Domänen wird aus Abbildung 5.1 b), die die identische Stelle nach einem 30-minütigen Wachstumsschritt zeigt, deutlich. Eindeutig ist zu erkennen, dass nur aus den Domänen orientierte Diamantkristalle herauswachsen. Stellen auf der Probe, an denen keine Domänen vorlagen, zeigen keine oder nur wenige, meist unorientierte Diamantkristalle.

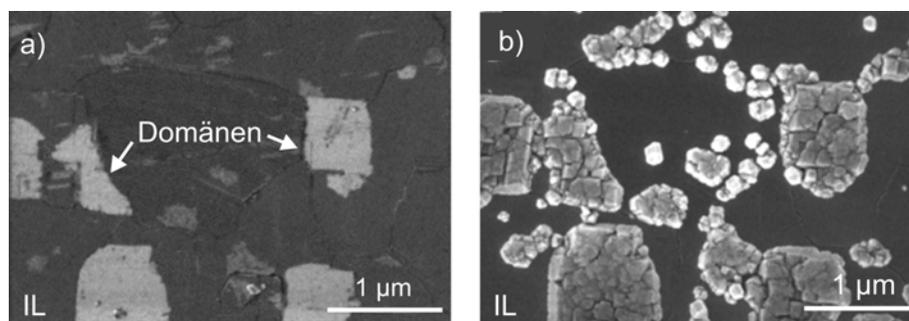


Abbildung 5.1 a) REM-Aufnahme (IL-Detektor) der Domänen nach dem BEN-Prozess auf einem Ir(001) Substrat; b) identische Stelle nach 30 min Wachstum [Sch03]

Daraus kann geschlossen werden, dass sich die epitaktischen Diamantkeime innerhalb der Domänenbereiche befinden und diese Strukturen somit entscheidend für die weitere Abscheidung einkristalliner Schichten sind.

Durch Verwendung des IL- bzw. SE-Detektors im REM lassen sich diese Domänenbereiche auf Ir(001) identifizieren. In Abbildung 5.2 sind zwei REM-Aufnahmen einer Probe nach der Nukleation auf Ir(001) dargestellt. Abbildung 5.2 a) zeigt die Aufnahme mit dem IL-Detektor, bei dem der deutliche Hell-Dunkel Kontrast auf der Iridiumoberfläche auszumachen ist. Dies deutet darauf hin, dass die Austrittsarbeit im hellen Bereich niedriger ist und somit eine höhere Sekundärelektronenausbeute vorliegt. Betrachtet man die gleiche Stelle der Probe mit dem SE-Detektor (Abb. 5.2 b)), der besonders sensitiv auf Topographieunterschiede ist, ergeben sich keinerlei Kontraste im Bild.

In Abbildung 5.3 sind REM-Aufnahmen einer Ir(111)-Oberfläche nach einem analogen Nukleationsprozess gezeigt. Auf dem IL-Detektorbild (Abb. 5.3 a)) ist ein hell-dunkel Kontrast zu sehen. Für

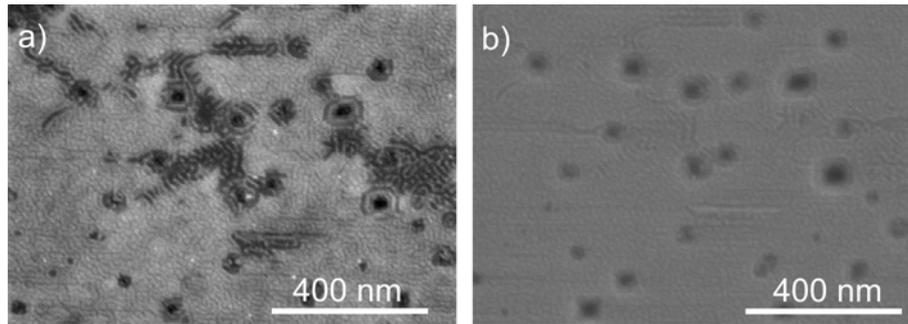


Abbildung 5.2 REM-Bilder von Domänen auf Ir(001), aufgenommen mit dem a) axialen IL-Detektor und b) seitlich angebrachten SE-Detektor (identische Stelle)

das SE-Bild (Abb. 5.3 b)) ergibt sich kein signifikanter Kontrast. Diese Beobachtungen auf Ir(111) sind identisch zu denen auf Ir(001). Dies lässt den wichtigen Schluss zu, dass die Domänenbildung auf Iridium offensichtlich ein allgemeines Phänomen darstellt und nicht an die spezifische Struktur einer speziellen kristallographischen Fläche gebunden ist.

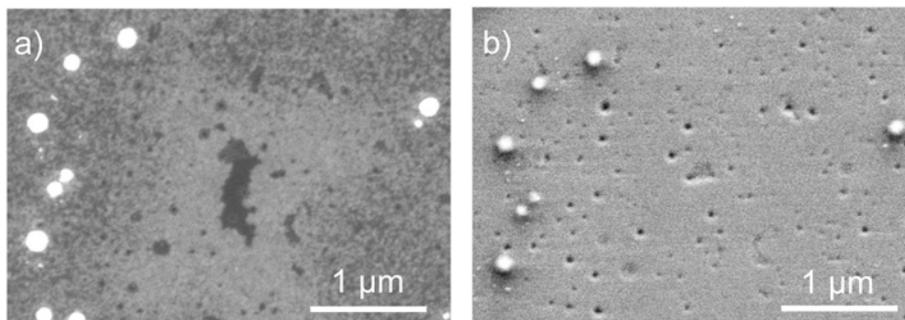


Abbildung 5.3 REM-Bilder von Domänen auf Ir(111), aufgenommen mit dem a) axialen IL-Detektor und b) seitlich angebrachten SE-Detektor (identische Stelle)

Topographische Untersuchungen mittels AFM auf Ir(001) zeigten, dass die Domänen ca. 1 nm tiefer liegen als die umgebenden Bereiche [Gse07]. Die Menge an Kohlenstoff, die bei einem Nukleationsprozess auf der Ir-Oberfläche abgeschieden wird, wurde mit elastischer Vorwärtsstreuung (ERD) bestimmt [Bau02a]. Dabei wurde ein Wert für die Belegung an Kohlenstoff bestimmt, der einer homogenen Diamantschichtdicke von 0.6–1 nm entspricht. TEM-Studien an Nukleationsschichten bestätigen diesen Wert [Sch06, Gse07].

Abbildung 5.4 a) zeigt eine XTEM-Aufnahme der Nukleationsschicht auf Ir(001), bei der zusätzlich eine 10 nm dicke Ir-Schicht zur Kontrastverbesserung aufgedampft wurde. Der in der TEM-Aufnahme helle Spalt stellt die kohlenstoffhaltige Nukleationsschicht dar. Zum Vergleich ist in 5.4 b) eine XTEM-Aufnahme auf einem Ir(111)-Substrat zu sehen, wobei ebenfalls eine Ir-Deckschicht aufgedampft wurde. Auch hier ist die 1-2 nm dicke Nukleationsschicht deutlich zu sehen. Bei einer Vergleichsprobe ohne Nukleationsschicht, bei der eine Ir-Deckschicht auf identische Weise aufgedampft wurde, ist keinerlei Spalt zu erkennen. Dies bedeutet, dass die 1–2 nm dicke Nukleationsschicht tatsächlich während des BEN-Prozesses abgeschieden wird.

Eine Vielzahl von TEM-Aufnahmen mit Hochauflösung wurde hinsichtlich der kristallinen Struktur und der Netzebenenabstände analysiert. Allerdings konnte bei keiner Aufnahme auch verschiedenster Proben eine kristalline Diamantstruktur innerhalb der Nukleationsschicht nachgewiesen werden.

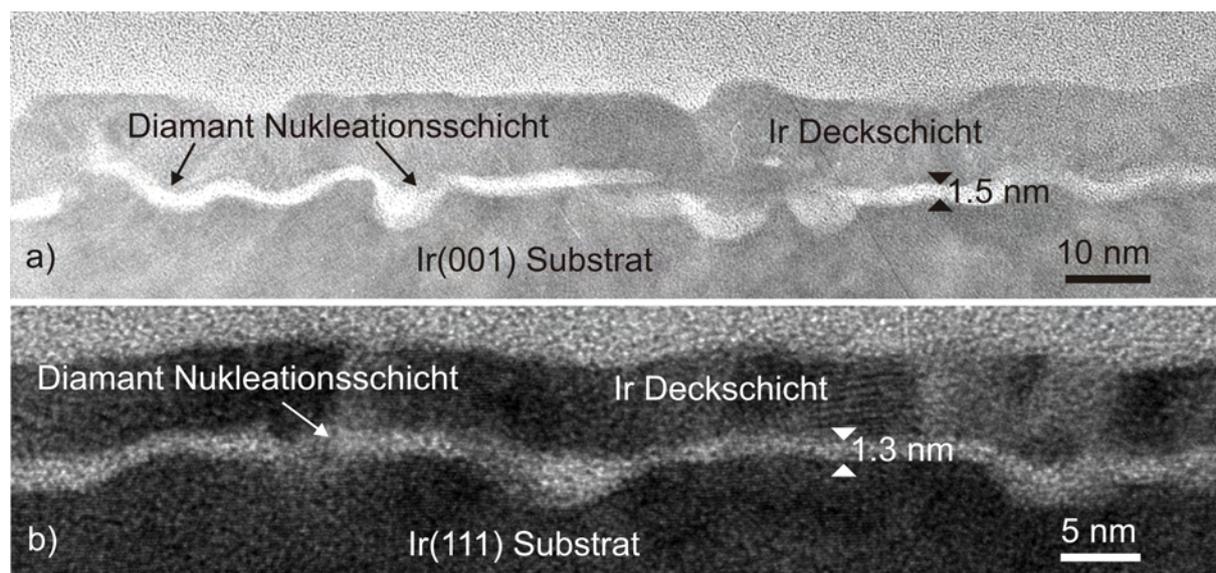


Abbildung 5.4 a) XTEM-Aufnahme ([110]-Zonenachse) nach dem BEN-Prozess auf Ir/YSZ/Si(001) [Gse07]; b) XTEM-Aufnahme ([110]-Zonenachse) nach dem BEN-Prozess auf Ir/YSZ/Si(111)

Weitere TEM-Untersuchungen nach Wachstum von nur wenigen Sekunden lassen den Schluss zu, dass in den Domänen kleine und durch den permanenten Ionenbeschuss strukturell stark geschädigte Diamantkristallite mit einem mittleren Abstand von 20–25 nm vorliegen müssen. Hieraus folgt, dass in den Domänen selbst nur ein sehr kleiner Teil des Kohlenstoffs als Diamantkeime vorliegt. Weitere Untersuchungen der BEN-Schicht mittels RHEED zeigten ebenfalls, dass eine langreichweitige Ordnung nicht festzustellen ist. Dies steht im Einklang mit TEM-Untersuchungen, bei denen keine kristalline Diamantstruktur in den Domänen gefunden wurde. Insgesamt zeigen die TEM-Untersuchungen der BEN-Schichten auf den unterschiedlichen Wachstumsoberflächen, dass auch hier die beobachteten Phänomene bei beiden Wachstumsoberflächen äquivalent sind.

Um die Nahordnung in der Nukleationsschicht aufzuklären, wurde Röntgen-Photoelektronenbeugung (XPD) durchgeführt. Dabei wurde in einem Vorexperiment zunächst eine Nukleationsschicht ohne Domänen auf Ir(001) untersucht. Im C 1s XPD-Pattern (Abb. 5.5 a)) zeigt sich eine weitgehend homogene Intensitätsverteilung, wobei der Kontrast mit zweifacher Symmetrie ein Artefakt darstellt, das auf die rechteckige Probengeometrie zurückzuführen ist. Dies lässt auf eine amorphe Kohlenstoffschicht schließen. In Abbildung 5.5 b) ist ein C 1s XPD-Pattern einer Nukleationsschicht mit Domänen auf Ir(001) zu sehen. Deutlich ist eine vierfache Symmetrie zu erkennen, wie sie auch bei einer Diamantreferenzprobe gemessen wird (Abb. 5.5 c)). Dies zeigt eindeutig, dass innerhalb der Domänen Kohlenstoff mit einer Nahordnung, die der Diamantstruktur entspricht, vorliegen muss. Genauere Untersuchungen der Feinstruktur des Patterns der Domänenprobe zeigen, dass dieses im Vergleich zur Diamantreferenzprobe deutlich unschärfer ist, was auf die Mosaizität und Defekte in der Schicht zurückzuführen ist [Gse07].

Abbildung 5.6 a) und b) zeigt die XPD-Aufnahme einer durch BEN auf Ir/YSZ/Si(111) aufgetragenen Kohlenstoffschicht, bei der durch Analyse im Rasterelektronenmikroskop sichergestellt wurde, dass Domänen in hinreichender Flächendichte vorhanden waren. Die Aufnahme zeigt ein kontrastreiches Muster mit dreizähliger Symmetrie. Beim Vergleich mit einer Messung an einer Diamant (111) Einkristalloberfläche aus der Literatur (Abb. 5.6 c)) findet man identische Strukturen. Einzig die Feinheiten in der Aufnahme des Einkristalls fehlen in der XPD-Messung der Nukleationsschicht. Dies deutet darauf hin, dass die Ordnung in der BEN-Schicht deutlich geringer ist. Ein weiterer Mechanismus, der zur Verschmierung der Strukturen beitragen kann, ist eine gewisse Ori-

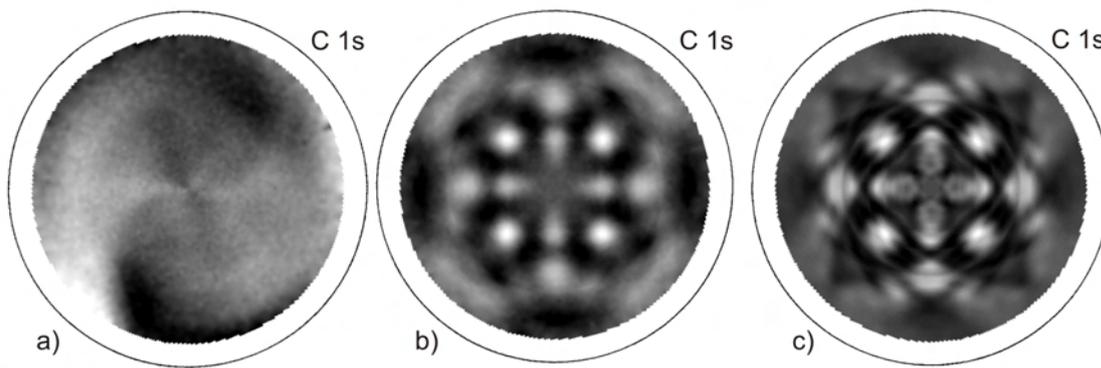


Abbildung 5.5 C 1s XPD Aufnahme auf Ir(001) von a) BEN-Schicht ohne Domänen; b) BEN-Schicht mit Domänen; c) Diamantreferenzprobe; zur Anregung wurde Mg K_{α} Röntgen-Strahlung verwendet [Gse07]

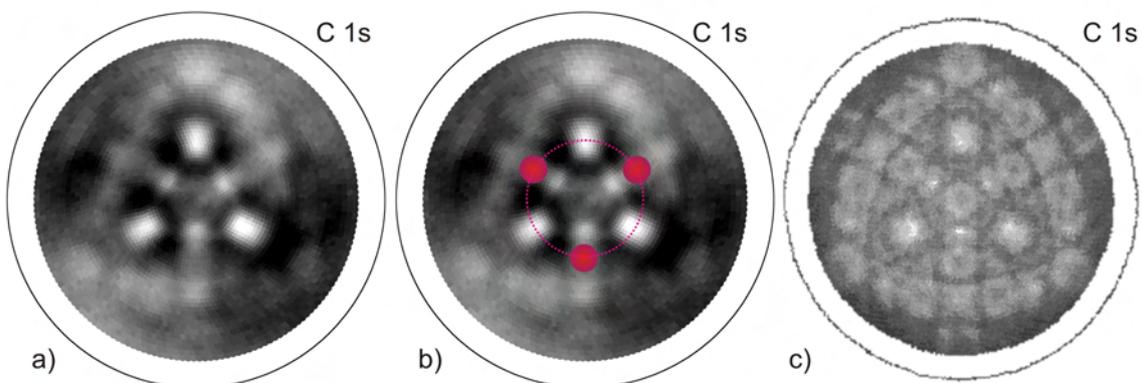


Abbildung 5.6 C 1s XPD Aufnahme auf Ir(111) von a) BEN-Schicht mit Domänen; b) BEN-Schicht mit Domänen und eingetragener Zwillingposition; c) Diamantreferenzprobe [Kue94]; zur Anregung wurde Mg K_{α} Röntgen-Strahlung verwendet

entierungsverbreiterung in der Ausrichtung des Kristallgitters, an dem die Streuung der Photoelektronen stattfindet. Beim darauffolgenden Schichtwachstum resultiert daraus eine Mosaikverbreiterung im Grad-Bereich für μm dicke Schichten.

Bei der obigen Aufnahme (5.6) von besonderer Bedeutung ist die bereits erwähnte dreizählige Symmetrie. Sie steht in Einklang mit der geometrischen Anordnung der Kohlenstoffatome an der Diamant (111)-Oberfläche und spiegelt sich auch in der Messung von O. Küttel [Kue94] an einem Einkristall wieder. Die dreizählige Symmetrie ist insofern überraschend, weil bei der Heteroepitaxie verschiedenster Materialkombinationen auf (111)-Oberflächen (Diamant auf Silizium [Sch94], Diamant auf Platin [Tac97]) häufig eine zweite Orientierungsvariante mit Zwillingorientierung relativ zur epitaktischen Variante auftritt. Ursache ist der geringe Energieunterschied zwischen den beiden Orientierungen. In Abb. 5.6 b) ist die Position der zusätzlichen Maxima eingezeichnet, die bei Keimen in Zwillingposition auftreten würden. Man erkennt an diesen Positionen keine nennenswerte Intensität und kann deshalb feststellen, dass sich die Nukleation unter dem intensiven Ionenbeschuss auf die epitaktische Komponente beschränkt. Für das weitere Wachstum dicker einkristalliner Schichten mit (111)-Orientierung ist diese Beobachtung von fundamentaler Bedeutung.

Die Entstehung der Muster bei der Röntgen-Photoelektronen-Beugung beruht weitgehend auf der Fokussierung (Vorwärtsstreuung) der von einem Atom emittierten Photoelektronen an Nächste-Nachbar-Atomen auf dem Weg zur Oberfläche. Im Gegensatz zu der Bildentstehung beim TEM

und der Entstehung von Beugungsmustern bei LEED oder RHEED ist dazu nur eine Nahordnung erforderlich.

Aus den Mustern bzw. ihrem Kontrast lässt sich im Prinzip eine quantitative Abschätzung zum Anteil der an der Photoemission beteiligten Kohlenstoffatome machen, die in einer kristallinen Diamantumgebung sitzen. Allerdings wäre dazu eine Referenzmessung an einer Diamant (111) Einkristallprobe erforderlich, die mit gleichen Einstellungen gemessen werden muss. Im Gegensatz zu den (001)-Proben [Gse07] wurde dies mangels Verfügbarkeit eines geeigneten Kristalls für (111)-orientierte Schichten nicht durchgeführt. Es kann deshalb nur der Wert für die Anisotropie von 32% bei einem Polarwinkel von 32° aus den Kontrastwerten in der obigen Abbildung angegeben werden.

Als wesentliche Ergebnisse aus diesen Messungen ist zunächst festzuhalten, dass analog zur gleichspannungsunterstützten Nukleation auf Ir(001) auch auf Ir(111) eine 1-2 nm dicke Kohlenstoffschicht abgeschieden wird. Die XPD-Beugungsmuster belegen, dass auch hier die Keimbildung von epitaktischem Diamant stattgefunden hat. Die Ausbildung von Bereichen mit ausgeprägt hoher sekundär Elektronenausbeute im REM ist analog zu der auf Ir(001). Später wird sich zeigen, dass sich die Nukleation von epitaktischen Diamantkristallen wiederum auf diese Bereiche beschränkt. Die Anordnung der Atome auf der Ir(111) Oberfläche unterscheidet sich drastisch von der auf Ir(001). Das vorliegende Experiment belegt eindrucksvoll, dass der Prozess der Nukleation unter Ionenbeschuss in einer dünnen Kohlenstoffschicht für beide Oberflächen in einer sog. cube-on-cube-Geometrie resultiert, bei der die Kristallgitter von Metallsubstrat und Diamant identisch ausgerichtet sind. Dies lässt tiefere Rückschlüsse über die involvierten Mechanismen zu.

5.1.2 Modell für die Diamantnukleation auf Iridium

Basierend auf den zuvor beschriebenen Ergebnissen lässt sich das bisherige Modell für die gleichspannungsunterstützte Nukleation von Diamant auf Ir(001) [Gse07] auf die Ir(111) Oberfläche erweitern.

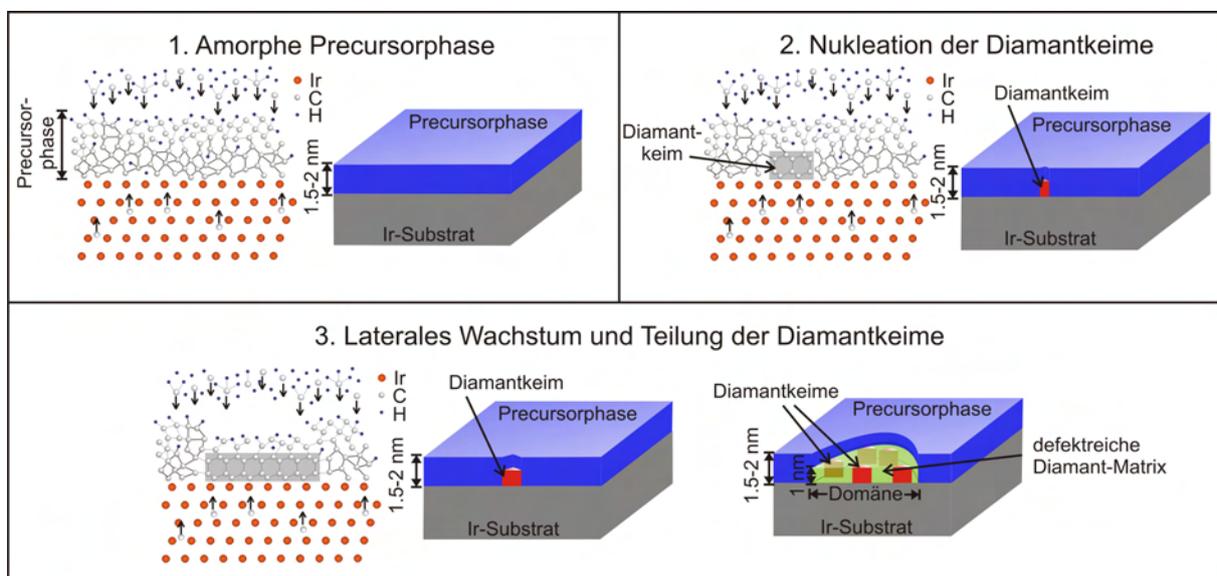


Abbildung 5.7 Stadien bei der Keimbildung von Diamant auf Ir(111) mittels BEN: 1. Abscheidung einer amorphen Precursorphase; 2. Spontane Nukleation eines stabilen Diamantkeimes unter dem Ionenbeschuss; 3. Laterales Wachstum des Keimes/Kristallits und Aufspaltung in isolierte Einheiten

Dabei lässt sich der Nukleationsprozess in drei Stadien (Abb. 5.7) untergliedern [Gse07].

Schritt 1: Abscheidung der Precursorphase Im ersten Schritt wird durch den Ionenbeschuss eine kohlenstoffhaltige amorphe Precursorphase abgeschieden. Ihre Dicke ist auf ca. 1–2 nm begrenzt. Es entsteht dabei ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Abscheidung durch den Ionenbeschuss und Ätzen aufgrund von atomarem Wasserstoff. Dadurch wird diese Precursorphase während des Prozesses ständig durchmischt. In die Iridiumschicht wird ein geringer Teil der Kohlenstoffspezies implantiert. Wegen der niedrigen Löslichkeit in Iridium diffundieren diese allerdings sofort wieder an die Oberfläche und könnten so zur Stabilisierung der Precursorphase beitragen.

Schritt 2: Nukleation von Diamantkeimen Die Nukleation der epitaktischen Diamantkeime geschieht in dieser Precursorphase. Aufgrund des ständigen Ionenbeschusses wird Energie übertragen. Dadurch findet eine permanente Durchmischung der Precursorphase statt, wodurch lokale Dichteschwankungen auftreten. Dabei kann es zur Bildung von reinen sp^3 -hybridisierten Bereichen, deren Größe im Nanometer- bzw. Subnanometerbereich liegt, kommen. Diese Cluster sind größtenteils amorph. Sehr wenige von ihnen liegen aber in der Diamantstruktur vor. Durch die Absättigung mit Wasserstoffatomen können diese Diamantnanokristallite stabilisiert werden. Die Rückdiffusion von Kohlenstoffatomen aus dem darunterliegenden Iridium kann Defekte, die in den Clustern mit Diamantstruktur aufgrund des Ionenbeschusses erzeugt werden, ausheilen. Da sich fast ausschließlich orientierte Diamantkristallite bilden, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass das Metall Iridium eine zentrale Rolle spielt und die Keimbildung von Diamant direkt an der Grenzfläche stattfindet.

Die Nukleation von epitaktischem Diamant ist demzufolge ein spontaner Prozess, der auf statistischen Schwankungen innerhalb der Precursorphase bei starkem Ionenbombardement beruht.

Schritt 3: Laterales Wachstum und Domänenentstehung Die Diamantkeime können nun lateral wachsen, wobei dafür die Stabilität der Diamantstruktur entscheidend ist. Durch das Ionenbombardement wird Energie übertragen, was beides zur Versetzung von Kohlenstoffatomen in der Kohlenstoffschicht führt. Die Diamantkeime sind widerstandsfähiger als die amorphen Bereiche der Kohlenstoffmatrix, da die Kohlenstoffatome stärker gebunden sind. Banhart et al. beobachteten bei der Untersuchung der Grenzfläche zwischen Diamant und Graphit unter Elektronenbeschuss im Hochspannungs-Transmissionselektronenmikroskop Nukleation und Wachstum von Diamant unter gleichzeitigem Auflösen von graphitischen Strukturen. Sie erklären dies u.a. durch die recht großen Unterschiede in Versetzungsenergien von ca. 20 eV für Graphit und 35 eV für Diamant [Ban99, Zai00]. Aufgrund kontinuierlicher Atomversetzungen kommt es an der Grenzfläche zu einem stetigen Übergang von Kohlenstoffatomen von der schwächer gebundenen Graphitmatrix in das stark gebundene Diamantgitter. Sie leiteten dabei für definierte Beschussbedingungen eine Verschiebungsgeschwindigkeit für die Graphit/Diamant-Grenzfläche ab.

Ähnliche Prozesse laufen in der amorphen Precursorphase, in der sich die Diamantkeime befinden, ab. Die Diamantkeime wachsen dabei durch fortwährende Anlagerung von Kohlenstoffatomen lateral. Durch den Ionenbeschuss wird gleichzeitig die Schichtdicke senkrecht dazu auf ca. 1 nm begrenzt.

Führt man einen kurzen Wachstumsschritt aus, finden sich bei TEM-Untersuchungen isolierte Diamantkristallite mit wenigen Nanometern Durchmesser und einem mittleren Abstand von 20–25 nm. Dies wirft die Frage auf, wodurch diese unerwartete Anordnung der Kristallite zustande kommt. Eine mögliche Erklärung legt die Annahme zugrunde, dass die Diamantkeime zu Beginn des Wachstums pseudomorph verspannt sind, was durch den hohen Gittermisfit zum Iridium von etwa 7% begründet ist. In der Mitte der Kristallite treten dabei die höchsten Spannungen auf. Aus energetischer Sicht ist eine Spaltung der Kristallite in zwei oder noch mehr Teile von Vorteil [Bre07]. Die Spannungen in den Kristalliten erzeugen in ihrer Nähe ein Verzerrungsfeld im Iridiumgitter.

Dadurch wird die elastische Energiedichte der Bereiche von benachbarten Kristalliten, die dem ursprünglichen Kristallit am nächsten sind, erhöht. Damit ist es energetisch günstiger, wenn sich die Kohlenstoffatome aus der Precursorphase an den abgewandten Seiten der Kristallite anlagern. Andererseits ist der Ätzprozess durch atomaren Wasserstoff an den Stellen höherer Energiedichte, also an den zugewandten Seitenflächen, begünstigt. Durch dieses selektive Ätzen bzw. Anlagern von Kohlenstoffatomen wandern die Kristallite beim Lateral-Wachstum scheinbar auseinander, was letztendlich zu isolierten Kristalliten führt. Dies zeigt sich auch im Experiment.

Beim lateralen Wachstum und der Spaltung der Kristallite bleibt eine extrem defektreiche Diamant-Matrix zurück. Diese befindet sich zwischen den Diamantkeimen. Nach Abschalten des Ionenbombardements und Wechsel zu Wachstumsbedingungen ist diese geschädigte Diamant-Matrix wegen der hohen Defektdichte nicht mehr stabil [Gse07].

5.2 Wachstum heteroepitaktischer Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si

Bei der Abscheidung kristalliner Schichten auf Heterosubstraten spielen die chemischen Wachstumsprozesse auf einer Einkristalloberfläche, wie sie für die Homoepitaxie typisch sind, ebenso eine Rolle wie die thermischen, chemischen und mechanischen Eigenschaften der einzelnen Komponenten des Multischichtsystems sowie deren Zusammenspiel.

Bereits die scheinbar simple homoepitaktische Fortführung eines Kristallgitters weist vielfältige Aspekte auf, die die Kristallstruktur und insbesondere die Defekte des deponierten Materials beeinflussen. Unter den Defekten wurden bereits zuvor Kristallzwillinge genannt. Daneben können durch Renukulation auch Kristallite mit völlig undefinierter Orientierungsbeziehung zur Matrix entstehen. Über die Nukleation dieser Defekte gibt es kaum systematische Erkenntnisse. Entsprechend existieren auch keine Strategien zu ihrer Beeinflussung. Im Fall von Diamant gibt es allerdings Konzepte, um ein stabiles Wachstum dieser unerwünschten Defekte durch Wahl der Prozessbedingungen oder genaue Wahl der Wachstumsoberfläche zu unterdrücken [Wil94] [Bau06].

Von größter Bedeutung beim Wachstum sind die Versetzungen als eindimensionale Defekte. Im vorliegenden Fall geht es nicht nur darum, die Entstehung zusätzlicher Versetzungen durch Defekteinbau auf der Wachstumsoberfläche zu verhindern, sondern es ist beabsichtigt und notwendig, ihre Dichte durch geeignete Maßnahmen mit zunehmender Schichtdicke zu reduzieren. Wie zuvor beschrieben [Sch01], wurden für heteroepitaktisches Wachstum auf Ir/SrTiO₃(001) die Mechanismen der Kornverschmelzung und der Mosaizitätsreduzierung in einem Schichtdickenbereich bis zu ca. 40 µm bereits intensiv untersucht. Völlig offen war zu Beginn dieser Arbeit dagegen die Frage, ob die entsprechenden Prozesse bereits eine Sättigung erreicht hatten oder ob eine weitere Reduzierung der Defektdichten möglich sein würde.

Bei der Heteroepitaxie beeinflussen zusätzlich das Substrat und die darauf aufgebrachtten Pufferschichten das Wachstum der Funktionsschicht und die Stabilität des gesamten Multischichtsystems während des Abscheidungsprozesses und nach dem Abkühlen auf Umgebungstemperatur. Am einfachsten ist dies zu erkennen am Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Funktionsschicht. Pufferschichten im Dickenbereich bis einige 100 nm können dabei in guter Näherung vernachlässigt werden, sofern ihre Stabilität gewährleistet ist. Zwischen Silizium und Diamant ist der thermische Misfit vergleichsweise gering, sodass die daraus resultierenden extrinsischen kompressiven Spannungen mit 0.6–0.7 GPa im Rahmen bleiben (siehe auch Abb. 2.9).

Während der Schichtabscheidung kommt es zu einer intensiven Wechselwirkung der aufwachsenden Schicht mit dem Substratpufferschichtsystem. Die chemische Stabilität bei den hohen Abscheidetemperaturen und den oft tagelangen Prozessen muss durch die Wahl geeigneter Materialien gewährleistet sein. Darüber hinaus ist prinzipiell mit (ebenfalls extrinsischen) Kohärenzspannungen und intrinsischen Wachstumsspannungen zu rechnen. Erste Abscheideversuche über sehr lange Zeiten und bis zu Dicken von einigen 100 µm offenbarten gravierende Stabilitätsprobleme der Schichten. Es kam zu einer Ausbildung von Rissen und häufig zu einem Abplatzen der Schichten.

Im Folgenden wurden deshalb Eigenspannungsanalysen für umfangreiche Parameterfelder an den heteroepitaktischen Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si durchgeführt. Die Messungen mittels Röntgendiffraktometrie umfassen den

- Spannungszustand in den Diamantschichten nach Abkühlen auf Raumtemperatur
- die numerische Ermittlung des Spannungszustands der Schicht unter Prozessbedingungen
- die Messung des Verbiegungszustands der Proben durch ortsabhängige Rockingkurvenmessungen
- die Messung von Verbiegung und plastischer Veränderung des Si-Substrats

Die Messungen wurden sowohl für (001)- als auch für (111)-orientierte Heteroepitaxieschichten durchgeführt.

Für beide Orientierungen konnten erstmals charakteristische Abhängigkeiten der intrinsischen Spannungen von der Wachstumstemperatur herausgearbeitet werden. Ein Mechanismus wird vorgeschlagen und durch homoepitaktische Kontrollexperimente auf HPHT-Einkristallen erhärtet.

5.2.1 Röntgentexturuntersuchungen zum heteroepitaktischen Wachstum (111)-orientierter Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(111)

5.2.1.1 Analyse (111)-orientierter Heteroepitaxieschichten im Dickenbereich $< 2 \mu\text{m}$

Nach der Nukleation von epitaktischem Diamant auf Ir/YSZ/Si(111) wurden zunächst bei moderaten Drücken von 40 mbar und Temperaturen von 800°C , wie sie für das CVD Wachstum von Diamant in diesem Druckbereich typischerweise benutzt werden, Schichten von ca. $1.5 \mu\text{m}$ Dicke gewachsen.

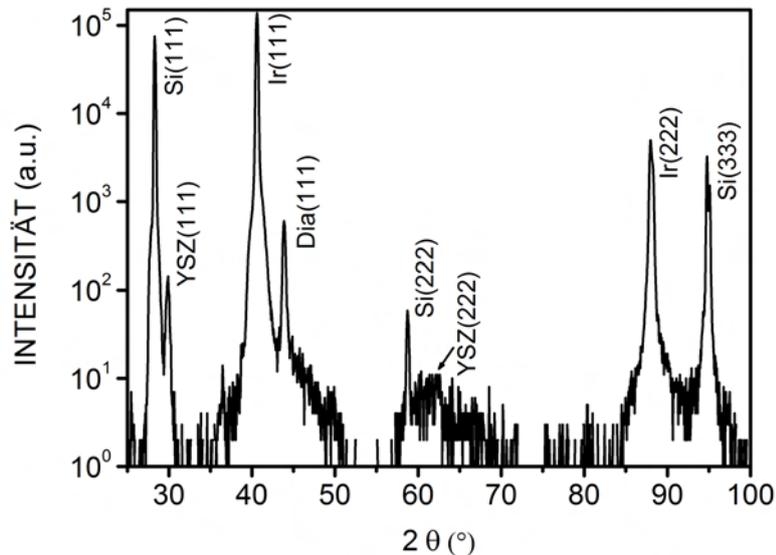


Abbildung 5.8 θ - 2θ -Scan einer Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(111): der Peak bei 58.84° ist dem verbotenen Silizium (222)-Reflex zuzuordnen.

Abbildung 5.8 zeigt einen θ - 2θ -Scan einer $1.5 \mu\text{m}$ dicken Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(111). Alle Peaks lassen sich Silizium, YSZ, Iridium oder Diamant zuordnen, wobei nur Reflexe der (111) Familie von Netzebenen auftreten. Es gibt keine Anzeichen von anderen Phasen oder Texturkomponenten.

In Abbildung 5.9 sind Polfiguren der einzelnen Schichten (Dia, Ir, YSZ, Si) dargestellt, woraus sich Rückschlüsse auf die epitaktische Beziehung zwischen den Schichten untereinander ziehen lassen. Die drei $\text{Si}\{111\}$ -Peaks bei $\chi=70.53^\circ$ legen die Orientierung des Siliziumsubstrats fest. Die Polfigur der YSZ-Schicht auf dem Silizium zeigt dieselbe dreizählige Symmetrie, allerdings ist sie um 60° bzgl. der Oberfläche gedreht. Dieses Verhalten von YSZ auf Si(111) wurde schon in einer früheren Arbeit beschrieben [Fis06]. Es sind zudem keine zusätzlichen Peaks, die zum Beispiel Zwillingen zuzuordnen wären, sichtbar. Die Maxima der Iridium- und Diamantpolfigur sind bzgl. der Lage und Symmetrie identisch zu denen von YSZ, d.h. sie sind alle bzgl. der Oberfläche um 60° gegenüber Silizium gedreht. Die Polfigur des Diamant (111)-Reflexes zeigt deutlich die drei Hauptreflexe bei

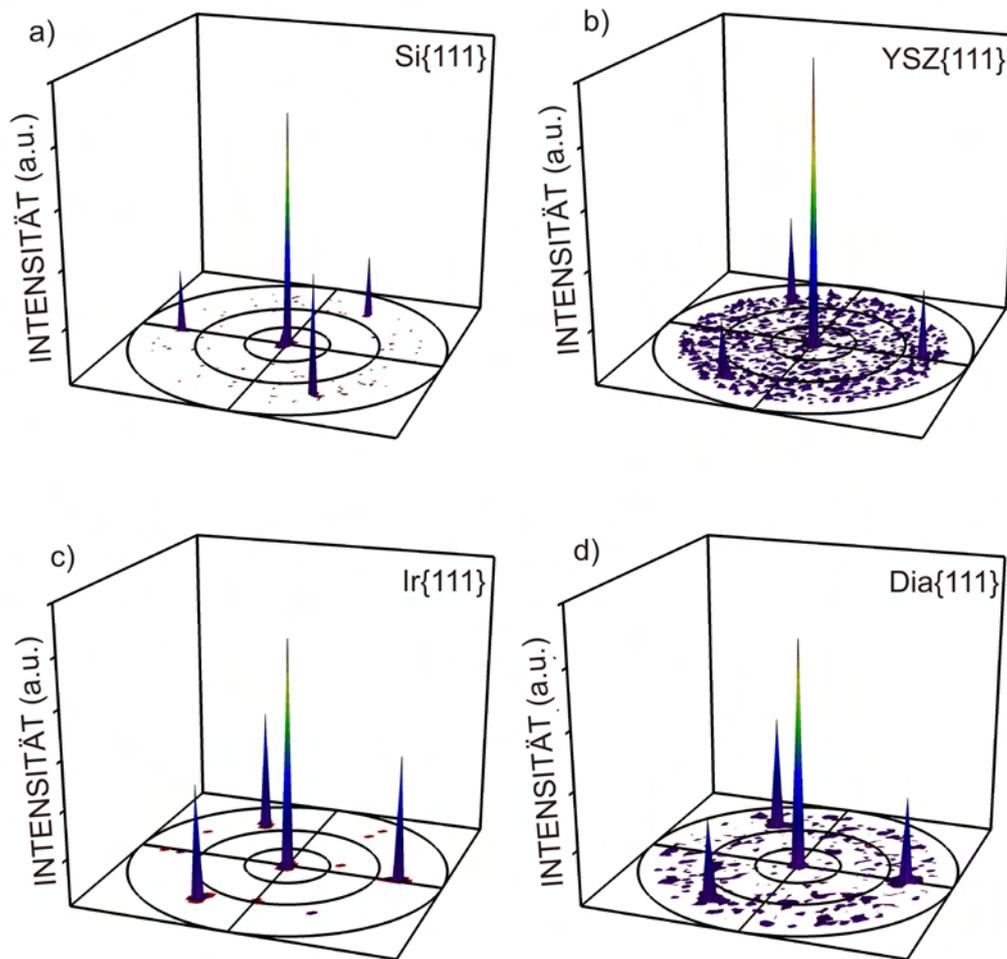


Abbildung 5.9 Polfiguren des Schichtsystems Dia/Ir/YSZ/Si(111): a) Si{111}, b) YSZ{111}, c) Ir{111} und d) Dia{111} Reflexe

einem Polarwinkel von 70.53° . Zusätzliche Maxima, die auf Zwillinge hindeuten, sind hier nicht zu identifizieren. Die Epitaxiebeziehung des Multilagensystem lässt sich schreiben als:



Um mögliche Peaks aufzuspüren, die von Körnern in Zwillingposition stammen, wurden zusätzlich Azimuthalscans des Diamant (111)-Reflexes bei $\chi=70.53^\circ$ mit höherer Winkelauflösung als bei der Polfigur durchgeführt (siehe Abbildung 5.10). Es sind deutlich die drei Maxima der epitaktischen Diamantschicht im Abstand von 120° zu sehen. In diesem Scan würden Kontaktzwillinge als zusätzliche Peaks in der Mitte zwischen zwei Maxima der epitaktischen Körner erscheinen. Aus den Intensitäten in Abbildung 5.10 kann der Zwillingsanteil auf unter 1 % abgeschätzt werden.

Zusammenfassend lassen sich also keine weiteren Texturkomponenten z.B. in Zwillingsorientierung feststellen, wie sie oft beim Wachstum von (111)-orientierten Diamantschichten beobachtet wird [Tac97]. Diese Tatsache ist zuerst einmal ziemlich überraschend, da Zwillingsbildung ein kritisches Problem beim Wachstum auf (111) Flächen ist. Es können zwei unterschiedliche Arten von Zwillingen unterschieden werden. Beiden gemeinsam ist die kristallographische Zwillingsebene {111}. Für die Durchdringungszwillinge mit drei unterschiedlichen Orientierungsvarianten ist diese Ebene um 70.53° gegenüber der (111) Substratoberfläche geneigt. Im Gegensatz dazu teilen sich

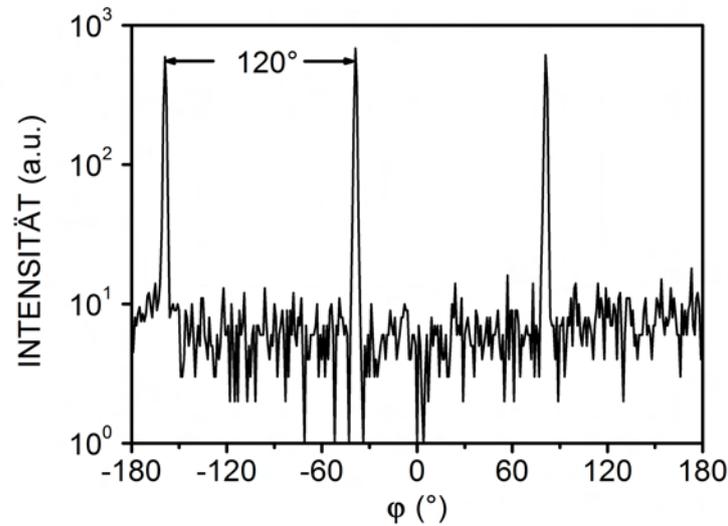


Abbildung 5.10 φ -Scan des (111) Diamant Reflex bei $\chi=70.53^\circ$ in logarithmischer Darstellung; Kontaktzwillinge würden Peaks erzeugen, die 60° gegenüber den Maxima der epitaktischen Körner verschoben sind

die Kontaktzwillinge die Zwillingsebene parallel zu der Substratoberfläche mit der epitaktischen Matrix. Das Überwachsen von Zwillingen unter Verwendung geeigneter Prozessparameter sollte grundsätzlich nur für Durchdringungszwillinge funktionieren [Wil94].

Über viele Jahre untersuchten Tachibana et al. das epitaktische Wachstum von Diamant auf Platin (111) [Tac97]. Dabei fanden sie immer eine große Zahl von Diamantkörnern in Kontaktzwillingorientierung. Das Intensitätsverhältnis der beiden Varianten (Kontaktzwillinge – epitaktische Körner) variierte dabei von 20%–60% mit steigender Schichtdicke. Dies schrieben die Autoren einer Doppelpositionierung an der Heterogrenzfläche und Zwillingbildung während des folgenden Wachstums zu [Tac97b]. Sie versuchten auch, die Zwillinge durch Verwendung von off-axis-Substraten zu unterdrücken, was sich allerdings als nicht sonderlich effektiv herausstellte [Tac99]. Frühere Arbeiten der Augsburger Diamantgruppe auf Si(111) zeigten ebenfalls starke Zwillingbildung [Hel95]. Verglichen mit diesen früheren Studien verhalten sich die Schichten in dieser Arbeit fundamental anders. Weder im Nukleationsstadium (XPD-Messungen, Kap. 5.1) noch beim Wachstum traten Zwillinge in signifikanter Weise auf.

REM-Untersuchungen an den Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(111) zeigen eine glatte Oberfläche (Abb. 5.11). Für die Aufnahme wurde bewusst eine Ecke der Schicht gewählt, um die Seitenfacetten der Körner zu zeigen. Die Struktur mit dreizähliger Symmetrie, wie sie für (111)-Oberflächen zu erwarten ist, ist deutlich zu erkennen. Messungen der Mosaizität dieser Schichten ergeben Werte von 0.96° für den Tilt und 1.85° für den Twist. Diese Werte wurden aus Rockingkurven und Azimuthalscans der (111)-Reflexe mittels Röntgenbeugung bestimmt, und müssen mit Werten aus der Literatur verglichen werden. Auf Si(111) wurden Tiltwerte von 8° berichtet [Sch94] und auf Platin lag die Mosaizität ebenfalls im Bereich von einigen Grad. In [Tac01] wurde mit Hilfe einer Ir-Zwischenschicht eine Rockingkurven-Halbwertsbreite von 1.1° der Diamantschicht auf einem Pt(111)/Ir(111)/Pt(111)/Al₂O₃(0001)-Schichtsystem erzielt. Bislang finden sich in der Literatur keine Vergleichsmessungen für Twistwerte.

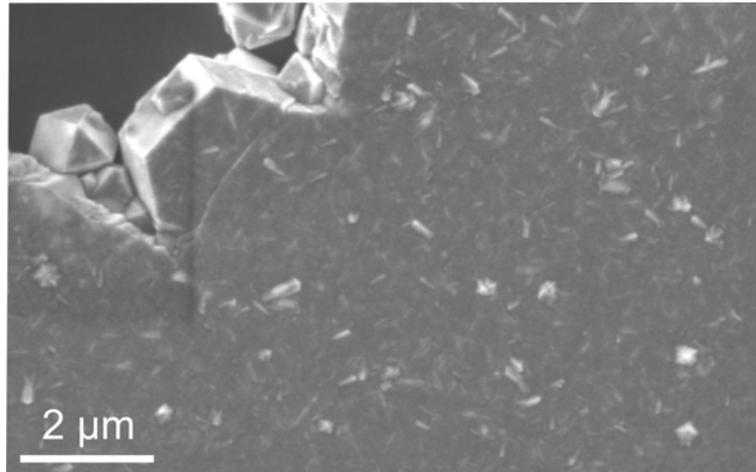


Abbildung 5.11 REM-Aufnahme einer 1.5 µm dicken Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(111)

5.2.1.2 Analyse (111)-orientierter Heteroepitaxieschichten im kritischen Dickenbereich um 2 µm

Die epitaktische Ausrichtung mit hinreichend kleiner Mosaikbreite sowie die Beschränkung auf eine Orientierungsvariante sind die zentralen Voraussetzungen für eine mögliche Realisierung von einkristallinen Diamantschichten mit (111)-Orientierung. Nicht zuletzt im Hinblick auf die Kristallqualität sind in der Regel Schichtdicken von deutlich über 1-2 µm erforderlich.

Versucht man nun, dickere Schichten durch längere Prozessdauern zu realisieren, so stößt man bei den verwendeten Parametern schnell an Grenzen. Bei Dicken von ~ 2 µm platzen die Schichten regelmäßig ab. Dabei beobachtet man, dass sich allein die Diamantschicht ablöst und das Iridium unversehrt auf dem Substrat zurückbleibt. Abbildung 5.12 a) zeigt eine heteroepitaktische

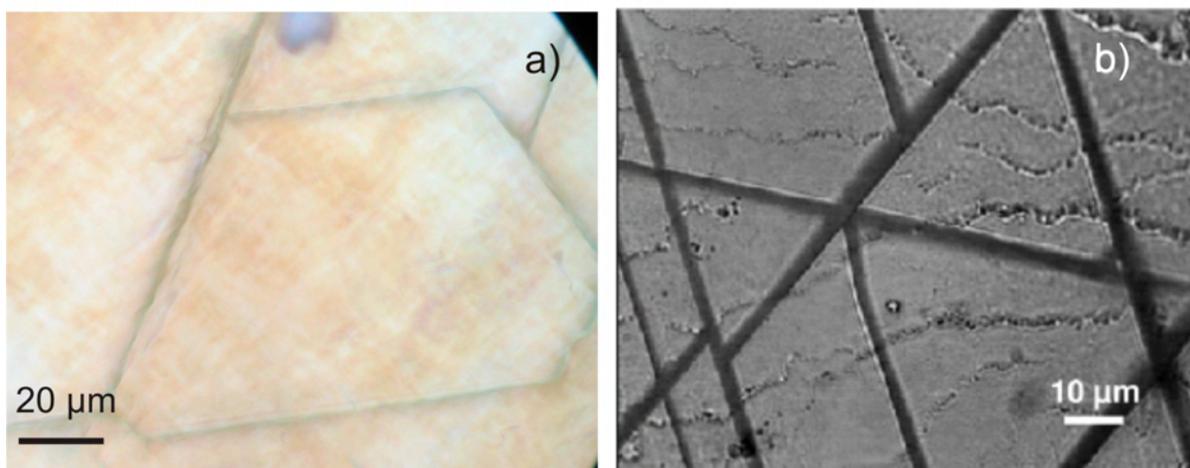


Abbildung 5.12 a) optische Aufnahme einer ca. 1.5 µm dicken Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(111);
b) optische Aufnahme einer homoepitaktischen Diamantschicht auf einem (111)-HPHT-Substrat [Mer04]

Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(111), bei der kurz vor dem Abplatzen der Prozess gestoppt wurde (Dicke ~ 2 µm). Deutlich sind Risse in der Probe zu erkennen. Die Risse laufen entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen. Als Vergleich dazu zeigt Abbildung 5.12 b) eine optische Aufnahme einer ho-

moepitaktischen (111)-Schicht, die auf einem HPHT-(111)-Kristall gewachsen wurde [Mer04]. Hier sind ebenfalls Risse entlang der $\langle 110 \rangle$ -Richtungen zu erkennen. Die Problematik der Rissbildung ist aus der Homoepitaxie von Diamant auf (111)-Wachstumsoberflächen bekannt. Zugspannungen werden hierbei für das Aufreißen der Schichten verantwortlich gemacht. Da thermische Spannungen aufgrund von Unterschieden in den Ausdehnungskoeffizienten bei der Homoepitaxie grundsätzlich als Erklärung ausscheiden, scheint dies ein allgemeines Problem beim Wachstum von Diamant auf (111)-orientierten Flächen zu sein. Bei den heteroepitaktischen Schichten kommt erschwerend hinzu, dass die Haftung des Diamants auf Iridium (111) gering ist, wodurch die Schichten leicht abplatzen. Eine Untersuchung der Spannungszustände im Diamant sollte deshalb weitere Schlüsse zulassen.

Die Spannungszustände lassen sich mit Hilfe der Röntgenbeugung bestimmen. Geht man davon aus, dass die Diamantschicht unverspannt bei Abscheidetemperatur aufwächst, entstehen beim Abkühlen wegen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und Silizium ca. -0.7 GPa biaxiale Druckspannungen in der Diamantschicht ($\sigma_{11} = \sigma_{22} = -0.7$ GPa; $\sigma_{33} = 0$) (siehe Kapitel 2.2 und 2.1.5.3). Röntgenreflexe mit reziprokem Gittervektor senkrecht zur Oberfläche sind zu kleineren 2θ -Werten (also größeren Netzebenenabständen) verschoben. Röntgenreflexe in der Ebene hingegen sind zu größeren 2θ -Werten (also kleineren Netzebenenabständen) verschoben. Allerdings deuten die im vorigen Abschnitt gesehenen Risse im Diamant auf Zugspannungen hin. Die Verschiebung der Reflexe wäre genau umgekehrt.

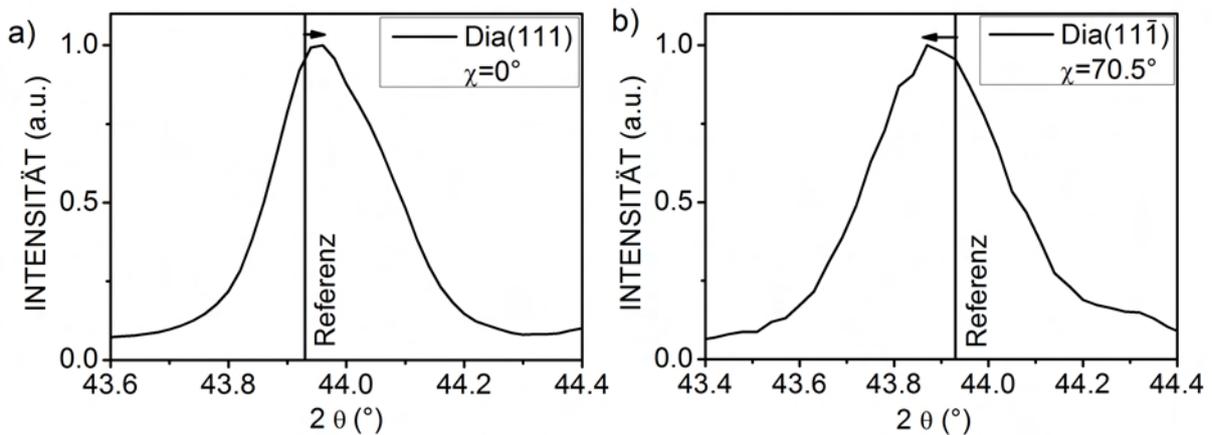


Abbildung 5.13 Verschiebung des (111)- bzw. (111̄)-Diamantreflexes bei $\chi=0^\circ$ und bei $\chi=70.53^\circ$. Als Referenz ist die Reflexposition für ein unverspanntes Diamantgitter angegeben.

In Abbildung 5.13 sind θ - 2θ -Scans der Diamant (111)-Reflexe einer $1.5 \mu\text{m}$ dicken Schicht bei den Polarwinkeln $\chi=0^\circ$ und 70.53° gezeigt. Zu sehen ist, dass der 2θ -Wert des (111)-Diamantpeaks (43.93°) senkrecht zur Oberfläche zu größeren und der 2θ -Wert des Reflexes bei einem Polarwinkel von $\chi=70.53^\circ$ zu kleineren Werten verschoben ist. Damit und mit Hilfe von Gleichung 2.9 unter der Annahme $\epsilon_{12}=\epsilon_{23}=\epsilon_{13}=0$ und $\epsilon_{11}=\epsilon_{22}$, lassen sich die Dehnungen ϵ_{11} und ϵ_{33} bestimmen, aus denen dann mit Hilfe der elastischen Konstanten auf die Spannungen geschlossen werden kann. Um die tatsächlichen Spannungen bei (111)-orientierten Proben zu berechnen, muss man berücksichtigen, dass die elastischen Konstanten meist in (001)-Orientierung angegeben werden. Im Prinzip wäre nun der Elastizitätstensor 4. Stufe ins neue Probenkoordinatensystem (mit der [111] Richtung als z-Achse) zu drehen. Nun berücksichtigt man die hohe Symmetrie der (111)-Ebene. Sowohl für den Dehnungstensor als auch für den Spannungstensor kann man Rotationssymmetrie bzgl. der Oberflächennormalen annehmen. Damit kann für (111)-orientiertes Material der gemessene Dehnungstensor (isotrope Dehnungen in der Ebene) mit Hilfe der Drehmatrix D in (001)-Orientierung transformiert werden. Im vorliegenden Fall ist dies eine 54.7° -Drehung um die $[1\bar{1}0]$ -Achse. Mit Hilfe der elastischen

Konstanten und Gleichung 2.4 lässt sich nun der Spannungstensor in (001)-Orientierung berechnen. Dieser wird mit der Matrix D^{-1} wieder in (111)-Orientierung zurücktransformiert. Damit ergibt sich aus den gemessenen 2θ -Werten (Abb. 5.13) folgender Spannungstensor:

$$\vec{\sigma}_{RT} = \begin{pmatrix} 2.24 & 0 & 0 \\ 0 & 2.24 & 0 \\ 0 & 0 & 0.04 \end{pmatrix} (GPa)$$

Dieser lässt sich in einen biaxialen und einen hydrostatischen Anteil zerlegen.

$$\vec{\sigma}_{RT} = \vec{\sigma}_{hydro} + \vec{\sigma}_{biaxial} = \begin{pmatrix} 0.04 & 0 & 0 \\ 0 & 0.04 & 0 \\ 0 & 0 & 0.04 \end{pmatrix} (GPa) + \begin{pmatrix} 2.20 & 0 & 0 \\ 0 & 2.20 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa)$$

Der hydrostatische Anteil ist sehr gering und liegt im Fehlerbereich der Messung. Der biaxiale Anteil zeigt Zugspannungen von ~ 2.2 GPa. Eine Rissbildung wie sie in Abbildung 5.12 a) zu sehen ist bzw. ein komplettes Abplatzen der Schicht, kann auf diese hohen Zugspannungen zurückgeführt werden. Für das Wachstum von Schichten $> 2\mu\text{m}$ ist somit eine Kontrolle der intrinsischen Spannungen unerlässlich. Im folgenden Kapitel wird der Einfluss der Depositionstemperatur auf die Eigenspannungen genauer untersucht.

5.2.1.3 Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Spannungen

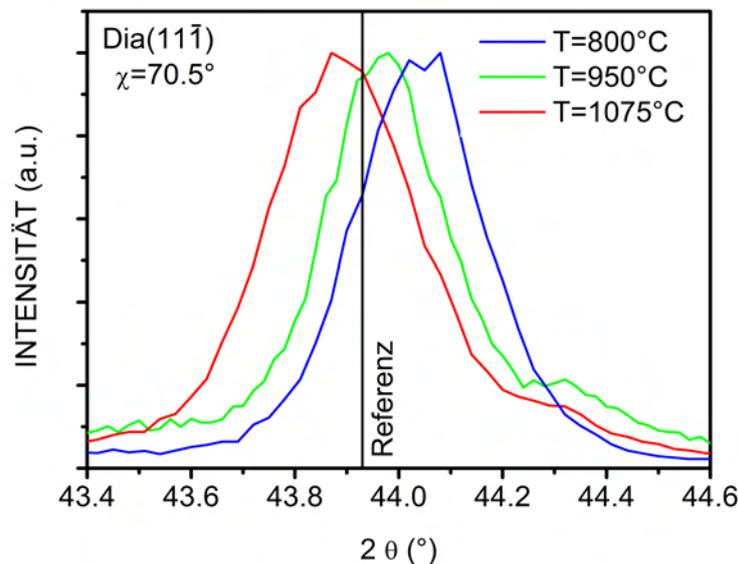


Abbildung 5.14 θ - 2θ -Scans des $(11\bar{1})$ Diamantreflexes bei $\chi=70.53^\circ$ von drei Diamantschichten, die bei unterschiedlicher Temperatur auf Ir/YSZ/Si(111) 4° off-axis Substraten abgeschieden wurden. Die Schichtdicke betrug ca. $1\mu\text{m}$. Als Referenz ist die Reflexposition für ein unverspanntes Diamantgitter angegeben.

Abbildung 5.14 zeigt θ - 2θ -Scans des verkippten (111)-Diamantreflexes von drei Diamantproben, die bei erhöhtem Prozessgasdruck von 190 mbar und unterschiedlichen Abscheidetemperaturen, ansonsten aber identischen Parametern hergestellt wurden. Die verschiedenen Temperaturen wurden durch eine veränderte Wärmekopplung des Probenhalters realisiert.

Das Peakmaximum des (111)-Reflexes verändert sich deutlich mit der Abscheidetemperatur. Für eine Temperatur von 1075°C ist das Maximum zu kleineren Winkelwerten bzgl. des unverspannten

Diamantpeaks verschoben. Für eine niedrigere Temperatur von 800°C gibt es eine Verschiebung bzgl. der Referenz zu größeren 2θ -Werten. Bei Schichten, deren Wachstumstemperatur bei 950°C liegt, ergibt sich nahezu keine Verschiebung. Aus diesen Differenzen und den dazugehörigen θ - 2θ -Scans des Diamant (111)-Reflexes bei einem Polarwinkel von $\chi=0^\circ$ lassen sich die Dehnungen und daraus die Spannungen in der Schicht bestimmen. Es ergeben sich dabei die folgenden Spannungstensoren:

T=800°C:

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\sigma}_{RT} &= \begin{pmatrix} -2.01 & 0 & 0 \\ 0 & -2.01 & 0 \\ 0 & 0 & 0.00 \end{pmatrix} (GPa) = \\ &= \overleftrightarrow{\sigma}_{hydro} + \overleftrightarrow{\sigma}_{biaxial} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) + \begin{pmatrix} -2.01 & 0 & 0 \\ 0 & -2.01 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) \end{aligned}$$

T=950°C:

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\sigma}_{RT} &= \begin{pmatrix} -0.34 & 0 & 0 \\ 0 & -0.34 & 0 \\ 0 & 0 & 0.07 \end{pmatrix} (GPa) = \\ &= \overleftrightarrow{\sigma}_{hydro} + \overleftrightarrow{\sigma}_{biaxial} = \begin{pmatrix} 0.07 & 0 & 0 \\ 0 & 0.07 & 0 \\ 0 & 0 & 0.07 \end{pmatrix} (GPa) + \begin{pmatrix} -0.41 & 0 & 0 \\ 0 & -0.41 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) \end{aligned}$$

T=1075°C:

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\sigma}_{RT} &= \begin{pmatrix} 2.24 & 0 & 0 \\ 0 & 2.24 & 0 \\ 0 & 0 & 0.04 \end{pmatrix} (GPa) = \\ &= \overleftrightarrow{\sigma}_{hydro} + \overleftrightarrow{\sigma}_{biaxial} = \begin{pmatrix} 0.04 & 0 & 0 \\ 0 & 0.04 & 0 \\ 0 & 0 & 0.04 \end{pmatrix} (GPa) + \begin{pmatrix} 2.20 & 0 & 0 \\ 0 & 2.20 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) \end{aligned}$$

Für alle drei Temperaturen ist der hydrostatische Anteil des Spannungstensors sehr gering und liegt im Fehlerbereich der Messung. Der biaxiale Anteil zeigt je nach Abscheidetemperatur Druck- oder Zugspannungen. Diese sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Temperatur	biaxiale Spannungen
800 °C	-2.01 GPa (Druckspannung)
950 °C	-0.41 GPa (Druckspannung)
1075 °C	+2.20 GPa (Zugspannung)

Tabelle 5.1 Biaxiale Spannungen in der Diamantschicht für die Proben aus Abbildung 5.14

In Abbildung 5.15 sind die biaxialen Spannungen über der Abscheidetemperatur aufgetragen. Deutlich ist der Verlauf von Druck- bei niedrigen Temperaturen zu Zugspannungen bei hohen Temperaturen zu sehen. In der Grafik sind schwarz die Messdaten für Raumtemperatur, bei der die Röntgenmessungen und damit die Spannungsanalyse durchgeführt wird, eingetragen. Diese Werte setzen sich aus den intrinsischen Spannungen, die während des Abscheidevorgangs in der Schicht vorlagen, und den thermischen Spannungen, die aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und Silizium resultieren und durch das Abkühlen von Prozess- auf Raumtemperatur zustande kommen, zusammen. Unter Berücksichtigung der thermischen Spannungen erhält man somit die Spannungen, die bei der Deposition der Diamantschicht vorliegen (rote

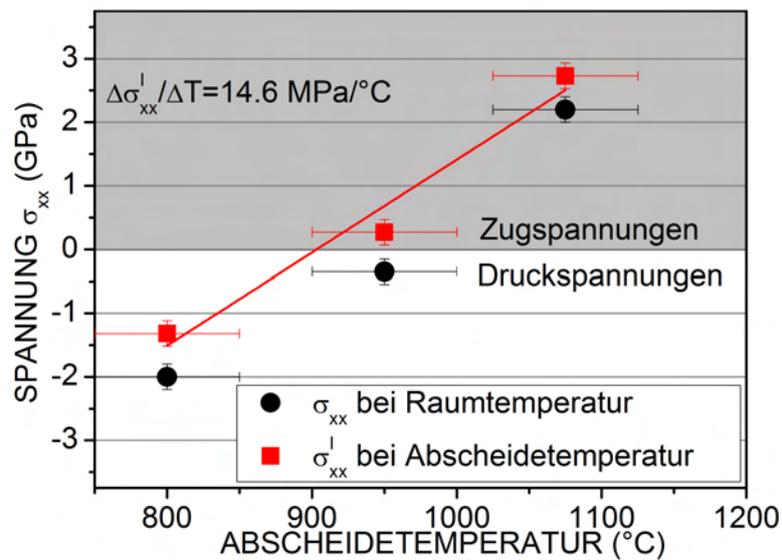


Abbildung 5.15 Abhängigkeit der Spannungen (111)-orientierter Diamantschichten von der Abscheidetemperatur. Die rote Linie stellt einen linearen Fit der Spannungen bei Depositionstemperatur dar.

Datenpunkte). Legt man durch die Datenpunkte bei Depositionstemperatur einen linearen Fit, erhält man eine Steigung von $\Delta\sigma_{xx}^I/\Delta T = 14.6 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$.

Durch eine reine Variation der Abscheidetemperatur lässt sich somit der biaxiale Spannungszustand in den Schichten drastisch beeinflussen. Dabei tritt sogar ein Vorzeichenwechsel, d.h. ein Wechsel zwischen Zug- und Druckspannungen, auf. Die im vorigen Abschnitt gezeigte Rissbildung in Abbildung 5.12 a) kann durch Zugspannungen in der Diamantschicht erklärt werden.

Intrinsische Spannungen stellen ein kritisches technologisches Problem beim Wachstum dicker Schichten dar. Eine genaue Temperaturkontrolle bei der Abscheidung der Schichten ist deshalb notwendig. Befindet man sich bei der Deposition in einem Bereich mit niedrigen Wachstumsspannungen, sollte es möglich sein, dickere Schichten abzuscheiden. Die Frage der Entstehung dieser Spannungen ist an dieser Stelle noch vollkommen offen. In Kapitel 5.2.3 werden die Ursachen und der Mechanismus für die Entwicklung von Wachstumsspannungen diskutiert.

5.2.1.4 Analyse (111)-orientierter Heteroepitaxieschichten im Dickenbereich $> 2 \mu\text{m}$

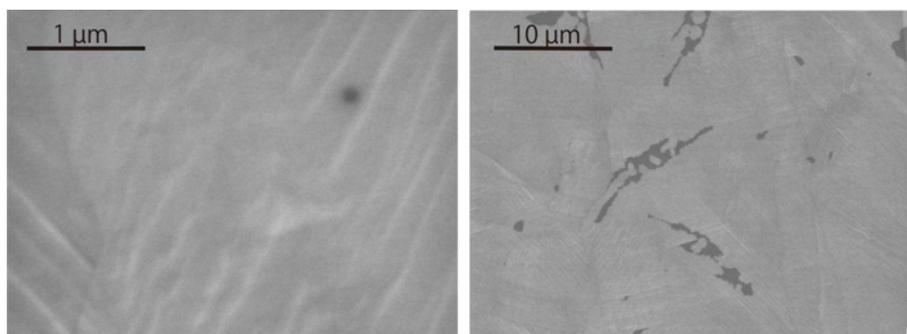


Abbildung 5.16 REM-Aufnahmen einer ca. $23 \mu\text{m}$ dicken (111)-orientierten Diamantschicht auf einem Ir/YSZ/Si(111) 4° -off-axis-Substrat

Wählt man Prozessparameter, insbesondere die Abscheidetemperatur, die geringe Wachstumsspannungen induzieren, so ist eine Synthese von mehreren 10 μm dicken (111)-orientierten Diamantschichten möglich. Das typische Abplatzen der Schichten kann damit verhindert werden.

Abbildung 5.16 zeigt REM-Aufnahmen einer $\sim 23 \mu\text{m}$ dicken Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(111). Die Oberfläche ist glatt mit typischen Wachstumsstufen. Im θ - 2θ -Scan findet man nur (111)-Reflexe sowie die zugehörigen Reflexe höherer Ordnung von Si, Ir, YSZ und Diamant (Abb. 5.17 a)). Es liegt also auch bei mehreren 10 μm dicken Schichten nur epitaktisches Material vor. Fremdphasen oder polykristalline Körner sind nicht zu identifizieren. In der Polfigur von Diamant (111) treten nur die 4 Poldichtemaxima der epitaktischen Orientierungsvariante auf (Abb. 5.17 b)), d.h. es sind keine Kontaktzwillinge vorhanden. Messungen der Mosaikbreite ergeben Werte für den Tilt von 0.74° und für den Twist von 0.52° (Abb. 5.17 c) d)). Dies sind die niedrigsten Werte, die für heteroepitaktischen (111)-orientierten Diamant bisher in der Literatur berichtet wurden.

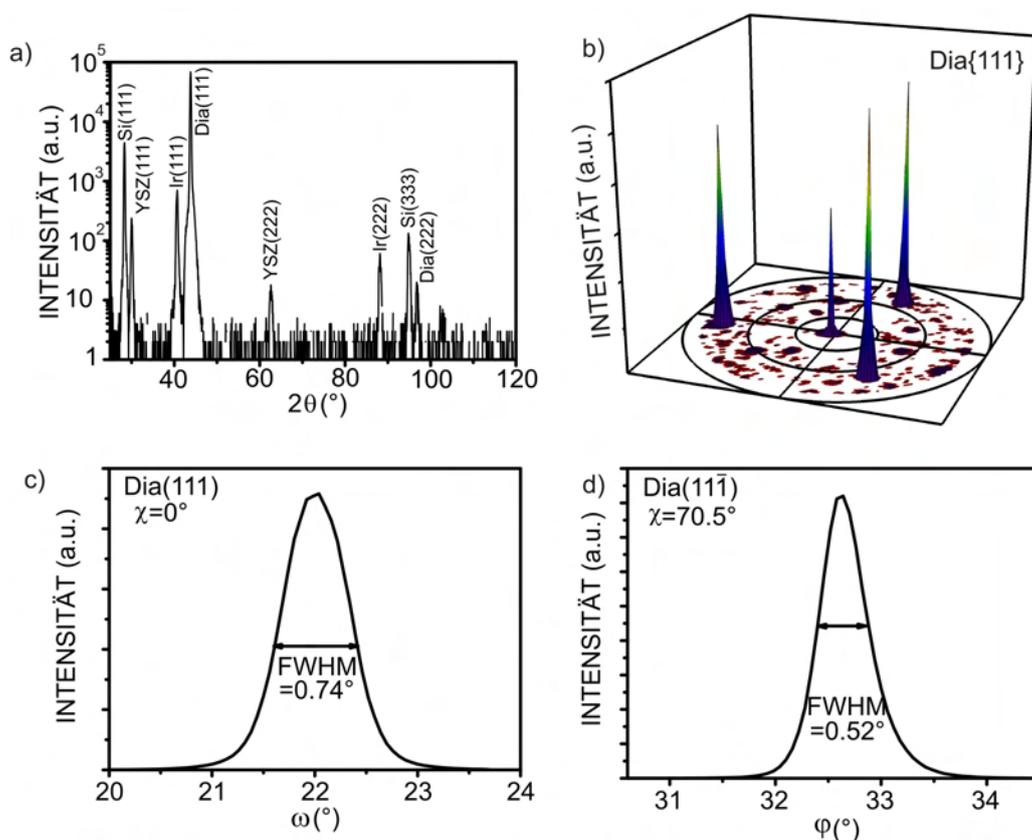


Abbildung 5.17 23 μm dicke (111)-orientierte Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(111): a) θ - 2θ -Scan; b) Polfigur der Diamantschicht; c) Rockingkurve des Diamant (111)-Reflexes; d) Azimuthalscan des Diamant (111) Reflexes

Die wesentlichen Resultate für das Wachstum von (111)-orientierten Diamantschichten lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Intrinsische Spannungen, die im Diamant während des Wachstums auftreten, sind sehr stark von der Abscheidetemperatur abhängig. Im Druckbereich von 190 mbar konnte bei sonst gleichen Abscheidparametern eine Temperaturvariation von ca. 800–1075°C experimentell durchgeführt werden. Dabei ändern sich die Spannungen im Diamant von ca. -2 GPa bis $+2.2 \text{ GPa}$, was einen Übergang von Druck- zu Zugspannungen darstellt. Durch Wahl einer Abscheidetemperatur von etwa 950°C lassen sich damit auch dickere Diamantschichten bis zu mehreren 10 μm Dicke erzeugen.

- Von technologisch großer Bedeutung ist das Resultat, dass die Schichten zwillingsfrei sind. Es zeigte sich weder nach der Nukleation (XPD-Messungen) noch bei Schichtdicken von 23 μm ein nennenswerter Anteil von Kontaktzwillingen.
- Die Mosaikbreite der 23 μm dicken (111)-orientierten Schichten liegt mit 0.74° für die Halbwertsbreite vom Tilt und 0.52° vom Twist bereits unter 1° . Dies ist nach früheren Arbeiten [Sch02] eine wesentliche Voraussetzung dafür, dass eine weitere Reduzierung der Mosaikbreite durch Wachstum dickerer Schichten erwartet werden kann.

5.2.2 Röntgentexturuntersuchungen zum heteroepitaktischen Wachstum (001)-orientierter Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(001)

Die Mehrzahl der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Diamantschichten wurden auf (001)-orientierten Ir/YSZ/Si-Substraten abgeschieden. Dies hat folgende Gründe:

- Auf (001)-Flächen ist das Diamantwachstum unkritischer als auf allen anderen Flächen. Es können Parameter für ein stabiles Wachstum gefunden werden, die die Synthese von Schichten mit niedriger Defektkonzentration ermöglichen [Wil93].
- In der Literatur sind Wachstumsraten für homoepitaktische Schichten auf (001)-orientierten Substraten von einigen 10 $\mu\text{m}/\text{h}$ berichtet worden [Lia09]. Dies legt nahe, dass Kristalle mit Schichtdicken im Bereich von 1 mm in akzeptabler Prozessdauer erzielt werden können.

5.2.2.1 Strukturelle Instabilitäten beim Wachstum heteroepitaktischer Diamantschichten im Dickenbereich von 0.1-1 mm

Wie in Kapitel 5.1 beschrieben, werden mit Hilfe eines Nukleationsschritts die epitaktischen Diamantkeime, die für das Wachstum von heteroepitaktischen Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si notwendig sind, erzeugt. Nach erfolgreicher Synthese dieser Nukleationsschicht kann mit dem eigentlichen Wachstum von Diamant begonnen werden. Dabei wird ein kurzer Anwachsschritt (einige 100 nm) nach der Nukleation bei moderatem Druck (~ 40 mbar) verwendet, um die Diamantkeime beim Einfahren des Prozesses zu höheren Drücken (~ 150 – 200 mbar) nicht zu zerstören.

Diese mehrere 100 nm dicken Diamantschichten dienen dann als Substrate für das weitere Wachstum von Schichten bis zu mehreren 100 μm Dicke bei erhöhtem Prozessgasdruck und erhöhter Temperatur, um entsprechende Wachstumsraten und damit Schichtdicken realisieren zu können. Wird N_2 zum Prozessgas hinzugefügt, kann die Wachstumsrate noch deutlich gesteigert werden [Lia09].

Stabiles epitaktisches Wachstum ist dabei über eine Dicke von bis zu mehreren 100 μm möglich. Allerdings zeigen sich bei vielen Parametersätzen auch fundamentale strukturelle Probleme. Abbildung 5.18 gibt eine Übersicht über die häufigsten beobachteten Phänomene. Man beobachtet Rissbildung, Abplatzen der Diamantschicht (inkl. Iridium), Brechen der 3 mm dicken Substrate und Verbiegung der Diamantschichten. In Abbildung 5.18 c) ist diese Verbiegung sehr deutlich an einer freistehenden Diamantschicht zu sehen.

Die obigen experimentellen Befunde legen eine detaillierte Analyse der Spannungszustände in diesen Schichten nahe. Dabei muss beachtet werden, dass Spannungen in der Schicht und Verbiegung der Proben miteinander verknüpft sind.

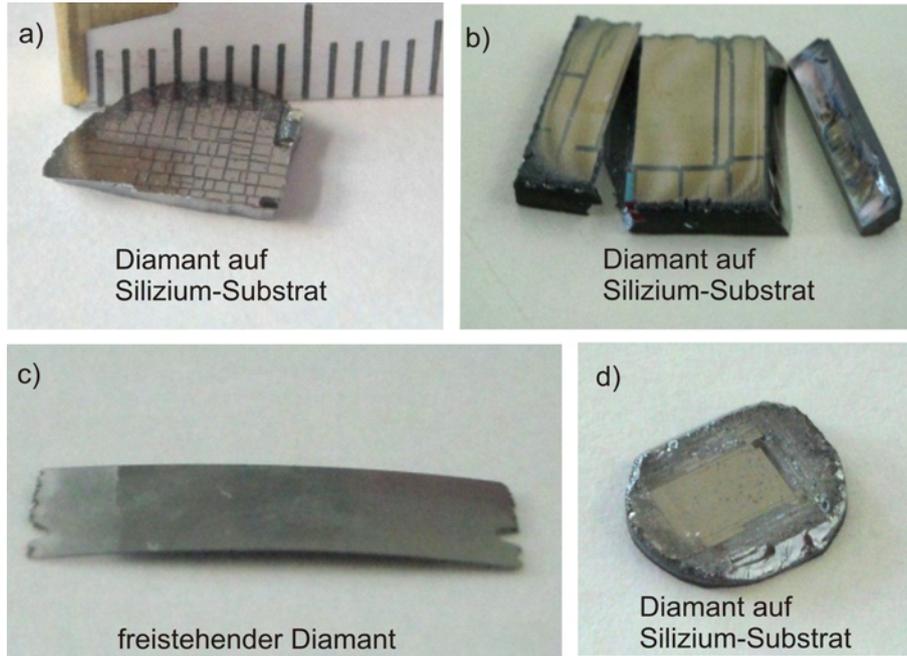


Abbildung 5.18 a) Risse in einer 140 µm dicken Diamantschicht; b) Risse im Diamant und Brechen des 3 mm dicken Substrats bei einer Diamantschichtdicke von ca. 500 µm; c) Verbiegung einer ca. 200 µm dicken freistehenden heteroepitaktischen Diamantschicht; d) teilweises Abplatzen der Diamantschicht (inkl. Iridium) bei einer Schichtdicke von ca. 50 µm

5.2.2.1.1 Analyse der Eigenspannungen von heteroepitaktischen Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(001)

Bei der Spannungsanalyse mittels Röntgenbeugung werden bei (001)-orientierten Schichten der (004)-Reflex bei $\chi=0^\circ$ und der (311)-Reflex bei $\chi=72.45^\circ$ untersucht. Mit Hilfe von Gleichung 2.9 lassen sich die Dehnungen ϵ_{11} und ϵ_{33} bestimmen. Daraus ergibt sich mit Hilfe der elastischen Konstanten der Spannungszustand in der Schicht. In Abbildung 5.19 sind für eine (001)-orientierte 10 µm dicke Schicht der θ -2 θ -Scan des Diamant (004)- bzw. (311)-Reflexes gezeigt.

Dabei zeigt sich eine deutliche Verschiebung gegenüber dem Wert von unverspanntem Diamant. Im vorliegenden Fall verschiebt sich der 2 θ -Wert des (004)-Reflexes um 0.10° zu niedrigeren und der des (311)-Reflexes um 0.20° zu höheren Werten. Aus den Dehnungen ϵ_{xx} und den elastischen Konstanten lässt sich der Spannungstensor berechnen.

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}_{RT} &= \begin{pmatrix} -2.26 & 0 & 0 \\ 0 & -2.26 & 0 \\ 0 & 0 & 0.09 \end{pmatrix} (GPa) = \\ &= \vec{\sigma}_{hydro} + \vec{\sigma}_{biaxial} = \begin{pmatrix} 0.09 & 0 & 0 \\ 0 & 0.09 & 0 \\ 0 & 0 & 0.09 \end{pmatrix} (GPa) + \begin{pmatrix} -2.35 & 0 & 0 \\ 0 & -2.35 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) \end{aligned}$$

Bei den hier gemessenen 2 θ -Werten ergeben sich biaxiale Druckspannungen von -2.35 GPa. Der hydrostatische Anteil ist wieder vernachlässigbar. Der biaxiale Anteil setzt sich aus den intrinsischen Spannungen, die während des Abscheidvorgangs in der Schicht vorliegen, und den thermischen Spannungen, die aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und Silizium resultieren und durch das Abkühlen von Prozess- auf Raumtemperatur zustande kommen, zusammen. Bei der hier analysierten Schicht lag die Abscheidetemperatur bei 850°C .

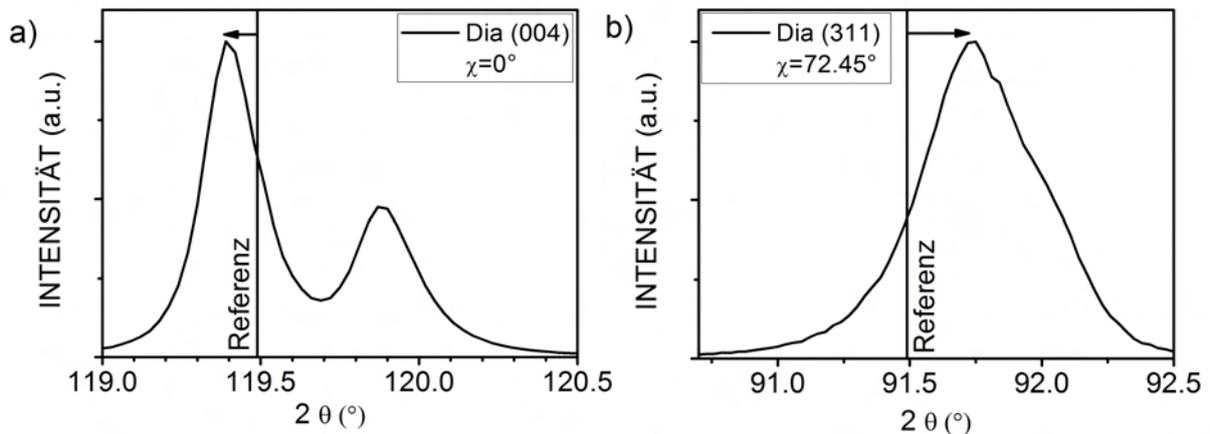


Abbildung 5.19 10 µm dicke druckverspannte Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(001): a) θ - 2θ -Scan des (004)-Diamantreflexes; b) θ - 2θ -Scan des (311)-Diamantreflexes. Deutlich ist hier das Cu K_α Dublett zu sehen. Als Referenz ist die Reflexposition für ein unverspanntes Diamantgitter angegeben. Prozessbedingungen: T=900°C, Druck=200 mbar

$$\begin{aligned} \vec{\sigma}_{biaxial} &= \begin{pmatrix} -2.35 & 0 & 0 \\ 0 & -2.35 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) = \\ &= \vec{\sigma}_{therm} + \vec{\sigma}_{intrin} = \begin{pmatrix} -0.67 & 0 & 0 \\ 0 & -0.67 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) + \begin{pmatrix} -1.68 & 0 & 0 \\ 0 & -1.68 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) \end{aligned}$$

Es ergeben sich dabei intrinsische Spannungen von -1.68 GPa. 5–10 µm dicke Schichten, die bei den gleichen Parametern wie die Proben, bei denen die Probleme wie Risse und Abplatzen auftraten (Abbildung 5.18), hergestellt wurden, zeigten alle deutliche Druckspannungen. Es liegt damit nahe, das Versagen dieser Proben auf Eigenspannungen zurückzuführen.

5.2.2.1.2 Makroskopische Verbiegung des Multischichtsystems Dia/Ir/YSZ/Si(001)

Mit zunehmender Spannung σ und Dicke d einer Schicht kommt es zu einer Rückwirkung der Schicht auf das Substrat (im vorliegenden Fall das Multischichtsystem Ir/YSZ/Si), das sich zur Erhaltung des Kräfte- und Momentengleichgewichts verbiegen muss. Solange plastische Prozesse ausgeschlossen sind, gibt es einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den mittels Röntgenbeugung ermittelten Eigenspannungen der Schicht und der Verbiegung des Schicht-Substratsystems. Die sog. Stoneyformel stellt diesen Zusammenhang dar [Jan09]:

$$\sigma = \frac{ED^2}{(1-\nu)6Rd} \quad (5.1)$$

Dabei ist σ die Eigenspannung in der Schicht, E das Modul des Substrates, D die Dicke des Substrats, ν die Poissonzahl des Substrats, R der Krümmungsradius und d die Dicke der Schicht. Für die Gültigkeit dieser einfachsten Form der Stoneyformel gelten die folgenden Randbedingungen:

- rein elastische Verformung
- $R \gg D \gg d$, d.h. großer Biegeradius und große Dicke des Substrats verglichen mit der Dicke der Schicht

- kleine Spannungen, homogen
- Die Formel beinhaltet keine Eigenschaften der Schicht und keine Spannungsverteilung in der Schicht

Die Stoneyformel lässt sich nur für dünne Schichten anwenden. Als Beispiel errechnet sich für eine Diamantschicht mit 20 μm Dicke und biaxialen Druckspannungen von -2 GPa auf einem Siliziumsubstrat mit 3 mm Dicke ein Biegeradius von 8 m.

Für die Messung der Verbiegung eines Substrat-Schichtverbundes gibt es eine Vielzahl von technischen Möglichkeiten. Sie reichen von mechanischem Abtasten mit einem Profilometer über optische Messung des gesamten Oberflächenprofils bis hin zu optischen und kapazitiven in-situ Messmethoden. Bei den vorliegenden Diamantschichten sind diese Methoden durchweg mit einem zu großen Fehler behaftet, da bei den oft dicken Filmen eine Dickenvariation direkt in den Fehler des Biegeradius eingeht. Die Messung der Netzebenennormalen für epitaktische Schichten oder für das Substrat ist völlig unempfindlich gegen diese Art von Fehler und kann mit Hilfe des Hochauflösungsdiffraktometers nicht zuletzt wegen der Parallelstrahlgeometrie sehr präzise und einfach durchgeführt werden (siehe Kap. 3.1.4).

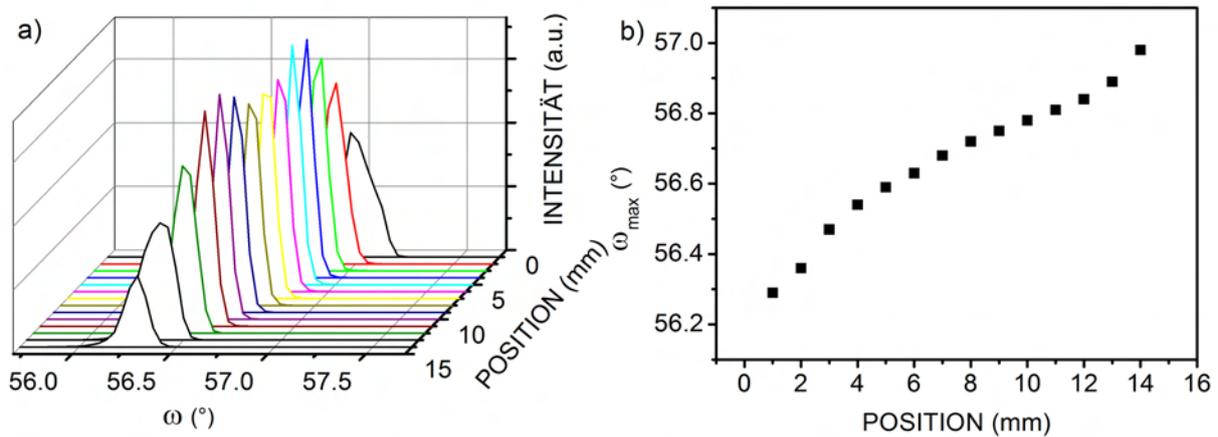


Abbildung 5.20 300 μm Diamant auf Ir/YSZ/Si(001)-4°-off-axis-Substrat: a) ω -Scans des Dia (004)-Reflexes an unterschiedlichen lateralen Positionen auf der Probe. b) Verschiebung der Rockingkurve mit der Position

Abbildung 5.20 zeigt Rockingkurven einer verbogenen Diamantschicht (ca. 300 μm), die in lateralen Abständen von 1 mm auf der Probe gemessen wurden. Deutlich zu sehen ist, dass sich die Maxima der Rockingkurven zu größeren ω -Werten hin verschieben. Aus dieser Verschiebung und der lateralen Position lässt sich $d\omega/dx$ bestimmen, woraus sich wiederum ein Biegeradius von 1.1 m berechnen lässt.

Sobald bei einem Substrat eine merkliche Verbiegung einsetzt, ändert sich auch der Spannungszustand in der Schicht. Im Folgenden wird nun an dünnen Schichten (<10 μm), bei denen der Einfluss der Biegung minimal ist, die Korrelation der intrinsischen Spannungen mit den Prozessparametern untersucht, um im Anschluss daran den Zusammenhang von Spannungen und Verbiegung bei dickeren Schichten zu diskutieren.

5.2.2.2 Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Spannungen in (001)-orientierten heteroepitaktischen Diamantschichten

Für das systematische Studium der Entstehung von intrinsischen Spannungen beim heteroepitaktischen Wachstum einer Schicht sind Bedingungen ideal, bei denen das Substrat als Unterlage mit

unendlicher Steifigkeit angenommen werden kann. In diesem Grenzfall kommt es zu keinerlei Beeinflussung und Veränderung der Wachstumsspannungen durch eine elastische Verbiegung des Substrats. Experimentell lassen sich diese Bedingungen realisieren durch ein sehr dickes Substrat und dünne Schichten. Bei der Heteroepitaxie auf Iridium ist aus zahlreichen früheren Arbeiten bekannt, dass in den ersten Mikrometern eine grundlegende strukturelle Veränderung stattfindet [Sch02]. Um zu verhindern, dass die Messeffekte von diesen Phänomenen dominiert werden, sollte die Schichtdicke nicht beliebig klein gewählt werden. Auf der anderen Seite hin zu dicken Schichten wird der sinnvolle Bereich wesentlich durch das Einsetzen plastischer Prozesse im Substrat limitiert.

Es wurden deshalb zunächst Experimente auf 3 mm dicken Silizium-Substraten mit Diamantschichten unterschiedlicher Dicke durchgeführt, um zu bestimmen, bis zu welchen Dicken die Spannungen aus der Substratverbiegung und aus der Verschiebung der Röntgenreflexe in θ - 2θ -Scans übereinstimmen.

5.2.2.2.1 Einsetzen plastischer Prozesse beim Wachstum auf Ir/YSZ/Si(001) bei hoher Abscheidetemperatur ($\sim 1100^\circ\text{C}$)

Für eine Abscheidetemperatur von 1100°C wurden drei unterschiedlich dicke Schichten ($7.5\ \mu\text{m}$; $13.9\ \mu\text{m}$; $34.7\ \mu\text{m}$) bei einem Prozessdruck von 200 mbar präpariert und die Eigenspannungen sowie die Verbiegung von Schicht und Substrat mittels Röntgenbeugung bestimmt. Von wesentlichem Vorteil für diese Messungen ist die Parallelstrahlgeometrie des verwendeten Diffraktometers, das eine präzise Bestimmung der Orientierung der Netzebenen ermöglicht. Aus den Eigenspannungen (ermittelt über θ - 2θ -Scans) wurde mit Hilfe der Stoneyformel für den hypothetischen Fall elastischer Verformung die Verbiegung ermittelt und in Abb. 5.21 b) als „1/R Stoney“ aufgetragen. Diese wurde verglichen mit den Verbiegungen 1/R von Diamantschicht bzw. Si-Substrat. Aus den Abweichungen kann dann auf das Einsetzen von plastischen Prozessen geschlossen werden.

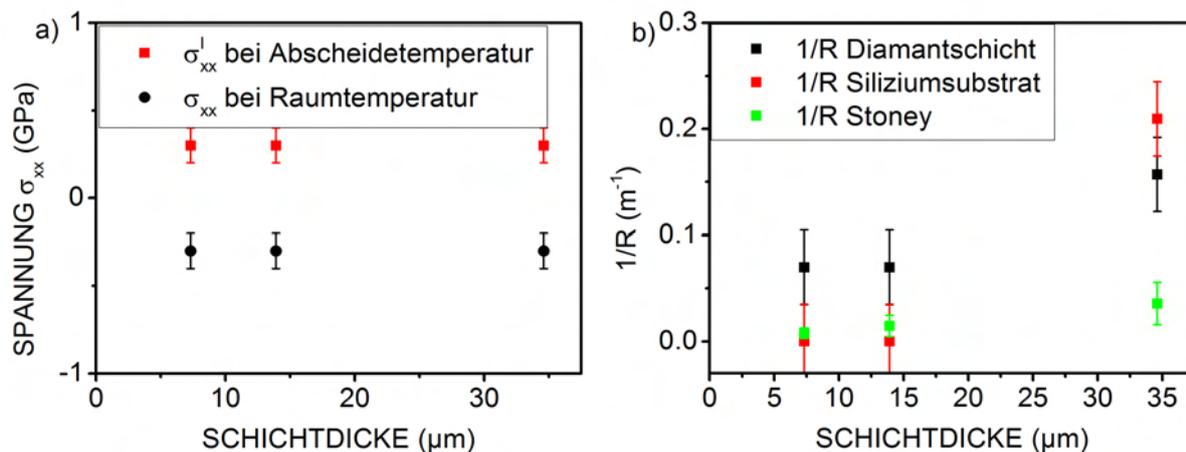


Abbildung 5.21 Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(001), abgeschieden bei Temperaturen von 1100°C : a) Eigenspannungen σ_{xx} bzw. intrinsische Spannungen σ_{xx}^i als Funktion der Schichtdicke; b) Makroskopische Krümmungen von Diamantschicht und Si-Substrat (Schichtseite) sowie hypothetische Krümmung berechnet aus den röntgenographisch ermittelten Eigenspannungen bei rein elastischer Verbiegung (1/R Stoney)

Nach Abb. 5.21 a) sind die Eigenspannungen für die drei Schichtdicken nahezu identisch (ca. -0.3 GPa). Bei Abwesenheit von plastischen Relaxationsprozessen sollte dies zu einem näherungsweise linearen Anstieg der Krümmung mit der Dicke der Diamantschicht führen. Abbildung 5.21 b) zeigt die Analyse der inversen Krümmungsradien. Experimentell wurden unabhängig die Werte für die Diamantschicht und das darunterliegende Si-Substrat bestimmt. Überraschenderweise zeigen

sich zwischen beiden Werten signifikante Abweichungen, für die es bisher keine schlüssige Erklärung gibt. Am wahrscheinlichsten sind Prozesse beim Wachstum der Diamantschichten. So wurde bereits in früheren Arbeiten von Gsell et al. [Gse04a] gezeigt, dass zwischen der Orientierung des Diamantgitters und der des Iridium- und damit auch des Si-Substrats ein Winkelunterschied von $1-2^\circ$ vorliegt. Bei einer Variation der Wachstumsbedingungen zu den Rändern der Probe hin ist nicht auszuschließen, dass es zu einer geringfügigen lokal unterschiedlichen Veränderung des Winkels zwischen Diamant und Substratgitter kommt, was insbesondere bei geringer Krümmung (große Radien) zu überproportional großen Abweichungen führen kann.

Die folgende Analyse beschränkt sich deshalb auf die Diskussion der für das Si-Substrat ermittelten Krümmungen. Wie Abb. 5.21 b) zeigt, liegt bei der $34.6 \mu\text{m}$ dicken Probe der experimentell ermittelte Wert um einen Faktor ~ 6 über der Krümmung, die sich aufgrund der röntgenographisch ermittelten Spannungen bei elastischer Verbiegung einstellen sollte. Hier haben zweifelsfrei bereits massive plastische Relaxationsprozesse stattgefunden. Bei den beiden dünnen Proben findet man dagegen nur geringe Unterschiede in den Krümmungsradien.

Wie in Kap. 5.2.3.7 noch im Einzelnen diskutiert werden wird, sind für eine plastische Deformation von Diamant Temperaturen von deutlich über 1000°C und enorme Spannungen nötig. Silizium dagegen durchläuft bereits bei $\sim 540^\circ\text{C}$ einen Übergang von spröde zu duktil [Sam89]. Seine Fließgrenze nimmt bei hohen Temperaturen weiter stark ab. Nach [Sie99, Rab00, Stu06] setzen bei einer Temperatur von 1100°C bereits bei einer Spannung von $\sim 2 \text{ MPa}$ plastische Prozesse ein. Entscheidend für das Auftreten von plastischer Deformation sind Betrag und Richtung der Spannungen im Silizium an der Grenzfläche zu den darauf abgeschiedenen Schichten. Nach Einsetzen der Deformation und mit zunehmender Krümmung sollten sich die kritischen Spannungen weiter erniedrigen, was das Fortschreiten der Verformung begünstigt. Zusätzliche Information über die Art der Verformung erhält man aus der Detailanalyse der Peakprofile der Silizium (004)-Rockingkurven, die bei dicken Diamantschichten neben einer signifikanten Verbreiterung auch Aufspaltung in mehrere überlappende Einzelpeaks zeigen. Für eine ausführliche Diskussion sei auf analoge Messergebnisse bei 850°C im nächsten Kapitel verwiesen.

5.2.2.2.2 Einsetzen plastischer Prozesse beim Wachstum auf Ir/YSZ/Si(001) bei niedriger Abscheidetemperatur (850°C)

Die Fließgrenze von Silizium steigt bei Reduzierung der Prozesstemperatur von 2 MPa bei 1100°C auf 5 MPa bei 850°C an. Für die kritische Schichtdicke, bei der eine Spannungsrelaxation durch plastische Deformation einhergehend mit einer Verbiegung des Substrats einsetzt, sollte man bei 850°C einen höheren Wert erwarten, sofern dieser Effekt nicht durch höhere intrinsische Spannungen überkompensiert wird. Da Letzteres nicht auszuschließen ist, wurde analog zu den vorherigen Experimenten eine Variation der Schichtdicken zwischen $2.5-25 \mu\text{m}$ durchgeführt.

Wie Abb. 5.22 zu entnehmen ist, weisen die beiden $2.5 \mu\text{m}$ und $5 \mu\text{m}$ dicken Schichten ähnliche Druckspannungen von -3.0 GPa bzw. -3.1 GPa auf. Bei der $10 \mu\text{m}$ dicken Schicht sind die Spannungen bereits auf -1.9 GPa gesunken. Bei $25 \mu\text{m}$ verbleiben noch -1.2 GPa . Gegenüber den Werten der dünnen Schichten hat damit einer Relaxation der intrinsischen Spannungen um ca. 60% stattgefunden.

Für diesen Verlauf gibt es a priori keine eindeutige Erklärung. Prinzipiell möglich wäre ein Mechanismus, der nur in der Koaleszenz und Kornvergrößerungsphase während der ersten Mikrometer zum Aufbau von Druckspannungen im Bereich mehrer GPa und im nachfolgenden Wachstum wieder zu einer teilweisen Relaxation der Gesamtspannungen in der wachsenden Diamantschicht führt. Als weitere Erklärung ist wiederum die Spannungsrelaxation in der Schicht durch plastische Verformung des Substrats anzuführen. Eine Entscheidung zwischen den beiden Alternativen erlaubt der Vergleich der real gemessenen mit den theoretisch aus den röntgenographisch ermittelten Eigenspannungen

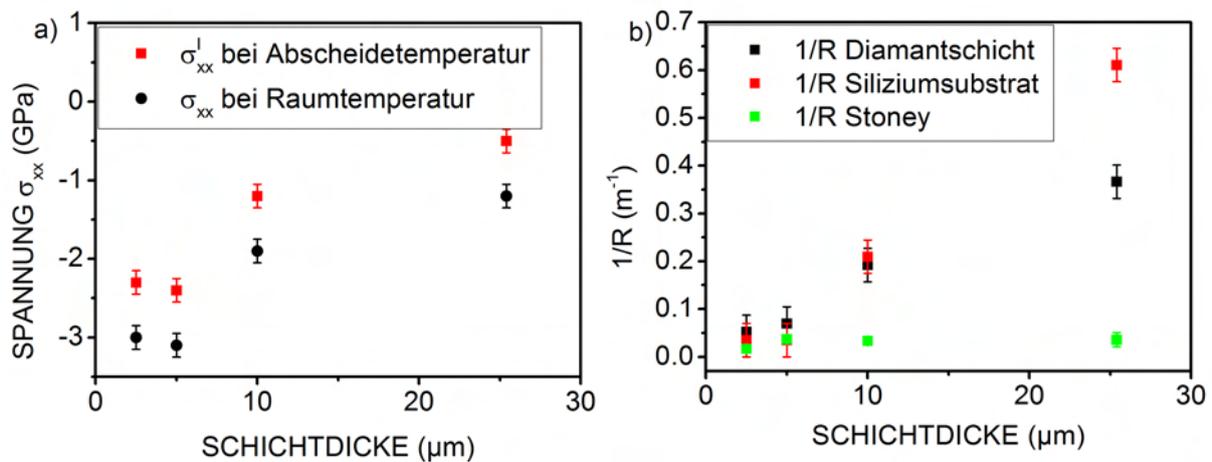


Abbildung 5.22 Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(001) abgeschieden bei Temperaturen von 850°C : a) Eigenspannungen σ_{xx} bzw. intrinsische Spannungen σ_{xx}^i als Funktion der Schichtdicke; b) Makroskopische Krümmungen von Diamantschicht und Si-Substrat (Schichtseite) sowie hypothetische Krümmung berechnet aus den röntgenographisch ermittelten Eigenspannungen bei rein elastischer Verbiegung ($1/R$ Stoney)

berechneten inversen Krümmungsradien (vgl. Abb. 5.22 b)). Bei den beiden dicksten Schichten sind die experimentellen Werte für die Krümmung des Si-Substrats wiederum 6- bzw. 17-mal größer, als bei rein elastischer Verbiegung zu erwarten wäre. Dies ist ein eindeutiger Beleg dafür, dass die Fließgrenze des Siliziumsubstrats bei diesen Dicken der Diamantschicht deutlich überschritten wurde und eine plastische Deformation des Si vorliegt. Dagegen ist bei den 2.5 und $5 \mu\text{m}$ Schichten die Relaxation der Schichteigenspannungen durch plastische Deformation des Substrats gering.

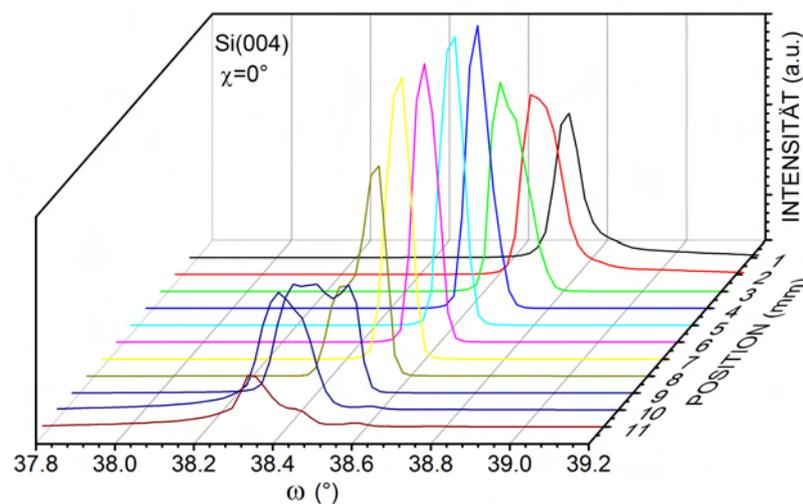


Abbildung 5.23 $25 \mu\text{m}$ dicke Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(001)- 4° -off-axis, die bei 850°C abgeschieden wurde: lateral aufgelöste Rockingkurven des Si(004)-Reflexes des Substrats.

Abbildung 5.23 zeigt Rockingkurven des Si(004)-Reflexes, wie sie entlang einer Linie über die Probe hinweg an verschiedenen Stellen aufgenommen wurden. Die Breite der Kurven variiert zwischen 0.07° und 0.22° und liegt damit deutlich über der Halbwertsbreite von 0.03° , die man mit dieser Streugeometrie für einen massiven Si-Kristall messen würde. Eine detaillierte Analyse der

Peakform zeigt außerdem häufig eine Aufspaltung in mehrere überlappende Einzelpeaks. Dies belegt, dass keine gleichmäßige plastische Verformung stattfindet, sondern dass offensichtlich häufig ausgedehnte Blöcke abgleiten und dabei Kleinwinkelgrenzen entstehen. Dies korreliert mit analogen Strukturen in den Diamantschichten, die sich in Kleinwinkelkorngrenzen und dem Auftreten von Rissen äußern.

Aus den Ergebnissen der letzten beiden Kapitel lässt sich zum einen die Erkenntnis ableiten, dass für systematische Untersuchungen der Wachstumsspannungen heteroepitaktischer Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si die Schichtdicken auf deutlich unter 10 μm (bei 850°C: 5 μm) zu beschränken sind. Zum anderen deutet sich bereits hier an, dass für das Wachstum von Diamantschichten mit Dicken von über 100 μm Bedingungen zu wählen sind, bei denen die Wachstumsspannungen möglichst nahe bei Null liegen. Offen bleibt an dieser Stelle zunächst, ob solche Bedingungen im Bereich sinnvoller CVD-Parameter überhaupt existieren.

5.2.2.2.3 Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Spannungen

Ausgehend von den Ergebnissen der beiden vorangegangenen Kapitel über das Einsetzen von plastischen Prozessen wurden für die Abscheideexperimente Schichtdicken von kleiner 5 μm bzw. kleiner 10 μm gewählt. Diese Schichtdicken stellen einen guten Kompromiss dar zwischen dem Ziel, möglichst geringe Rückwirkungen der Schicht auf das Substrat zu haben, und dem Ziel, Wachstumsspannungen für eine definierte kristallographische Fläche zu messen, was in der Koaleszenzphase der zunächst isolierten Kristallite mit ihren verschiedenen {001} und {111} Facetten nicht unbedingt gewährleistet ist. Eine exakt gleiche Endschichtdicke war experimentell kaum zu realisieren, da die Wachstumsrate mit den Prozessparametern variiert und für diese Experimente keine in-situ Messmöglichkeit bestand.

Abbildung 5.24 zeigt θ - 2θ -Scans des (004)- und (311)-Diamantreflexes für drei Diamantschichten, die bei unterschiedlichen Abscheidetemperaturen bei einem Prozessgasdruck von 200 mbar hergestellt wurden. Für die niedrigste Abscheidetemperatur von 850°C tritt eine Verschiebung des (311)-Reflexes zu größeren und gleichzeitig des (004)-Reflexes zu kleineren 2θ -Werten auf. Für eine höhere Abscheidetemperatur von 1020°C ist die Verschiebung geringer. Bei 1130°C sind die beiden gemessenen Reflexe nahezu unverschoben bzgl. der Diamantreferenzlinie. Aus diesen Daten lässt sich der Spannungstensor in der Diamantschicht bestimmen.

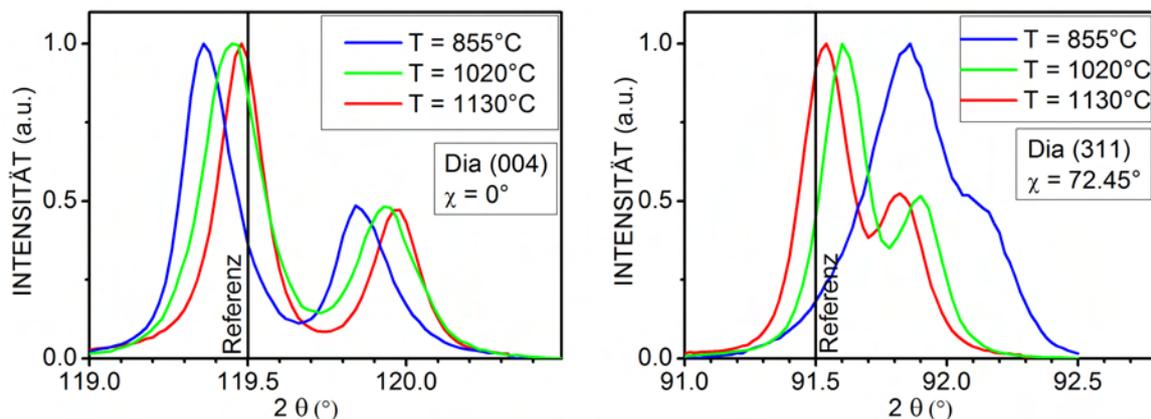


Abbildung 5.24 5-10 μm dicke Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(001)-4°-off-axis, die bei unterschiedlicher Substrattemperatur abgeschieden wurden: a) θ - 2θ -Scan des (004)-Diamantreflexes bei $\chi=0^\circ$; b) θ - 2θ -Scan des (311)-Diamantreflexes bei $\chi=72.54^\circ$; als Referenz ist die Reflexposition für ein unverspanntes Diamantgitter angegeben.

T=850°C:

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\sigma}_{RT} &= \begin{pmatrix} -3.67 & 0 & 0 \\ 0 & -3.67 & 0 \\ 0 & 0 & -0.05 \end{pmatrix} (GPa) = \\ &= \overleftrightarrow{\sigma}_{hydro} + \overleftrightarrow{\sigma}_{biaxial} = \begin{pmatrix} -0.05 & 0 & 0 \\ 0 & -0.05 & 0 \\ 0 & 0 & -0.05 \end{pmatrix} (GPa) + \begin{pmatrix} -3.62 & 0 & 0 \\ 0 & -3.62 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) \end{aligned}$$

T=1020°C:

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\sigma}_{RT} &= \begin{pmatrix} -0.99 & 0 & 0 \\ 0 & -0.99 & 0 \\ 0 & 0 & 0.00 \end{pmatrix} (GPa) = \\ &= \overleftrightarrow{\sigma}_{hydro} + \overleftrightarrow{\sigma}_{biaxial} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) + \begin{pmatrix} -0.99 & 0 & 0 \\ 0 & -0.99 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) \end{aligned}$$

T=1130°C:

$$\begin{aligned} \overleftrightarrow{\sigma}_{RT} &= \begin{pmatrix} -0.32 & 0 & 0 \\ 0 & -0.32 & 0 \\ 0 & 0 & 0.03 \end{pmatrix} (GPa) = \\ &= \overleftrightarrow{\sigma}_{hydro} + \overleftrightarrow{\sigma}_{biaxial} = \begin{pmatrix} 0.03 & 0 & 0 \\ 0 & 0.03 & 0 \\ 0 & 0 & 0.03 \end{pmatrix} (GPa) + \begin{pmatrix} -0.35 & 0 & 0 \\ 0 & -0.35 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} (GPa) \end{aligned}$$

Für alle drei Temperaturen ist der hydrostatische Anteil des Spannungstensors sehr gering und liegt im Fehlerbereich der Messung. Der biaxiale Anteil liefert Druckspannungen, die mit der Abscheidetemperatur um mehr als 3 GPa variieren. Diese Daten sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

Temperatur	Spannungen
850 °C	-3.62 GPa (Druckspannung)
1020 °C	-0.99 GPa (Druckspannung)
1130 °C	-0.35 GPa (nahezu unverspannt)

Tabelle 5.2 Biaxiale Eigenspannungen in der Diamantschicht für die Proben aus Abbildung 5.24

In Abbildung 5.25 sind die Spannungen über der Abscheidetemperatur aufgetragen. Deutlich ist der Verlauf von Druckspannungen bei niedrigen Temperaturen zu unverspanntem Material bei hohen Temperaturen zu sehen. In der Grafik sind schwarz die Messdaten für Raumtemperatur eingetragen. Diese Eigenspannungen setzen sich aus den intrinsischen Spannungen, die während des Abscheidenvorgangs in der Schicht vorlagen, und den thermischen Spannungen, die aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und Silizium resultieren und durch das Abkühlen von Prozess- auf Raumtemperatur zustande kommen, zusammen. Berücksichtigt man die thermischen Spannungen erhält man den Spannungszustand, der bei der Deposition vorliegt (rote Datenpunkte). Somit ergeben sich bei diesen Schichten auf (001)-Substraten je nach Abscheidetemperatur Druck- oder Zugspannungen während des Wachstums. Legt man durch die Datenpunkte bei Raumtemperatur einen linearen Fit, erhält man eine Steigung von $\Delta\sigma_{xx}^I/\Delta T = 11.3 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$.

Die Ergebnisse in Abb. 5.25 zeigen zunächst eine außerordentlich große systematische Variation der Schichtspannungen mit der Substrattemperatur. Von besonderem Interesse ist dabei der experimentelle Befund, dass die intrinsischen Spannungen den Bereich von Druck- und Zugspannungen umfassen. Bereits an dieser Stelle deutet sich an, dass Modelle, die isoliert die Entstehung

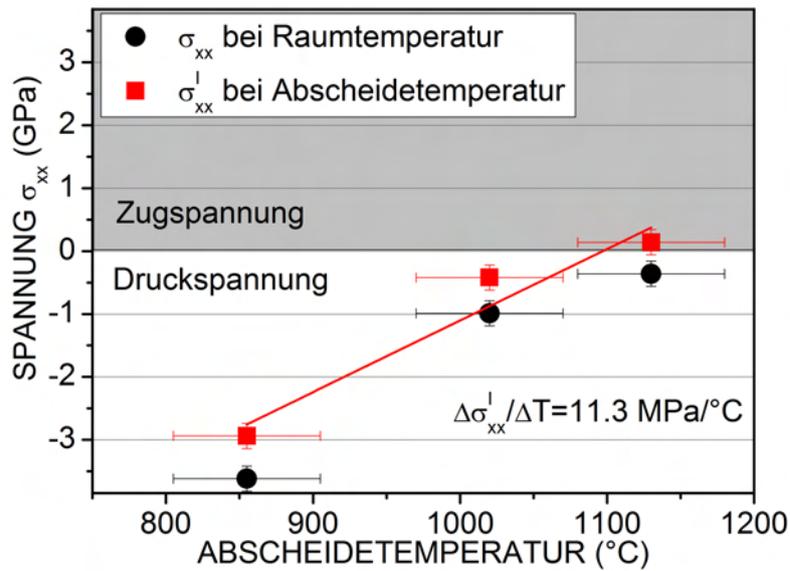


Abbildung 5.25 Abhängigkeit der Spannungen (001)-orientierter Diamantschichten von der Abscheidetemperatur. Die rote Linie stellt einen linearen Fit der intrinsischen Spannungen bei Depositionstemperatur dar.

von Druckspannungen oder Zugspannungen beschreiben, die hier beobachteten Phänomene nicht werden erklären können. In Kap. 5.2.1.3 wurden analoge Experimente für (111)-orientierte Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(111) beschrieben. Aufbauend auf dem Vergleich der Ergebnisse für die beiden Orientierungen wird in Kapitel 5.2.3 ein atomistisches Modell vorgeschlagen, das die kontinuierliche Variation von intrinsischen Spannungen als Funktion der Substrattemperatur durch selektive Anlagerungsprozesse an Versetzungen auf der Oberfläche beschreibt.

5.2.2.3 Herstellung und Analyse von Schichten bis zur mm-Dicke

In den letzten Kapiteln kristallisierte sich heraus, dass die Temperatur der entscheidende Parameter ist, um die Eigenspannungen der heteroepitaktischen Diamantschichten zu kontrollieren. Bei geeigneten Prozessparametern gelingt eine Abscheidung von mm dicken rissfreien Schichten.

5.2.2.3.1 Texturentwicklung

Die strukturellen Eigenschaften der abgeschiedenen Diamantkristalle lassen sich über Rockingkurven und Azimutalscans mittels Röntgenbeugung bestimmen. Abbildung 5.26 zeigt den Verlauf der Mosaizität in Abhängigkeit von der Schichtdicke einer Probe, die sukzessive dicker gewachsen wurde. Der Tilt wurde aus der Rockingkurve des Diamant (004)-Reflexes ($\chi=0^\circ$) bestimmt, der Twist aus dem φ -Scan des (311)-Reflexes ($\chi=72.45^\circ$).

Deutlich zu sehen ist die Abnahme der beiden Werte von $0.8^\circ/1.3^\circ$ bei $1 \mu\text{m}$ Schichtdicke auf $0.1^\circ/0.19^\circ$ bei $70 \mu\text{m}$. Bei weiterer Zunahme der Schichtdicke auf $1000 \mu\text{m}$ verringern sich die Werte deutlich langsamer auf $0.07^\circ/0.12^\circ$. Die Abnahme der Mosaizität mit zunehmender Schichtdicke wurde in [Rol99] für Diamantschichten auf Ir/SrTiO₃(001)-Substraten ebenfalls beobachtet, wobei die maximale Schichtdicke $34 \mu\text{m}$ betrug. Im Diagramm sind die Datenpunkte aus dieser Arbeit eingetragen (grüne und blaue Datenpunkte).

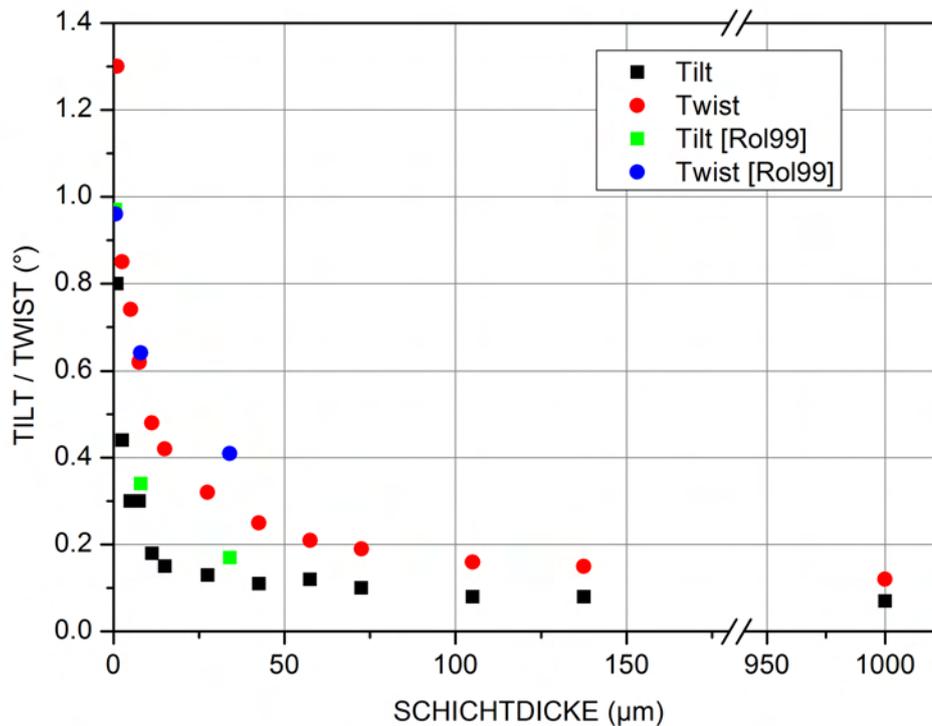


Abbildung 5.26 Tilt- und Twist-Werte (rot und schwarz) von einer Diamantprobe in Abhängigkeit von der Schichtdicke (sukzessives Wachstum und Messen); die Probe wurde bei 150 mbar ohne Zugabe von Stickstoff zum Prozessgas auf einem Ir/YSZ/Si(001)-4°-off-axis-Substrat hergestellt. Zum Vergleich sind Werte aus der Arbeit von [Rol99] (grün und blau) für Dia/SrTiO₃(001) Proben mit eingetragen.

Ein Mechanismus zur Texturverbesserung bis zu Schichtdicken von einigen zehn μm ist in [Sch02] beschrieben. Aus der hohen Nukleationsdichte von epitaktischem Diamant auf Iridium von ca. 10^{11} cm^{-2} folgt, dass die Körner beim Zusammenwachsen der Schicht eine mittlere Größe von $\sim 30 \text{ nm}$ aufweisen. Zudem besitzen sie eine geringe Fehlorientierung von ca. 1° . Diese beiden Faktoren begünstigen aus energetischer Sicht beim Schichtwachstum die Auflösung von Korngrenzen unter Bildung von Disklinationen, was zur Reduzierung der Mosaizität, zur Auflösung des Korngrenzennetzwerks und damit zur Bildung eines defektreichen Einkristalls führt. Betrachtet man hingegen die Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium, greift dieser Mechanismus nicht, da die Nukleationsdichte von epitaktischem Diamant um zwei Größenordnungen kleiner ($\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$) und damit die Korngröße bei der Koaleszenz deutlich größer als auf Iridium ist. Zudem sind die typischen Fehlorientierungswinkel zwischen einzelnen Körnern mit $\sim 5^\circ$ deutlich höher. Unter diesen Voraussetzungen ist die Bildung von Disklinationen unter Auflösung von Korngrenzen energetisch ungünstig.

Bei größeren Schichtdicken kann dieser Mechanismus allerdings die weitere Verringerung der Mosaikbreite nicht mehr erklären, da sich das Korngrenzennetzwerk bereits aufgelöst hat und ein defektreicher Einkristall mit vielen Versetzungen vorliegt [Sch01].

Die laufenden Experimente belegen, dass sie mit einer drastischen Verringerung der Versetzungsdichten einhergeht. Versetzungslinien können sich beim Wachstum mit jeder neuen Atomlage immer weiter zum Rand einer kleinen Probe mit geringen lateralen Dimensionen bewegen. Mit Erreichen des Randes sind sie beim weiteren Kristallwachstum nicht mehr präsent. Im Zentrum einer aus-

gedehnten Probe kann eine Versetzung dagegen nicht einfach enden. Hier ist eine direkte Wechselwirkung zwischen räumlich benachbarten Versetzungen notwendig. Die Wechselwirkung kann bei Burgersvektoren mit entgegengesetzter Richtung zu einer Annihilation führen. Im Kristall verbleibt eine Versetzungsschleife. Darüber wächst der Kristall defektfrei weiter. Je nach Richtung der Burgersvektoren kann es auch zu einer Fusion kommen, nach der die ehemals unabhängigen Versetzungen als eine Versetzung weiterlaufen. Alternativ stoßen sich benachbarte Versetzungen ab und es kommt zu keiner Reduzierung der Versetzungsdichte. Die Dynamik und die Effizienz dieser Prozesse beim Wachstum heteroepitaktischer Diamantschichten sind Thematik aktueller Studien in der Augsburger Diamantgruppe.

5.2.2.3.2 Homogenität der Mosaikbreite

Die laterale Homogenität der Struktur der Proben wurde mit ortsaufgelöster Röntgenbeugung bestimmt. Dazu wurde eine $20 \times 20 \text{ mm}^2$ große, 1.2 mm dicke Diamantschicht abgeschieden und anschließend das Siliziumsubstrat nasschemisch entfernt. Die Kanten der quadratischen Probe sind parallel zu $\langle 110 \rangle$.

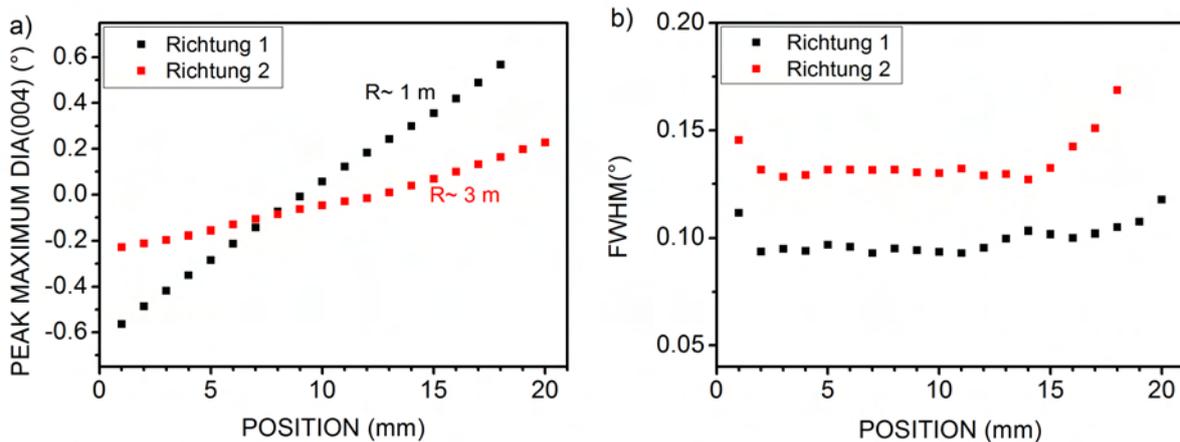


Abbildung 5.27 Lateral aufgelöste Rockingkurven (Messfleckdurchmesser ca. 1 mm) des Dia(004)-Reflexes für eine Diamantschicht ($20 \times 20 \times 1.2 \text{ mm}^3$, die auf Ir/YSZ/Si(001)- 4° -off-axis abgeschieden wurde (Probe: MFAix077, 150 mbar, 100 ppm N_2). Das Siliziumsubstrat wurde nasschemisch entfernt. Die Kanten der Probe sind parallel zu $\langle 110 \rangle$. Richtung 1 ist parallel zur off-axis-Richtung, Richtung 2 senkrecht dazu. Position (10 mm/10 mm) stellt die Probenmitte dar: a) Verschiebung der Position der Rockingkurven; b) FWHM der Rockingkurven

Abbildungen 5.27 a) und b) zeigen die Variation der Peakposition und der Halbwertsbreite von Rockingkurven mit einem Messfleck von ca. 1 mm^2 entlang zweier orthogonaler Achsen über die Probe. Für beide Linienscans variiert die Peakposition monoton über die Probe. Aufgrund der exzellenten Linearität bis zu den Rändern der Probe lässt sich in beiden Fällen ein Biegeradius definieren. Er liegt bei ca. 1 m für die off-axis-Richtung und ca. 3 m für die dazu senkrechte Richtung. Auch bei den Halbwertsbreiten zeigt sich ein signifikanter Unterschied von ca. 30%. Vernachlässigt man die 3 mm breiten Randbereiche, so reduziert sich insbesondere die Standardabweichung und man erhält Halbwertsbreiten von $0.096 \pm 0.003^\circ$ bzw. $0.130 \pm 0.002^\circ$. Im Zentrum der Probe liegt eine bemerkenswerte Homogenität der Mosaikbreite vor.

Eine Vielzahl von Depositionsexperimenten auf off-axis-Substraten ($1 \times 1 \text{ cm}^2$ bzw. $2 \times 2 \text{ cm}^2$) belegt, dass deutliche Unterschiede zwischen den beiden Hauptrichtungen ein allgemeines Phänomen darstellen. Es kann mit der Symmetriebrechung durch den off-axis-Winkel zusammenhängen, wobei

eine höhere Verbiegung in off-axis-Richtung statistisch signifikant häufiger, aber nicht die absolute Regel ist.

5.2.2.3.3 Laterale und schichtdickenabhängige Variation von Mikrospannungen

Mit Hilfe von Röntgenbeugung lassen sich sehr genau die Makrospannungen in einer Schicht bestimmen. Darüber hinaus enthält die Breite der Röntgenreflexe Informationen über die vorhandenen Mikrospannungen, d.h. die räumliche Variation der Spannungszustände. Wegen der begrenzten Ortsauflösung ist damit allerdings keine direkte Korrelation zwischen Ort und lokalen Verspannungen möglich.

Mikroraman besitzt dagegen die Möglichkeit einer Analyse von Probenvolumina $<1 \mu\text{m}^3$. Die Berechnung von Absolutwerten für die lokalen Spannungen aus der Verschiebung der Peakposition des Ramanpeaks, der dem optischen Phonon im Zentrum der Brillouinzone zugeordnet ist, erfordert dabei zwar die Annahme eines Spannungstensors mit einer definierten Symmetrie, doch liefert bereits das Mapping der Peakposition direkte Informationen über die lokale Variation der Spannungen.

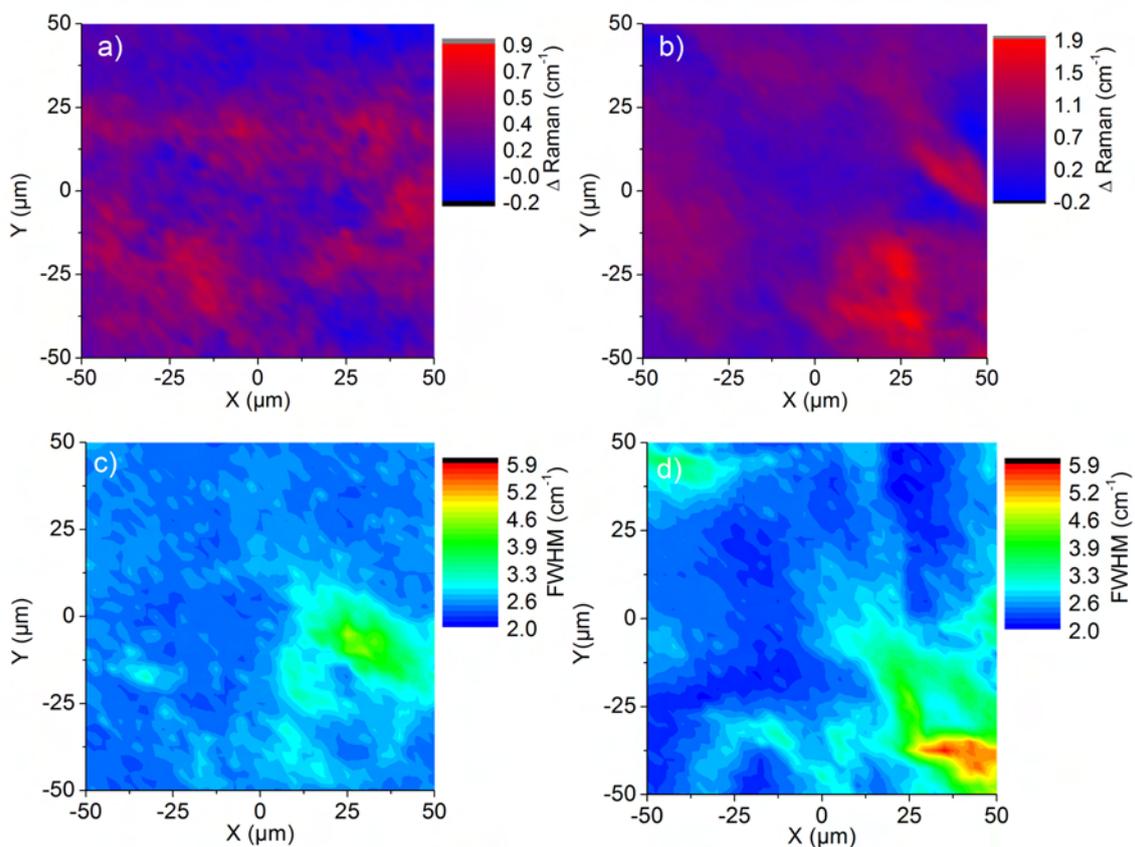


Abbildung 5.28 Ramanmaps auf der Wachstumsoberfläche einer 1.2 mm dicken Probe (Probe: MFAix077, 150 mbar, 100 ppm N_2), Streugeometrie: $Z'(XX)Z$, $X||[110]$, die Schrittweite betrug in beide Richtungen $2.5 \mu\text{m}$: a) Verschiebung der Diamantramanlinie im Bereich 1; b) Verschiebung der Diamantramanlinie im Bereich 2; positive Werte entsprechen biaxialen Druckspannungen; c) Halbwertsbreite der Diamantramanlinie im Bereich 1; d) Halbwertsbreite der Diamantramanlinie im Bereich 2

Abbildung 5.28 zeigt zwei $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ große Bereiche auf einer 1.2 mm dicken heteroepitaktischen CVD-Diamantprobe, die mittels Ramanspektroskopie untersucht wurde. Die Werte der Peakverschiebung gegenüber 1332.4 cm^{-1} , dem intrinsischen Wert für kristallinen Diamant, variieren zwischen -0.2 und 1.9 cm^{-1} . Im Mittel sind sie zu höheren Werten verschoben (Abb. 5.28 a)

0.26 cm^{-1} , Abb. 5.28 b) 0.72 cm^{-1}), was darauf hindeutet, dass makroskopisch in diesem Bereich leichte Druckspannungen vorliegen.

Die Halbwertsbreiten sind in 5.28 c) und d) aufgetragen. Sie variieren zwischen 2.0 und 5.9 cm^{-1} , wobei die blaue Färbung anzeigt, dass deutlich über die Hälfte des analysierten Volumens Werte $< 3 \text{ cm}^{-1}$ aufweist. Berücksichtigt man, dass ein perfekter Einkristall unter den gewählten Messbedingungen eine Halbwertsbreite von 1.6 cm^{-1} besitzt, die epitaktischen Schichten nach der Nukleation und wenigen Mikrometern Wachstum bei $5\text{--}10 \text{ cm}^{-1}$ liegen, so belegen die vorliegenden Messungen bereits eine drastische strukturelle Verbesserung nach 1.2 mm Dickenwachstum. Die Bereiche mit erhöhter Halbwertsbreite weisen auf Stellen größerer Dichte an strukturellen Defekten hin.

Unter Annahme eines ebenen biaxialen Spannungszustandes in der (001)-Ebene ergeben sich aus den gemittelten Peakverschiebungen Druckspannungen von -0.16 GPa bzw. -0.44 GPa (Gl. 2.14, [Sch00]). Die Messungen lassen auf eine gute Homogenität der Probe schließen. XRD-Messungen stützen die Ramanmessungen. Auch die gleichmäßige Verteilung der Halbwertsbreiten des Diamantramanpeaks lassen auf eine homogene Probe schließen.

Für die Analyse des Mikrostresses in Abhängigkeit der Schichtdicke wurde mit Hilfe eines Laserschneiders eine 1.2 mm dicke Probe entlang [110] durchgeschnitten. An der so entstandenen Seitenfläche können Querschnittsmessungen mittels Mikroraman durchgeführt werden. Graphitische Rückstände, die durch das Laserschneiden zustande kommen, wurden mit Hilfe eines Wasserstoffplasmaprozesses entfernt.

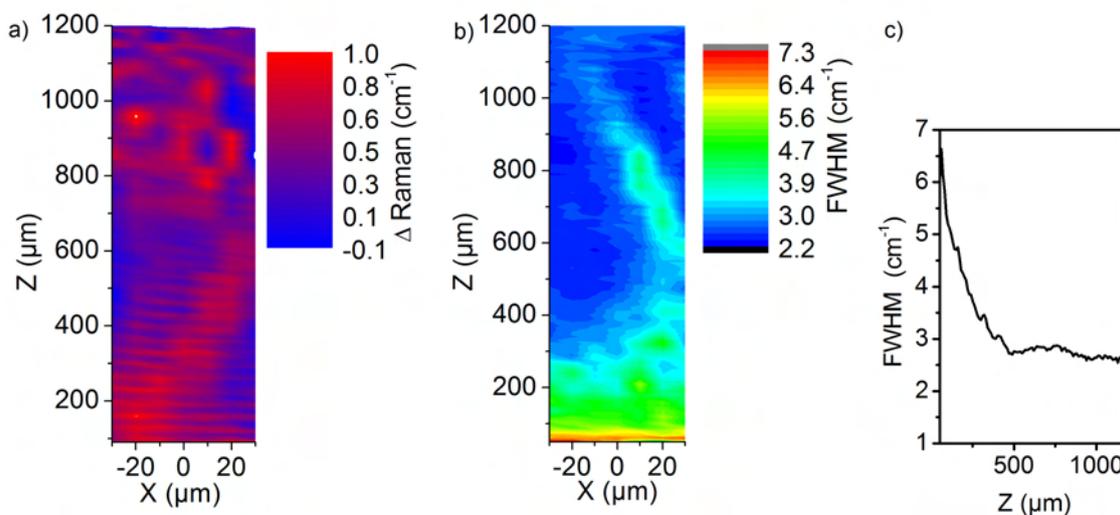


Abbildung 5.29 Ramanmap des Querschnitts einer 1.2 mm dicken Diamantschicht, Streugeometrie: $Z'(XX)Z$, $X||[110]$, Schrittweite in beide Richtungen: $10 \mu\text{m}$: a) Verschiebung des Diamantramanpeaks gegenüber der Diamantreferenzlinie; b) Halbwertsbreite des Diamantramanpeaks; c) gemittelte Halbwertsbreite über X aus b)

Abbildung 5.29 a) zeigt eine Karte der Verschiebung der Diamantramanlinie gegenüber der Diamantreferenzlinie. Über die gesamte Dicke des Kristalls liegt die Verschiebung zur Diamantreferenzlinie bei maximal 1 cm^{-1} (Mittelwert: 0.45 cm^{-1}). Abbildung 5.29 b) zeigt die Halbwertsbreite des Diamantramanpeaks und c) die über x gemittelte Halbwertsbreite. Diese verringert sich von der Nukleationsseite her von ca. 7 cm^{-1} innerhalb von $300 \mu\text{m}$ auf ca. 4 cm^{-1} . Bis zur Wachstumsseite bei $1200 \mu\text{m}$ fällt sie weiter auf ca. 2.5 cm^{-1} ab.

Die Verschiebung der Diamantramanlinie lässt auf niedrige Eigenspannungen von wenigen Hundert MPa über den gesamten Querschnitt zurückschließen. Der Verlauf der Halbwertsbreite des Ra-

manpeaks zeigt die Verbesserung der Kristallqualität mit steigender Schichtdicke. Dies steht auch im Einklang mit der vorhin beschriebenen Verringerung der Mosaizität mit steigender Schichtdicke (Kapitel 5.2.2.3.1), die mittels Röntgenbeugung bestimmt wurde. Zu Beginn des Wachstums liegt noch ein Korngrenzenetzwerk mit vielen Versetzungen vor, weshalb ein breiter Ramanpeak gemessen wird. Mit steigender Schichtdicke löst sich das Korngrenzenetzwerk auf, und es bildet sich ein defektreicher Einkristall. Im weiteren Verlauf des Wachstums wird sich die Zahl der Versetzungen weiter reduzieren. Dies belegt auch die Verringerung der Ramanhalbwidthsbreite auf 2.5 cm^{-1} .

5.2.3 Entstehung intrinsischer Spannungen beim Wachstum epitaktischer Diamantschichten

In den beiden vorigen Kapiteln zeigte sich sowohl beim Wachstum von (001)- als auch (111)-orientiertem heteroepitaktischen Diamant eine systematische Variation der intrinsischen Spannungen in der Schicht mit der Abscheidetemperatur. Abbildung 5.30 fasst diese Abhängigkeit noch einmal für beide Orientierungen zusammen. Im direkten Vergleich zeigt sich, dass das grundsätzliche Verhalten bei den beiden Orientierungen ähnlich ist, d.h. für niedrige Abscheidetemperaturen befindet sich das System im Druckspannungsbereich, und für höhere Abscheidetemperaturen verschiebt sich das Ganze in den unverspannten Zustand bzw. sogar in den Zugspannungsbereich. Allerdings unterscheiden sich die Absolutwerte der Temperatur für gleiche Spannungen der beiden Orientierungen um ca. 200°C . Beim (111)-orientierten Diamant lassen sich über Variation der Temperatur Eigenspannungen von -2 GPa (Druck) bis $+2.2 \text{ GPa}$ (Zug) realisieren, bei der (001)-Orientierung liegen die Werte zwischen -3.6 GPa und -0.35 GPa . Versuche bei der letztgenannten Orientierung mit noch höheren Abscheidetemperaturen führten zum Ablösen des Diamantfilms bzw. keinem epitaktischen Wachstum mehr.

Ein plausibles Modell für die Entwicklung der Wachstumsspannungen muss in der Lage sein, neben den vergleichsweise hohen Absolutwerten auch das Auftreten von Spannungen mit beiderlei Vorzeichen, wie sie auf den zwei untersuchten Kristallflächen experimentell beobachtet wurden, zu beschreiben. Dies schränkt den Kreis möglicher Mechanismen wesentlich ein.

5.2.3.1 Intrinsische Spannungen beim homoepitaktischen Wachstum auf Einkristallen

Wegen der Komplexität des Multischichtsystems ist a priori nicht auszuschließen, dass es eine wesentliche Rolle beim Spannungsaufbau spielt. Alternativ dazu sind Prozesse zu diskutieren, die ausschließlich mit der chemischen Gasphasenabscheidung der epitaktischen Diamantschichten zu tun haben. Für eine systematische Untersuchung der beiden Alternativen werden in diesem Kapitel Experimente zum homoepitaktischen Wachstum beschrieben.

In der Literatur gibt es bisher nur sporadische Berichte über die Entstehung von Spannungen bei der Homoepitaxie [Mer04] [Mer05]. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass kein überzeugender Vorschlag für die zugrunde liegenden Mechanismen gegeben werden konnte.

Die vorliegenden homoepitaktischen Wachstumsexperimente auf (001)-orientierten Einkristallen aus der HPHT-Synthese beschränken sich gezielt auf den Bereich tiefer Temperaturen, bei denen die höchsten Absolutwerte bei den vorhergehenden Heteroepitaxieprozessen gemessen wurden. Im Einzelnen wurden die $20 \pm 5 \text{ }\mu\text{m}$ dicken homoepitaktischen Schichten bei einer niedrigen Depositionstemperatur von ca. 850°C und einem Druck von 200 mbar und $8\% \text{ CH}_4$ abgeschieden.

Abbildung 5.31 a) zeigt das RS-Map des Diamant (311)-Reflexes bei $\chi=72.45^\circ$, der in symmetrischer Skewgeometrie aufgenommen wurde. In 5.31 b) ist der Schnitt bei $\Delta\omega=0^\circ$ gezeigt. Der Hauptpeak bei $\Delta\omega=0^\circ$ und $2\theta=91.49^\circ$ wird durch das HPHT-Substrat verursacht. Diesem ist der Analysator Streak überlagert, der um den Braggwinkel geneigt ist. Der kleinere und breitere Peak bei $2\theta=91.72^\circ$ ist der abgeschiedenen Schicht zuzuschreiben und ist deutlich vom Substratpeak getrennt. Der Abstand entlang 2θ entspricht einer Kompression des in-plane-Netzebenenabstandes

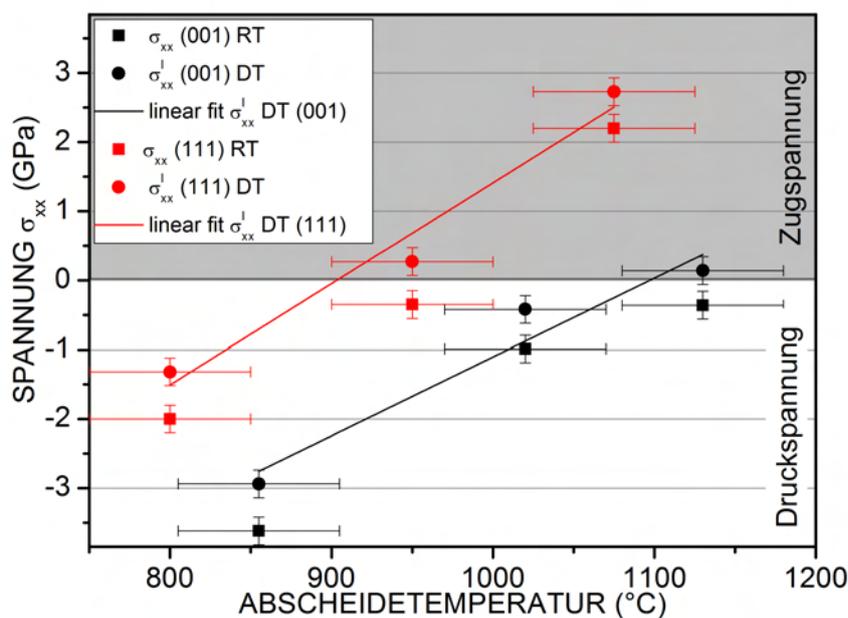


Abbildung 5.30 Vergleich der Spannungen in heteroepitaktischen Diamantschichten ((001)- und (111)-orientiert) für unterschiedliche Abscheidetemperaturen. RT steht für Raumtemperatur, DT für Abscheidetemperatur. Die DT-Werte entsprechen den intrinsischen Spannungen und wurden unter Verwendung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und Silizium aus den RT-Werten berechnet.

um $\epsilon_{11}=0.21\%$. In Abbildung 5.31 c) und d) sind jeweils Schnitte bei festem 2θ -Wert durch das RSM abgebildet. Die Halbwertsbreite bei $2\theta=91.49^\circ$ liegt bei 0.007° und bei $2\theta=91.72^\circ$ bei 0.080° . Der ω -Scan der Schicht ist also über eine Größenordnung breiter als der des Substrats.

In Abbildung 5.31 e) und f) ist das RSM des (004)-Reflexes und der Schnitt durch das Map bei $q_{\parallel}=0$ dargestellt. Der Peak des Substrats liegt bei $q_{\perp}=11.216 \text{ \AA}^{-1}$. Der Peak der Schicht hat sein Maximum bei einem kleineren q_{\perp} Wert von 11.210 \AA^{-1} . Zu betonen ist dabei, dass es sich bei dem Signal von der Schicht um einen eigenständigen Peak und nicht etwa nur um eine Schulter handelt. Diese Tatsache hat wichtige Konsequenzen für die nachfolgende Diskussion der zugrunde liegenden Mechanismen. Der Abstand entlang q_{\parallel} entspricht einer Dehnung senkrecht zur Oberfläche von $\epsilon_{33}=0.045\%$. In Abbildung 5.31 g) und h) sind jeweils Schnitte bei festem 2θ -Wert durch das RSM abgebildet. Die Halbwertsbreite bei $q_{\perp} = 11.210 \text{ \AA}^{-1}$ liegt bei 0.01 \AA^{-1} und bei $q_{\perp} = 11.216 \text{ \AA}^{-1}$ bei 0.002 \AA^{-1} . Über Gleichung 3.11 lässt sich daraus die Halbwertsbreite für den Tilt zu 0.070° bzw. 0.014° berechnen. Somit ist die Rockingkurve der Schicht um einen Faktor 5 breiter als die des Substrats. Aus der Kombination der beiden RSMs lassen sich biaxiale Spannungen von -2.4 GPa berechnen.

Diese Röntgenbeugungsmessungen liefern eine integrale Informationen der Probe. Man kann dem θ - 2θ -Diffraktogramm entnehmen, dass Bereiche in der Probe unter hoher Spannung stehen, doch ist keine Zuordnung zur Tiefe möglich. Um Aufschluss über die Spannungsverteilung in die Tiefe der Schicht zu erhalten, wurden hochaufgelöste μ -Raman Tiefenprofile gemessen.

Abbildung 5.32 a) zeigt eine Sequenz von Ramanspektren, die von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von ca. $50 \mu\text{m}$ aufgenommen wurden. In Abbildung 5.32 b) sind die gleichen Ramanspektren wie in a) nach Abzug des Substratpeaks dargestellt, um den Peak der verspannten Schicht besser

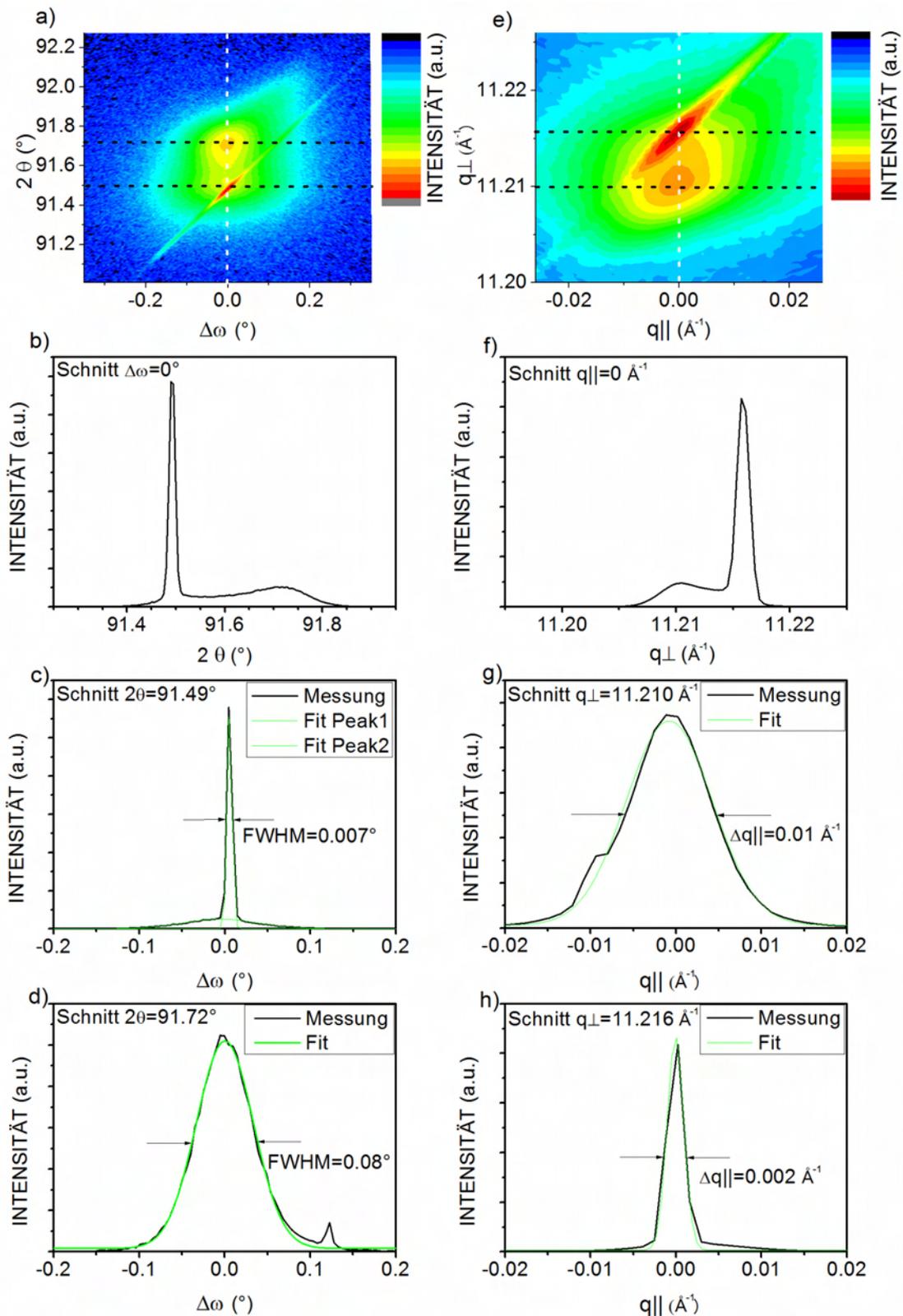


Abbildung 5.31 20 μm dicke druckverspannte homoepitaktische Diamantschicht auf (001)-HPHT-Ib-Substrat:

a) $\Delta\omega$ - 2θ -Map des Diamant (311)-Reflexes bei $\chi=72.45^\circ$ in symmetrischer Skewgeometrie; b) Schnitt bei $\Delta\omega=0^\circ$; c) Schnitt bei $2\theta=91.49^\circ$; d) Schnitt bei $2\theta=91.72^\circ$; e) RS-Map des Diamant (004)-Reflexes bei $\chi=0^\circ$; f) Schnitt bei $q_{||}=0 \text{ \AA}^{-1}$; g) Schnitt bei $q_{\perp}=11.210 \text{ \AA}^{-1}$; h) Schnitt bei $q_{\perp}=11.216 \text{ \AA}^{-1}$

herauszuarbeiten. Die Diamantramanlinie an der Oberfläche zeigt eine Verschiebung von 3.9 cm^{-1} gegenüber dem Substratpeak. Bis in eine Tiefe von $19.4 \mu\text{m}$ geht die Verschiebung des Ramanpeaks der CVD-Schicht auf 2.3 cm^{-1} zurück. Die noch tiefer liegenden Messpunkte zeigen nur noch die unverschobene Diamantramanlinie des Substrats. Die biaxial verspannte CVD-Schicht ist demnach vom HPHT-Substrat zu unterscheiden. Innerhalb weniger μm bauen sich intrinsische biaxiale Spannungen von -1.4 GPa auf. Bis zur Oberfläche hin erhöhen sich diese auf -2.38 GPa . Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsmessungen. Wertet man noch die Halbwertsbreiten der Diamantramanpeaks aus, zeigt sich, dass der Peak der CVD-Schicht eine FWHM von 2.5 cm^{-1} , und der des HPHT-Substrats 1.8 cm^{-1} hat. Diese Verbreiterung deutet auf höhere Defekt- insbesondere Versetzungsdichten hin.

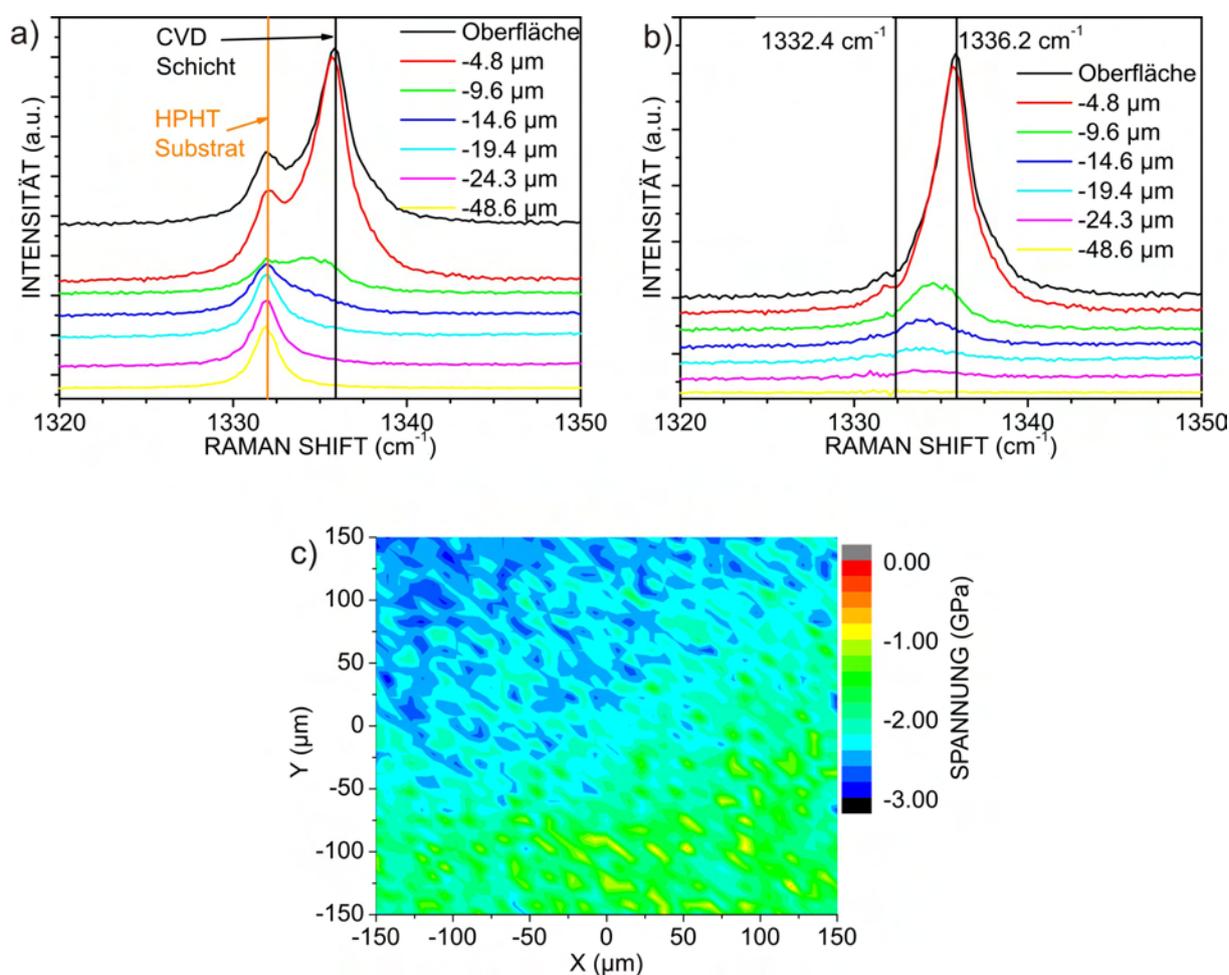


Abbildung 5.32 Druckverspannte Diamantschicht (ca. $20 \mu\text{m}$) auf (001)-HPHT-Ib-Substrat: a) Raman-spektren in unterschiedlicher Tiefe; b) Ramanspektren in unterschiedlicher Tiefe nach Abzug des Substrat-peaks; c) Ramanmap an der Oberfläche: Unter Annahme eines biaxialen Spannungszustandes in der (001)-Ebene wurden die Spannungen mittels Gl. 2.14 berechnet, Schrittweite: $7.5 \mu\text{m}$; Streugeometrie: $Z'(XX)Z$, $X||[110]$, Laserwellenlänge: 514.53 nm , konfokale Optik, bei den Tiefenangaben wurde der Einfluss des Brechungsindex von Diamant berücksichtigt.

Um Informationen über die laterale Verteilung der Spannungen in der Schicht zu erhalten, wurde ein Ramanmapping eines $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ großen Feldes direkt an der Oberfläche der Probe gemessen. Dabei ist bei der Messung sehr darauf zu achten, dass sich die Probenoberfläche nicht aus dem Laserfokuspunkt herausbewegt, da sonst über die konfokale Optik nicht das Signal der Oberfläche aufgenommen wird. Die Probe muss also vor der Messung exakt ausgerichtet werden. Aus den

Peakverschiebungen des Diamantramanpeaks gegenüber der Diamantreferenzlinie lassen sich unter Annahme eines biaxialen Spannungszustandes Absolutwerte für die Spannungen bestimmen.

Abbildung 5.32 c) zeigt das so entstandene Map. Farblich sind die daraus resultierenden biaxialen Spannungen dargestellt (blau: Druckspannungen; rot: unverspannt). Zu erkennen ist, dass es durchaus eine Variation der Spannungen innerhalb dieses Messfeldes gibt. Dabei sind Schwankungen auf einer Längenskala von einigen 100 μm zwischen -3 und -1 GPa zu beobachten. Dies zeigt sich in der Karte in der Farbänderung von bläulich in der linken oberen Ecke nach grün-gelblich in der unteren rechten Ecke. Zusätzlich findet auf einer kleineren Längenskala eine zusätzliche Modulation von einigen 100 MPa innerhalb dieser größeren Bereiche statt. Damit zeigt sich, dass keine räumlich homogene Verteilung des Spannungsaufbaus vorliegt, was Rückschlüsse über den Mechanismus zulässt.

Bei der Bewertung der Ergebnisse zur lateralen Homogenität ist zu berücksichtigen, dass bei jedem Datenpunkt durch die simultane Aufnahme einer Referenzlinie eine Absolutgenauigkeit der Ramanlinienposition von 0.1 cm^{-1} (entspricht 0.06 GPa biaxialen Spannungen) gewährleistet ist. Die beobachtete Variation findet auf zwei Längenskalen statt. Eine kurzwellige Modulation über Distanzen von einigen 10 μm mit Amplituden <1 GPa und eine langwellige Modulation über eine Distanz von einigen 100 μm mit Unterschieden von 2 GPa. Während erstere auf lokale Variation von Versetzungsdichten hinweist und u.a. wichtige Informationen zum lokalen Aufbau der Spannungen enthält, könnte der drastische Unterschied zwischen links oben und rechts unten in Abbildung 5.32 c) auf unterschiedliche Wachstumssektoren bei der Synthese des HPHT-Substratmaterials hinweisen. Beide Fragen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

Die hier beschriebenen Ergebnisse zum Wachstum auf einem HPHT-Einkristall sind ein erster gewichtiger Hinweis, dass die Erklärung für die Entstehung der intrinsischen Spannungen in den Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si nicht beim Multischichtsubstrat zu suchen ist, sondern mit dem CVD-Wachstum einkristalliner Diamantschichten zusammenhängt. Um die obige Beobachtung zu erhärten und dieses Phänomen im Detail weiter zu untersuchen, wurden bei identischen Prozessbedingungen homoepitaktische Schichten auf insgesamt 15 weiteren HPHT-Kristallen abgeschieden. Überraschenderweise konnten nur bei zwei dieser Proben Eigenspannungen von über -2 GPa gemessen werden. Bei den übrigen waren die CVD-Schichten nur unwesentlich verspannt.

Mangelnde Reproduzierbarkeit der Prozessbedingungen scheidet als Erklärung für diese enormen Unterschiede aus. Die Ursachen sind vielmehr in den Eigenschaften der HPHT-Kristalle und insbesondere ihren Oberflächen zu suchen. HPHT-Kristalle enthalten typischerweise Bereiche mit unterschiedlichen Wachstumssektoren, die unterschiedlich viel Stickstoff aufgenommen haben [Dun08] und sich auch in der Defektdichte unterscheiden. Ihre Versetzungsdichten liegen typischerweise zwischen $10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$ [Bal09]. Beim mechanischen Polieren können zusätzlich Defekte erzeugt werden, an denen weitere Versetzungen nukleieren [Ach09]. Im Vergleich zu den HPHT-Kristallen sind nach früheren TEM-Untersuchungen bei Heteroepitaxieschichten auf Iridium höhere Defektdichten und insbesondere um einige Größenordnungen höhere Versetzungsdichten zu erwarten (ca. 10^9 cm^{-2} [Sch01]). Diese Beobachtungen legen die Vermutung nahe, dass die höhere kristalline Perfektion der HPHT-Kristalle in der Regel die Entstehung von Eigenspannungen verhindert. Bei einzelnen Exemplaren ist entweder die strukturelle Qualität deutlich niedriger oder aber mangelhaftes Polieren hat zu einer drastischen Erhöhung der Defektdichte an der Oberfläche geführt, sodass diese sich im Spannungsaufbau ähnlich wie die Heteroepitaxieproben verhielten.

5.2.3.2 Intrinsische Spannungen beim homoepitaktischen Wachstum auf geschädigten Einkristallen

Aufbauend auf obiger Arbeitshypothese sollte nun versucht werden, die Oberfläche so kontrolliert zu schädigen, dass beim weiteren Wachstum zuverlässig ein Spannungsaufbau stattfindet. Ein Rezept für dieses Vorgehen lieferte eine frühere Arbeit [Sch02b], in der beim homoepitaktischen Wachstum

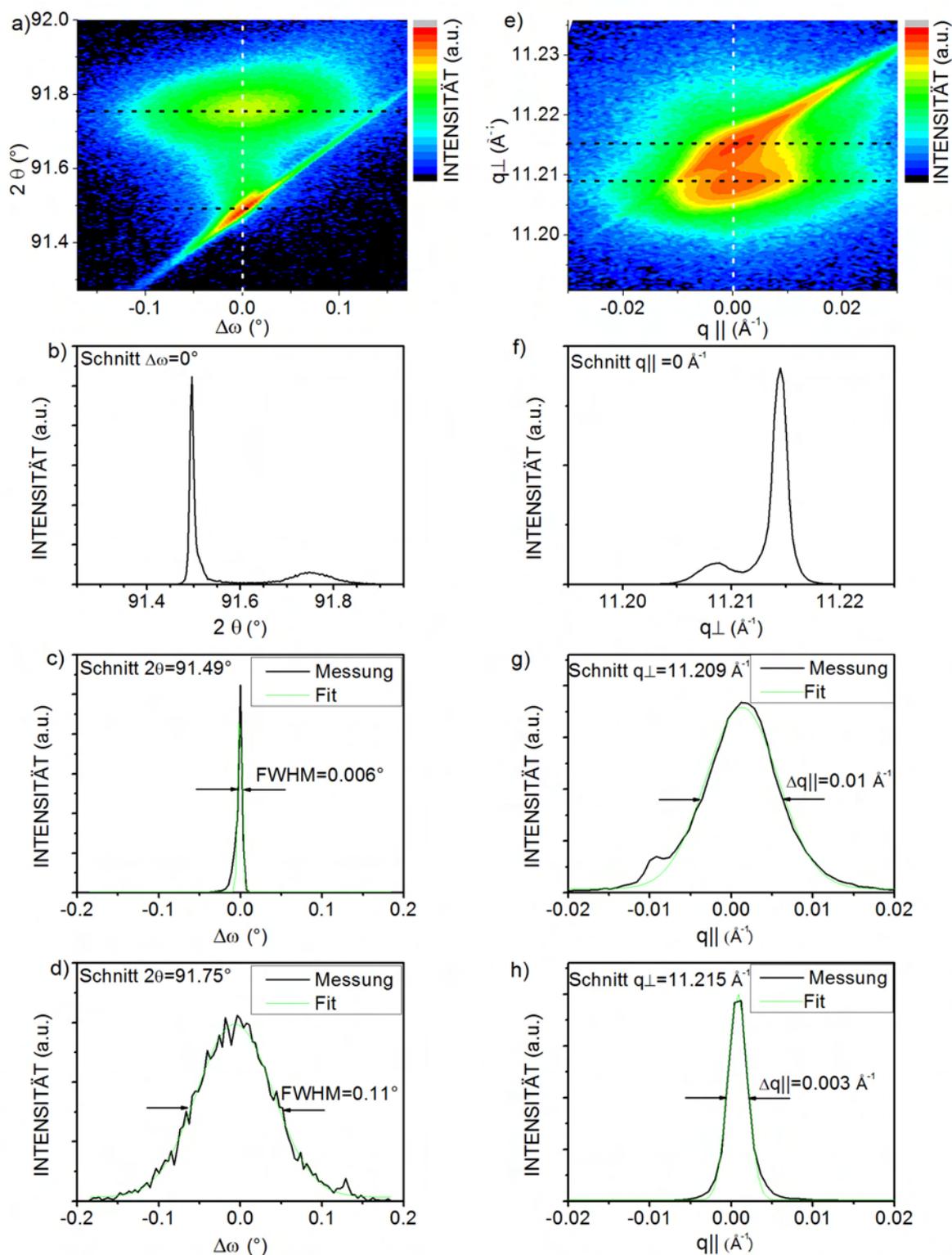


Abbildung 5.33 20 μm dicke druckverspannte Diamantschicht auf einem (001)-HPHT-Ib-Substrat, auf dem Defekte durch eine Vorbehandlung mit einem spannungsunterstütztem Wachstumsschritt (siehe Text) generiert wurden:

a) $\Delta\omega$ - 2θ -Map des Diamant (311)-Reflexes bei $\chi=72.45^\circ$ in symmetrischer Skewgeometrie; b) Schnitt bei $\Delta\omega=0^\circ$; c) Schnitt bei $2\theta=91.49^\circ$; d) Schnitt bei $2\theta=91.75^\circ$; e) RS-Map des Diamant (004)-Reflexes bei $\chi=0^\circ$; f) Schnitt bei $q_{||}=0 \text{ \AA}^{-1}$; g) Schnitt bei $q_{\perp}=11.209 \text{ \AA}^{-1}$; h) Schnitt bei $q_{\perp}=11.215 \text{ \AA}^{-1}$

auf HPHT-Kristallen ein Mikrowellenplasma mit einer moderaten Biasspannung kombiniert wurde. Abhängig von der Spannung konnten verschiedenste Szenarien von einer geringen Schädigung des Kristallgitters, über ein Aufspalten der Oberfläche in individuelle Mosaikblöcke bis hin zu einem Übergang zu polykristallem Wachstum gezielt eingestellt werden.

Für die im Folgenden beschriebenen Experimente wurde ein ein- bis zweistündiger Wachstumschritt bei 40 mbar, ca. 800°C, 2% CH₄ und zusätzlich angelegter Biasspannung von 80–100 V auf (001)-orientierten HPHT-Substraten durchgeführt. Die Dicke der gestörten Schicht liegt dabei bei 0.5 - 1 µm. Anschließend wurden unter Wachstumsbedingungen, die bei heteroepitaktischen Schichten Druckspannungen erzeugen (~200 mbar, 850°C, 8% CH₄), 20±5 µm dicke homoepitaktische Diamantschichten auf den vorbehandelten Substraten abgeschieden.

Abbildung 5.33 a) zeigt ein RS-Map des Diamant (311)-Reflexes bei $\chi=72.45^\circ$ und b) den Schnitt durch das RSM bei $\Delta\omega=0^\circ$. Neben dem Substratpeak bei $\Delta\omega=0^\circ$ und $2\theta=91.49^\circ$ mit überlagertem Analysatorstreak ist ein zweiter Peak bei einem 2θ -Wert von 91.75° zu sehen, der durch die biaxial verspannte CVD Schicht zustande kommt. In Abbildung 5.33 c) und d) sind jeweils Schnitte bei festem 2θ -Wert durch das RSM abgebildet. Die Halbwertsbreite bei $2\theta=91.49^\circ$ liegt bei 0.006° und bei $2\theta=91.75^\circ$ bei 0.11° . Der ω -Scan der Schicht ist also über eine Größenordnung breiter als der des Substrats.

Abbildung 5.33 e) zeigt das RSM des Diamant (004)-Reflexes bei $\chi=0^\circ$ und f) den Schnitt durch das Map bei $q_{\parallel}=0$. Dabei ist neben dem Substratpeak bei $q_{\parallel}=0$ und $q_{\perp}=11.215 \text{ \AA}^{-1}$ mit überlagertem Analysatorstreak ebenfalls ein zweiter Peak zu sehen, der zu einem kleineren q_{\perp} -Wert von 11.209 \AA^{-1} verschoben ist. Die Halbwertsbreite bei $q_{\perp} = 11.209 \text{ \AA}^{-1}$ liegt bei 0.01 \AA^{-1} und bei $q_{\perp} = 11.215 \text{ \AA}^{-1}$ bei 0.003 \AA^{-1} . Dies entspricht einer Halbwertsbreite des Tilts von 0.07° bzw. 0.02° . Somit ist der Scan der Schicht um einen Faktor 3 breiter als der des Substrats.

Aus den Verschiebungen der Peaks der CVD-Schicht gegenüber dem Substrat lassen sich die ϵ_{11} - und ϵ_{33} -Werte bestimmen, wodurch wieder die Eigenspannungen ermittelt werden können. Dabei ergibt sich ein hoher Wert von -2.8 GPa ähnlich dem Kristall ohne Biasschädigung.

An dieser Probe wurden ebenfalls tiefenaufgelöste μ -Ramanmessungen durchgeführt (Abb. 5.34 a), b)). Im Spektrum, das an der Oberfläche der Probe aufgenommen wurde, zeigt sich eine Verschiebung der Diamantramanlinie um 2.7 cm^{-1} zu größeren Wellenzahlen gegenüber dem Substratpeak. Die Verschiebung nimmt bis in die Tiefe von 19.4 \mu m auf 2.1 cm^{-1} ab. Für noch tiefer in der Probe liegende Messpunkte misst man nur den unverschobenen Diamantramanpeak des Substrats. Die biaxial verspannte CVD-Schicht ist gut vom HPHT-Substrat zu unterscheiden. Innerhalb weniger μm bauen sich intrinsische biaxiale Spannungen von -1.3 GPa auf. Bis zur Oberfläche steigen diese auf -1.7 GPa an. Bei der nachfolgenden Diskussion wird der Unterschied in den Spannungen zwischen Raman- und Röntgenmessung weiter ausgeführt. Die Halbwertsbreiten der Diamantramanpeaks zeigen, dass der Peak der CVD-Schicht eine FWHM von 2.4 cm^{-1} , und der des HPHT-Substrats von 1.9 cm^{-1} besitzt.

Um Informationen über die laterale Verteilung der Spannungen in der Schicht zu erhalten, wurde ein Ramanmapping eines $200 \times 200 \text{ \mu m}^2$ großen Feldes direkt an der Oberfläche der Probe gemessen. Aus den einzelnen Spektren kann unter Annahme eines biaxialen Spannungszustandes die Spannung aus der Verschiebung der Diamantramanlinie berechnet werden.

Abbildung 5.34 c) zeigt das so entstandene Map. Farblich sind die daraus resultierenden biaxialen Spannungen dargestellt (blau: Druckspannungen; rot: unverspannt). Zu erkennen ist, dass es eine leichte Variation der Spannungen innerhalb dieses Messfeldes gibt. Wie schon bei der homoepitaktischen Probe (Abb. 5.32 c)) sind dabei Schwankungen auf einer Längenskala von einigen 100 \mu m zu beobachten, wobei die Absolutwerte hier zwischen -1.6 und -0.9 GPa variieren. Dies zeigt sich in der Karte in der Farbänderung von bläulich in der linken oberen Ecke nach grün in der unteren rechten Ecke.

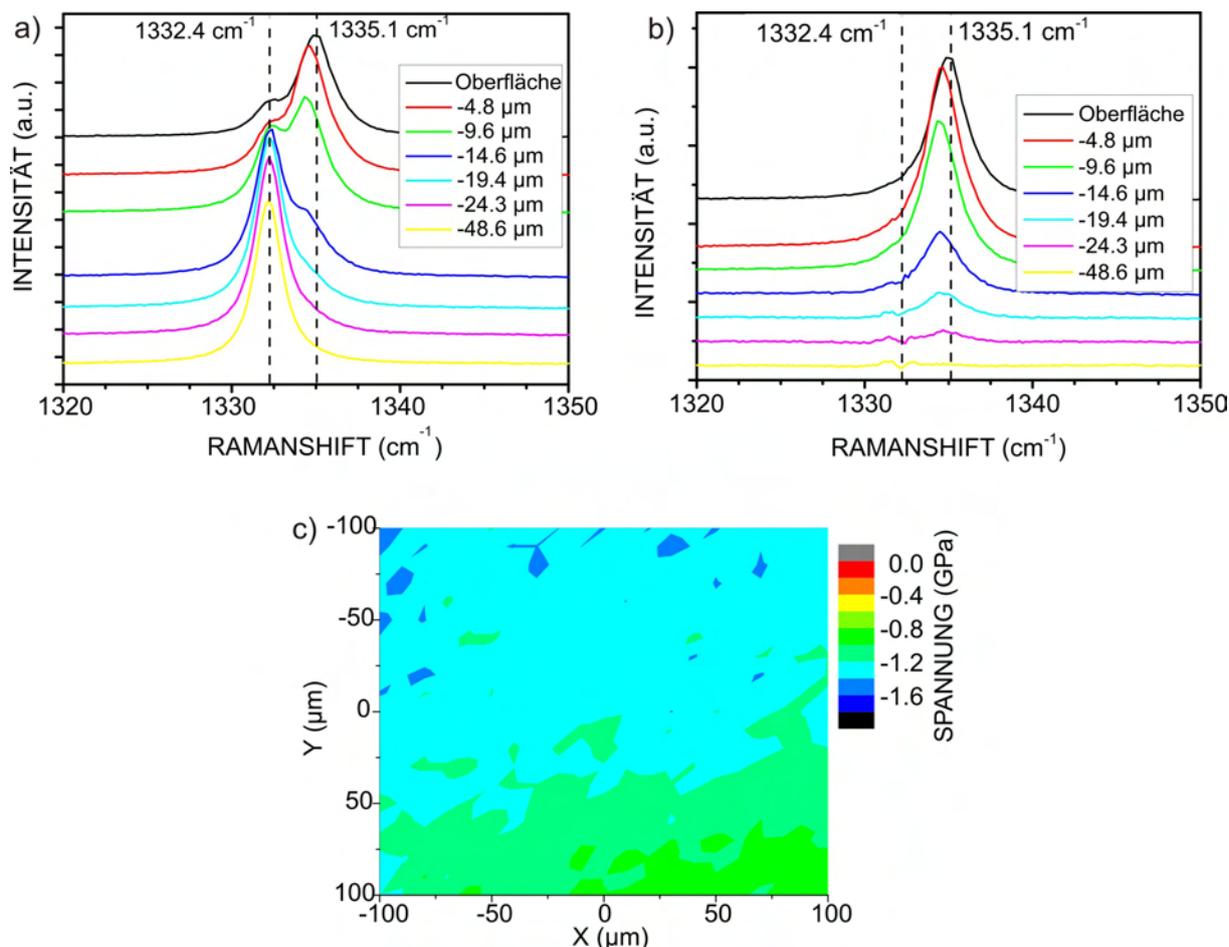


Abbildung 5.34 Tiefenaufgelöste Ramanspektren an einer ca. 20 μm dicken druckverspannten Diamantschicht auf einem (001)-HPHT-Ib-Substrat, auf dem Defekte durch eine Vorbehandlung mit spannungsunterstütztem Wachstumsschritt (siehe Text) generiert wurden: a) Ramanspektren in unterschiedlicher Tiefe; b) Ramanspektren in unterschiedlicher Tiefe nach Abzug des Substratpeaks; c) Ramanmap an der Oberfläche: Unter Annahme eines ebenen biaxialen Spannungszustandes in der (001)-Ebene wurden die Spannungen berechnet, Schrittweite: 10 μm ; Streugeometrie: $Z'(XX)Z$, $X||[110]$, Laserwellenlänge: 514.53 nm, konfokale Optik, bei den Tiefenangaben wurde der Einfluss des Brechungsindex von Diamant berücksichtigt.

Die langwellige Modulation kann, wie im vorigen Kapitel schon erwähnt, auf unterschiedliche Wachstumssektoren des Substrats hindeuten. Die kurzwellige Modulation, die im vorigen Kapitel beobachtet wurde, ist hier kaum ausgeprägt. Es muss aber auch berücksichtigt werden, dass der Vorbehandlungsschritt zur Generation von Defekten am Substrat durchgeführt wurde. Wie homogen dies geschieht, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Die Abweichung zwischen den Werten der biaxialen Spannungen, die mittels Röntgenbeugung (-2.8 GPa) und mittels Raman (-1.7 GPa) gemessen wurde, kann auf unterschiedliche Bereiche, die auf der Probe analysiert wurden, zurückgeführt werden. Wie das Ramanmapping zeigt, liegt ja eine laterale Variation der Spannungen im Bereich mehrerer 100 μm vor.

Durch den Vorbehandlungsschritt der HPHT-Substrate, bei dem durch Wachstum unter Biaspannung Defekte an der Oberfläche generiert werden, konnte bei fünf von sechs Proben eine druckverspannte homoepitaktische CVD-Schicht hergestellt werden. Damit erhärtet sich die Vermutung, dass strukturelle Defekte an der Oberfläche den Aufbau von Spannungen beim CVD-Wachstum kontrollieren.

Um als Ursache des Spannungsaufbaus chemische Defekte in der CVD-Schicht wie Fremdatome, insbesondere Silizium und Stickstoff, auszuschließen, wurden Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Durch diese Messungen an der CVD-Schicht lassen sich qualitative Aussagen über Silizium- (SiV Zentrum) und Stickstoffeinbau (NV Zentren) machen. In Abbildung 5.35 ist ein Spektrum einer druckverspannten Schicht gezeigt. Der Untergrund des Diamantramanpeaks von ca. 2500 wird durch das HPHT-Substrat, das substitutionellen Stickstoff enthält, verursacht. Weder das NV^0 - (575 nm), das NV^- (638 nm) noch das SiV-Zentrum (738 nm) sind im Spektrum zu sehen. Die Stellen, an denen deren Peaks erwartet werden, sind im Diagramm markiert. Die Lumineszenzmessung liefert zwar keine quantitativen Ergebnisse, allerdings legt die völlige Abwesenheit von NV- und SiV-Linien nahe, dass Stickstoff und Silizium bei den Prozessen, die zur Entstehung von Wachstumsspannungen beim epitaktischen Wachstum führen, keine entscheidende Rolle spielen.

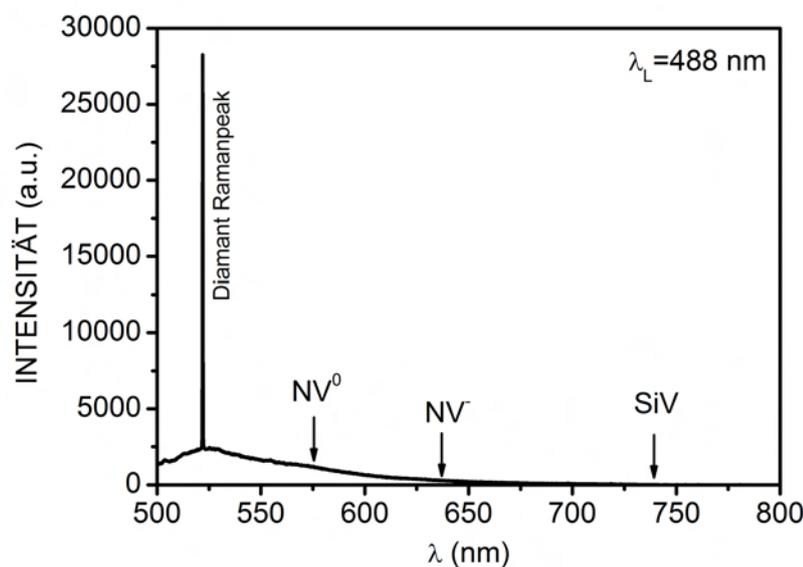


Abbildung 5.35 Photolumineszenzspektrum an der Oberfläche der homoepitaktischen druckverspannten Diamantschicht auf dem (001)-HPHT-Substrat, auf dem Defekte durch eine Vorbehandlung mit spannungsunterstütztem Wachstumsschritt (siehe Text) generiert wurden. Es wurde mit konfokaler Optik gemessen.

5.2.3.3 Intrinsische Spannungen beim epitaktischen Wachstum auf Pseudosubstraten

Aus den bisherigen Experimenten kristallisiert sich heraus, dass Versetzungen im Substrat, die die Oberfläche durchstoßen, bei entsprechenden Prozessparametern für den Aufbau der Spannungen in der abgeschiedenen Schicht verantwortlich sind. Um diese These weiter zu erhärten, wurden Abscheideexperimente auf Pseudosubstraten bei den gleichen Prozessparametern wie auf den HPHT-Substraten im vorigem Kapitel durchgeführt.

Unter Pseudosubstraten versteht man freistehende heteroepitaktisch gewachsene Diamantkristalle. Der Unterschied zu den in Kapitel 5.2.3.1 verwendeten HPHT-Kristallen liegt in der deutlich höheren Mosaikbreite (Tilt: $\sim 0.1^\circ$, Twist: $\sim 0.25^\circ$). Dazu wurden 1 mm dicke Diamantschichten auf 1 cm^2 Ir/YSZ/Si(001)-Substraten hergestellt, vom Substrat abgelöst, und mit Hilfe eines Laserschneiders auf die gewünschte Größe ($3.5 \times 3.5 \times 1 \text{ mm}^3$) geschnitten. Damit ist sichergestellt, dass die Prozessparameter, speziell die Temperatur, bei gleicher Probenhalterkonfiguration identisch zu denen auf den HPHT-Substraten sind.

Es wurden 20 ± 5 μm dicke Diamantschichten unter identischen Wachstumsbedingungen abgeschieden wie bei der Synthese druckverspannter Schichten auf den HPHT-Substraten (850°C , 200 mbar und 8% CH_4).

Abbildung 5.36 a) zeigt das RS-Map des Diamant (311)-Reflexes des Pseudosubstrats vor Abscheidung der Schicht. Verglichen mit dem Signal eines (001)-HPHT-Kristall ist der Reflex deutlich breiter und der Analysatorstreak, der bei den HPHT-Proben zu sehen war, ist hier nicht vorhanden. Dies ist auf die Mosaizität des Pseudosubstrats von $\sim 0.1^\circ$ zurückzuführen. In 5.36 b) ist das RSM der druckverspannten Schicht abgeschieden auf dem Pseudosubstrat zu sehen, wobei ein deutlicher Unterschied zum reinen Substrat in a) zu erkennen ist. Neben dem Substratpeak bei $2\theta = 91.5^\circ$ zeigt sich eine deutliche Schulter bei größeren 2θ -Werten. Diese Schulter stammt von der biaxial druckverspannten Schicht. Aus diesen Daten und dem θ - 2θ -Scan des Diamant (004)-Reflexes bei $\chi = 0^\circ$ ergeben sich Werte für die Spannungen von -1.2 GPa.

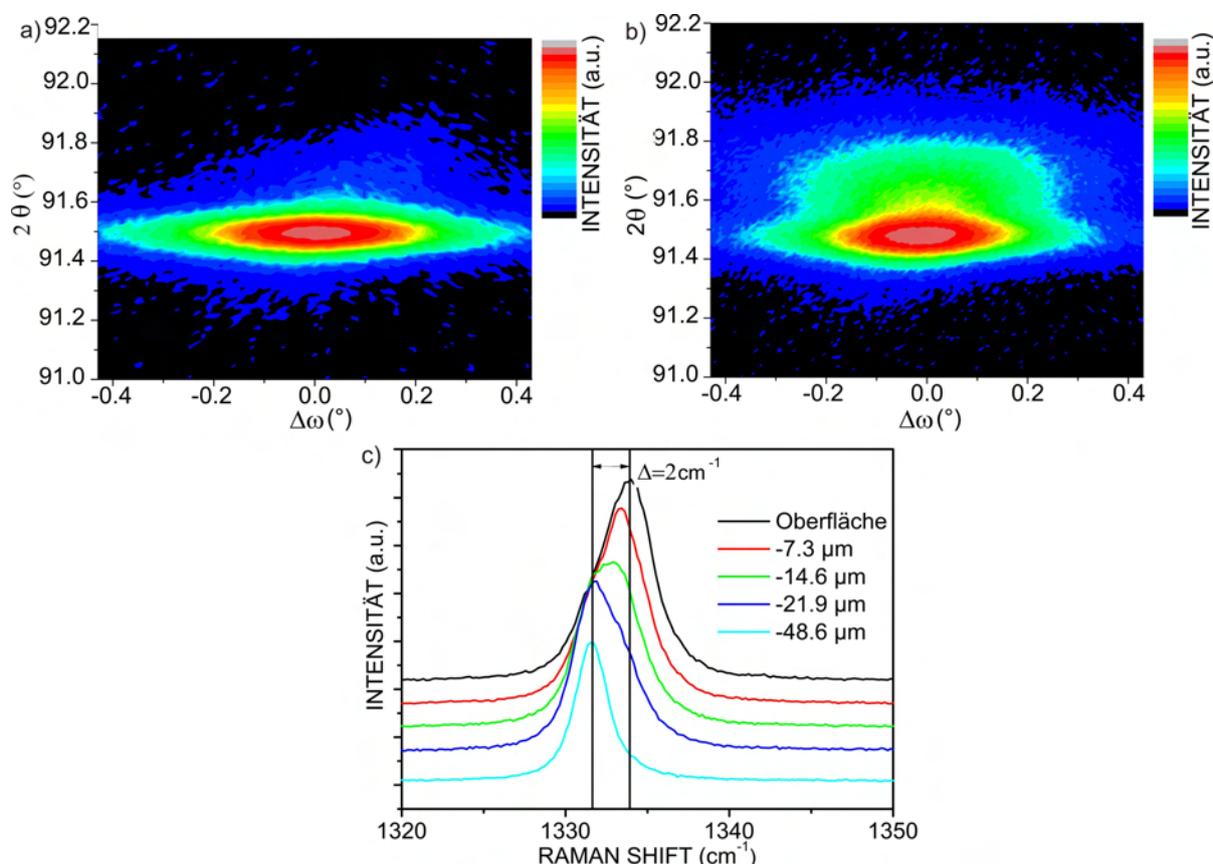


Abbildung 5.36 $\Delta\omega$ - 2θ -Map des Diamant (311)-Reflexes bei $\chi = 72.45^\circ$ in symmetrischer Skewgeometrie eines a) (001)-orientierten Pseudosubstrats; b) einer ca. $20 \mu\text{m}$ dicken biaxial druckverspannten homoepitaktischen Diamantschicht, die auf dem (001)-orientierten Pseudosubstrat abgeschieden wurde; c) tiefenaufgelöste Ramanspektren an der Probe aus b); Streugeometrie: $Z'(XX)Z$, $X||[110]$, Laserwellenlänge: 514.53 nm, konfokale Optik

Tiefenaufgelöste Ramanspektren zeigen eine Verschiebung der Diamantramanlinie an der Oberfläche gegenüber dem Substratpeak um 2 cm^{-1} (Abbildung 5.36 c)). Unter Annahme eines biaxialen Spannungszustandes lassen sich die Spannungen auf -1.2 GPa berechnen. Dies steht im Einklang mit den Röntgenbeugungsmessungen. Die Halbwertsbreite der Ramanpeaks liegt bei 2.8 cm^{-1} für das Pseudosubstrat und bei 3.5 cm^{-1} für die Schicht.

Es gelingt also auch auf den Pseudosubstraten, reproduzierbar durch die Wahl von niedrigen Ab-

scheidetemperaturen druckverspannte epitaktische Diamantschichten zu wachsen. Ein Biasschritt wie er auf (001)-HPHT-Substraten für reproduzierbare Ergebnisse nötig war, war hier nicht nötig, da offensichtlich genügend Versetzungen in der Schicht vorhanden sind. Zusätzlich wird durch diese Experimente endgültig bewiesen, dass das Siliziumsubstrat für den Aufbau der Wachstumsspannungen bei der Abscheidung von heteroepitaktischen Diamantschichten nicht entscheidend ist.

5.2.3.4 Intrinsische Spannungen beim epitaktischen Wachstum auf defektreichen Heteroepitaxieschichten

In einem weiteren Experiment wurde versucht, auf einer dünnen (19 μm) unverspannten Diamantschicht, die sich noch auf dem Ir/YSZ/Si(001)-Substrat befand, eine druckverspannte Schicht abzuschneiden. Motivation für dieses Experiment war die Tatsache, dass aufgrund der vergleichsweise hohen Mosaikbreiten (Tilt: $\sim 0.20^\circ$, Twist: $\sim 0.6^\circ$) die Dichte an Versetzungen noch höher als auf den Pseudosubstraten sein sollte. Trifft die Hypothese zur Rolle der Versetzungen zu, sollten damit günstige Voraussetzungen für den Aufbau hoher Druckspannungen vorliegen. Die Prozessparameter für diesen Versuch waren 220 mbar, 850°C und 8% CH_4 .

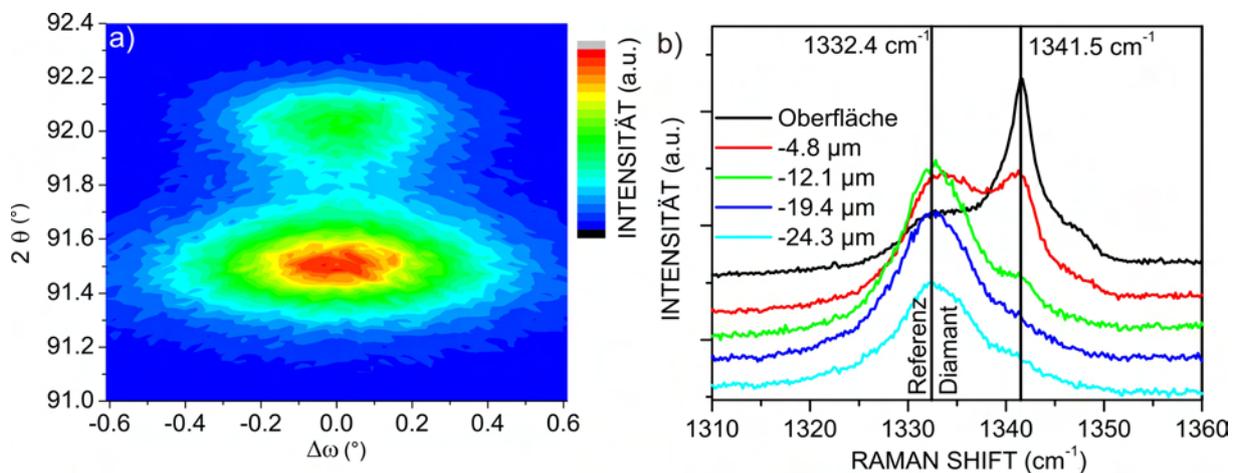


Abbildung 5.37 Druckverspannte Schicht (6 μm) auf einer unverspannten 19 μm dicken heteroepitaktischen Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(001): a) $\Delta\omega$ - 2θ -Map des Diamant (311)-Reflexes bei $\chi=72.45^\circ$ in symmetrischer Skewgeometrie; b) Tiefenaufgelöste Mikroramanspektren; Streugeometrie: $Z'(XX)Z$, $X||[110]$; Laserwellenlänge 514.53 nm; konfokale Optik

Abbildung 5.37 a) zeigt die RSM des Diamant (311)-Reflexes bei $\chi=72.45^\circ$. Neben dem Peak der unverspannten Schicht bei $2\theta=91.5^\circ$ erkennt man bei einem 2θ -Wert von 92.02° einen weiteren Peak. Mit Hilfe des RSM des Diamant (004)-Reflexes lassen sich die Eigenspannungen in dieser druckverspannten Diamantschicht zu -5.8 GPa bestimmen. Daraus ergeben sich intrinsische Spannungen von -5.1 GPa.

Abbildung 5.37 b) zeigt die tiefenaufgelöste Ramanmessung an dieser Probe. Als erstes wichtiges Charakteristikum ist festzuhalten, dass der Substratpeak mit ca. 10 cm^{-1} mehr als 3-mal so breit ist wie der Peak eines Pseudosubstrats (~ 2.8 cm^{-1}), und 5-mal so breit wie der Peak eines HPHT-Kristalls (~ 1.9 cm^{-1}). Dies ist neben der Mosaikbreite ein weiterer Hinweis auf eine hohe Defektdichte.

An der Oberfläche ist der Diamantranpeak um 9.1 cm^{-1} Wellenzahlen auf 1341.5 cm^{-1} verschoben. Zudem deutet sich eine kleine Schulter an, die bei noch höheren Werten liegt. Unter Annahme eines biaxialen Spannungszustandes in der (001)-Ebene entspricht dies einer Druckspannung von -5.6 GPa. Die XRD- und Ramanmessungen stimmen gut überein. Dies sind die bislang höchsten Spannungen, die gemessen wurden.

Diese Ergebnisse untermauern weiter, dass eine hohe Defektdichte im Substrat in hohen biaxialen Druckspannungen bei niedrigen Abscheidetemperaturen resultiert und damit bei deren Entstehung eine zentrale Rolle spielt.

5.2.3.5 Versetzungsdichten der druckverspannten CVD-Schichten

Die Kenntnis der Versetzungsdichten der Proben erlaubt es nun mögliche Korrelationen zwischen den Versetzungsdichten und dem Spannungsaufbau zu untersuchen. Diese gibt wiederum entscheidende Hinweise auf den zugrunde liegenden Mechanismus. Prinzipiell gibt es zur Bestimmung der Versetzungsdichte je nach ihrer Größe unterschiedliche Methoden, wie Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgentopographie oder Anätzen von Versetzungen. Letzteres lässt sich in einem Wasserstoff-Sauerstoff-Plasma durchführen, wobei an den Stellen auf der Probe, an denen Versetzungen an die Oberfläche durchstoßen, die Ätzrate erhöht ist, und sich deshalb um die Versetzung eine Ätzgrube ausbildet [Ach09]. Anhand von REM-Aufnahmen, bei denen die Größe des Bildausschnitts bekannt ist, können die Gruben gezählt und die Ätzlochdichte bestimmt werden. Ob jede Versetzung ein einzelnes Ätzloch verursacht, oder ob in einem Ätzloch auch mehrere Versetzungen lokalisiert sein können, ist noch nicht geklärt. Allerdings ist die tatsächliche Versetzungsdichte größer oder gleich der Ätzlochdichte.

Die Ätzexperimente wurden bei 140 mbar, 650°C und 1% CO₂ in H₂ für jeweils 15 min an fünf unterschiedlichen Proben (wie sie in den letzten Kapiteln beschrieben wurden) durchgeführt:

- (a) ca. 20 µm dicke unverspannte CVD-Schicht auf HPHT-Substrat
- (b) ca. 20 µm dicke druckverspannte CVD-Schicht auf HPHT-Substrat (Kap. 5.2.3.1)
- (c) ca. 20 µm dicke druckverspannte CVD-Schicht auf geschädigtem HPHT-Substrat (Kap. 5.2.3.2)
- (d) ca. 20 µm dicke druckverspannte CVD-Schicht auf Pseudosubstrat (Kap. 5.2.3.3)
- (e) 6 µm dicke druckverspannte CVD-Schicht auf defektreicher Heteroepitaxieschicht (Kap. 5.2.3.4)

Wegen grundsätzlicher Schwierigkeiten bei homoepitaktischen Schichten auf HPHT-Kristallen (bzw. Pseudosubstraten) eine exakte Schichtdickenmessung durchzuführen, sind bei den Proben (a)-(d) die Dicken als ca.-Werte angegeben. Abbildung 5.38 zeigt die REM-Bilder der aufgelisteten Proben nach dem Ätzschritt. Es liegt ein deutlicher Unterschied in den Ätzlochdichten von über drei Größenordnungen zwischen den Proben vor. In Tabelle 5.3 sind die jeweiligen Zahlenwerte der Probe sowie die intrinsischen Spannungen in der CVD-Schicht angegeben. Abbildung 5.39 zeigt die Spannungen der Proben (a)–(e) in Abhängigkeit von der Ätzlochdichte.

Probe	Ätzlochdichte (cm ⁻²)	Intrinsische Spannung aus Röntgenbeugungsmessung (GPa)
(a)	3×10^6	~ 0
(b)	2.3×10^8	~ -2.4
(c)	7×10^8	~ -2.8
(d)	1.8×10^8	~ -1.2
(e)	6×10^9	~ -5.1

Tabelle 5.3 Ätzlochdichte und biaxiale Spannung für die Proben (a)–(e)

Vergleicht man die Abbildungen 5.38 a) und b) zeigt sich, dass die Ätzlochdichte in Probe a) um ca. zwei Größenordnungen niedriger ist als in b), obwohl für beide Proben ein HPHT-Substrat

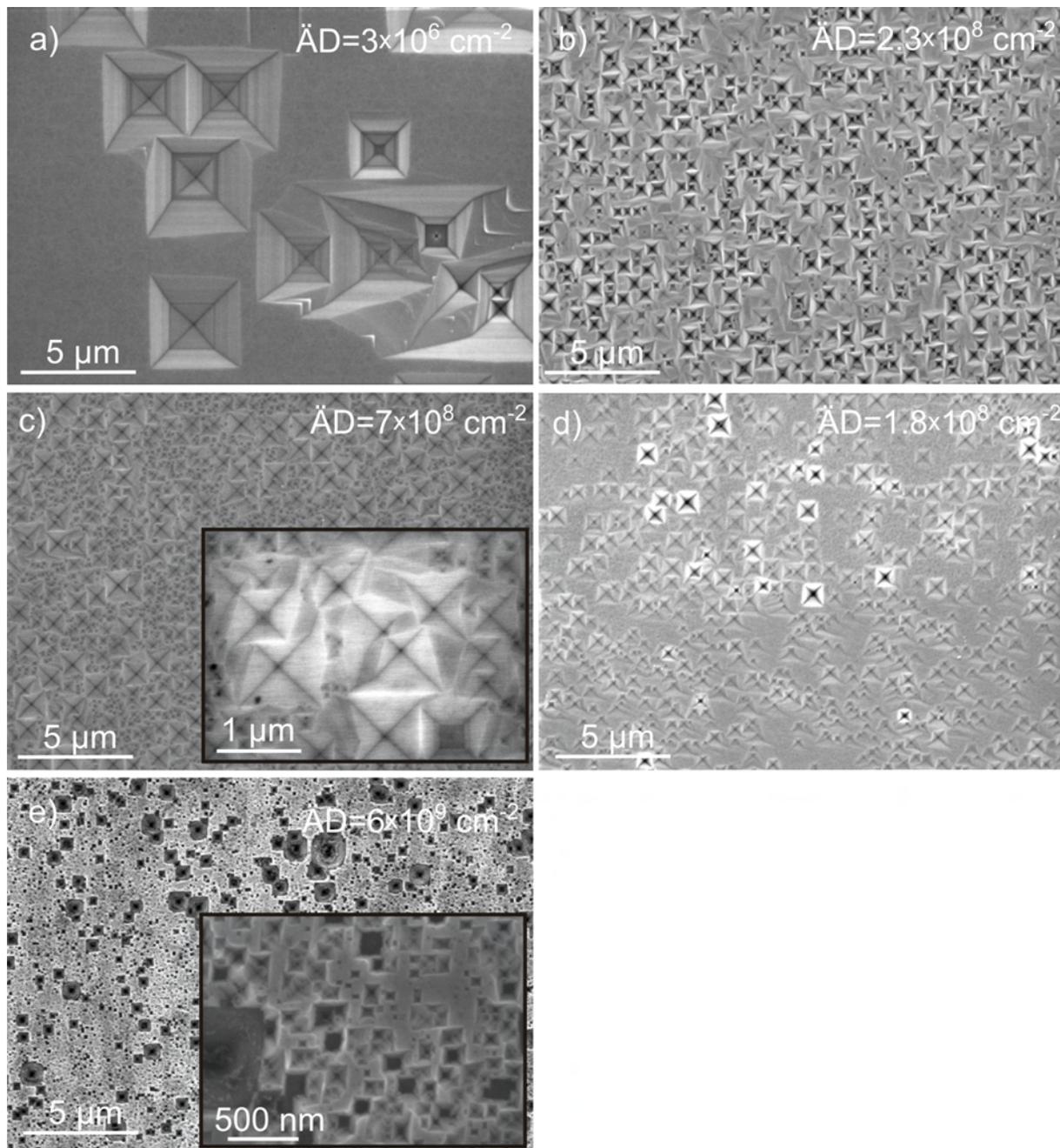


Abbildung 5.38 REM-Bilder der angeätzten Proben zur Bestimmung der Ätzlochdichte. Die Wachstumsbedingungen der CVD-Schicht waren für alle Substrate 850°C, ~200 mbar, 8 % CH₄. ÄD bezeichnet die Ätzlochdichte: a) ca. 20 µm dicke unverspannte CVD-Schicht auf HPHT-Substrat; b) ca. 20 µm dicke druckverspannte CVD-Schicht auf HPHT-Substrat (siehe Kap. 5.2.3.1); c) ca. 20 µm dicke druckverspannte CVD-Schicht auf geschädigtem HPHT-Substrat (siehe Kap. 5.2.3.2); d) ca. 20 µm dicke druckverspannte CVD-Schicht auf Pseudosubstrat (siehe Kap. 5.2.3.3); e) 6 µm dicke druckverspannte CVD-Schicht auf 19 µm dicker unverspannter Heteroepitaxieschicht (siehe Kap. 5.2.3.4)

verwendet wurde. Offensichtlich lagen bei Probe b) viele Defekte durch den Schleifvorgang an der Oberfläche vor, an denen dann Versetzungen nukleieren konnten. Vergleicht man die biaxialen Spannungen in der abgeschiedenen CVD-Schicht der beiden Proben, liegen in der Probe a) mit niedriger Versetzungsdichte keine Spannungen vor, während bei der Probe b) mit hoher Ätzlochdichte biaxiale Druckspannungen von -2.4 GPa vorhanden sind. Die hier beobachtete Korrelation legt nahe, dass zum Aufbau von Druckspannungen bei niedriger Abscheidetemperatur Versetzungen bzw. Oberflächendefekte, an denen Versetzungen nukleieren können, nötig sind.

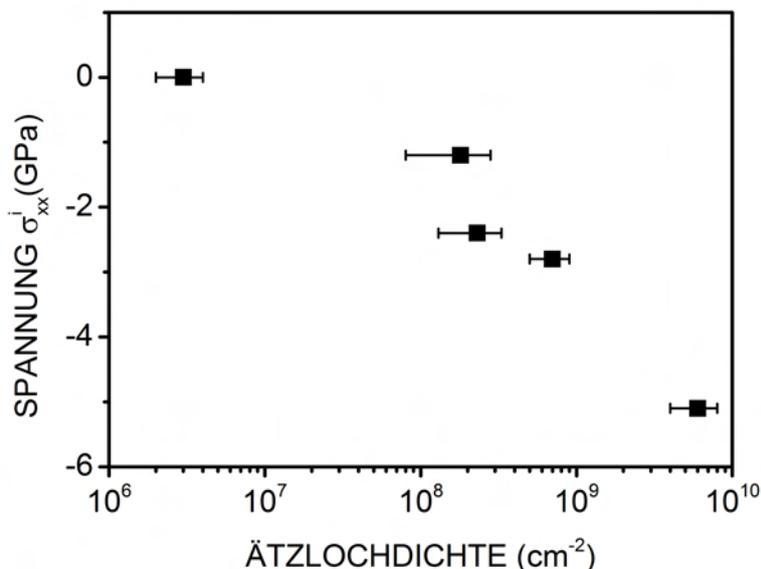


Abbildung 5.39 Intrinsische Spannung σ_{xx}^i in Abhängigkeit von der Ätzlochdichte für die Proben (a)–(e)

Dies wird weiter erhärtet durch die Auswertung der Ätzlochdichten der ca. $20 \mu\text{m}$ dicken druckverspannten CVD-Schicht auf geschädigtem HPHT-Substrat in Abbildung 5.38 c). Die Ätzlochdichte von $7 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ liegt ca. zwei Größenordnungen über der von typischen HPHT-Kristallen ($10^4 - 10^6 \text{ cm}^{-2}$ [Bal09]). Dies ermöglicht offensichtlich die Druckspannungen von -2.8 GPa. Die ca. $20 \mu\text{m}$ dicke druckverspannte CVD-Schicht auf einem Pseudosubstrat in Abbildung 5.38 d) besitzt eine Dichte von $1.9 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}$ und Druckspannungen von -1.2 GPa. Die höchsten intrinsischen Spannungen von -5.1 GPa wurden in der $6 \mu\text{m}$ dicken CVD-Schicht auf einer $19 \mu\text{m}$ dicken unverspannten Heteroepitaxieschicht gemessen. Sie korrelieren auch mit der höchsten Ätzlochdichte von $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$.

Unter den Bedingungen der vorliegenden Experimente (Prozessgasdruck, Temperatur, Schichtdicke) findet man einen Schwellenwert von $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$. Unterhalb dieser Schwelle werden bei einer niedrigen Abscheidetemperatur (850°C , 200 mbar) keine messbaren Spannungen in der Schicht aufgebaut. Oberhalb der Schwelle gibt es eine eindeutige Korrelation, bei der höhere Versetzungsdichten zu höheren Druckspannungen führen.

5.2.3.6 Modellvorschlag für die Bildung von intrinsischen Druck- und Zugspannungen beim epitaktischen Diamantwachstum

Die heteroepitaktischen Abscheideexperimente auf Ir/YSZ/Si(001)- und Ir/YSZ/Si(111)-Substraten sowie die homoepitaktischen Depositionsprozesse auf Ib-Kristallen aus der HPHT-Synthese zeigten, dass alleine durch Variation der Wachstumsparameter intrinsische Spannungen mit beiderlei Vorzeichen in den Diamantschichten erzeugt werden können. Nach Abb. 5.30 betrug der Variationsbereich

über 5 GPa von ca. -3 GPa auf (001)-Oberflächen bei 850°C bis zu $+2.7$ GPa auf (111)-Oberflächen bei 1100°C . Das Beispiel in Kap. 5.2.3.4 zeigt, dass im Druckbereich sogar Werte von -5.1 GPa erreicht werden können. Auf beiden Oberflächen erstreckt er sich vom Druckspannungsbereich bei tiefen Temperaturen bis in den Zugspannungsbereich bei hohen Temperaturen. Zwischen beiden Wachstumssektoren existiert allerdings ein Temperatur-Offset von ca. 200°C . Die systematischen Variationen mit der Substrattemperatur wurden bei konstanten Plasma- und Prozessgasbedingungen beobachtet.

Wachstumsspannungen können bei jeder Art von Schichtabscheidung auftreten und sind insbesondere für polykristalline Schichten intensiv untersucht worden. Die auch bei Diamantschichten häufig beobachteten Zugspannungen werden im Rahmen des „grain-boundary-relaxation“-Modells beschrieben [Win91]. Dabei werden auf einer typischen Distanz einer Bindungslänge offene Bindungen auf beiden Seiten zweier aufeinandertreffender Körner überbrückt, indem die Bindung geschlossen und dabei die beiden Kristalle um den notwendigen Betrag gedehnt werden. Allerdings liegen bei den hier gezeigten Experimenten keine Korngrenzen vor. Außerdem können Druckspannungen damit nicht erklärt werden.

In einer Arbeit zu nanokristallinen Diamantschichten wurde kürzlich auch über Druckspannungen berichtet [Xia08] [Qi09]. Wie in Abb. 5.40 dargestellt, wurde dabei ein Übergang von Druck- zu Zugspannungen mit steigender Temperatur beobachtet. Diese Veränderung ging einher mit einem Abfall der Wasserstoffkonzentration in den Schichten von 7% bei 400°C auf 3% bei 800°C . Basierend auf Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen wurde ein Modell vorgeschlagen, bei dem der Einbau von Heteroatomen wie Wasserstoff an den Grenzflächen diese aufweitet und Zugspannungen reduziert bis hin zur Erzeugung von kompressiven Spannungen. Das Modell wurde erhärtet durch die Korrelation zwischen Spannungen und Wasserstoffeinbau.

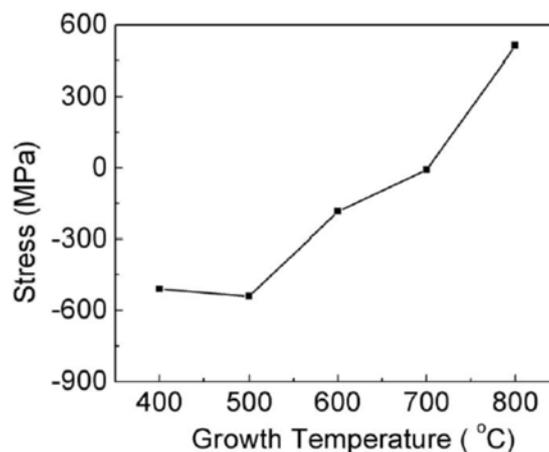


Abbildung 5.40 Spannungsentwicklung bei unterschiedlichen Abscheidetemperaturen von nanokristallinen Filmen [Xia08]

Korngrenzen sind bei dickeren heteroepitaktischen Schichten nicht mehr vorhanden. Dies trifft noch mehr zu für die homoepitaktischen Filme auf Ib-Substraten. Der in [Xia08] vorgeschlagene Mechanismus sollte damit grundsätzlich auszuschließen sein. Da andere Wechselwirkungen des Wasserstoffs insbesondere bei versetzungsreichen Einkristallen nicht auszuschließen sind, wurde an einer Serie von (001)-orientierten Heteroepitaxieschichten ERD-Messungen durchgeführt.

Dazu wurden bei unterschiedlichen Abscheidetemperaturen ($850\text{--}1130^\circ\text{C}$) $7\pm 2\ \mu\text{m}$ dicke heteroepitaktische Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(001)- 4° -off-axis-Substraten bei einem Prozessgasdruck von 200 mbar und 10% CH_4 hergestellt.

Abbildung 5.41 zeigt die gemessenen Wasserstoffkonzentrationen aufgetragen gegen die intrinsischen Spannungen der Schichten. Bei nahezu allen Proben findet man eine Wasserstoffkonzentration von 10^{-4} entsprechend 100 ppm. Trotz der vergleichsweise großen Variation der Druckspannungen findet sich keinerlei Korrelation mit dem Wasserstoffeinbau. Der Wert bei -1.3 GPa/3000 ppm ist als Ausreißer zu werten. In der -2.44 GPa Probe beträgt die Stauchung der Elementarzelle $\Delta V/V = 2\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz} = 3.7 \times 10^{-3}$. Numerisch entspräche die Volumenänderung pro eingebautem Wasserstoffatom dem 37-fachen des Volumens eines Kohlenstoffatoms. Dieser Absolutwert sowie das Fehlen jeglicher Korrelationen zwischen H-Atom-Konzentration und Druckspannungen legen nahe, dass der Wasserstoffeinbau bei der Entstehung der Wachstumsspannungen keine wesentliche Rolle spielt.

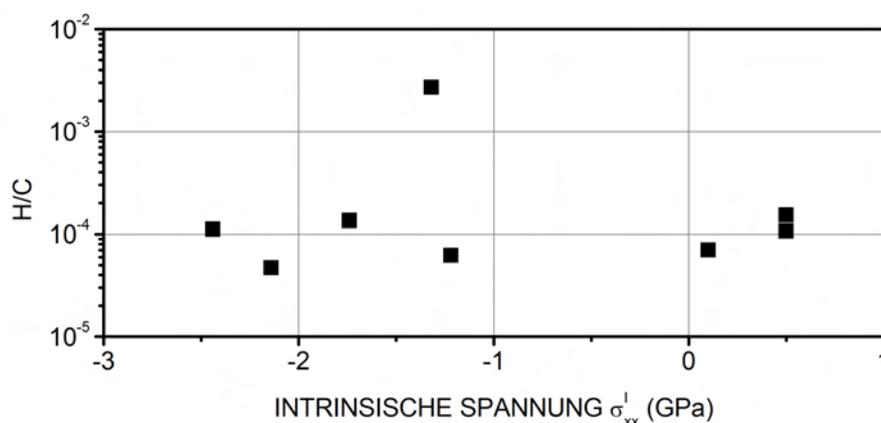


Abbildung 5.41 Wasserstoffgehalt für heteroepitaktische Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(001)-4°-off-axis-Substraten gemessen mittels ERD aufgetragen gegen die intrinsischen Spannungen. Die Schichtdicke lag bei 7 ± 2 μm . Die beiden Schichten mit $+0.5$ GPa Spannungen waren 180 μm bzw. 300 μm dick.

Ein alternatives Modell, das auf den Ideen über den Mechanismus, der bei Stressrelaxation beim Wachstum von $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ stattfindet, basiert [Rom03], soll hier vorgeschlagen werden. Dabei stehen Versetzungen als wichtigster eindimensionaler Defektyp in den Heteroepitaxieschichten im Zentrum.

Abb. 5.42 zeigt die beiden prinzipiellen Typen von Bewegungen für Versetzungen in einem Kristall. Beim in b) dargestellten Gleiten handelt es sich um eine konservative Bewegung, bei der sich die Versetzung in der durch Versetzungslinie und Burgersvektor aufgespannten Gleitebene bewegt. Alternativ können sich Versetzungen auch durch sogenanntes Klettern, einer nicht-konservativen Bewegung senkrecht zur Gleitebene, aus ihr herausbewegen (Abb. 5.42 c) [Ger93]). Im Bereich tiefer Temperaturen und bei Abwesenheit einer hohen Nichtgleichgewichtskonzentration von Punktdefekten tritt ausschließlich das Gleiten auf. Mit steigender Temperatur kann die Diffusion von Leerstellen und Zwischengitteratomen eine zusätzliche Atomreihe unterhalb von Position 1 hinzufügen oder entfernen. Im dargestellten Beispiel des positiven Kletterns diffundieren Atome als Zwischengitteratome weg oder Leerstellen zu der Versetzung. Analoges gilt für den Fall negativen Kletterns.

Diamant ist ein extrem sprödes Material, das erst bei sehr hohen Temperaturen plastische Verformung zeigt [Wil91]. Die Aktivierungsenergie für das Gleiten von Versetzungen ist entsprechend hoch und bei typischen Abscheidetemperaturen bis 1000°C herrscht deshalb die Vorstellung vor, dass Defekte wie Versetzungen in der Form, wie sie an der Wachstumsfront gebildet oder weitergeführt werden, in der darunter liegenden Schicht eingefroren sind. Diese sinnvolle Annahme soll auch bei der Erklärung der Entstehung der beobachteten intrinsischen Spannungen in der Diamantschicht zu Grunde gelegt werden.

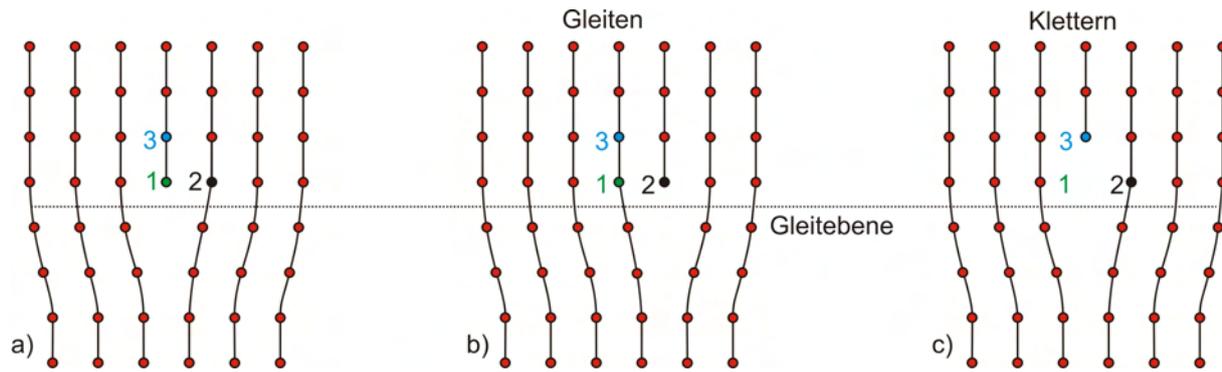


Abbildung 5.42 Skizze zum Gleiten und Klettern von einer Stufenversetzung in einem kubischen Gitter: a) Ausgangssituation; b) Gleiten; c) Klettern [Ger93]

In CVD-Diamantschichten verlaufen die Versetzungslinien im Wesentlichen parallel zur Wachstumsrichtung [Fri09]. Der Versetzungstyp, der dabei identifiziert werden konnte, waren Kantenversetzungen oder 45° -Mixed-Versetzungen.

Ein schlüssiger Mechanismus muss bei den Prozessen an der Wachstumsfront ansetzen und – wie die homoepitaktischen Vergleichsexperimente auf Ib-Kristallen gezeigt haben – die zentrale Rolle von Defekten berücksichtigen. Die Durchstoßpunkte von Versetzungen an der Kristalloberfläche stellen Oberflächenplätze mit veränderten strukturellen und elektronischen Eigenschaften dar. Es erscheint naheliegend, anzunehmen, dass sich dies in einer veränderten chemischen Reaktivität äußert und damit die Geschwindigkeit des Kristallwachstums in der Umgebung der Versetzung modifiziert ist. Wie in Abb. 5.43 dargestellt, kann sich als Folge davon die Versetzungslinie lateral verschieben, d.h. die eingeschobene Halbebene, deren Kante durch die Versetzungslinie markiert wird, kann sich kontinuierlich vergrößern oder verkleinern. Als Folge davon kommt es zu einer Neigung der Versetzungslinien, was als „effektives“ Klettern bezeichnet wird [Rom03].

Diese Neigung der Versetzungslinie ist dabei von der Abscheidetemperatur während des CVD-Prozesses abhängig. Für Temperaturen, die Zugspannungen in der Schicht erzeugen (Abb. 5.30), nimmt die Zahl der Atome pro Fläche, d.h. die Dichte an Oberflächenatomen, mit jeder neuen Schicht, die beim Abscheideprozess hinzukommt, ab.

Liegt die Abscheidetemperatur im Bereich der Druckspannungen, kommt es zu einer entgegengesetzten Neigung der Versetzungslinie. Dabei nimmt die Zahl der Atome pro Fläche zu. In Abbildung 5.43 ist dieser Mechanismus für eine Versetzung gezeigt. Abbildung 5.43 a) zeigt eine Versetzung im Substrat, die sich bei entsprechenden Wachstumsbedingungen unverändert weiterentwickelt. Bei Wachstumsbedingungen, die Zugspannungen erzeugen (Abb. 5.43 b)), neigt sich die Versetzungslinie. Abbildung 5.43 c) zeigt das Szenario für Wachstumsbedingungen, die Druckspannungen hervorrufen. Die Versetzungslinie neigt sich in die entgegengesetzte Richtung.

Im Rahmen dieses Modells werden Vorzeichen und Stärke der wachstumsinduzierten Neigung der Versetzungen von der Abscheidetemperatur kontrolliert. Für die (001)- und (111)-Wachstumsektoren ergaben sich unterschiedliche intrinsische Spannungen in Abhängigkeit von der Temperatur (Abb. 5.30). So liegen bei (001)-orientierten Proben die intrinsischen Spannungen im Temperaturbereich von $850\text{--}1130\text{ }^\circ\text{C}$ zwischen -2.9 GPa und $+0.15\text{ GPa}$. Bei (111)-orientierten Schichten liegen die intrinsischen Spannungen zwischen -1.3 GPa und $+2.7\text{ GPa}$ bei Abscheidetemperaturen zwischen $800\text{--}1075\text{ }^\circ\text{C}$.

Nach den experimentellen Ergebnissen, die in Abb. 5.39 zusammengefasst sind gibt es eine eindeutige Korrelation zwischen Versetzungsdichte und dem Auftreten kompressiver Spannungen. Unterhalb einer Schwelle von ca. 10^7 cm^{-2} bauen sich keine nennenswerten Spannungen auf. Ober-

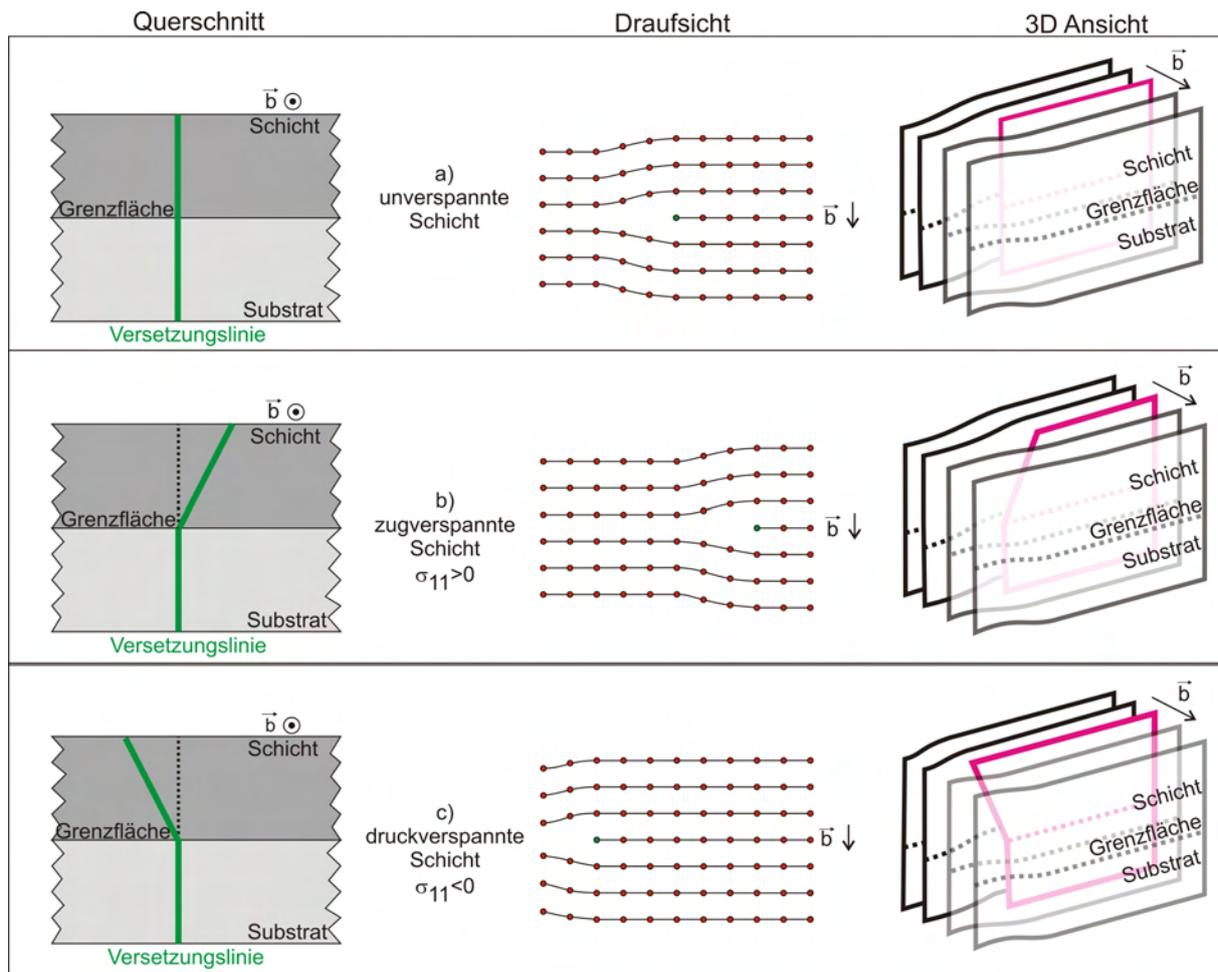


Abbildung 5.43 Modell zur Stressentwicklung: a) unverspannte Schicht auf Substrat: die skizzierte Versetzungslinie entwickelt sich beim Schichtwachstum unverändert weiter; b) zugverspannte Schicht auf Substrat: die skizzierte Versetzungslinie knickt ab. Die Anzahl der Atome pro Fläche wird kleiner; c) druckverspannte Schicht auf Substrat: die skizzierte Versetzungslinie knickt in die entgegengesetzte Richtung ab. Die Anzahl der Atome pro Fläche wird größer.

halb dieser Schwelle steigt der Betrag der intrinsischen Spannungen mit der Versetzungsdichte. Diese Beobachtung umfasst homoepitaktische Schichten mit und ohne gezielte Biasschädigung auf HPHT-Kristallen sowie heteroepitaktische Schichten auf Ir/YSZ/Si(001) und einen Bereich von Versetzungsdichten zwischen 10^6 und fast 10^{10} cm^{-2} .

Als Mechanismus für den Versetzungs-induzierten Spannungsaufbau beim epitaktischen Diamantwachstum mittels Mikrowellenplasma-CVD wurde die präferentielle Neigung der Versetzungslinien vorgeschlagen. In Analogie zu anderen Materialsystemen wird der Vorgang auch als effektives Klettern von Versetzungen bezeichnet.

Die Dehnung, die durch die Neigung der Versetzungen verursacht wird, ergibt sich dabei zu (Abb. 5.44 [Rom03]):

$$\epsilon_{11} \propto \|\vec{b}\| \cdot \rho_{TD} \cdot h \cdot \tan\alpha \quad (5.2)$$

Hierbei stellt $\|\vec{b}\|$ die Projektion des Burgersvektor auf die Grenzfläche dar, ρ_{TD} die Versetzungsdichte, h die Schichtdicke und α den Neigungswinkel. Die Dehnung vergrößert sich demzufolge durch eine größere Versetzungsdichte, eine steigende Schichtdicke und einen größeren Neigungswinkel.

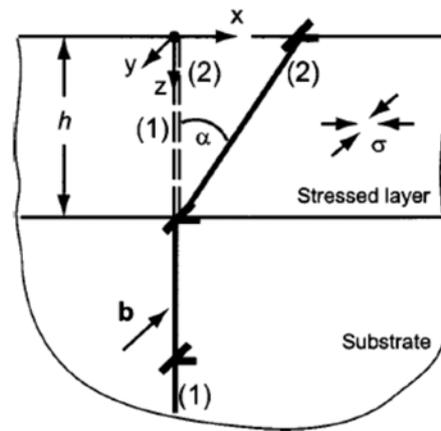


Abbildung 5.44 Darstellung der geneigten Versetzung aus [Rom03]

Für einen eindeutigen Nachweis bieten sich TEM-Untersuchungen an. Diese laufen seit geraumer Zeit am Lehrstuhl EP IV. Wegen der äußerst schwierigen Probenpräparation (Stichwort: Schleifen und Polieren von ultradünnen Diamantmembranen) liegen bisher noch keine verwertbaren Ergebnisse vor. An dieser Stelle ist das Ganze deshalb auf eine Plausibilitätsbetrachtung beschränkt. Unter der Annahme eines kontinuierlichen Spannungsaufbaus, d.h. einer konstanten Neigung, lässt sich der erforderliche Neigungswinkel mittels Gl. 5.2 berechnen: In Tabelle 5.4 ist dieser Winkel für die Proben (a)–(e) berechnet:

Probe	Ätzhochdichte (cm^{-2})	Intrinsische Spannung aus Röntgenbeugungsmessung (GPa)	Winkel α ($^\circ$)
(a)	3×10^6	~ 0	0
(b)	2.3×10^8	~ -2.4	20
(c)	7×10^8	~ -2.8	8
(d)	1.8×10^8	~ -1.2	13
(e)	6×10^9	~ -5.1	6

Tabelle 5.4 Ätzhochdichte, biaxiale Spannung und nach Gl. 5.2 errechneter Winkel α für einen kontinuierlichen Spannungsaufbau für die Proben (a)–(e)

Bei den verschiedenen μ -Raman Tiefenprofilen (Abb. 5.32, 5.34, 5.36 c), 5.37) wurde beobachtet, dass sich die Peaks über die gesamte Dicke der verspannten Schicht nicht kontinuierlich verschieben, sondern am Anfang eine starke Verschiebung auftritt und es danach offensichtlich zu einer Sättigung kommt. Auch werden in der Literatur TEM-Studien über die Neigung von Versetzungen beim off-axis-Wachstum beschrieben, in denen beobachtet wurde, dass makroskopisch geneigte Versetzungslinien mikroskopisch aus abwechselnden Segmenten unterschiedlicher Kristallrichtungen bestehen können [Dav11]. Beide Beobachtungen liefern Ansätze für ein weiteres detailliertes Studium der Prozesse.

Zur wissenschaftlichen und technologischen Bedeutung der vorliegenden Ergebnisse ist festzuhalten:

- Spannungsaufbau beim homoepitaktischen Wachstum von Diamant mittels CVD-Methoden wurde in der Literatur immer wieder berichtet [Mer04, Mer05, Fen10, Taj03, Sil09]. Dabei kam es häufig sogar zum Aufreißen [Mer04, Mer05, Taj03] oder Abplatzen von Teilen der Kristalle [Sil09]. Die bisher vorgeschlagenen Erklärungen waren wenig überzeugend. Mit dem Modell

des effektiven Kletterns von Versetzungen liegt nun eine schlüssige Erklärung vor. Diese bietet darüber hinaus klare Konzepte für eine Vermeidung von Spannungen.

- Neben der Vermeidung kann es häufig auch sinnvoll sein, gezielt Spannungen aufzubauen. Dies gilt insbesondere für Druckspannungen an Oberflächen. Da mechanische Bauteile in der Regel versagen, wenn an belasteten Stellen ein kritischer Betrag für die Zugspannungen überschritten wird, können kompressiv vorverspannte Oberflächen zu höheren Belastungsgrenzen führen.

5.2.3.7 Abbau von Druckspannungen in heteroepitaktischem Diamant durch Tempern im Hochvakuum

Diamant ist bei Raumtemperatur ein sprödes Material. In den Kristall eingebaute Versetzungen besitzen keinerlei Mobilität. Bei Silizium, dem nachfolgenden Element aus der IV. Hauptgruppe des Periodensystems mit identischer Kristallstruktur, tritt bereits unterhalb von 600°C ein Spröde-Duktil-Übergang auf [Sam88]. Im Einklang mit der deutlich höheren Schmelztemperatur sind bei Diamant Temperaturen von über 1000°C erforderlich, um plastische Verformung zu beobachten.

Plastizität zeigt sich z.B. bei Zugversuchen am Übergang vom linearen Verlauf im Spannungs-Dehnungsdiagramm in einem Bereich, in dem die Dehnung überproportional zunimmt [Ask96]. Auch bei Bruchversuchen lassen sich Sprödebruch, Duktilbruch oder Mischbruch unterscheiden.

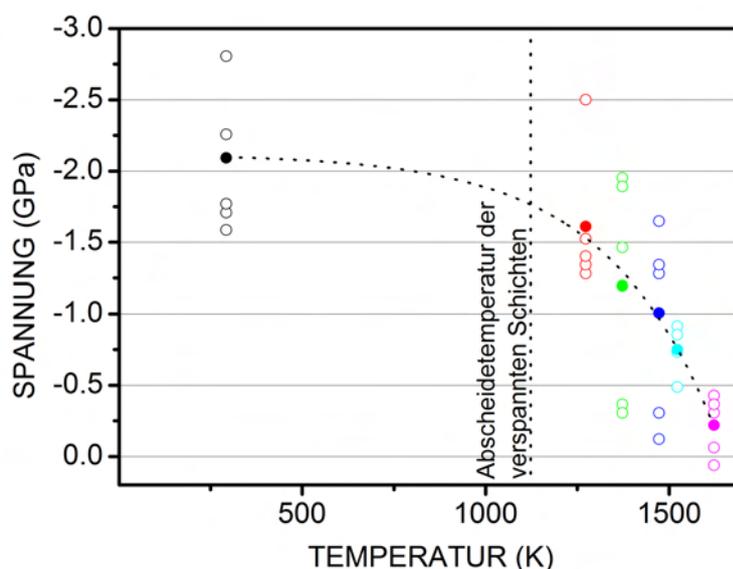


Abbildung 5.45 Temperexperimente: ca. 20 μm dicke druckverspannte CVD-Schicht auf einem (001)-HPHT-Substrat, auf dem Defekte durch eine Vorbehandlung mit spannungsunterstütztem Wachstumsschritt (siehe Text) generiert wurden (siehe Kap. 5.2.3.2): Eigenspannungen in der Diamantschicht, experimentell bestimmt mit Mikro-Raman unter Annahme eines biaxialen Spannungszustands, nach sukzessiven Tempereschritten von jeweils fünf Stunden im Vakuum. Offene Kreise stellen Einzelmessungen dar, ausgefüllte Kreise die zugehörigen Mittelwerte.

In beiden Fällen sind beträchtliche Spannungen aufzubringen, um über die Verformung als Antwort des Materials auf die angelegten Kräfte auf Plastizität zu schließen. Bei den Experimenten in den vorhergehenden Kapiteln konnten durch Wahl der Prozessparameter Spannungen von mehreren GPa erzeugt werden. Diese Schichten erlauben nun ein sehr einfaches Experiment zur Plastizität von Diamant, indem man sie Temperprozessen unterwirft und die Veränderung der Eigenspannungen misst. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen liefern darüber hinaus wichtige Informationen zur

Frage, ob die bei den Abscheideprozessen beobachteten intrinsischen Spannungen im Bereich der hohen Prozesstemperaturen durch plastische Prozesse während des Wachstums bereits eine partielle Relaxation erfahren hatten.

Für dieses Experiment wurde eine druckverspannte Diamantschicht, die auf einem (001)-orientierten HPHT-Einkristallsubstrat mit Biasschädigungsschritt gewachsen worden war (Kap.5.2.3.2), verwendet. Der Abscheideprozess dieser Schicht dauerte dabei zwei Stunden bei 850°C, 200 mbar, 8% CH₄. Bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1350°C wurde die Probe jeweils fünf Stunden im Vakuum getempert. Eine Variation der Temperszeit wurde an dieser Stelle nicht durchgeführt.

Abbildung 5.45 zeigt die Eigenspannungen in der Diamantschicht nach Tempersritten bei unterschiedlichen Temperaturen. Die biaxialen Spannungen wurden aus der Position des Diamant-ramanpeaks ermittelt. Dazu wurden an unterschiedlichen Stellen auf der Probe Spektren aufgenommen (offene Kreise im Diagramm) und anschließend daraus ein Mittelwert gebildet (ausgefüllter Kreis im Diagramm). Deutlich zu sehen ist, dass die Spannungen große lokale Variationen auf der Probe zeigen. Diese Schwankungen zeigten sich auch bei den Ramanmaps im Kapitel 5.2.3.2. Bei der ungetemperten Probe ergibt sich ein Mittelwert von -2.1 GPa Druckspannungen. Diese verringern sich mit steigender Temperatur beim Tempersschritt und betragen bei der höchsten Temperatur von 1350°C -0.3 GPa (Mittelwert).

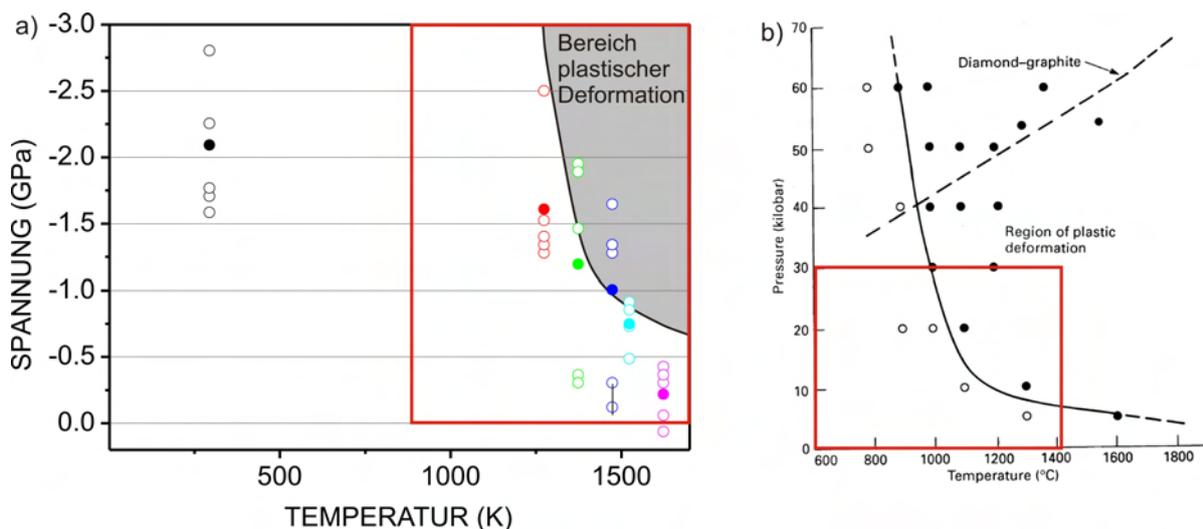


Abbildung 5.46 20 ± 5 μm dicke druckverspannte CVD-Schicht auf geschädigtem (001)-HPHT-Substrat (siehe Kap. 5.2.3.2): a) Eigenspannungen in der Diamantschicht nach einem Annealschritt von fünf Stunden im Vakuum, die schwarze Linie und der graue Bereich markieren den Bereich plastischer Deformation; b) Diagramm des Druck- und Temperaturbereichs, bei dem plastische Deformation in Diamant auftritt nach [Dev75]

De Vries untersuchte in [Dev75] die plastische Deformation von Diamant als Funktion von Temperatur und Druck. Seine Ergebnisse sind in Abbildung 5.46 b) dargestellt. In Abbildung 5.46 a) ist diese Kurve über die Daten aus dieser Arbeit gelegt. Dabei zeigt sich, dass die Temperexperimente entlang der Grenze der plastischen Deformation in Diamant liegen. Somit ist ein Gleiten von Versetzungen und damit einhergehend ein Abbau von kompressiven Spannungen möglich.

Nach dem Tempersschritt bei 1350°C wurde mittels Ramanspektroskopie die räumliche Verteilung der Eigenspannungen für eine Fläche von $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ vermessen (siehe Abbildung 5.47).

Nach wie vor liegen alle Werte im Druckspannungsbereich. Neben ausgedehnten Flächen, die einen nahezu völligen Abbau der Spannungen auf Werte von $0 - (-0.2)$ GPa aufweisen (siehe rote Flächen

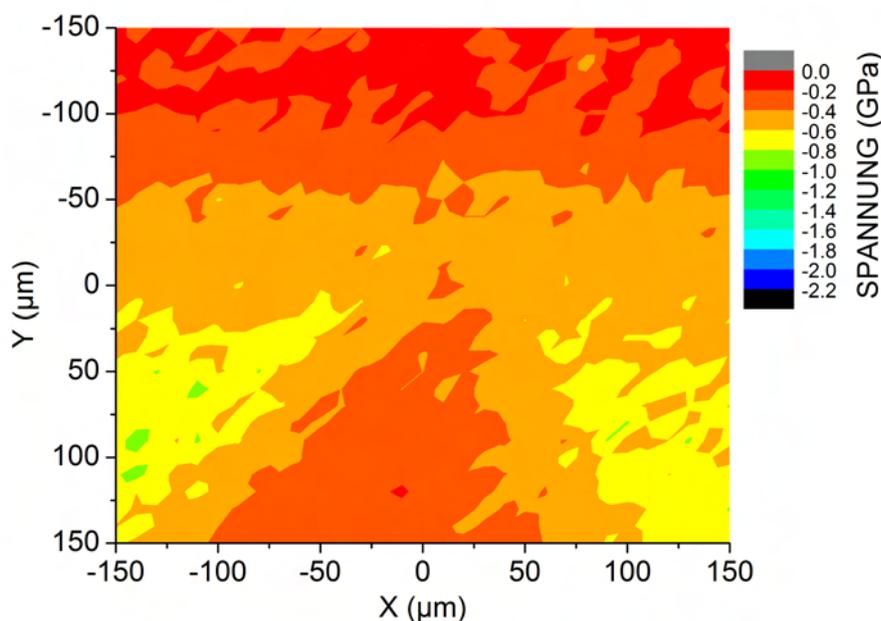


Abbildung 5.47 Map der Eigenspannungen einer $20 \pm 5 \mu\text{m}$ dicken druckverspannten CVD-Schicht auf geschädigtem (001)-HPHT-Substrat (siehe Kap. 5.2.3.2) nach einem Tempersschritt bei 1350°C . Die Spannungen wurden unter Annahme eines ebenen biaxialen Spannungszustandes in der (001)-Ebene aus der Verschiebung des Diamantramanpeaks ermittelt. Streugeometrie: $Z'(XX)Z$, $X||[110]$, Schrittweite: $10 \mu\text{m}$

in Abb. 5.47), findet man auch Bereiche mit lateralen Dimensionen von ca. $100 \mu\text{m}$ deren mittlere Spannungen bei -0.8 GPa liegen. Die bereits bei den ungetemperten druckverspannten Schichten beobachteten Modulationen auf einer Längenskala von $>100 \mu\text{m}$ haben sich offensichtlich auch beim Tempern bei 1350°C noch weitgehend erhalten. Eine abschließende Klärung der Frage, inwieweit sie mit den Wachstumssektoren der HPHT-Kristalle zusammenhängen wäre eine interessante Aufgabe für zukünftige Experimente.

Röntgenmessungen zeigen ebenfalls eindeutig einen Abbau der Druckspannungen. Abbildung 5.48 a) zeigt das RS-Map des Diamant (311)-Reflexes bei $\chi=72.45^\circ$ der Ausgangsprobe. Wie in Kapitel 5.2.3.2 ausführlich diskutiert, zeigt sich neben dem Substratpeak noch ein zweiter in 2θ verschobener Peak, der von der druckverspannten Schicht stammt. Abbildung 5.48 b) zeigt das RS-Map der bei 1350°C getemperten Probe. Der Peak der druckverspannten Schicht ist verschwunden. Nur eine Schulter beim Substratpeak weist auf eine Schicht mit niedrigen biaxialen Druckspannungen hin.

Durch den Tempersschritt reduzieren sich die Eigenspannungen deutlich. Die Verringerung der Spannungen setzt ab ca. 1000°C ein und zeigt die größte Effizienz bei der höchsten hier verwendeten Temperatur von 1350°C . Noch höhere Temperaturen beim Tempersschritt wurden nicht getestet, da der dazu verwendete Ofen an die Grenze seines Temperaturbereichs kam und zudem Diamant ab 1500°C im Vakuum zu graphitisieren beginnt [Wil91]. Wie in [Dev75] beschrieben, können bei den hier verwendeten Temperaturen von bis zu 1350°C und den hier auftretenden kompressiven Spannungen von bis zu -3 GPa plastische Deformationen und damit Versetzungsgleiten in Diamant stattfinden. Dadurch ist ein Abbau von kompressiven Spannungen, wie er hier beobachtet wurde, möglich. Sogenannte Sliplines, wie sie beim Versetzungsgleiten bei anderen Materialien häufig beobachtet werden, konnten bei diesen Proben mit dem optischen Mikroskop und dem REM nicht detektiert werden. Dies kann jedoch durch die Balligkeit der Oberfläche, die typisch für Diamantoberflächen nach dem Wachstumsschritt ist, erschwert sein.

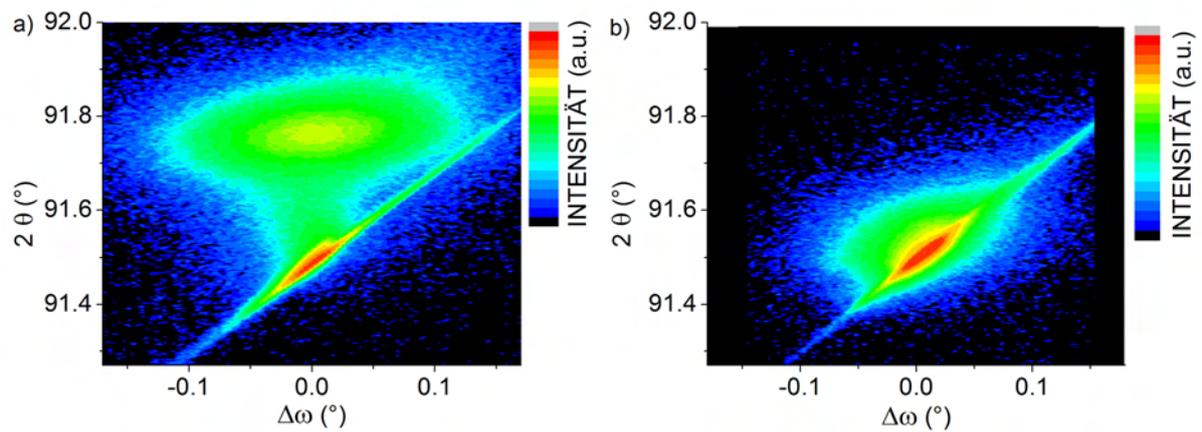


Abbildung 5.48 $\Delta\omega$ - 2θ -Map des Diamant (311)-Reflexes bei $\chi=72.45^{\circ}$ in symmetrischer Skewgeometrie einer ca. 20 μm dicken druckverspannten CVD-Schicht auf geschädigtem (001)-HPHT-Substrat (siehe Kap. 5.2.3.2): a) Probe vor Temperschnitt; b) Probe nach fünf Stunden tempnern bei 1350°C im Vakuum

5.3 Diamant Mosaikkristalle

Bei der Entwicklung des Substratsystems Ir/YSZ/Si für die heteroepitaktische Diamantabscheidung bestand das anfängliche Ziel darin, möglichst defektfreie Einkristalle auf einem hochskalierbaren Substrat zu erzeugen. Schichten aus hochorientierten Mosaikkristallen, wie sie auf Silizium ohne Pufferschichten grundsätzlich vorliegen und selbst auf Iridium in den ersten Stadien des Wachstums unvermeidlich sind, wurden nur als notwendige Zwischenstufen angesehen. Im Laufe der Experimente zur vorliegenden Arbeit wurde von Seiten des Neutronenzentrums ILL der Wunsch hergetragen, Diamantkristalle mit einer polaren Orientierungsverteilungsbreite im Bereich $0.2\text{--}0.8^\circ$ für Tests als Neutronenmonochromatormaterial zur Verfügung gestellt zu bekommen. Theoretische Berechnungen hatten vorhergesagt, dass Diamantmosaikkristalle gegenüber den bisherigen Materialien im Wellenlängenbereich um $0.3\text{--}2\text{ \AA}$ einen Intensitätsgewinn von Faktor 2–4 ermöglichen sollten (siehe Kap. 2.1.3). Dies galt es experimentell zu bestätigen und Konzepte für die Herstellung von Kristallen mit geeigneter Struktur und Größe zu entwickeln.

Die wesentlichen Anforderungen an die Kristalle lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Polare Mosaikbreite: $0.2\text{--}0.8^\circ$
2. Dimensionen der Mosaikblöcke: kleiner als Primärextinktionslänge
3. Dicke: 3–5 mm
4. Laterale Abmessungen: ca. $20\times 20\text{ mm}^2$
5. Biegeradien der Proben: $>5\text{ m}$

Bei den Biegeradien handelt es sich hier um die lokale Variation der Netzebenennormalen. Die Form der Oberflächen spielt dagegen keine Rolle.

Hinsichtlich der Mosaikbreite zeigte sich im Laufe des Projekts, dass als Alternative auch schmalere Verteilungen akzeptabel sind, wenn mehrere Kristalle in einem Stapel gezielt gegeneinander verkippt übereinander geschichtet und miteinander verklebt werden (Details s. Kap. 5.3.4). Für die einzelnen Komponenten der Stapel genügen dann auch Schichtdicken von ca. 1 mm.

Die Probenverbiegung hat sich als ein wichtiges Artefakt bei der Schichtabscheidung herausgestellt. Entscheidend ist dabei nicht das makroskopische Profil der Oberfläche, sondern die Variation des Maximums der Ausrichtung der Gitternetzebenen. Bei kontinuierlicher Verbiegung ergibt sich die größte Differenz der Orientierung für jeweils gegenüber liegende Kanten. Die Verbiegung geht direkt in die Mosaikbreite des Gesamtkristalls ein. Allerdings ist dieser Mechanismus der Rockingkurvenverbreiterung unerwünscht, da er insgesamt zu einer Verringerung der Reflektivität führt. Die Anforderungen an den Biegeradius sind nun direkt korreliert mit der gewünschten Mosaikbreite und den lateralen Abmessungen der Einzelelemente. Bei $10\times 10\text{ mm}^2$ kann eine doppelt so starke Verbiegung akzeptiert werden wie bei $20\times 20\text{ mm}^2$. Allerdings vervierfacht sich gleichzeitig die Anzahl der Monochromatorelemente, die gestapelt, montiert und ausgerichtet werden müssen.

Von entscheidender Bedeutung für die Güte eines Mosaikkristalls ist seine innere Struktur. Beschrieben wird dies auch durch den Terminus des „ideally imperfect crystal“ [War90]. Bei einem idealen Mosaikkristall sind die einzelnen Mosaikblöcke – sofern sich solche überhaupt definieren lassen und nicht eine homogene Verteilung von Versetzungen vorliegt – so klein, dass keine Primärextinktion auftritt. Die Sekundärextinktion sollte bei einem Monochromatorkristall dagegen möglichst hoch sein, was durch eine hinreichende Dicke des Mosaikkristalls zu gewährleisten ist.

Im Folgenden wird zunächst anhand zweier Diamantproben mit Dicken von 1 mm die Neutronenreflektivität gemessen und mit den theoretischen Vorhersagen für Kristalle dieser Dicke und Mosaikbreite verglichen. Lokale und tiefenaufgelöste Messungen zur Realstruktur der Kristalle mittels

Synchrotronstrahlung dienen anschließend dazu, die Abweichungen von der idealen Mosaikkristallstruktur als Ursache für die Unterschiede zwischen Theorie und Experiment zu untersuchen.

Für die Monochromatoranwendung sind die Peakreflektivität, die Verbiegung und die Mosaikbreite der Diamantkristalle die entscheidenden Parameter. Exemplarisch werden in diesem Kapitel zwei 1 mm dicke Proben mit sehr unterschiedlicher Mosaikstruktur untersucht. Beide Kristalle wurden auf $12 \times 12 \text{ mm}^2$ großen Ir/YSZ/Si(001) 4° -off-axis-Substraten abgeschieden. Die Probe A wurde bei einer 50° niedrigeren Abscheidetemperatur hergestellt als Probe B.

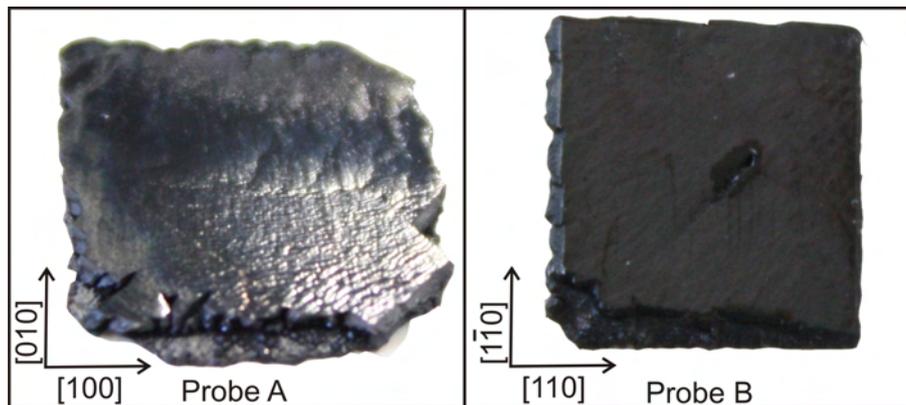


Abbildung 5.49 Optische Aufnahmen der Proben A und B

5.3.1 Strukturuntersuchungen mittels Röntgen- und Neutronenbeugung

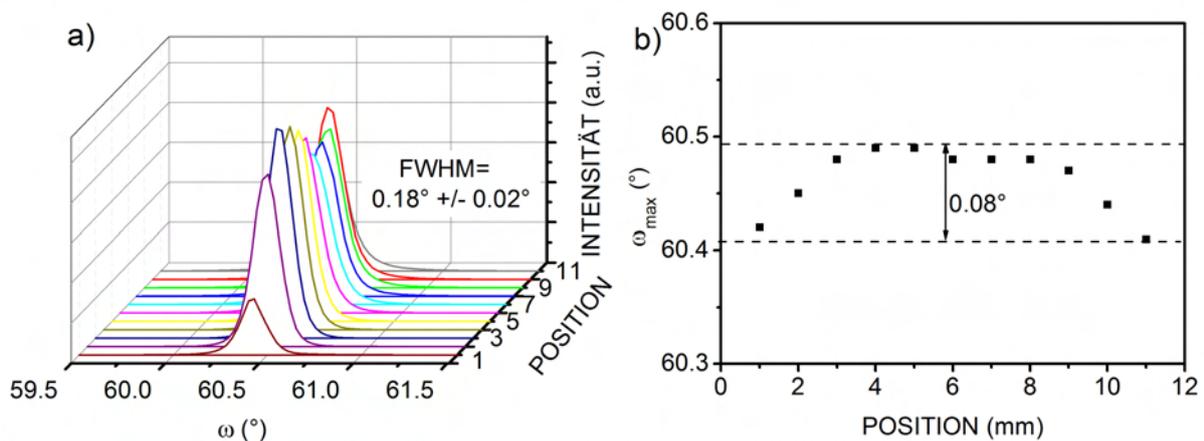


Abbildung 5.50 Probe A, XRD Messungen, Messfleckgröße $1 \times 1 \text{ mm}^2$: a) Rockingkurven gemessen für den Diamant (004)-Reflex entlang einer Linie parallel [100] auf der Probe; b) Peakposition der Rockingkurven extrahiert aus a)

Probe A Zuerst wurden die Proben mit Hilfe eines Laborröntgendiffraktometers unter Verwendung von $\text{Cu K}\alpha$ Strahlung in Parallelstrahlgeometrie charakterisiert. Abbildung 5.50 a) zeigt lateral aufgelöste Rockingkurven entlang einer Linie parallel [100] durch das Zentrum der Probe A. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve liegt bei $0.18 \pm 0.02^\circ$. Die Verschiebung der Peakposition aufgetragen in Teilbild b) verläuft nicht monoton. Es liegt keine kontinuierliche Krümmung vor, wobei sogar

ein Vorzeichenwechsel bei der Krümmung auftritt. Stattdessen kann nur die maximale Variation der Netzebenennormalen betrachtet werden. Diese beträgt 0.08° auf 10 mm.

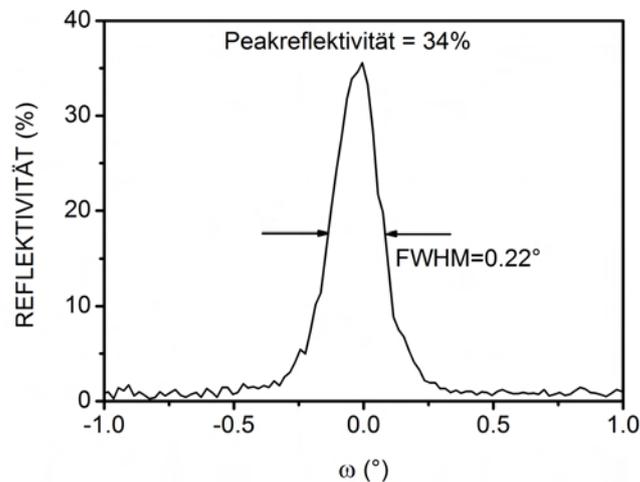


Abbildung 5.51 Neutronenreflektivitätskurve der Diamantprobe A gemessen bei $\lambda = 1 \text{ \AA}$ (Blende: $2 \times 2 \text{ mm}^2$)

Die Neutronenbeugungsmessung an dieser Probe ist in Abbildung 5.51 dargestellt. Die Halbwertsbreite der Rockingkurve gemessen mit heißen Neutronen liegt bei 0.22° . Der Absolutwert der Peakreflektivität für Neutronen dieser Wellenlänge beträgt 34%.

Der Wert der Halbwertsbreite der Rockingkurve ist ca. 0.04° höher als der der Röntgenbeugungsmessung. Die Messfleckgröße bei der Röntgenmessung betrug ca. $1 \times 1 \text{ mm}^2$ und bei der Neutronenmessung ca. $2 \times 2 \text{ mm}^2$. Die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung beträgt bei dieser Wellenlänge einige $100 \text{ }\mu\text{m}$, während die Neutronenstrahlung die ganze Probe durchdringt. Damit kann der Unterschied von 0.04° in den Rockingkurven auf Unterschiede im untersuchten Probenvolumen zurückgeführt werden.

Der Absolutwert der Peakreflektivität kann mit Vorhersagen theoretischer Rechnungen verglichen werden. Die gemessenen 34% sind ca. 90% des theoretisch berechneten Wertes (37%) für diese Schichtdicke und Mosaikbreite. Letzterer ergibt sich aus Gleichung 2.2. Die Berechnung des theoretischen Wertes geht von einem idealen Mosaikkristall aus. Ideal bedeutet, dass die Mosaizität sowohl lateral wie in die Tiefe des Kristalls homogen ist und die primäre Extinktion aufgrund kleiner Mosaikblockgrößen vernachlässigt werden kann. Der Wert von 90% des theoretisch berechneten Wertes zeigt, dass auf kleiner Fläche Experiment und Theorie nahezu übereinstimmen. Allerdings muss beachtet werden, dass die Endfläche eines Monochromatorelements ca. 50-mal größer ist. Die Mosaikverteilung und die Mosaikblockgröße wird im Folgenden mit Synchrotronmessungen untersucht. Dazu werden die Proben wie in Kapitel 3.2 beschrieben sowohl lateral- wie tiefenaufgelöst gemessen.

An dieser Stelle sei bereits erwähnt, dass der gemessene Wert für die Peakreflektivität von 34% von Probe A alle anderen bekannten Materialien für diese Wellenlänge (1 \AA) übertrifft (siehe Abb. 5.63 b)), obwohl nur eine Dicke von 1 mm Diamant verwendet wurde. Bei den angestrebten Dicke von 3–5 mm sind noch höhere Werte für die Peakreflektivität zu erwarten.

Probe B Abbildung 5.52 a) zeigt lateral aufgelöste Rockingkurven entlang einer Linie parallel $[100]$ auf der Probe B. Die Halbwertsbreiten der Rockingkurven liegen bei $0.85 \pm 0.09^\circ$ und sind 4–5-mal so hoch wie bei Probe A. An der Form der Rockingkurven fällt auf, dass die Kurven zu beiden

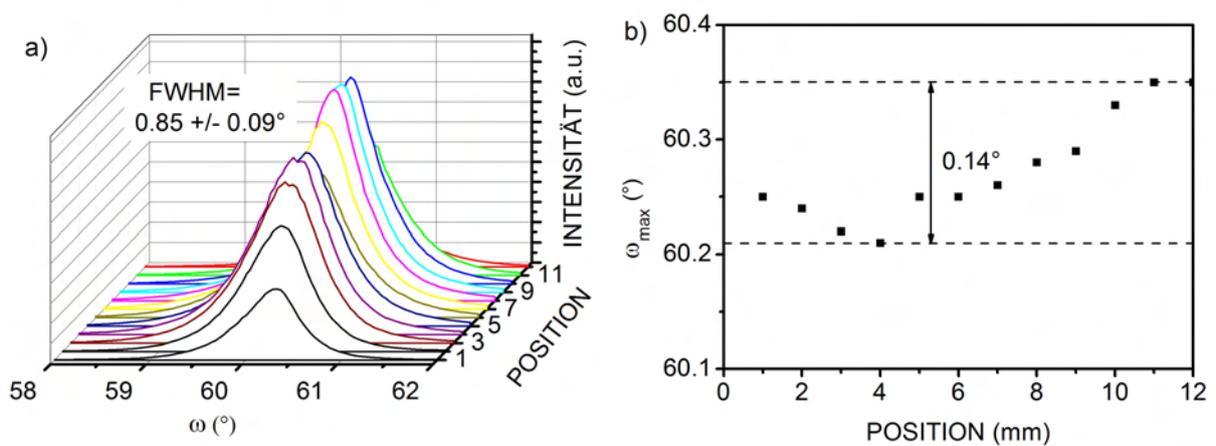


Abbildung 5.52 Probe B, XRD-Messungen, Messfleckgröße $1 \times 1 \text{ mm}^2$: a) Rockingkurven gemessen für den Diamant (004)-Reflex entlang einer Linie parallel [100] auf der Probe; b) Peakposition der Rockingkurven extrahiert aus a)

Seiten relativ breite Ausläufer besitzen. Aus der Peakposition der Rockingkurven ergibt sich wie bei Probe A weder ein monotoner noch ein linearer Verlauf (Abb. 5.52 b)). Ein eindeutiger Biegeradius lässt sich auch bei dieser Probe nicht definieren. Die maximale Variation der Netzebenennormalen beträgt hier 0.14° auf 10 mm. Damit stellt diese Probe auf den ersten Blick eine ideale Probe mit hoher Mosaikbreite für die Monochromatoranwendung dar.

Allerdings zeigen Peakreflektivitätsmessungen (Abb. 5.53) mit Neutronen einen Wert von nur 13%, was nur der Hälfte des theoretisch erwarteten Absolutwertes (26%) entspricht. Zudem zeigt sich ein asymmetrisches Profil der Rockingkurve, das auf der rechten Seite eine deutliche Schulter aufweist mit einer Halbwertsbreite von ca. 0.38° . Dies deutet auf eine inhomogene Mosaikstruktur über die Dicke der Probe hin. Wegen ihrer zentralen Bedeutung für die geplante Synthese von Neutronenmonochromatorkristallen wurde die Mosaikstruktur im Detail mittels lateral- und tiefenaufgelösten Synchrotronmessungen näher untersucht.

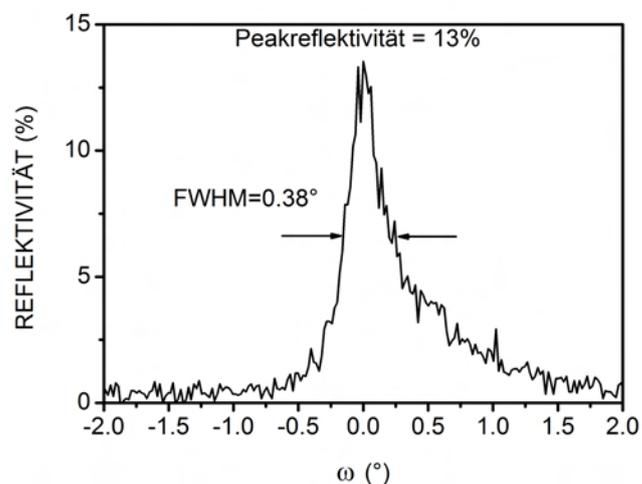


Abbildung 5.53 Neutronenreflektivitätskurve der Diamantprobe B gemessen bei $\lambda = 1 \text{ \AA}$ (Blende: $2 \times 2 \text{ mm}^2$)

5.3.2 Strukturuntersuchungen mittels Synchrotronstrahlung

Die Synchrotronmessungen der beiden Proben A und B wurden am ESRF in Grenoble an der Beamline 5 durchgeführt (ausführliche Beschreibung in Kapitel 3.2), um die folgenden strukturellen Eigenschaften zu bestimmen:

1. Räumliche Verteilung von Mosaikbreite und Gitterorientierung (Stichwort: Verbiegung) lateral sowie in die Tiefe, d.h. in allen 3 Dimensionen
2. Größe der Mosaikblöcke

Auf Basis dieser Ergebnisse sollte ermittelt werden, wie die beobachteten Abweichungen im Reflexionsverhalten der Kristalle für Neutronen über die reale Defektstruktur der Proben erklärt werden können.

5.3.2.1 Lateral aufgelöste Rockingkurven

Die räumliche Verteilung der Mosaikbreite und die Peakverschiebung über den gesamten Kristall wurde mit Hilfe einer FReLoN Kamera gemessen. Dafür wurde bei einer Rockingbewegung der Probe die Intensität der (004)-Diamantreflexe aufgezeichnet und die Halbwertsbreite und die Peakposition anhand der Intensitätsmodulation der einzelnen Pixel mit der am ESRF entwickelten Software „Visrock“ ausgewertet.

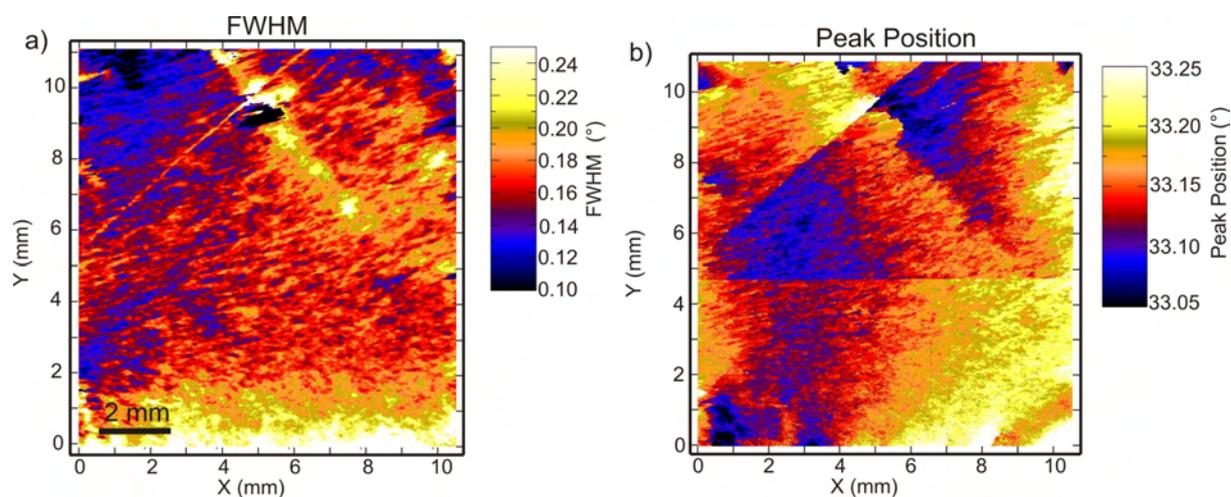


Abbildung 5.54 FReLoN-Aufnahme der Probe A: a) Halbwertsbreitenverteilung der Rockingkurven des Diamant (004)-Reflexes; b) räumliche Verteilung der Peakpositionen der Rockingkurve. In beiden Fällen verläuft die Diffractionsebene horizontal in Richtung [100].

Probe A Abbildung 5.54 a) zeigt eine Karte der Halbwertsbreite der Dia(004)-Rockingkurve von Kristall A. Eine leichte Variation der Halbwertsbreite über die gesamte Probe ist zu sehen. Die Werte liegen bei $FWHM=0.16\pm 0.02^\circ$. Nur zu einem Rand hin steigt die Halbwertsbreite auf Werte über 0.2° an. Bei den gemessenen Rockingkurven lassen sich die Maxima bestimmen, die Rückschlüsse über den Verbiegungszustand der Probe zulassen. Abbildung 5.54 b) zeigt eine Karte der Maximumposition der Rockingkurve. Über die gesamte Probe ergibt sich eine maximale Variation von 0.1° , wobei kein kontinuierlicher Verlauf vorliegt. Der horizontale Strich bei $y=4.8$ im Bild kommt daher, dass die Messung aus zwei Einzelbildern besteht und diese nachträglich zusammengefügt wurden. Der schräge Strich im Bild links oben deutet auf einen vergrabenen Riss oder eine

Kleinwinkelkorngrenze in der Probe hin. Als Folge davon kommt es zu einem Versatz von 0.05° in der Peakposition der Rockingkurve im Kristall, der hier sichtbar wird.

Die Halbwertsbreite sowie der nicht monotone Verlauf der Peakpositionen sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugungsmessung (vgl. Abb. 5.50).

Probe B Abbildung 5.55 a) zeigt eine Karte der Halbwertsbreiten der Rockingkurven von Probe B. Verglichen mit Probe A wurde der Kristall um 45° rotiert, damit die [100]-Richtung in der Diffraktionsebene liegt. Die Werte variieren zwischen 0.25° in der unteren Probenecke und 1.5° in der oberen Ecke. Die Skala wurde auf 0.4° limitiert, um die Feinstruktur im Hauptteil der Probe erkennen zu können. Im Zentrum der Probe ist deutlich ein Defekt zu sehen. Aus dem Histogramm zur Position des Peakmaximums ergibt sich eine Breite der Verteilung von $\pm 0.09^\circ$ (Abbildung 5.55 b)).

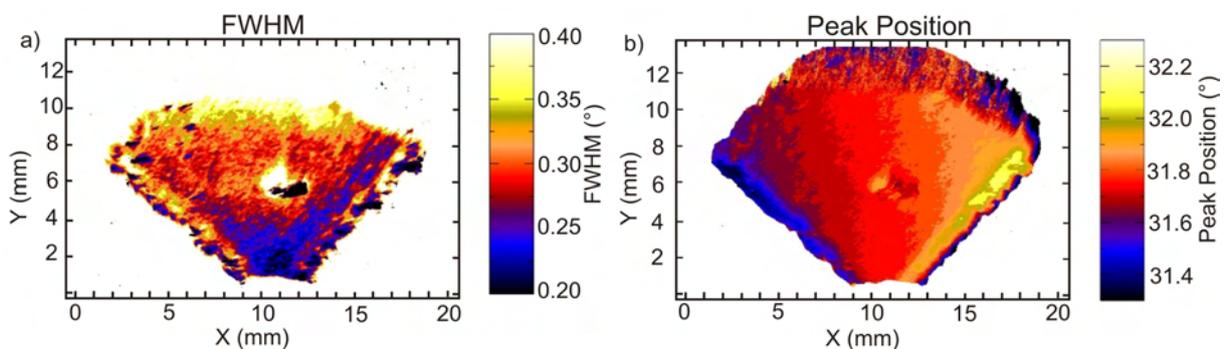


Abbildung 5.55 FReLoN-Aufnahme der Probe B: a) Halbwertsbreitenverteilung der Rockingkurven des Diamant (004)-Reflexes; b) räumliche Verteilung der Peakpositionen der Rockingkurven. In beiden Fällen verläuft die Diffraktionsebene horizontal in Richtung [100].

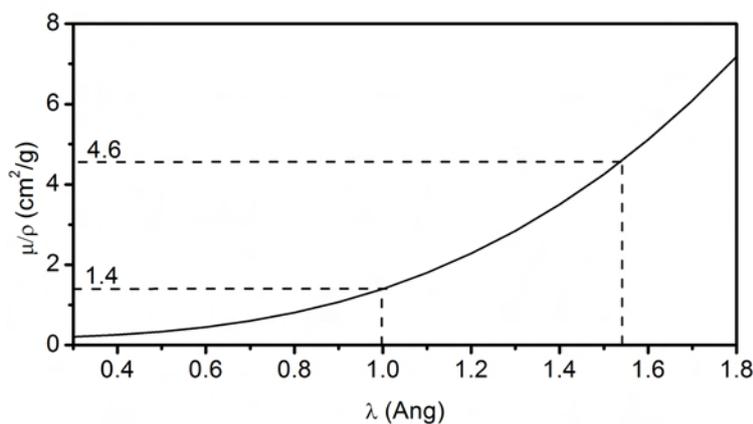


Abbildung 5.56 Massenabsorptionskoeffizient für Kohlenstoff [Lon85]

Die FReLoN Karten zeigen eine deutliche Inhomogenität der Probe. Für einen Vergleich mit den mittels $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung durchgeführten Röntgenbeugungsmessungen in Abb. 5.52 müssen die Werte entlang der Probendiagonalen (horizontale Linie in Abbildung 5.55) herangezogen werden. Die Variation der Peakposition bei den zwei Techniken liegt in beiden Fällen bei ca. 0.15° auf 10 mm. Im Gegensatz dazu sind die Halbwertsbreiten der Rockingkurven um den Faktor 2 niedriger als bei den Messungen mittels Röntgenbeugung.

Ein wichtiger Unterschied zwischen den beiden Messungen liegt in der Wellenlänge der Röntgenstrahlung (Cu K_{α} : $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$; Synchrotron $\lambda=1 \text{ \AA}$). Die kurzwelligere Strahlung (Synchrotronmessung) dringt weiter in die Probe ein (Halbwertsdicke: 1400 \mu m) als die Strahlung der Röntgenröhre (Halbwertsdicke: 428 \mu m), legt man die wellenlängenabhängige Absorption für Röntgenstrahlung zugrunde (Abb. 5.56). Bei einer Probendicke von 1 mm liefert die Cu K_{α} -Strahlung im Wesentlichen Informationen von oberflächennahen Schichten und die Synchrotronmessung Information von der gesamten Probe. Damit sollte eigentlich die Synchrotronmessung den höheren Wert für die Halbwertsbreite liefern, da die Mosaikbreite erfahrungsgemäß mit zunehmender Schichtdicke, wie in Kapitel 5.2.2.3.1 gezeigt, abnimmt. Wäre die Probe nun bzgl. ihrer Mosaikverteilung in die Tiefe umgekehrt aufgebaut, sodass sie zur Oberfläche hin zunimmt, ergäbe sich eine Erklärung für die oben beschriebenen Messergebnisse. Tiefenaufgelöste Messungen sollten hier die tatsächliche Beschaffenheit klären.

5.3.2.2 Tiefenaufgelöste Rockingkurven

Der Messaufbau für diese Untersuchungen wurde in Kapitel 3.2 beschrieben (zusätzliche Skizze in Abb. 5.58). Diese Messungen ermöglichen Aussagen über die Homogenität der Mosaikstruktur der Proben in die Tiefe. Auch kann die Mosaikblockgröße und die gegenseitige Verkipfung der einzelnen Blöcke gegeneinander abgeschätzt werden.

Probe A Über die Blenden wurde ein Streuvolumen V von 0.0019 mm^3 (Blenden: $36 \text{ \mu m}/2000 \text{ \mu m}/24 \text{ \mu m}$; Zusammenhang bzw. Notation zwischen Blenden und Streuvolumen V in 5.58 a) beschrieben) eingestellt. Die z -Position definiert, in welcher Tiefe der Probe gemessen wird. Die Schrittweite in z -Richtung betrug für die nachfolgenden Messungen 50 \mu m . Abbildung 5.57 a) zeigt die Rockingkurven in unterschiedlicher Tiefe. In Abbildung 5.57 b) sind zum einen der Verlauf der Intensität, gemessen bei festem ω , und zum anderen die integrierte Intensität der in a) gezeigten Rockingkurven dargestellt. Die Position der Oberfläche der Probe ist so definiert, dass sich gerade die Hälfte des Streuvolumens im Kristall befindet. Beginnend von der Probenrückseite ergibt sich für die Probe ein Anstieg der Intensität bis zur Oberfläche. Danach fällt die Intensität ab, da das Streuvolumen V die Probe verlässt. Der Abfall der Intensität zur Rückseite hin ergibt sich durch Absorption und sekundäre Extinktion der Röntgenstrahlung.

Abbildung 5.57 c) zeigt die Auswertung der Rockingkurven aus 5.57 a). In schwarz ist die Halbwertsbreite, in rot die Peakposition der Rockingkurven eingezeichnet. Die Mosaikbreite nimmt von der Rückseite beginnend mit einem Wert von ca. 0.31° über die folgenden 300 \mu m ab auf einen Wert von ca. 0.15° . Bis zur Oberfläche bleibt dieser Wert dann nahezu konstant. Die Position der Rockingkurve verändert sich nur geringfügig (0.02°) über die gesamte Schichtdicke. Dies zeigt, dass die Vorzugsorientierung des Kristallgitters während des gesamten Dickenwachstums unverändert bleibt.

Die Verringerung der Mosaikbreite der Diamantschicht mit steigender Schichtdicke wurde in Kapitel 5.26 bereits gezeigt. Dabei wurde die Probe sukzessiv dicker gewachsen und nach jedem Abscheideschritt gemessen. Im Gegensatz dazu wurde bei den vorliegenden Messungen eine 1 mm dicke Probe tiefenaufgelöst in 50 \mu m Schritten vermessen, wobei über eine Tiefe von ca. 50 \mu m integriert wurde. Diese tiefenaufgelösten Messungen zeigen an der Nukleationseite für die Mosaikbreite einen Wert von 0.31° , der deutlich niedriger ist als der Wert für eine 1 \mu m dicke Diamantschicht mit 1° aus Abbildung 5.26. Dies lässt sich sehr einfach auf die Tatsache zurückführen, dass über ca. 50 \mu m Dicke an der Nukleationseite integriert wird. Der Grund, warum die Mosaikbreite bei dieser Probe A nur auf 0.15° zurückgeht, liegt an unterschiedlichen Prozessparametern (Temperatur und Stickstoffgehalt), die gewählt wurden, um eine Mosaikbreitenverringerung unter 0.1° zu verhindern.

Bei den bisherigen Experimenten wurden keine asymmetrischen oder mehrkomponentigen Rockingkurven gemessen, welche auf einzeln auflösbare Mosaikblöcke im untersuchten Streuvolumen

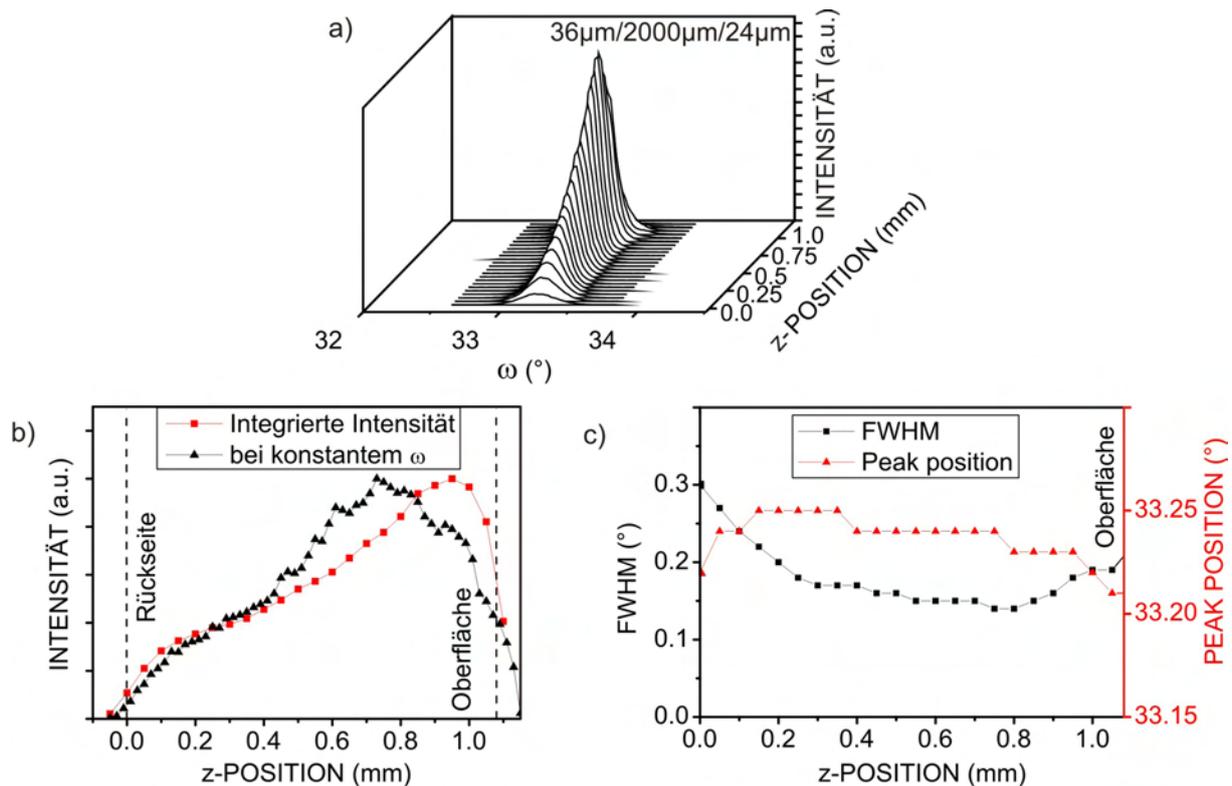


Abbildung 5.57 Probe A: a) Rockingkurven in unterschiedlicher Tiefe in der Probe (Abstand $50\ \mu\text{m}$); Streuvolumen = $0.0019\ \text{mm}^3$; b) Intensität bei konstantem ω ($\omega=33.24^\circ$) und integrierte Intensität der Rockingkurven; c) Variation der polaren Mosaikbreite und Position des Peakmaximums der Rockingkurve über der Tiefe in der Probe

von $0.0019\ \text{mm}^3$ hindeuten würden. Durch eine nochmalige Verringerung des Streuvolumens auf $1.9 \times 10^4\ \mu\text{m}^3$ wurde im Folgenden versucht, einzelne Mosaikblöcke – falls vorhanden – lateral aufzulösen. Dazu wurden in einer Tiefe von $300\ \mu\text{m}$ unter der Oberfläche an vier Positionen mit je $45\ \mu\text{m}$ Abstand zueinander, Rockingkurven aufgenommen. Eine Schemazeichnung dazu findet sich in Abbildung 5.58 a).

Die Rockingkurven, die an diesen vier unterschiedlichen Stellen gemessen wurden, sind in Abbildung 5.58 b) dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass sie aus einzelnen Komponenten bestehen. Die Fehlerbalken entsprechen den statistischen Fehlern aufgrund der endlichen Zählrate. Sie belegen, dass die unterschiedlichen Komponenten der Rockingkurve einen realen Effekt darstellen. Exemplarisch lässt sich für den Punkt 1 die Messkurve (schwarz) durch vier Einzelpeaks mit einer Breite von ca. 0.05° und einer gegenseitigen Verschiebung von ca. 0.05° anfitten (rote Kurven). Bei Messpunkt 2, der $45\ \mu\text{m}$ verschoben ist, fallen einzelne Komponenten der Rockingkurve weg, bzw. neue kommen hinzu. Das gleiche passiert bei Punkt 3 und 4. Dies zeigt, dass im gemessenen Volumen $1.9 \times 10^4\ \mu\text{m}^3$ unterschiedliche Mosaikblöcke vorhanden sind.

Um die Mikrostruktur mit einer noch höheren Auflösung zu untersuchen, wurde das Messvolumen am Punkt 2 weiter eingeschränkt auf $4.7 \times 10^3\ \mu\text{m}^3$. Diese Rockingkurve ist in Abbildung 5.58 c) dargestellt. Verglichen mit der Messung von Punkt 2 aus Abbildung b), bei der das Streuvolumen um einen Faktor 4 größer war, zeigt sich eine nahezu identische Form und auch die Intensitätsverhältnisse der Maxima bleiben annähernd konstant. Die Kurve wird hier nun mit fünf Gaußpeaks angepasst. Dies wird im Folgenden näher erläutert.

In einem vereinfachten Modell lässt sich die Probe bestehend aus Mosaikblöcken mit einer Größe

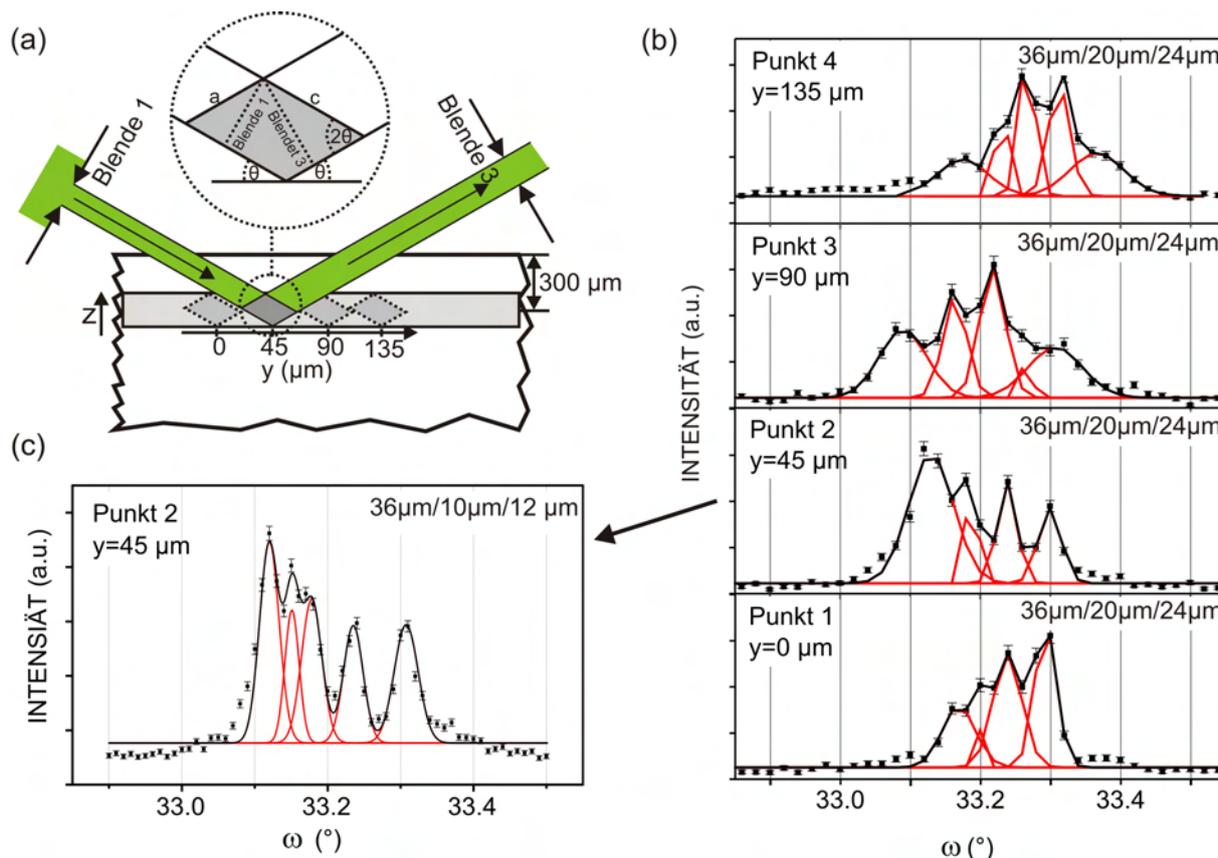


Abbildung 5.58 Probe A: a) Schematische Zeichnung der Messpositionen in der Probe; das Streuvolumen V stellt dabei eine monokline Zelle mit den Kanten a , b , c dar: $a = \text{Blende1} / \sin 2\theta = 1.1 \times \text{Blende1}$, $b = \text{Blende2}$, $c = \text{Blende3} / \sin 2\theta = 1.1 \times \text{Blende3}$. Damit ist $V = \text{Blende1} \times \text{Blende2} \times \text{Blende3} \times 1.1$. Im Text wird das Streuvolumen einfachheitshalber nur als Blendengröße mit folgender Notation angegeben: $\text{Blende1}/\text{Blende2}/\text{Blende3}$. b) Rockingkurven an den vier unterschiedlichen Positionen; Streuvolumen = $1.9 \times 10^4 \mu\text{m}^3$ c) Rockingkurve von Punkt 2 mit nochmals reduzierter Blende; Streuvolumen = $4.7 \times 10^3 \mu\text{m}^3$

$< 45 \mu\text{m}$ annehmen. Abbildung 5.59 a) zeigt eine mögliche Anordnung der Mosaikblöcke. Die Rechtecke deuten die vier Messfelder an. In Abbildung 5.59 b) ist die Verringerung des Streuvolumens schematisch dargestellt. Bei dieser Messung (Abb. 5.58 c)) wurde zudem die Schrittzahl verdoppelt (0.01°). Die Kurve lässt sich mit fünf Gaußpeaks mit Breiten zwischen 0.02 – 0.04° anpassen. Die Breite der zwei isolierten Peaks liegt deutlich über dem Auflösungsvermögen des Messaufbaus, sodass die Halbwertsbreite strukturellen Eigenschaften der Probe zugeordnet werden kann. Würde man annehmen, dass die Peakbreite allein durch die Größe der Kristallite zustande kommt, so ergäbe sich nach der Scherrerformel [War90] eine Größe der Kristallite von 86 – 173 nm . Diese Werte sind zwei Größenordnungen kleiner als die Höhe des Streuvolumens. Deshalb kann die Verbreiterung Schwankungen in der Orientierung des Kristallgitters und der Gitterkonstante innerhalb von größeren Blöcken zugeordnet werden.

Um diese mögliche Blockstruktur im Realraum zu veranschaulichen, wurde eine Probe mit vergleichbaren Wachstumsparametern und Mosaikbreiten verwendet. In einem ersten Schritt wurde sie auf eine Dicke von $700 \mu\text{m}$ gedünnt, um die effektiv gleiche Dicke zu erhalten, in der die hochaufgelösten Rockingkurven (Abb. 5.58) aufgenommen wurden. Daraufhin wurde ein Ätzschritt in einem CO_2/H_2 -Mikrowellenplasma vollzogen, der Ätzlöcher an den Punkten der Oberfläche, an denen Versetzungen durchstoßen, erzeugt [Ach09]. Abbildungen 5.59 c)–e) zeigen, dass ein Teil der Versetzungen individuell verteilt ist, ein signifikanter Anteil sich allerdings in linearen Bändern be-

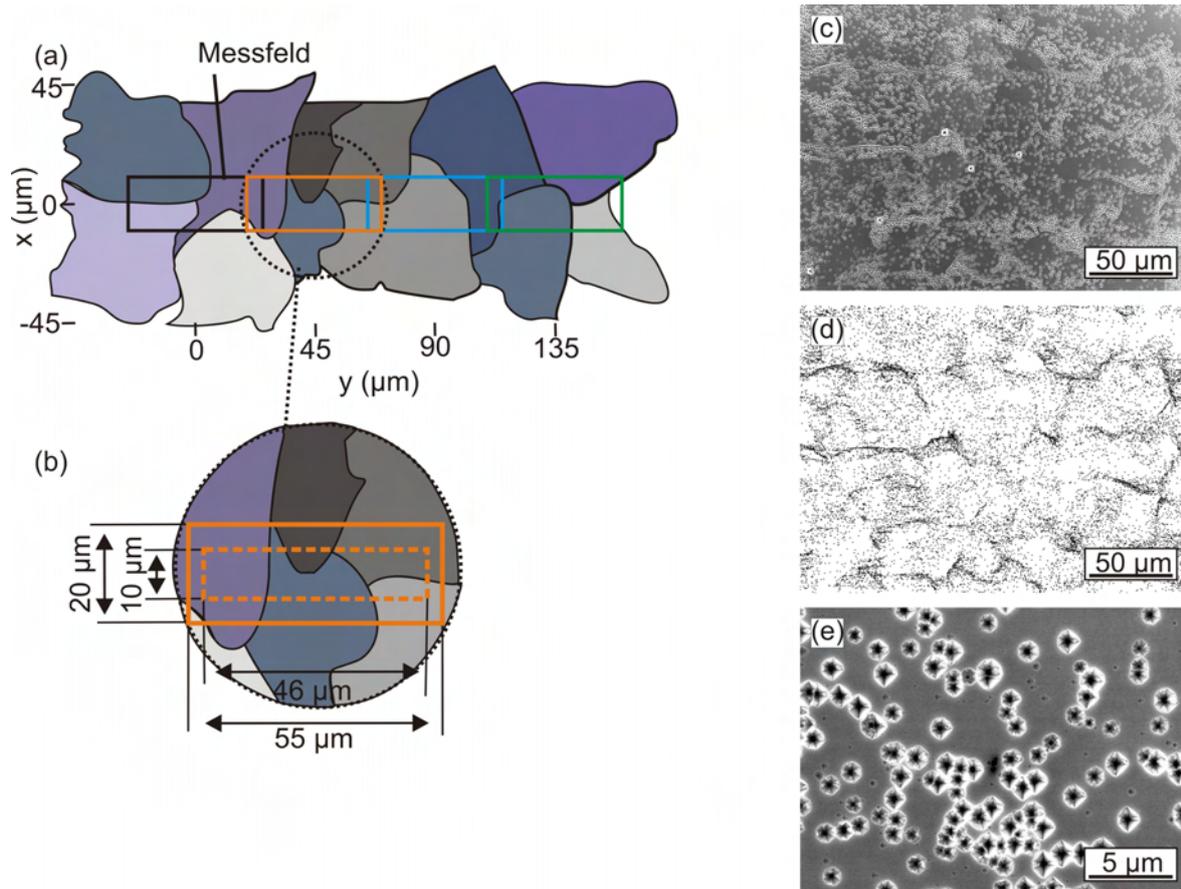


Abbildung 5.59 Probe A: a) Schemazeichnung der Mosaikblockstruktur, die zu den Diffraktionsexperimenten von Probe A passen würde (Abb. 5.58 b)); das Rechteck deutet das Messvolumen von Punkt 1–4 an; b) Schemazeichnung der verkleinerten Messfläche vom Diffraktionsexperiment aus Abbildung 5.58 c); c) REM-Aufnahme einer mit Probe A vergleichbaren Probe nach einem Ätzschritt, um die Mosaikblockstruktur darzustellen; d) REM-Aufnahme (wie c)) in der die Ätzlöcher für einen besseren Kontrast schwarz markiert sind; e) REM-Aufnahme mit höherer Auflösung; das Anätzen der Versetzungen und die REM-Aufnahmen wurden von C. Stahl durchgeführt.

findet. Die Bänder befinden sich in typischen Abständen von einigen 10 μm . Offensichtlich sind das die Überreste ähnlicher Strukturen, die in Planview-TEM-Bildern von 34 μm dicken heteroepitaktischen Diamantschichten beobachtet wurden [Sch02]. Die Bänder formen kein zusammenhängendes Netzwerk, wie es typisch für Mosaikkristalle ist. Dennoch kann eine regelmäßige Anordnung von Versetzungen mit gleichem oder ähnlichem Burgersvektor und einem Abstand wie er in den REM-Bildern beobachtet wird, Winkelabweichungen zwischen benachbarten Kristallbereichen von der Größe von einigen hundertstel Grad erklären. Nimmt man eine symmetrische Tilt-Korngrenze mit einer gegenseitigen Verkipfung von 0.02° an, so errechnet man einen Abstand der Versetzungen von 720 nm ($b = 1/2 a [110]$, $a = \text{Gitterkonstante Diamant}$) [Hul84]).

Die letzteren Überlegungen können das Aufsplitten der Rockingkurve in einzelne Peaks erklären. Die Peakbreite kann prinzipiell durch nichthomogene Gitterdehnung und -verkipfung zustande kommen. Aus den vorliegenden Diffraktionsexperimenten alleine können dazu keine weitergehenden Schlüsse gezogen werden. Ramanspektroskopie ist dagegen nur sensitiv auf Spannungen im Kristallgitter. Ramanmessungen an dieser Probe zeigen eine Halbwertsbreite von 2.66 cm^{-1} (gemittelt aus einer Fläche von $400 \mu\text{m}^2$), im Vergleich zu 1.57 cm^{-1} für einen sehr guten Einkristall. Das Linienprofil des Einkristalls stellt einen Lorentzpeak dar. Die gemittelte Ramanmessung dagegen lässt sich

am besten durch eine Voigtfunktion aus einer Faltung einer Lorentzfunktion mit einer Halbwertsbreite von 1.57 cm^{-1} und einer Gaußfunktion mit einer Breite von 1.67 cm^{-1} anpassen. Letztere kann durch eine inhomogene Verbreiterung aufgrund von Spannungen im Kristall hervorgerufen werden.

Eine genaue quantitative Interpretation der Breite der Rockingkurve und der Ramanlinie in Bezug auf Mikrospannungen würden die Kenntnis von Form und Lage des Spannungstensors voraussetzen. Das Auftreten von Spannungen, hervorgerufen durch unterschiedliche Anordnungen von Versetzungen und Versetzungsbündeln, schließt einen wohldefinierten Spannungszustand aus. Deswegen werden hier nur zwei Extremfälle der Spannungszustände betrachtet und kurz erläutert, was dies für die jeweiligen Diffraktions- und Streuexperimente bedeuten würde. Im Falle eines hydrostatischen Spannungszustands wären für 0.04° Breite in der Synchrotronmessung Mikrospannungen von 1.8 GPa notwendig. Der hydrostatische Spannungskoeffizient für die Verbreiterung der Ramanlinie ergibt dagegen 0.5 GPa. Für den zweiten Extremfall von uniaxialen Spannungen in z-Richtung liefert XRD 1.1 GPa und Raman 1.07 GPa. Der Unterschied kommt durch die unterschiedlichen Abhängigkeiten der Peakverschiebung bei den beiden Methoden vom Spannungstensor und der Streugeometrie zustande. Die beiden Abschätzungen erlauben nur die qualitative Aussage, dass sowohl Mikrospannungen als auch lokale Verkippung des Kristallgitters wesentliche Beiträge zur Breite der einzelnen Röntgen-Rockingkurven bei hochaufgelösten Messungen liefern.

Probe B Tiefenaufgelöste Messungen wurden auch an der Diamantprobe B durchgeführt, die aufgrund der Daten aus der Röntgenbeugung eine ideale Probe mit hoher Mosaikbreite (0.85°) für Neutronenmonochromatoren darstellen sollte.

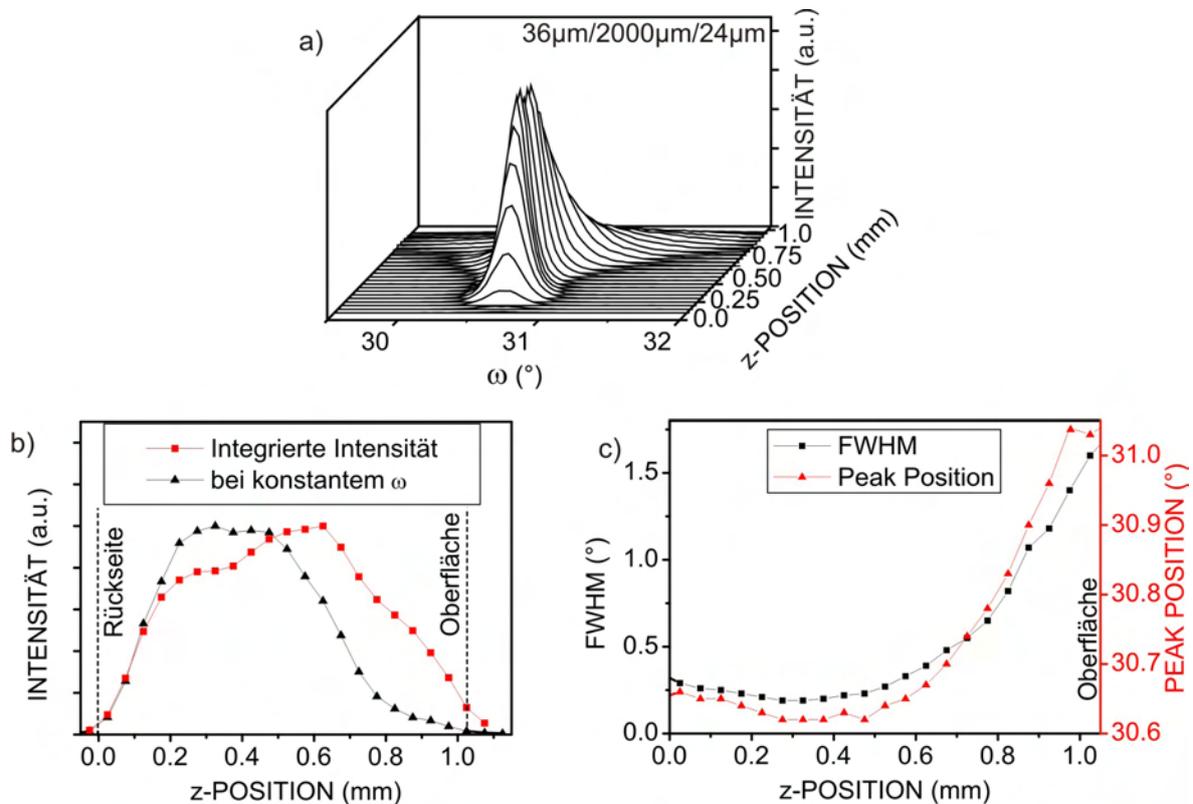


Abbildung 5.60 Probe B: a) Rockingkurven in unterschiedlicher Tiefe in der Probe (Abstand $50 \mu\text{m}$); b) Intensität bei konstantem ω (schwarze Kurve, ω bestimmt über die integrale Rockingkurve) und integrierte Intensität der Rockingkurven (rote Kurve); c) Breite der polaren Orientierungsverteilung (Tilt) (schwarz) und Peakposition der Rockingkurven (rot) über der Tiefe in der Probe

Abbildung 5.60 a) zeigt Rockingkurven in unterschiedlichen Tiefen, aufgenommen mit einer Blendenkombination von $36\ \mu\text{m}/2000\ \mu\text{m}/24\ \mu\text{m}$. Eine Verbreiterung der Kurven und ein Abfall der Intensität in Richtung der Wachstumsoberfläche kann dabei beobachtet werden. Abbildung 5.60 b) zeigt die Intensität bei festem ω (schwarze Kurve) und die integrierte Intensität (rote Kurve) über der Tiefe. Überraschenderweise liegt das Maximum $400\ \mu\text{m}$ unter der Oberfläche. Die Verteilung der Halbwertsbreite zeigt eine Abnahme bis auf 0.18° innerhalb der ersten $300\ \mu\text{m}$, beginnend von der Nukleationsseite (Abb. 5.60 c)). Von $500\ \mu\text{m}$ bis zur Oberfläche hin nimmt die polare Orientierungsverteilung kontinuierlich zu bis zu einem Wert von 1.2° . Diese Zunahme der Mosaikverteilung geht einher mit einer Verkippung der Netzebenen von ca. 0.35° , wie aus der Verschiebung der Peak-Position der Rockingkurven abgeleitet werden kann.

Die Verbreiterung der Mosaikverteilung zur Oberfläche hin wird auch bei Rockingkurven mit höherer räumlicher Auflösung (Streuolumen: $18\ \mu\text{m}/20\ \mu\text{m}/24\ \mu\text{m}$) beobachtet. Bei einer z-Position von $0.35\ \text{mm}$ ist die Rockingkurve in Abbildung 5.61 noch symmetrisch und es können einzelne Komponenten identifiziert werden. Zur Oberfläche hin werden die Verteilungen breiter und die Intensität nimmt stetig ab. Die Fehlerbalken des rein statistischen Fehlers sind hier signifikant und verhindern eine Zuordnung einzelner Komponenten innerhalb der breiten Verteilung. Ein eindeutiger Beweis für einzelne Mosaikblöcke ist hier nicht mehr möglich.

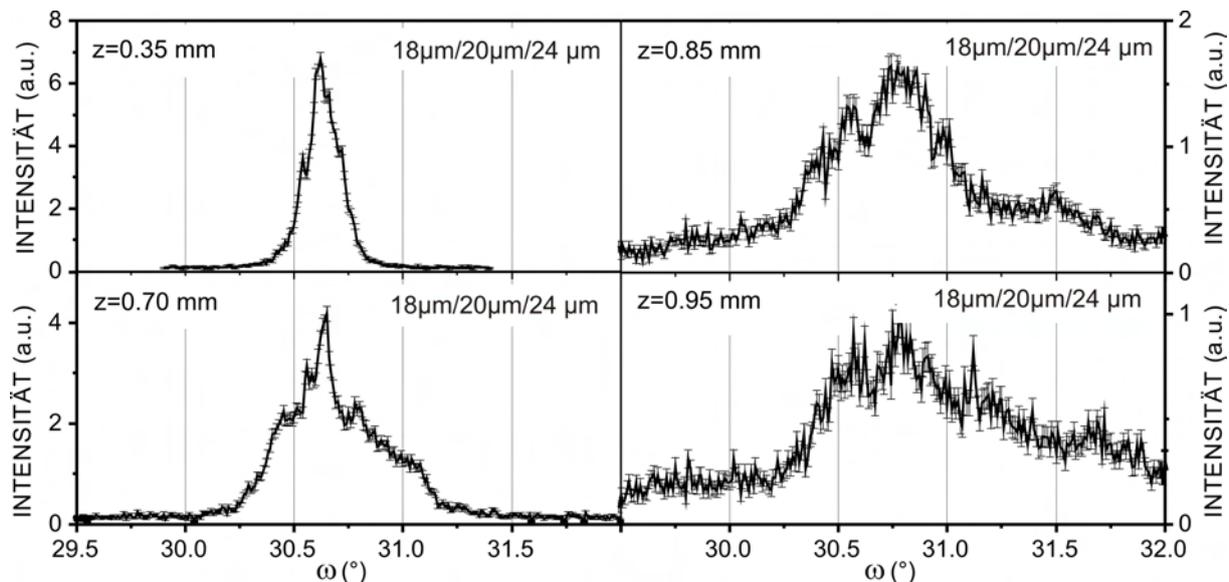


Abbildung 5.61 Rockingkurven in unterschiedlicher Tiefe in der Probe für ein Streuvolumen von $9.5 \times 10^3\ \mu\text{m}^3$. Der Ursprung der z-Achse liegt auf der Nukleationsseite der Probe.

5.3.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Für Probe A ergab sich aus Röntgenbeugungsmessungen mit $\text{Cu K}\alpha$ Strahlung eine Halbwertsbreite der Rockingkurve von $0.18 \pm 0.02^\circ$. Probe B zeigte bei diesen Messungen mit $0.85 \pm 0.09^\circ$ einen deutlich höheren Wert. Beide Proben liegen damit innerhalb des Bereichs von $0.2\text{--}0.8^\circ$, der für Neutronenmonochromatoren von Interesse ist.

Probe A liefert eine Peakreflektivität für Neutronen mit $1\ \text{\AA}$ Wellenlänge von 34%, was 90% des theoretisch möglichen Wertes entspricht. Bei Probe B liegt dieser Wert bei 13%. Dies sind nur 50% des Theoriewertes. Zudem liegt hier eine asymmetrische Neutronenrockingkurve vor. Für den Einsatz als Neutronenmonochromator wäre somit Probe B im Gegensatz zu Probe A aufgrund der geringen gemessenen Peakreflektivität nicht geeignet.

Um eine Erklärung dafür zu finden, wurde die Mikrostruktur dieser beiden Kristalle mit Synchrotronstrahlung untersucht. Eine Wellenlänge von 1 \AA erlaubt es dabei, das gesamte Kristallvolumen zu analysieren, und aufgrund der hohen Brillanz der Strahlung konnten kleine Streuvolumina im Bereich von $20000 \mu\text{m}^3$ gewählt werden. Lateral aufgelöste Rockingkurven lieferten für Probe A Halbwertsbreiten von $0.16 \pm 0.02^\circ$ und eine Variation des Peakmaximums von 0.1° über die gesamte Fläche. Diese Daten stimmen mit den Röntgenbeugungsmessungen recht gut überein. Für Probe B liegen die Werte für die Halbwertsbreite zwischen 0.25° und 0.40° im mittleren Teil der Probe deutlich unter den Werten von $0.85 \pm 0.09^\circ$, die mit Hilfe des Laborröntgendiffraktometers gemessen wurden. Die Variation der Peakposition liegt bei 0.18° . Aufgrund der ausgeprägten Wellenlängenabhängigkeit der Absorption von Röntgenstrahlung zwischen 1 \AA und 1.54 \AA deutet diese Abweichung auf eine inhomogene Verteilung der Mosaikbreite in die Tiefe mit höheren Werten an der Probenoberfläche hin.

Die tiefenaufgelösten Messungen zeigen für beide Kristalle eine Abnahme der Mosaikbreiten innerhalb der ersten $100 \mu\text{m}$ von der Nukleationsseite her auf $0.15\text{--}0.20^\circ$. Für Probe A bleibt dieser Wert bis zur Oberfläche hin nahezu konstant. Für Probe B hingegen steigt der Wert bis zur Oberfläche erneut deutlich auf 1.5° an. Zudem verschiebt sich das Maximum der Rockingkurve um einige zehntel Grad. Diese Inhomogenität der Mosaikverteilung in die Tiefe erklärt die niedrige Neutronenreflektivität, die asymmetrische Neutronenrockingkurve und auch die unterschiedlichen Werte, die am Synchrotron ($\lambda=1 \text{ \AA}$) bzw. am Laborröntgendiffraktometer ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) gemessen wurden.

Eine Abschätzung der Mosaikblockgröße ergibt einen Wert $< 50 \mu\text{m}$ für Probe A. Die geringe Abweichung von 10% der Neutronen-Peakreflektivität zum Theoriewert könnte für diese Probe auch durch kleine Beiträge von primärer Extinktion verursacht werden. Die Messungen an Probe B erlauben keine verlässliche Abschätzung der Mosaikblockgröße.

5.3.4 Stapeln von Diamantmosaikkrystallen zur Herstellung von Neutronenmonochromatorelementen

Die Reflektivität eines Neutronenmonochromators sollte idealerweise möglichst hoch sein, um ausreichend Neutronen für das eigentliche Experiment zur Verfügung zu stellen.

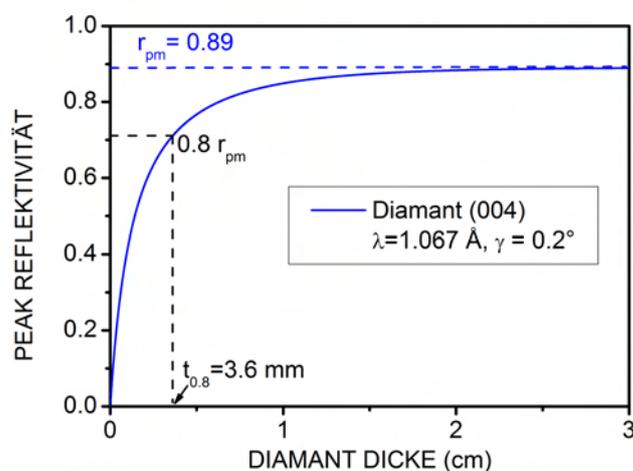


Abbildung 5.62 Neutronenreflektivität in Abhängigkeit von der Schichtdicke für den Diamant (004)-Reflex bei einer Wellenlänge von 1.067 \AA und einer Halbwertsbreite der Mosaikverteilung von $\gamma=0.2^\circ$. Die dargestellte Kurve wurde mittels Gleichung 2.2 berechnet

Abbildung 5.62 zeigt die theoretische Reflektivität für eine Mosaikverteilung $\gamma=0.2^\circ$ und eine Wellenlänge von 1.067 \AA . Aufgrund der sekundären Extinktion steigt die Kurve an. Da die Kurve für größere Kristalldicken nur noch sehr langsam ansteigt, macht es Sinn, sich auf einen Wert von 80% des Maximalwertes zu beschränken. In diesem Falle ergibt sich bei einer Kristalldicke von 3.6 mm eine theoretische Reflektivität von 71%. Kristalle von solcher Dicke zu wachsen, ist eine große Herausforderung, da über viele Tage die Wachstumsparameter konstant gehalten werden müssen und auch die Mosaikverteilung über die gesamte Dicke homogen sein soll. Letzteres ist selbst bei konstanten Wachstumsbedingungen nicht sichergestellt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, mehrere dünnere Kristalle zu wachsen, diese zu stapeln, auszurichten und dann miteinander zu verkleben. Dies ist eine aufwendige und schwierige Prozedur, da die Kristalle nach der Ausrichtung mit einer Genauigkeit von wenigen Hundertstel Grad ihre Position nicht mehr verändern dürfen. Die Ausrichtung der Kristalle erfolgt dabei mit Hilfe von harter Röntgenstrahlung ($0.03\text{--}0.15 \text{ \AA}$) in Transmission, da diese auf Grund ihrer kurzen Wellenlänge die Kristalle komplett durchdringt und nur ein geringer Anteil absorbiert wird. Die Halbwertsdicke für Kohlenstoff mit der Dichte von Diamant ist bei diesen Wellenlängen $1.2\text{--}2.1 \text{ cm}$ (Massenabsorptionskoeffizienten aus [Nis12]). Ausrichtung und Verklebung der Kristalle wurden am ILL in Grenoble durchgeführt.

Die Vorteile des Stapelns sind zum einen die Möglichkeit, dünnere Kristalle verwenden zu können, um die gewünschte Gesamtdicke zu erreichen. Zum andern lassen sich die einzelnen Kristalle auch leicht gegeneinander verkippen. So kann beispielsweise aus mehreren Kristallen mit einer Mosaikbreite von 0.1° bei entsprechender Ausrichtung ein Stapel mit einer Mosaikbreite von einigen 0.1° erzeugt werden.

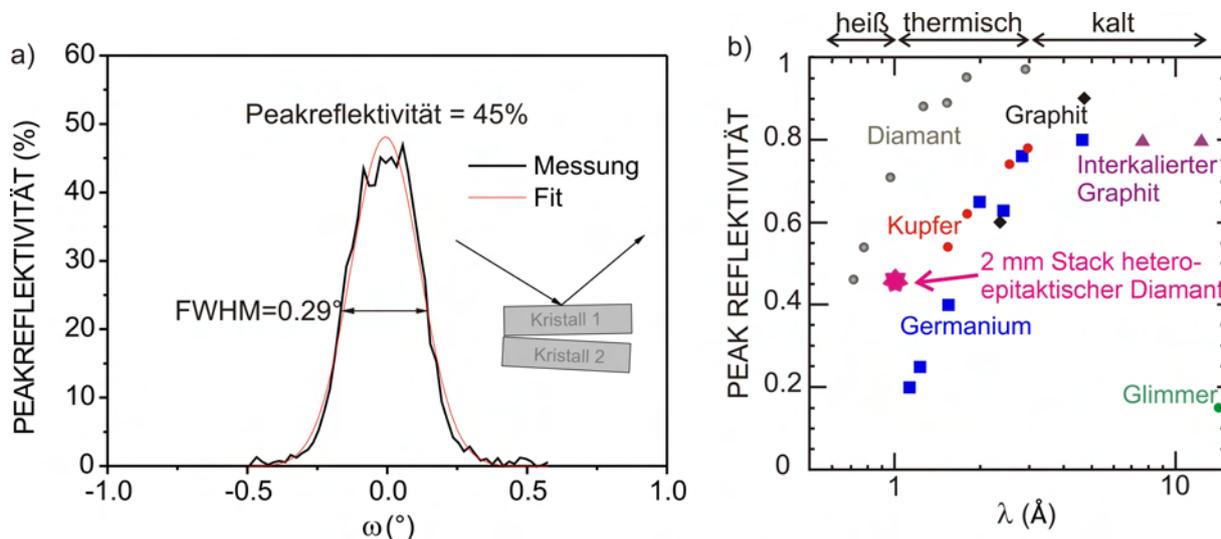


Abbildung 5.63 a) Neutronen-Reflektivitätsmessung ($\lambda=1.0 \text{ \AA}$) eines Stapels aus zwei 1 mm dicken Diamantkristallen; b) Peakreflektivitäten von Monochromatormaterialien, die zur Zeit im Einsatz sind. Die Mosaikbreite für Germanium und Kupfer liegt bei ca. 0.3° . Die Dicke der jeweiligen Kristalle liegt bei $t_{0.8}$ (Die Dicke ist außerdem abhängig von Wellenlänge und verwendetem Reflex). Der Wert des 2 mm dicken Stapels aus a) ist zum Vergleich eingetragen. Die Datenpunkte (grau) von Diamant beruhen auf theoretischen Berechnungen für eine Mosaikbreite von 0.3° und optimaler Dicke und zeigen das Potential für heiße und thermische Neutronen [And09]

Abbildung 5.63 a) zeigt die Neutronenreflektivitätsmessung eines Stapels aus zwei Kristallen (Dicke je 1 mm) nach der Verklebung. Die Halbwertsbreite der Messkurve beträgt 0.29° . Für die Peakreflektivität ergeben sich 45% , was $\sim 90\%$ des theoretischen Wertes entspricht. In Abbildung

5.63 b) ist dieser Wert mit denen etablierter Materialien verglichen. Bereits bei dieser Dicke zeigt der Stapel eine bessere Performance als Germanium.

Stapel aus 1 mm dicken Diamantkristallen stellen somit für die Monochromatoranwendung eine Möglichkeit dar, die geforderten Kristalldicken von bis zu 5 mm zu erreichen.

In einem nächsten Schritt wurde ein Stapel aus fünf 1 mm dicken Kristallen mit einer Kantenlänge von 20 mm hergestellt. Abbildung 5.64 a) zeigt eine Aufnahme dieses Stapels. Mit 5 mm Dicke besitzt er bereits die Dimensionen eines späteren Monochromatorelements.

Beim Instrument D9 am ILL in Grenoble handelt es sich um ein Diffraktometer für heiße Neutronen mit einem Wellenlängenbereich von 0.3–0.85 Å. Als Monochromator werden bisher Cu(220)-Mosaikkristalle in Transmission eingesetzt. Der oben beschriebene Stapel aus fünf Kristallen wurde auf dieser Beamline im Vergleich zu den bisher verwendeten Cu(220) Kristallen untersucht. Dazu wurden von dem Stapel und von einem einzelnen Cu-Monochromatorelement Rockingkurven des (220) Reflexes bei unterschiedlichen Wellenlängen gemessen.

Abbildung 5.64 b) zeigt das Verhältnis zwischen den integrierten Reflektivitäten des 5 mm dicken Diamantstapels und eines konventionellen Cu(220)-Monochromator-Kristalls. Durch den Einsatz von Diamant wird ein Intensitätsgewinn um einem Faktor 2.7–3.3 für den Wellenlängenbereich von 0.3–0.85 Å erzielt.

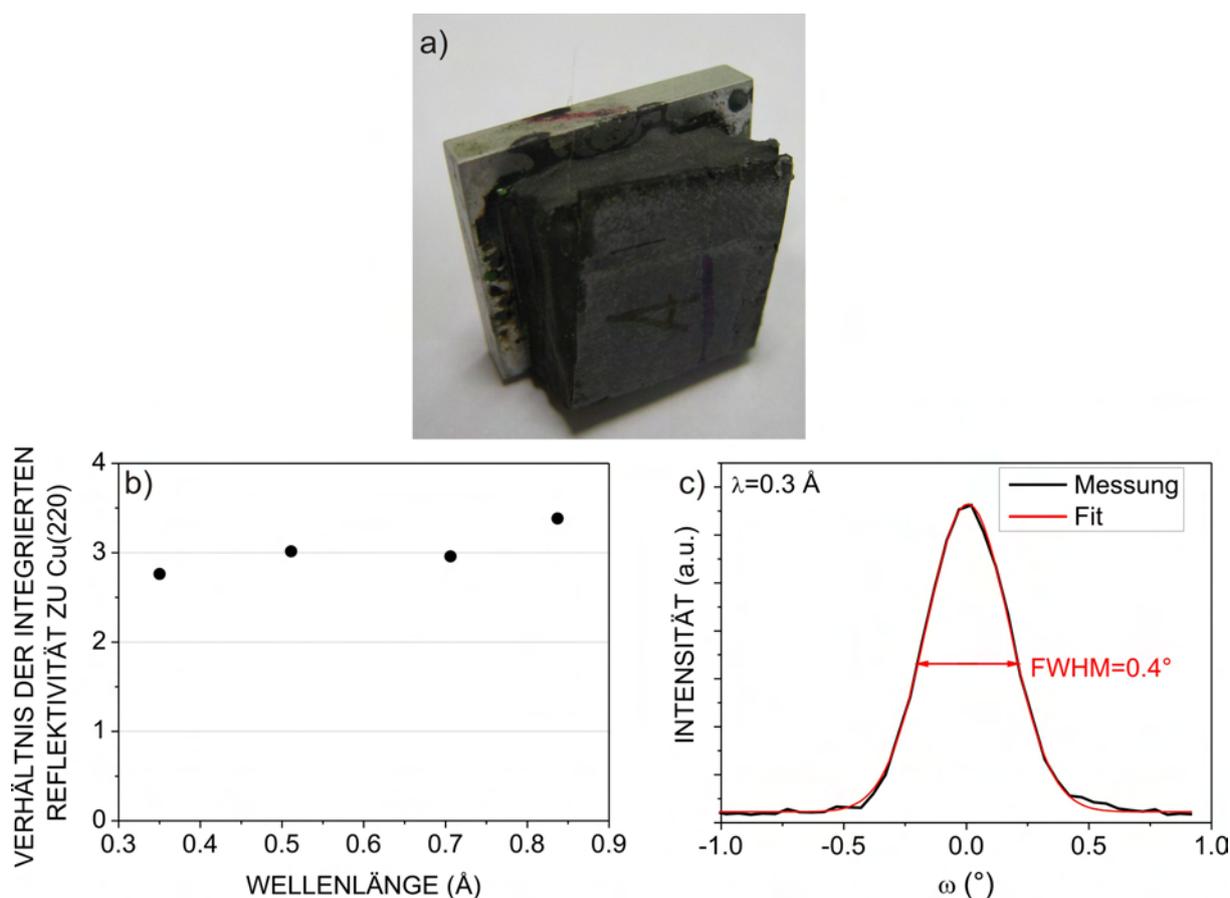


Abbildung 5.64 Stapel aus fünf 1 mm dicken Diamantkristallen mit 20 mm Kantenlänge: a) optische Aufnahme; b) Verhältnis zwischen den integrierten Reflektivitäten eines Diamantstapels und eines konventionellen Cu(220) Monochromator-Kristalls am D9 für verschiedene Wellenlängen; c) Rockingkurve des Dia(220) Reflexes in Transmission für $\lambda=0.3$ Å.

Zusammenfassend ergibt sich, dass Mosaikkristalle aus Diamant zur Herstellung eines Neutronenmonochromators experimentell sehr vielversprechende Ergebnisse liefern. Bisher gelang es nur, Kristalle an der unteren Grenze (0.2°) der gewünschten Werte für Mosaikbreiten von $0.2\text{--}0.8^\circ$ durch geeignete Wahl von Prozessparametern reproduzierbar herzustellen. Kristalle, die höhere Mosaikverteilungen aufwiesen, zeigten sich als sehr inhomogen und damit ungeeignet.

Da die Extinktionslänge von Neutronen in Diamant einige $10\ \mu\text{m}$ beträgt, verliert man durch primäre Extinktion der ca. $50\ \mu\text{m}$ großen Mosaikblöcke (die Größe wurde in Kap. 5.3.2.2 experimentell bestimmt) nur wenig Intensität. Die hergestellten Kristalle zeigen hohe Reflektivitätswerte, die bei $80\text{--}90\%$ des theoretischen Wertes liegen können.

Die Dicken der Kristalle, die für die Monochromatorelemente benötigt werden, liegen bei $3\text{--}5\ \text{mm}$ (siehe Abb. 5.62). Da sich das Wachstum von Kristallen dicker als $1\ \text{mm}$ als relativ schwierig darstellt, wurde versucht, durch Stapeln von $1\ \text{mm}$ dicken Kristallen die entsprechende Schichtdicke zu erreichen.

Durch diese Technik gelang es, einen $5\ \text{mm}$ dicken Stapel aus Diamantkristallen herzustellen, der im direkten Vergleich mit einem zur Zeit eingesetzten Cu-Monochromatorkristall für den Wellenlängenbereich von $0.3\text{--}0.85\ \text{\AA}$ einen ca. dreifach höheren Neutronenfluss liefert.

5.4 Wachstum von ZnO auf Dia/Ir/YSZ/Si(111)

In Kapitel 5.2.1 wurde gezeigt, dass es gelingt, heteroepitaktische zwillingsfreie (111)-orientierte Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si(111) abzuscheiden. Diese (111)-orientierten Schichten sind von großem Interesse für die Herstellung von epitaktischen Heterostrukturen aus unterschiedlichen Halbleitermaterialien mit großer Bandlücke und hexagonaler Symmetrie. Hetero-Dioden, aufgebaut aus Schichten von Gruppe III-Nitriden, für die eine effiziente n-Dotierung gelingt, und Diamant, bei dem die p-Dotierung gut realisierbar ist, wurden bereits in der Literatur vorgestellt [Mis03] [Wan03]. Für Diamant/II-VI Heterostrukturen wird häufig ZnO eingesetzt und UV-Detektoren [Hua08] und pn-Übergänge konnten damit realisiert werden [Wan04]. Um die hohe akustische Oberflächenwellengeschwindigkeit (Surface Acoustic Wave (SAW)) von Diamant für die Herstellung von Hochfrequenz SAW-Bauteilen zu nutzen, wurde ZnO auf Diamant untersucht [Lam04]. ZnO ist an dieser Stelle notwendig, da es im Gegensatz zu Diamant piezoelektrisch ist und damit eine elektrische Anregung der Wellen ermöglicht. Für SAW-Bauteile wären epitaktische ZnO-Schichten mit hoher Qualität von Vorteil, weil diese die Ausbreitungsverluste verringern und den elektromechanischen Kopplungskoeffizienten erhöhen [Hac94]. Bisher gibt es nur einige Berichte über Sondierungsexperimente zur heteroepitaktischen Abscheidung von ZnO auf Diamant. In diesen Arbeiten war die Größe der Proben durch das einkristalline Diamantsubstrat auf einige mm² limitiert [Hac94].

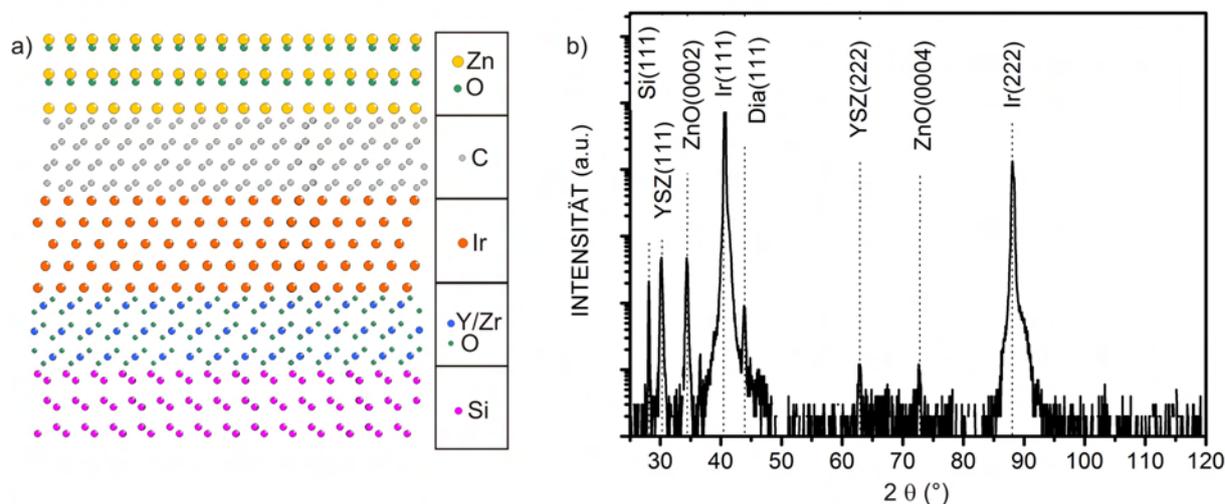


Abbildung 5.65 Schichtsystem ZnO/Dia/Ir/YSZ/Si(111) (Schichtdicken: ZnO: 80 nm, Dia: 1 μm , Ir: 150 nm, YSZ: 40 nm): a) Schematischer Aufbau; b) θ -2 θ -Scan

Ziel der vorliegenden Sondierungsexperimente war der prinzipielle Nachweis des heteroepitaktischen Wachstums von ZnO auf dem Schichtsystem Dia/Ir/YSZ/Si(111). Die ZnO-Schichten wurden dabei mit Hilfe von gepulster Laserablation (PLD) auf dem Substrat aufgewachsen. Eine schematische Zeichnung des gesamten Schichtpaketes ist in Abbildung 5.65 a) dargestellt. Die Prozessparameter für die Herstellung finden sich in Tabelle 5.5.

O ₂ Partialdruck (mbar)	Temperatur (°C)	Puls Energie (mJ)	Dicke (nm)
1×10^{-1}	500	650	80-200

Tabelle 5.5 Wachstumsparameter für ZnO-Schichten auf Dia/Ir/YSZ/Si(111)

Abbildung 5.65 b) zeigt einen θ -2 θ -Scan einer ZnO-Schicht auf Dia/Ir/YSZ/Si(111). Alle auftretenden Peaks können Silizium, YSZ, Iridium und Diamant vom Typ (hhh) und ZnO Peaks vom Typ

(0001) zugeordnet werden. Es gibt keinen Hinweis auf andere Phasen oder Texturkomponenten.

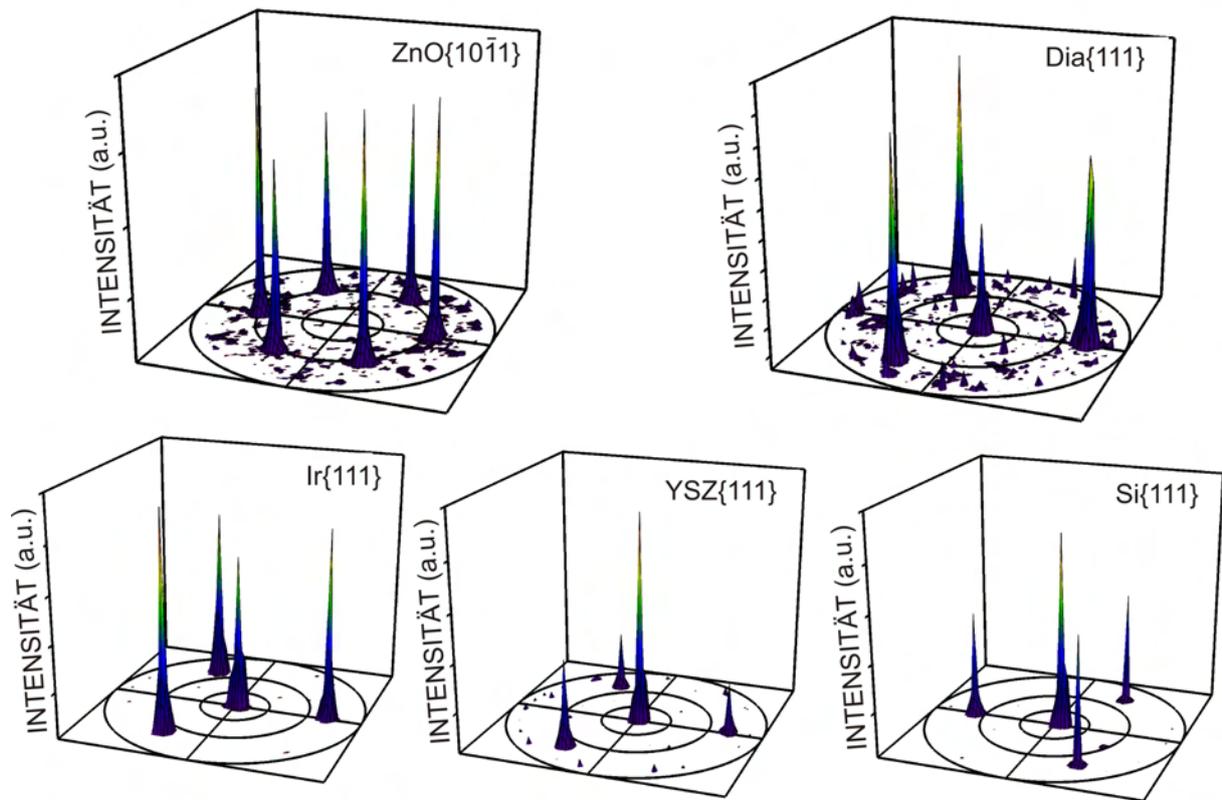
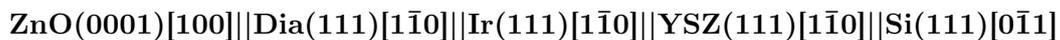


Abbildung 5.66 Schichtsystem ZnO/Dia/Ir/YSZ/Si(111): Polfiguren der ZnO{10-11}-, Dia{111}-, Ir{111}-, YSZ{111}- und Si{111}-Reflexe

Die Epitaxiebeziehung wurde anhand von Polfiguren bestimmt. In Abbildung 5.66 sind die Polfiguren der unterschiedlichen Schichten dargestellt. Beim Silizium legen die drei Si{111} Peaks bei $\chi=70.53^\circ$ die Orientierung des Siliziumsubstrats fest. Die YSZ-Schicht auf dem Silizium zeigt die gleiche dreizählige Symmetrie, allerdings ist sie um 60° bzgl. der Oberfläche gedreht. Es sind keine zusätzlichen Peaks von Kristallbereichen in Zwillingsposition zu sehen. Die Position der Poldichtemaxima für Iridium und Diamant ist identisch zu der von YSZ. Auch hier sind keine Zwillinge zu erkennen. Die Polfigur des ZnO {10 $\bar{1}$ 1}-Reflexes zeigt eine 6-fache Symmetrie, wie es für eine einkristalline Schicht mit (0001)-Orientierung zu erwarten ist. Die epitaktische Beziehung ergibt sich zu:



Die Mosaizität wurde anhand von Rockingkurven und Azimuthalscans bestimmt. Dafür wurde bei Diamant der (111)-Reflex bei $\chi=0^\circ$ und $\chi=70.53^\circ$ und bei ZnO der (0002) und (10 $\bar{1}$ 1) Reflex bei $\chi=0^\circ$ und $\chi=60^\circ$ untersucht. Die Messungen sind in Abbildung 5.67 a) und b) dargestellt. Für die Mosaikbreite der Diamantschicht ergeben sich Werte von 1.1° und 1.4° und für das epitaktische ZnO auf Diamant Werte von 1.4° und 3.0° .

Abbildung 5.67 c) zeigt eine REM-Aufnahme der ZnO-Oberfläche. Sie zeigt deutliche Kontraste, was auf eine raue Oberfläche schließen lässt.

Die Photolumineszenzspektren in Abbildung 5.67 d) von ZnO auf Diamant bestehen aus sehr breiten Maxima bei 3.23 und 3.32 eV. Zum Vergleich wurde dazu das Photolumineszenzspektrum eines ZnO-Films, der mittels PLD direkt auf Ir/YSZ/Si(111) abgeschieden wurde, mit aufgetragen.

Das letztgenannte Spektrum zeigt zwei Maxima bei 3.362 und 3.368 eV. Direkt auf dem Metall sind demzufolge die strukturellen Eigenschaften des ZnO besser als auf dem Dia/Ir/YSZ/Si(111)-Substraten.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass epitaktisches Wachstum von ZnO auf Dia/Ir/YSZ/Si(111) mittels PLD grundsätzlich möglich ist. Das Schichtsystem erweist sich dabei als stabil unter PLD-Bedingungen. Die Schichten besitzen eine Mosaikbreite von einigen Grad und breite Peaks bei PL-Messungen. Durch eine Verbesserung der Prozessparameter und der Texturbreiten der Substrate könnte es in Zukunft gelingen, die Kristallinität und die optischen Eigenschaften des ZnO auf Diamant zu verbessern. In weiteren Experimenten sollte versucht werden, auf p-dotiertem Diamant n-dotiertes ZnO abzuscheiden. Zur Herstellung von p-dotierten Diamantschichten werden in der Augsburger Diamantgruppe bereits erste Experimente durchgeführt.

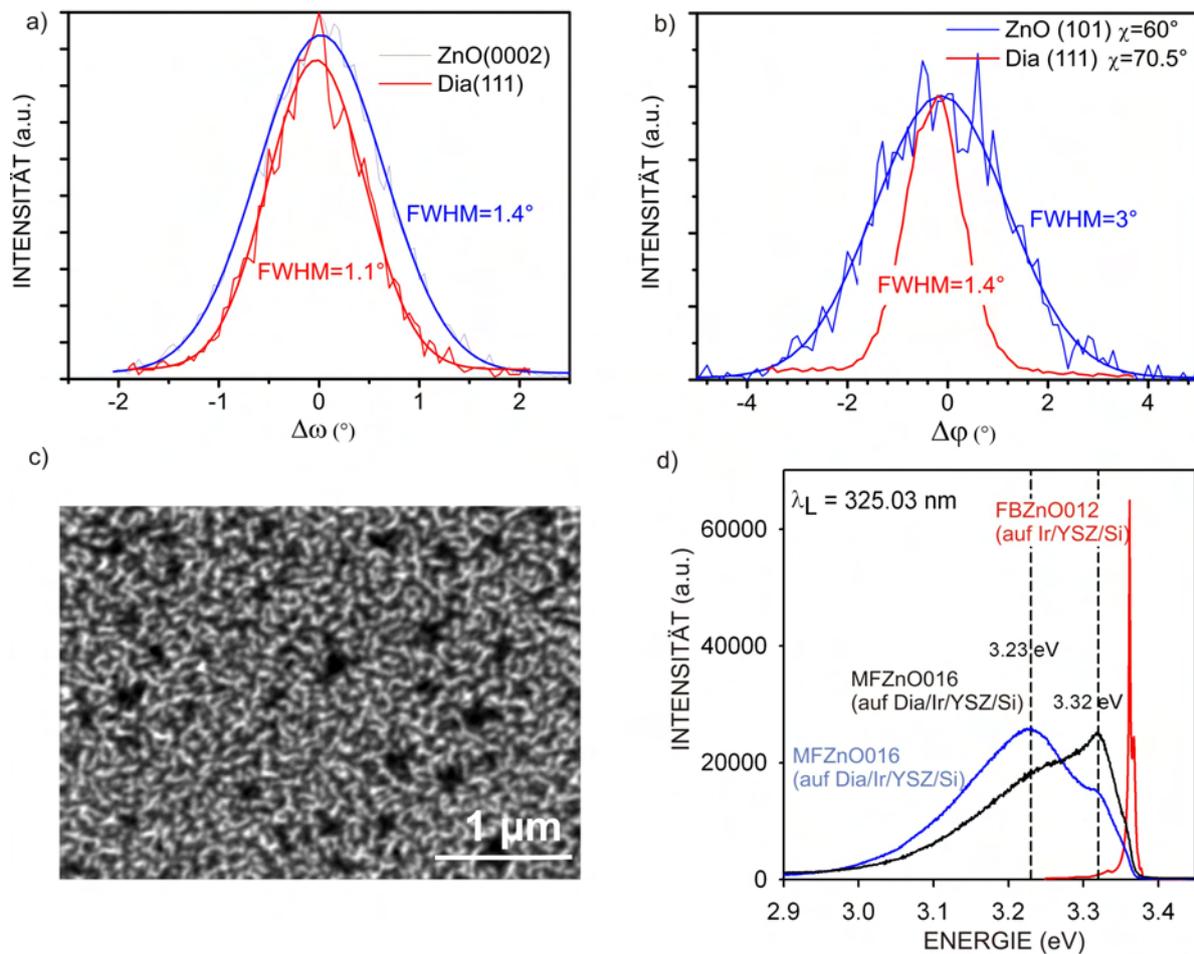


Abbildung 5.67 ZnO auf Dia/Ir/YSZ/Si(111): a) Rockingkurven von Diamant und ZnO; b) φ -Scan von Diamant und ZnO; c) REM-Aufnahme; d) PL-Spektren von ZnO auf Diamant und zum Vergleich von ZnO auf Ir/YSZ/Si(111) gemessen bei 77 K

5.5 Mechanische Eigenschaften der heteroepitaktischen Diamantkristalle

Diamant besitzt die höchste mechanische Härte (siehe Anhang A) aller bekannten Materialien. Diese Härte macht Diamant zu einem ultimativen Werkstoff für die Werkzeugindustrie. Eine weitere Kenngröße, die Bruchfestigkeit, gibt dabei an bei welcher Spannung der Diamant versagt.

Da Diamant ein sprödes Material ist weist die Spannungs-Dehnungs Kurve einen linearen Verlauf über den gesamten Bereich auf (Abb. 5.68). Die Zugfestigkeit, die der höchstmöglichen Zugbelastung eines Werkstoffes entspricht, stimmt bei spröden Werkstoffen mit der Bruchfestigkeit überein. Für die Messung der Zug- bzw. Bruchfestigkeit bei spröden Werkstoffen ist der klassische Zugversuch nur wenig geeignet, da Oberflächenrisse die Messung erschweren, was zum Zerbrechen des Probekörpers bereits beim Einspannen in die Messvorrichtung führen kann. Alternativ kann für solche Materialien der Biegeversuch (z.B. 3-Punkt-Biegung) durchgeführt werden, welcher die Bestimmung der Biegefestigkeit zulässt. Die Biegefestigkeit ist dabei die Bruchfestigkeit beim Biegeversuch und wird auch Bruchmodul genannt [Ask96].

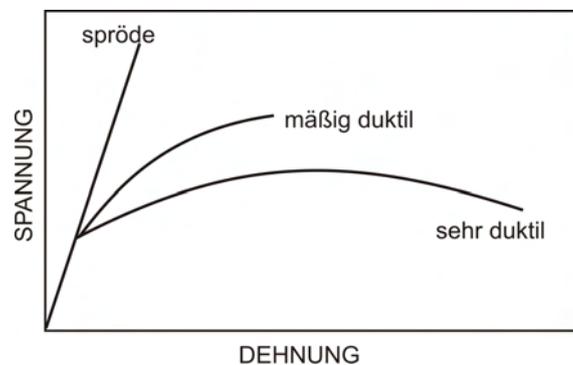


Abbildung 5.68 Vergleich des Spannungs-Dehnungs-Verhaltens von Materialien unterschiedlicher Duktilität [Ask96].

Die Bruchfestigkeit ist vom Elastizitätsmodul abhängig, welches für einkristallinen Diamant für die verschiedenen Kristallrichtungen unterschiedlich ist. Damit errechnen sich für verschiedene Kristallebenen unterschiedliche theoretische Bruchfestigkeiten σ [Ask96].

$$\sigma \sim \sqrt{\frac{E\gamma}{d}} \quad (5.3)$$

Dabei ist E das Elastizitätsmodul, γ die Oberflächenenergie und d der Bindungsabstand. Nach dieser Gleichung besitzt Diamant eine sehr hohe theoretische Bruchfestigkeit von ca. 200 GPa für die $\{111\}$ Fläche (Oberflächenenergie: 5.3 J/m^2 für $\{111\}$ - und 9.2 J/m^2 für $\{001\}$ -Fläche [Fie79]). Dieser Wert wird in der Praxis jedoch nicht erreicht, da Mikrorisse in spröden Werkstoffen die Bruchfestigkeit stark herabsetzen. Mikrorisse können dabei schon ausgedehnte Defekte wie Ansammlungen von Versetzungen oder Leerstellenagglomerate sein. Ersetzt man den interatomaren Abstand d in Gleichung 5.3, lässt sich eine kritische Spannung als Funktion der Länge von im Material bereits vorhandenen Rissen berechnen, ab der die Rissausbreitung im Material einsetzt [Ask96].

$$\sigma_{krit} = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi a}} \quad (5.4)$$

a stellt dabei die Risslänge dar. In Tabelle 5.6 ist der Zusammenhang zwischen Risslänge und kritischer Spannung für Diamant dargestellt. Bereits Risse im nm-Bereich verringern die Bruchfestigkeit deutlich.

Risslänge (μm)	Spannung (GPa)
0.01	19.2
0.1	6.1
1	1.9
10	0.61
100	0.19

Tabelle 5.6 Kritische Zugspannung für die Ausbreitung von Rissen in Diamant als Funktion der Länge bereits vorhandener Risse, berechnet nach Gleichung 5.4

Für natürlichen Diamant findet man in der Literatur Werte von ca. 2.5 GPa für die Bruchfestigkeit [Sus94]. Für polykristallinen Diamant werden Werte zwischen 300 und 800 MPa (Wachstumsoberfläche unter Zug) und 600–1200 MPa (Nukleationsseite unter Zug) berichtet (Abb. 5.69). Die Werte variieren stark mit der Probendicke. Werte für heteroepitaktischen Diamant wurden bisher nicht publiziert.

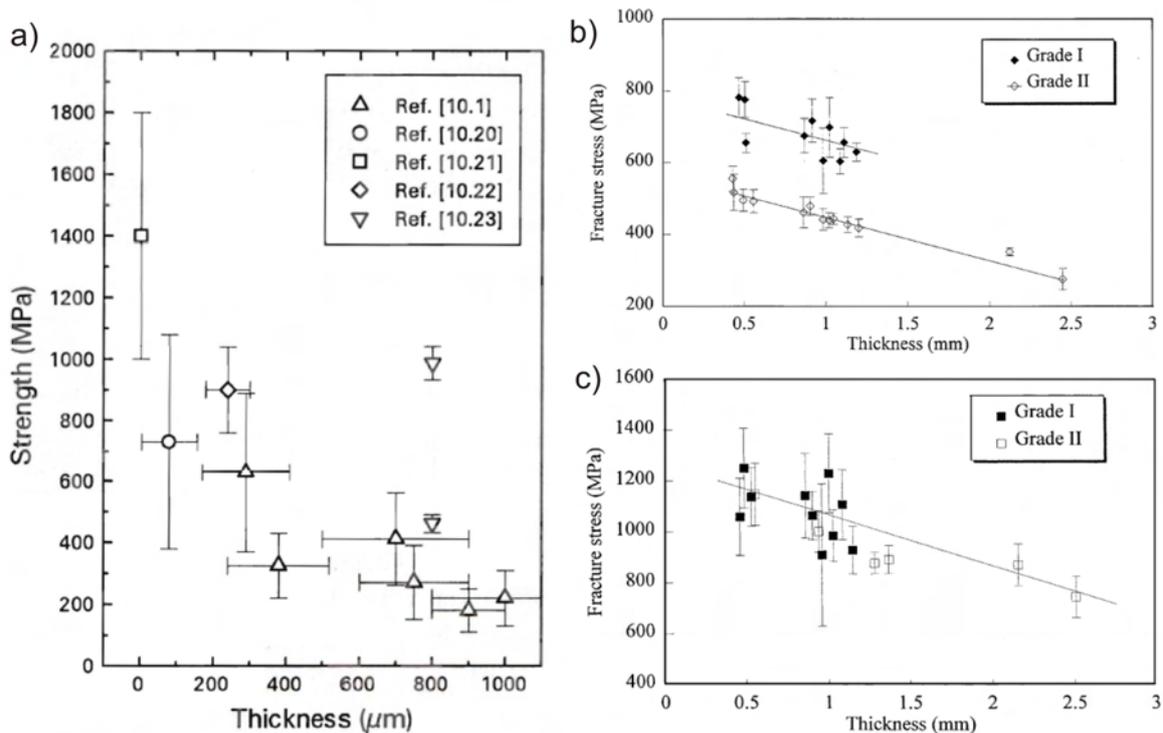


Abbildung 5.69 Bruchfestigkeit von polykristallinem CVD-Diamant in Abhängigkeit von der Schichtdicke: a) aus [Wil98]; b) Wachstumsseite unter Zugbelastung aus [Pic02]; c) Nukleationsseite unter Zugbelastung aus [Pic02]

Für die Bestimmung der Biegefestigkeit wurde in dieser Arbeit der 3-Punkt-Biegeversuch verwendet. Dazu wurden aus $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen heteroepitaktischen Diamantproben unterschiedlicher Dicke mithilfe eines Laserschneiders Probekörper mit rechteckigem Querschnitt (11–20 mm lang und 0.5–3 mm breit) herausgeschnitten. Die Stützweite betrug 10.6 mm und die Vorschubgeschwindigkeit 50 $\mu\text{m}/\text{min}$. Die Proben wurden mit einer Vorkraft von 1 N eingespannt. Die Nukleationsseite der Proben war der Zugbelastung ausgesetzt. Daraufhin erfolgte der Vorschub des mittleren Auflagers, bis der Bruch des Probekörpers erfolgte.

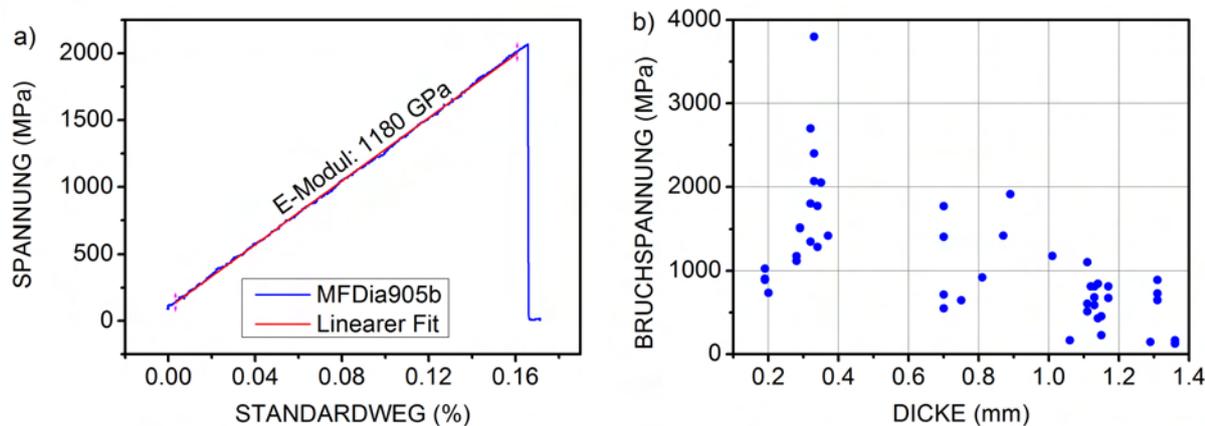


Abbildung 5.70 a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm für eine heteroepitaktische Diamantschicht (Dicke: 0.33 mm, Breite: 1.95 mm); b) Bruchspannungen für Diamantproben unterschiedlicher Dicke

Abbildung 5.70 a) zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm einer heteroepitaktischen Diamantprobe. Die Steigung der Kurve gibt das E-Modul wieder. Die Bruchspannung ist der maximale Wert der Spannung. Abbildung 5.70 b) zeigt die Bruchspannungen für unterschiedliche Dicken der Probekörper. Es zeigt sich eine große Streuung der Messwerte zwischen 130 MPa und 3800 MPa. Eine Weibulanalyse, wie sie für die Bewertung der Zuverlässigkeit keramischer Bauteile üblich ist, wurde an dieser Stelle nicht durchgeführt, da für eine verlässliche Weibulanalyse mindestens 30 gleiche Probekörper nötig wären [Mun99].

Die niedrigen Werte der Messergebnisse lassen sich auf Risse, die im Material vorhanden sind, zurückführen. Wie in Tabelle 5.6 dargestellt führen Risslängen von unter $1\ \mu\text{m}$ zu einer drastischen Verringerung der kritischen Spannung. Es gestaltet sich zudem schwierig, die Proben vor dem Test auf Risse im Mikrometer- oder gar Submikrometerbereich zu untersuchen, da die Proben aufgrund des Stickstoffgehaltes im Prozessgas nicht transparent sind und zudem die Schnittflächen nach dem Laserschneiden eine raue Oberfläche besitzen.

Bei den für die Probensynthese gewählten Prozessparametern erscheint das Vorhandensein von inneren Rissen in den Kristallen als sehr wahrscheinlich. In Kapitel 5.2.2.1 wurde beschrieben, dass Risse ein häufiges Problem beim Wachstum dickerer Schichten darstellen. Durch Veränderung der Temperatur bei der Abscheidung konnten diese auf kleiner Fläche ($1 \times 1\ \text{cm}^2$) verhindert werden. Die hier verwendeten Proben wurden aus den ersten heteroepitaktischen $2 \times 2\ \text{cm}^2$ großen Schichten mit Dicken bis 1.4 mm herausgeschnitten. Bei den diversen Abscheideexperimenten wiesen selbst bei nominell identischen Prozessparametern häufig einige der Proben Risse und Kleinwinkelkorn-grenzen auf. Dies lässt den Schluss zu, dass die Präparation unter sehr kritischen Bedingungen abläuft, bei denen bereits minimale lokale Schwankungen in den Parametern darüber entscheiden, ob ein makroskopischer Defekt entsteht. Es zeigte sich auch, dass Lücken aufgrund kleinerer Risse im weiteren Schichtwachstum wieder geschlossen werden können. Der Riss ist dann zwar überwachsen, aber in der Probe nach wie vor präsent. Es bleibt eine große Herausforderung für zukünftige Experimente, Konditionen zu finden, um möglichst defektfreie Kristalle kontrolliert und reproduzierbar synthetisieren zu können. Allerdings zeigen hier schon die höchsten gemessenen Werte für die Bruchspannung das vorhandene Potential des Materials auf.

5.6 Thermische Eigenschaften der heteroepitaktischen Diamantkristalle

In den folgenden beiden Kapiteln werden zur Abrundung einige Messungen an Diamantschichten, die im Rahmen meiner Arbeit synthetisiert wurden, vorgestellt. Zunächst geht es dabei um die thermischen Eigenschaften, die von Christian Stehl während seiner Diplomarbeit gemessen wurden.

Diamant besitzt die höchste Wärmeleitung aller bekannten Materialien bei Raumtemperatur (Kapitel 2.1.2). Damit ist Diamant ein ideales Material für die Anwendung als Wärmespreizer für die Kühlung elektronischer und optoelektronischer Bauelemente. Zudem hat die Wärmeleitung bei vielen Anwendungen wie Laserfenstern oder bei zukünftigen aktiven elektronischen Bauteilen einen großen Einfluss auf deren Leistungsgrenzen.

In diesem Abschnitt wird die Temperaturleitfähigkeit von heteroepitaktischem Diamant unter Verwendung eines kombinierten Laser-Flash- und Converging-Thermal-Wave-Messaufbaus bestimmt ([Ste09, Ste10]). Die Temperaturleitfähigkeit α hängt mit der Wärmeleitfähigkeit κ über folgende Gleichung zusammen: $\kappa = \alpha\rho c$, wobei c die spezifische Wärmekapazität und ρ die Dichte darstellt [Ger04].

Die Laser-Flash- ([Par61]) und die Converging-Thermal-Wave-Methode ([Cie86]) eignen sich zur Messung der Temperaturleitfähigkeit α von dünnen Festkörperproben. Bei der Laser-Flash-Messung heizt ein kurzer Laserpuls eine runde Fläche von ca. 9 mm Durchmesser auf der Probenvorderseite. Nach Auftreffen des Laserpulses verteilt sich die Wärme über die Probe und verursacht einen Temperaturanstieg auf der Rückseite der Probe, welche von einem hochempfindlichen Infrarot-Detektor aufgenommen wird. Die Anstiegszeit hängt von der Temperaturleitfähigkeit α_{\perp} senkrecht durch die Schicht und deren Dicke d ab.

Für die Converging-Thermal-Wave-Messung heizt der Laserpuls eine ringförmige Fläche von 10 mm Durchmesser und 0.5 mm Dicke auf der Vorderseite der Probe. Die Wärme verteilt sich über die Probe und der Anstieg in der Mitte der Probe wird aufgezeichnet. Die Anstiegszeit im Detektor hängt hier von der Temperaturleitfähigkeit α_{\parallel} parallel zur Probenoberfläche und dem Radius r des Kreisrings ab.

Probe	Dicke (μm)	Tilt/Twist ($^{\circ}$)	N ₂ Gasphase (ppm)	$\kappa_{\perp}/\kappa_{\parallel}$ (W/cm K)
A (polykristallin)	300 ± 10	-/-	0	17.1/14.0
B (heteroepitaktisch)	350 ± 10	1.4/4.5	0	21.7/20.1
C (heteroepitaktisch)	169 ± 5	0.18/0.29	35	20.3/20.8
D (heteroepitaktisch)	60 ± 3	0.12/0.44	40	14.2/21.8

Tabelle 5.7 Probenparameter und gemessene Wärmeleitfähigkeit κ

Für die Messungen wurden vier unterschiedliche Diamantproben hergestellt. Die Proben müssen für die Messung eine Mindestgröße von $2 \times 2 \text{ cm}^2$ aufweisen, da sonst unerwünschte Randeffekte auftreten. Für die Proben A und B wurde das Silizium-Substrat komplett entfernt, sodass eine freistehende Probe vorlag. Für die Proben C und D ($3 \times 3 \text{ cm}^2$) wurde zur Stabilisierung ein Loch mit ca. 2 cm Durchmesser in das Substrat geätzt. Der übrigbleibende Silizium-Rahmen stabilisierte so die dünne Diamantschicht. Auf alle Proben wurde anschließend eine 200–300 nm dicke Titanschicht aufgedampft, um eine gute Absorption des Lasers und eine Emission der Wärmestrahlung zu gewährleisten. Tabelle 5.7 zeigt verschiedene Probenparameter und die gemessene Wärmeleitfähigkeit. Für Vergleichszwecke wurde auch eine polykristalline Probe hergestellt und vermessen. Diese zeigt eine Wärmeleitfähigkeit von 14–17 W/cm K. Die Anisotropie des polykristallinen Materials ist augenscheinlich. Die parallele thermische Leitfähigkeit ist ca. 17 % kleiner als die senkrechte. Der Wert für die parallele Wärmeleitfähigkeit ist ähnlich zu den Werten, die in der Literatur für polykristal-

lines Material berichtet werden [Cha01]. Probe B ist die erste heteroepitaktische Schicht mit einer Größe von $2 \times 2 \text{ cm}^2$, die auf Ir/YSZ/Si(001) an der Uni Augsburg gewachsen wurde. Die Mosaikverteilung ist für eine heteroepitaktische Probe auf Ir sehr hoch. Die Anisotropie ist hier verglichen mit der polykristallinen Probe deutlich niedriger. Die Wärmeleitfähigkeit parallel zur Oberfläche ist allerdings immer noch 8% niedriger als senkrecht dazu. Allerdings sind die Absolutwerte deutlich höher und kommen fast an die Werte von natürlichen IIa-Diamanten (bis zu 25 W/cm K [Van94]) heran. Proben C und D zeigen eine Mosaikverteilung von mehreren Zehntel Grad, wie es typisch für Diamant auf Iridium ist. Im Gegensatz zu den anderen beiden Proben ist hier die Wärmeleitfähigkeit parallel zur Oberfläche höher als die zugehörigen Werte senkrecht dazu. Bei Probe C ist der Unterschied noch im Rahmen des experimentellen Fehlers. Bei der dünnsten Probe D liegt allerdings die niedrigste Wärmeleitung aller vier gemessenen Proben senkrecht zur Oberfläche vor. Die Wärmeleitung parallel zur Oberfläche ist um 45% höher. Die Werte der parallelen Wärmeleitung liegen dagegen nur etwa 13% unter den Werten für natürliche IIa-Kristalle.

Diese Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden zu einem Zeitpunkt durchgeführt, als die hier charakterisierten Proben die einzigen in dieser Größe waren. Mittlerweile ist es möglich, solche $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen Proben kontrollierter herzustellen. Systematische Untersuchungen zum Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit (z.B. Stickstoffeinfluss, Entfernen der Nukleationschicht...) können nun realisiert werden.

5.7 Farbzentren in Diamant

Diamantkristalle enthalten Verunreinigungen, die als substitutionell oder interstitiell eingebaute Fremdatome oder in Form komplexer Zentren z.B. in Kombination mit Leerstellen auftreten können. Haben diese dann optisch aktive Übergänge innerhalb der Bandlücke von Diamant, spricht man von einem Farbzentrum. Damit kann nun – je nach Zentrum – Licht mit einer kleineren Energie als die der Bandlücke absorbiert und emittiert werden. Sind genügend Farbzentren in einem Diamantkristall vorhanden, können charakteristische Färbungen auftreten.

Bei Diamant stellen Stickstoff und Silizium zwei häufige Verunreinigungen dar. In CVD-Diamantschichten hängen diese beiden Verunreinigungen stark von den Wachstumsbedingungen ab. Dabei tritt Stickstoff meist als Stickstoff-Fehlstellen-Zentrum (NV) auf, welches geladen (NV^- , 638 nm) und ungeladen (NV^0 , 575 nm) sein kann. Silizium tritt als neutrales Silizium-Fehlstellen-Zentrum (SiV, 738 nm) auf. Besondere Aufmerksamkeit haben die SiV- und NV-Defekte aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften (u.a. Langzeit-Stabilität) als effiziente Einzelphotonenquelle für die Quantenkryptographie erlangt [Bev02]. Aufgrund seiner langen Spinkohärenzzeiten besitzt das NV-Zentrum darüber hinaus das Potential für Spin-Qubits als Basiselement für eine zukünftige Quanteninformationsverarbeitung (Stichwort: Quantencomputer) [Lad10]. In beiden Fällen ist von zentraler Bedeutung, dass es sich um Raumtemperatureigenschaften handelt.

Mit Hilfe von Photolumineszenz lassen sich diese beiden Zentren in Diamant leicht nachweisen. Abbildung 5.71 a) zeigt das kombinierte Raman- und Photolumineszenzspektrum einer sehr reinen Diamantschicht. Nur der Ramanpeak 1. und 2. Ordnung ist zu sehen. Im Gegensatz dazu zeigt 5.71 b) ein Spektrum einer Schicht mit Verunreinigungen aus Stickstoff und Silizium. Durch eine gezielte Kontrolle von Gasreinheit und Wachstumsbedingungen können Einbau und Konzentration dieser Verunreinigungen gesteuert werden.

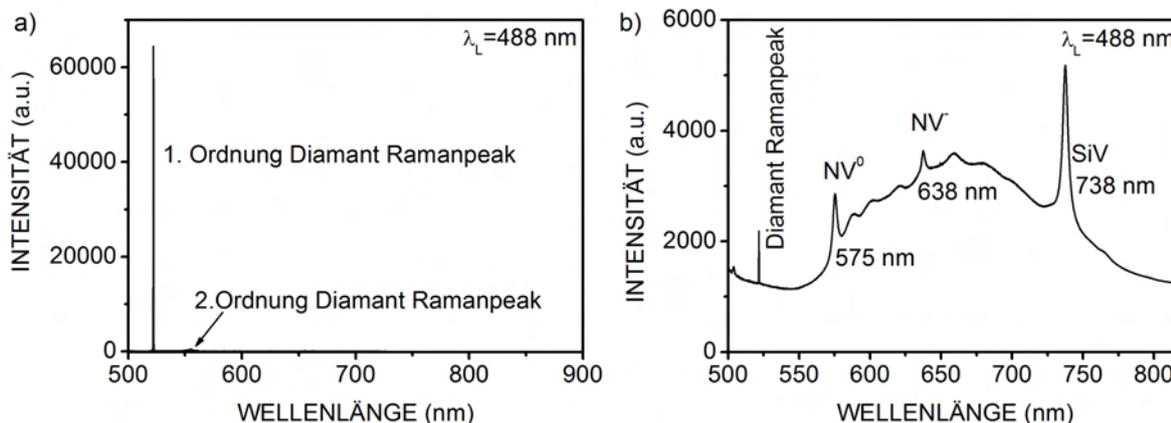


Abbildung 5.71 a) Ramanspektrum einer heteroepitaktischen Diamantschicht; b) Raman-/PL-Spektrum einer heteroepitaktischen Diamantschicht mit einer hohen Konzentration von NV- und SiV-Verunreinigungen

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Quantenoptik von Professor C. Becher der Universität Saarbrücken wurden zwei unterschiedliche Projekte verfolgt. Das erste bestand darin, Nanodiamantkristalle mit einzelnen SiV-Farbzentren auf Iridium/YSZ/Si-Substraten abzuscheiden, um die SiV-Zentren in Nanokristallen näher zu charakterisieren. Die wesentlichen Vorteile von SiV-Zentren in Nanodiamanten gegenüber Volumenmaterial liegen zum einen in der sehr viel höheren Auskoppelleffizienz der emittierten Photonen. Im Volumenmaterial ohne spezielle Auskoppelstrukturen wird dieses durch den hohen Brechungsindex (Stichwort: Totalreflexion) limitiert. Zum anderen ist das Anregungsvolumen bei Nanokristallen durch die geometrische Größe der Kristalle limitiert

und damit in der Regel bedeutend kleiner als das durch optische Fokussierung begrenzte Volumen. Ein kleineres Anregungsvolumen bedeutet immer auch einen niedrigeren Untergrund aufgrund der Emission von weiteren optisch aktiven Kristallstrukturdefekten. Die zweite Zielsetzung bestand darin, photonische Kristalle mit SiV-Zentren in heteroepitaktischen Diamantschichten zu kombinieren. Das Diamantwachstum erfolgte in beiden Fällen an der Universität Augsburg. Die Charakterisierung bzw. die Strukturierung der photonischen Kristallstruktur erfolgte an der Universität Saarbrücken in der Arbeitsgruppe von Professor Becher.

5.7.1 Einzelphotonenquelle aus SiV-Zentren in Nanodiamanten auf Ir/YSZ/Si

Um Nanodiamanten auf Ir/YSZ/Si herzustellen wird mittels Spincoating eine Lösung aus 30 nm großen Diamant-Impfkristallen aufgebracht. Anschließend erfolgt ein Wachstumsschritt im CVD-Reaktor für 25 min bei 30 mbar und 1% Methan in Wasserstoff. Da während dieses Prozesses auch die Bruchkanten des Siliziumsubstrats dem Plasma ausgesetzt sind, werden kleine Mengen von Silizium geätzt und beim Wachstum statistisch in die Nanodiamanten eingebaut. Abbildungen 5.72 a) und b) zeigen REM-Aufnahmen solcher Nanokristalle auf der Ir-Oberfläche. Es ist dabei entscheidend, dass die einzelnen Kristalle nicht zu nahe beieinander liegen, da sonst eine Untersuchung der einzelnen Kristalle mittels PL nicht möglich ist. Dies lässt sich durch entsprechende Parameter beim Spincoaten realisieren.

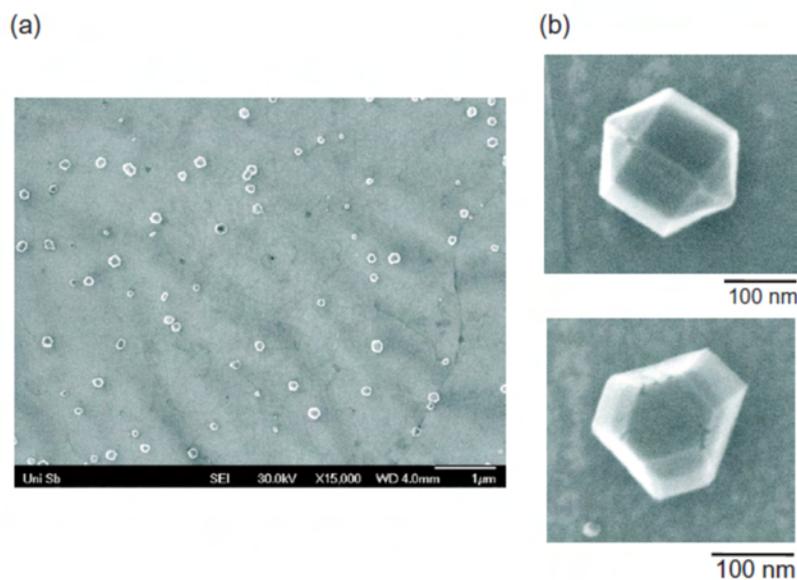


Abbildung 5.72 Nanokristalle auf Ir/YSZ/Si: a) REM-Übersichtsaufnahme b) Detailaufnahme einzelner Kristalle [Neu11]

Durch Photolumineszenzmessungen wurden die optischen Eigenschaften der eingebauten SiV-Zentren charakterisiert. Abbildung 5.73 a) zeigt die Zählraten als Funktion der Anregungsleistung für zwei unterschiedliche Nanokristalle. Aus dem Fit der Messdaten lassen sich die Zählraten für sehr hohe Anregungsleistungen abschätzen. Diese betragen bei diesen Proben 2.4 bzw 4.8 Mcps, was die höchsten bisher gemessenen Werte für SiV-Zentren in Diamant darstellen, und mehr als drei Größenordnungen über den bisher in der Literatur berichteten Werten für dieses Zentrum liegen [Neu11, Wan06].

Die Zählrate gibt dabei aber noch keinen Hinweis auf den Einzelphotonencharakter. Dieser lässt sich über die Besetzungsdynamik nachweisen. Abbildung 5.73 b) zeigt die g^2 -Funktion in Abhängigkeit der Laufzeit τ für unterschiedliche Anregungsleistungen. Als Kennzeichen einer Einzelphotonen-

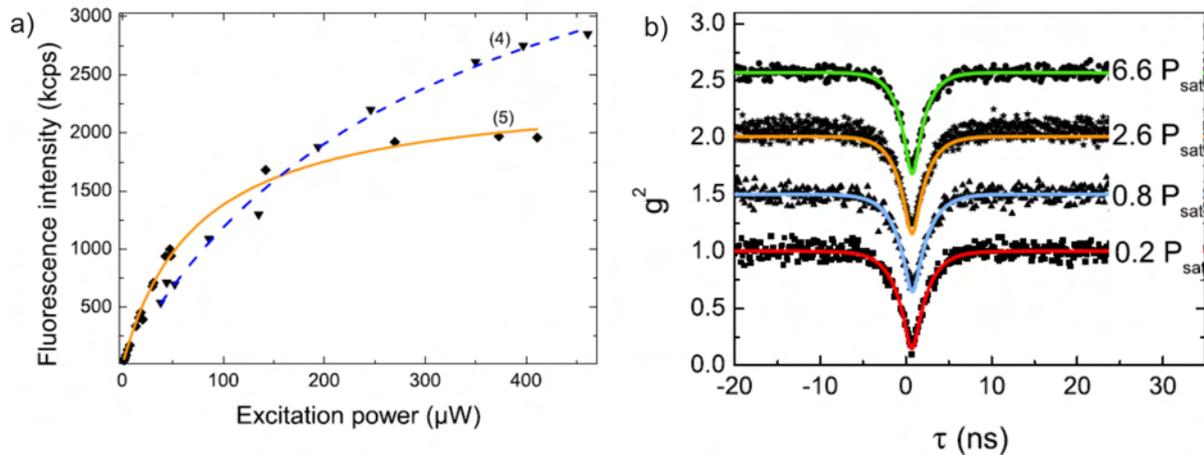


Abbildung 5.73 a) Intensität des SiV-Zentrums als Funktion der Anregungsleistung für zwei Nanokristalle; b) Besetzungsdynamik: g^2 -Funktion in Abhängigkeit der Laufzeit τ für unterschiedliche Anregungsleistungen [Neu11]

nenquelle ist ein deutlicher Einbruch bei Laufzeit $\tau=0$ zu sehen. Dies bedeutet, dass nie gleichzeitig zwei Photonen detektiert werden, was einen Nachweis darstellt, dass es sich um ein einzelnes Zentrum handelt.

Es gelang also, in Nanodiamanten auf Iridium Einzelphotonenquellen mit den bisher höchsten berichteten Zählraten zu realisieren.

5.7.2 Photonische Kristalle in heteroepitaktischen Diamantschichten

Um die hervorragenden Eigenschaften der Farbzentren in Diamant effektiv nutzen zu können, ist eine effiziente Kopplung der Farbzentren an eine Resonatorstruktur mit hohem Gütefaktor von Vorteil. Zum einen kann damit die Übertragung von Quanteninformation zwischen Spins und Photonen in Festkörpersystemen durch optische Mikroresonatoren mit hohem Gütefaktor und kleinem Modenvolumen deutlich verbessert werden. Zum anderen kann die Emissionsrate von Einzelphotonenemittern wie z.B. SiV-Zentren durch Mikroresonatoren erhöht werden. Außerdem können diese für resonatorgestützte Spin-Messungen und Quantenkommunikation verwendet werden [Tog10, Nod07, You09, Chi06]. Als Resonator stellen sich photonische Kristallstrukturen, die direkt in einer Diamantmembran hergestellt werden, als ideal heraus, da eine sehr gute Kopplung zwischen Emittor und Resonator möglich ist [Rie12].

Um dies zu realisieren, wurden ca. $12 \mu\text{m}$ dicke heteroepitaktische Diamantschichten auf dem Substrat Ir/YSZ/Si(001) hergestellt. Die Oberfläche dieser Proben wurde anschließend poliert. Rasterkraftmikroskopieaufnahmen an diesen Proben ergaben Rauigkeitswerte von $\sim 2 \text{ nm RMS}$. Danach wurde auf kleinen Bereichen der Probe das Siliziumsubstrat und die Metall- und Pufferschicht entfernt. Mit Hilfe von Reaktivem-Ionen-Ätzen (RIE) in einem Sauerstoffplasma wurde die Diamantschicht von der Nukleationsseite her auf ca. 300 nm gedünnt. In die so hergestellte Diamantmembran ($150 \times 150 \mu\text{m}^2$) konnte nun mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls aus Ga^+ -Ionen die photonische Kristallstruktur geschrieben werden. Abbildung 5.74 zeigt REM-Aufnahmen dieser Strukturen.

Die Dimensionen der Resonatoren wurden dabei so gewählt, dass die Moden mit hohem Gütefaktor Q nahe bei den Emissionslinien der SiV- und NV-Farbzentren liegen [Rie12]. Die SiV- und NV-Zentren werden während des Diamantwachstums eingebaut. Siliziumverunreinigungen werden dabei hauptsächlich durch das Substrat verursacht. Stickstoff kann aus Verunreinigungen der Pro-

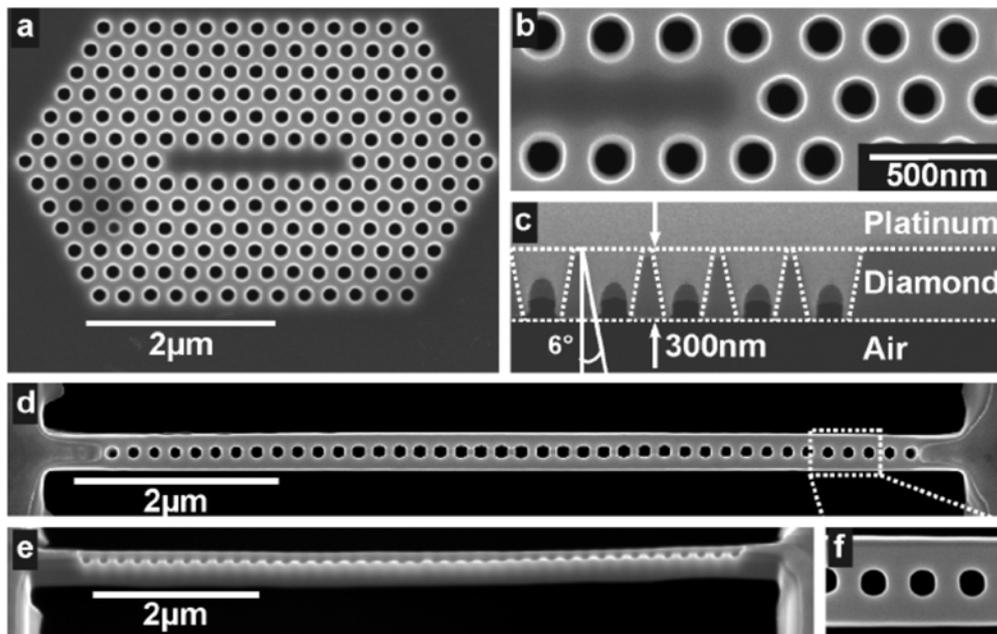


Abbildung 5.74 REM-Aufnahmen von photonischen Kristallresonatoren in heteroepitaktischen Diamantschichten: a), b), c) M7-Resonator mit Detailaufnahmen; d), e), f) Nanobeam-Resonator mit Detailaufnahmen aus [Rie12].

zessgase kommen, oder gezielt dem Prozessgas beigemischt werden. Allerdings wurden in diesen Proben keine NV-Zentren detektiert.

Im Photolumineszenzspektrum des M7-Resonators (Abbildung 5.75 a)) sieht man das SiV-Zentrum bei 738 nm und die Resonatormoden bei größeren Wellenlängen. Die unstrukturierte Membran (graue Linie) zeigt dagegen nur den Peak des SiV-Zentrums. In Abbildung 5.75 b) sind die Spektren für den Nanobeamresonator dargestellt. Gegenüber der unstrukturierten Membran (graue Kurve) sind auch hier die Moden zwischen 613–640 nm zu sehen. Die theoretisch erwarteten Positionen der Resonatormoden sind ebenfalls in den Diagrammen eingetragen. Abweichung zwischen Theorie und Experiment lassen sich durch die Fertigungstoleranzen der Strukturen erklären.

Aus den gemessenen Spektren lässt sich der Gütefaktor $Q = \lambda_c / \Delta\lambda_c$ der Resonatorstruktur bestimmen. λ_c ist dabei die Resonanzwellenlänge und $\Delta\lambda_c$ die Halbwertsbreite des Resonanzpeaks. Es ergeben sich Gütefaktoren von bis zu 450 bzw. 700 für die M7-Resonatorstruktur bzw. den Nanobeam-Resonator. Abweichungen zu den theoretischen Werten lassen sich hauptsächlich durch die nicht vertikalen Wände der Löcher der Resonatorstruktur erklären.

Durch Nachbearbeitung der Löcher ist es möglich, die Resonatormoden in einem gewissen Wellenlängenbereich zu verändern. So lässt sich beispielsweise durch einen Oxidationsschritt die Geometrie (Lochdurchmesser) der M7-Struktur so verändern, dass eine Mode des Resonators bei der gleichen Wellenlänge wie das SiV-Zentrum liegt. Dadurch lässt sich die Zero-Phonon-Linie des SiV-Zentrums um einen Faktor 2.8 verstärken.

Die kontrollierte Kopplung von Farbzentren an photonischen Kristallstrukturen stellt einen wichtigen Schritt hin zu Bauteilen, die auf Einzelphotonenemittern in Diamant aufbauen, dar. Dabei haben die hier vorgestellten Strukturen, basierend auf heteroepitaktischen Diamantschichten, gegenüber nanokristallinen, wie sie in [Wan07] beschrieben werden, den Vorteil, dass sie eine quasi einkristalline Struktur aufweisen, einen niedrigen Absorptionskoeffizienten besitzen und somit hö-

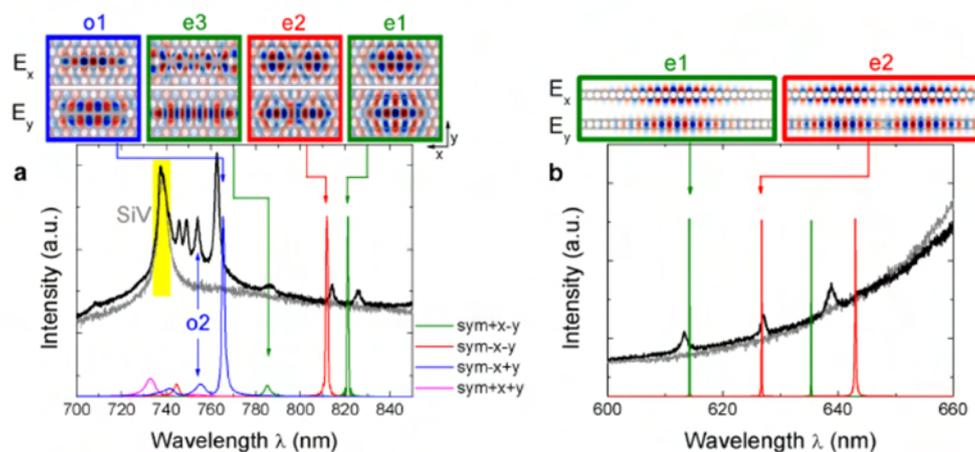


Abbildung 5.75 Photolumineszenzspektren des M7-Resonators (a) und des Nanobeam-Resonators (b) aus [Rie12].

here Gütefaktoren Q zulassen. Gegenüber Diamant-Einkristallen lassen sich die heteroepitaktischen Schichten deutlich einfacher strukturieren und präparieren.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese heteroepitaktischer Diamantschichten auf Ir/YSZ/Si-Substraten durch chemische Gasphasenabscheidung im Mikrowellenplasma. Die experimentellen Studien umfassen Untersuchungen zum Mechanismus der epitaktischen Keimbildung von Diamant auf Iridiumschichten mit (001)- und (111)-Orientierung, zur Entwicklung von Defektstruktur und Spannungen auf den beiden Kristallflächen beim Wachstum dicker Schichten, sowie zu den Mechanismen von Defektdichtereduzierung und Spannungsaufbau. Heteroepitaktische Kristalle mit Dicken von über 1 mm konnten erstmals synthetisiert werden. Ihre mechanischen und thermischen Eigenschaften wurden umfassend charakterisiert. Darüber hinaus wurde das Potential massiver Mosaikkristalle für die Monochromatisierung von thermischen und heißen Neutronen studiert. Im Rahmen dieser Dissertation wurde die Synthese dieser Kristalle so weit entwickelt, dass am Ende der weltweit erste Neutronenmonochromator auf Diamantbasis zur Verfügung stand und seit dem Frühjahr 2013 am Forschungsreaktor des ILL in Grenoble fest installiert ist.

Die Synthese epitaktischer Diamantkristalle auf Iridium erfordert einen sehr spezifischen Nukleationsschritt. Die sogenannte gleichspannungsunterstützte Keimbildung (Bias Enhanced Nucleation, BEN) kann zwar bei anderen Substratoberflächen wie Si, SiC, TiC auch erfolgreich eingesetzt werden, doch nur auf Iridium ermöglicht sie die Erzeugung von Diamantkeimen mit Dichten und einer Perfektion der Ausrichtung, dass daraus einkristalline Epitaxieschichten gewachsen werden können. Bereits in früheren Arbeiten am Lehrstuhl konnten viele Eigenheiten der Keimbildung von Diamant mittels BEN auf Ir(001)-Oberflächen aufgeklärt und ein atomarer Mechanismus vorgeschlagen werden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese Ergebnisse erfolgreich auf Ir(111)-Oberflächen übertragen und es wurde gezeigt, dass alle wesentlichen Phänomene wie die Musterbildung (Stichwort: Domänen), die Dicke der Nukleationsschicht oder die epitaktische Ausrichtung auf dieser Kristallfläche in analoger Weise auftreten. Überraschend war die Beobachtung, dass in Röntgen-Photoelektronenbeugungsmessungen an den ca. 1–2 nm dicken Kohlenstoffschichten nach dem BEN-Prozess trotz des intensiven Ionenbeschusses nur die epitaktische Orientierungsvariante und kein Signal von der Zwillingsorientierung zu beobachten ist.

Die Abwesenheit von Kristallen in Zwillingsorientierung ist eine wichtige Voraussetzung für das weitere Kristallwachstum und die Synthese einkristalliner Heteroepitaxieschichten mit (111)-Orientierung. Tatsächlich ließen sich erstmals Schichten mit einer Dicke von mehreren 10 μm ohne signifikante Anteile von Kontaktzwillingen abscheiden. Sowohl in der Mosaikbreite von unter 1° als auch in dem verschwindenden Beitrag von Zwillingen unterscheiden sich diese Ergebnisse komplett von allen früheren Berichten in der Literatur zum heteroepitaktischen Wachstum von (111)-orientierten Diamantschichten auf alternativen Substraten.

Zentrale Argumente für die Wahl des Schichtsystems Dia/Ir/YSZ/Si, das bereits vor neun Jahren im Rahmen der Dissertation von Dr. Stefan Gsell entwickelt und erstmals beschrieben wurde, bestehen in der vergleichsweise guten Passung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Diamant und Silizium sowie der günstigen Verfügbarkeit großflächiger einkristalliner Siliziumscheiben. Während Diamantschichten von einigen 10 μm Schichtdicke auf Ir/YSZ/Si-Substraten bereits vor Beginn dieser Arbeit synthetisiert worden waren, war zunächst unklar, ob der Schichtenverbund stabil genug wäre, um die Deposition von mm-dicken Diamantschichten in tagelangen Prozessen zu erlauben. Tatsächlich traten bei fast allen Prozessbedingungen Risse, eine massive Verbiegung der Proben und häufig ein Ablösen der Diamantschichten auf.

Wesentlich für die weitestgehende Lösung dieser Probleme waren Untersuchungen zum Einsetzen plastischer Deformationsprozesse im Si-Substrat sowie eine quantitative Analyse der intrinsischen Schichtspannungen als Funktion der Abscheidetemperatur mittels Röntgenbeugung. Es zeigte sich, dass auf beiden Wachstumsflächen bei tiefen Temperaturen Druckspannungen aufgebaut werden, die sich mit zunehmender Temperatur verringern, um dann in den Zugspannungsbereich überzugehen. Es existieren eindeutige monotone Abhängigkeiten zwischen Temperatur und Spannungen, wobei die Werte auf (111) gegenüber (001) um ca. 200°C zu niedrigeren Temperaturen bzw. um 2 GPa zu höheren Spannungen verschoben sind.

Depositionsexperimente auf HPHT-Einkristallen aus der Hochdrucksynthese belegen, dass es sich beim Auftreten der intrinsischen Spannungen um ein Phänomen des homoepitaktischen Wachstums handelt und nicht mit dem Aufbau des Ir/YSZ/Si-Substrats zusammenhängt. Es konnte eine eindeutige Korrelation zwischen Versetzungsdichten in der Schicht und dem Spannungsaufbau gemessen werden. Unterhalb einer Schwelle von ca. 10^7 cm^{-2} kommt es zu keinem Aufbau von intrinsischen Spannungen. Oberhalb der Schwelle steigt der Betrag der Druckspannungen in (001)-orientierten Schichten mit der Versetzungsdichte. Bei der höchsten untersuchten Versetzungsdichte von $6 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ wurde auch der höchste Druckspannungswert von -5.1 GPa gemessen. Insgesamt erstreckte sich der Spannungsbereich auf (001) bei den höchsten Abscheidetemperaturen bis zu Zugspannungen von ca. $+0.15 \text{ GPa}$. Auf (111) ergab sich ein Bereich zwischen -1.3 GPa und $+2.7 \text{ GPa}$.

Keines der für CVD-Diamantschichten bis dato diskutierten Modelle für die Entstehung von intrinsischen Spannungen konnte die experimentellen Beobachtungen auch nur annähernd beschreiben. Als besondere Herausforderung stellte sich dar, dass ein möglicher Mechanismus sowohl die Entstehung von Druck- als auch Zugspannungen erklären können muss. Die strenge Korrelation des Auftretens und des Betrags der Spannungen mit der Versetzungsdichte war ein Hinweis auf die zentrale Rolle der Versetzungen. Mit dem effektiven Klettern von Versetzungen konnte ein Mechanismus erstmals für die Entstehung von Spannungen in epitaktischen Diamantschichten vorgeschlagen werden, der alle beobachteten Phänomene konsistent beschreibt. Abschätzungen ergaben auch quantitativ sinnvolle Werte. TEM-Untersuchungen, die die Neigung der Versetzungen in den Schichten zeigen und den Neigungswinkel messen sollten, scheiterten bisher an experimentellen Schwierigkeiten bei der Probenpräparation von durchstrahlbaren Membranen.

Eine Vielzahl früherer Berichte zu Entstehung von Spannungen, von Rissen und dem selbständigen Abplatzen von Schichten beim homoepitaktischen Wachstum können nun schlüssig erklärt werden. Neben der wissenschaftlichen Bedeutung dieser Ergebnisse sind sie auch von enormer technologischer Relevanz. Sie erlauben nicht nur ein gezieltes Vermeiden von Schichtspannungen, sondern sie liefern auch ein einfaches Rezept für einen gezielten Aufbau von Druckspannungen in oberflächennahen Bereichen, um so die Bruchfestigkeit von Diamantbauteilen zu erhöhen.

Theoretische Berechnungen hatten gezeigt, dass Diamantmosaikkrystalle das ultimative Material für die Monochromatisierung von Neutronen mit einer Wellenlänge von $0.3\text{--}1 \text{ \AA}$ wären. Durch Einsatz von Monochromatoren basierend auf Diamant sollte ein Intensitätsgewinn von bis zu einem Faktor 4 an Neutronenfluss möglich sein. In Zusammenarbeit mit den drei Neutronenzentren ILL, FRM II und HZB wurde die Struktur und Neutronenreflektivität (001)-orientierter Diamantmosaikkrystalle mittels Röntgen-, Neutronen- und Synchrotronstrahlung untersucht. 1 mm dicke heteroepitaktische Diamantproben zeigten dabei eine Peakreflektivität von 34% bei einer Wellenlänge von 1 \AA und einer polaren Mosaikbreite von 0.22° . Damit werden bereits alle bisher eingesetzten Monochromator-Materialien für diese Wellenlänge überboten. Durch das Stapeln von 1 mm dicken Kristallen mit einer Fläche von $20 \times 20 \text{ mm}^2$ konnte einerseits die Dicke von 5 mm für Transmissionsmonochromatorelemente erreicht werden. Gleichzeitig wurde bei diesen Stapeln durch definiertes gegenseitiges Verkippen eine Feineinstellung der Mosaikbreite vorgenommen. Bei Testmessungen mit monochromatischen Neutronen konnte demonstriert werden, dass Intensitätsgewinne von einem

Faktor 2–3 für den Wellenlängenbereich von 0.35–0.85 Å gegenüber bisher eingesetzten Materialien (hier Kupfer) möglich sind. Synchrotronuntersuchungen an Kristallen, die eine hohe Neutronenreflektivität besitzen, zeigen einen homogenen Kristall sowohl lateral wie in die Tiefe. Bei Kristallen mit niedrigerer Neutronenreflektivität ergibt sich hingegen eine inhomogene Verteilung der Mosaikblockstruktur in die Tiefe. Im Rahmen der Arbeit wurden über 50 Mosaikkristalle mit lateralen Dimensionen von $15 \times 15 \text{ mm}^2$ und einer Dicke von 1–1.7 mm synthetisiert. Aus diesen wurden insgesamt 16 ca. 5 mm dicke Stapel erzeugt und diese zu einem kompletten Neutronenmonochromator montiert. Der in Transmission mit dem Dia(220)-Reflex arbeitende Monochromator wird zur Zeit am Hochflussneutronenreaktor des ILL im permanenten Betrieb getestet.

Auf den (111)-orientierten zwillingsfreien Diamantschichten gelang das Wachstum von heteroepitaktischem ZnO mittels Laserablation. Damit ist die prinzipielle Machbarkeit von Heterostrukturen von II-VI-Halbleitern und Diamant auf diesem Schichtsystem gezeigt. Weitere Experimente sollten eine bessere strukturelle und optische Qualität ermöglichen.

Desweiteren wurden einige wichtige Materialparameter wie Wärmeleitfähigkeit und Bruchfestigkeit analysiert. Dabei zeigten die besten heteroepitaktischen Diamantproben Werte, die mit denen von Einkristallen vergleichbar sind oder sehr nahe kommen.

Zuletzt wurden die heteroepitaktischen Schichten als Matrix für photonische Kristalle verwendet. Unseren Kooperationspartnern gelang es dabei, eine Resonatorstruktur in den Schichten herzustellen und so abzustimmen, dass die Moden mit der Emissionslinie des SiV-Zentrums, welches in geringer Konzentration in den Schichten vorliegt, übereinstimmen.

Hier zeigt sich, dass einkristalline Diamantschichten nicht nur eine überlegenes Material für verschiedene technologische Anwendungen im Bereich Mechanik, Optik und Elektronik sind, sondern dass sie darüber hinaus auch faszinierende Grundlagenphysik im Bereich Quantenoptik ermöglichen. Schließlich ist nicht auszuschließen, dass die Operationen eines zukünftigen Quantencomputers in einem Diamantkristall ablaufen werden.

A Materialdaten von Diamant

Eigenschaft	Wert
Bravais-Gitter	kubisch flächenzentriert
Raumgruppe [Kle90]	$Fd\bar{3}m, O_h^h$
Gitterkonstante Å [Lan92]	3.567 Å
Atome in der Elementarzelle (fcc)	8
Atomdichte	$1.77 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$
Dichte	$3.52 \cdot 10^4 \text{ g/cm}^3$
Vickers-Härte	$1 \cdot 10^4 \text{ kg/cm}^2$
kompressive Härte	> 110 GPa
Zugfestigkeit (tensile Härte)	> 1.2 GPa
Elastizitätsmodul in [100]-Richtung [Kob96]	1.05 TPa
Poissonzahl in [100]-Richtung [Kob96]	0.1
dynamischer Reibungskoeffizient	0.03
Schallgeschwindigkeit	$1.8 \cdot 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Wärmeleitfähigkeit (300 K)	$2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Wärmeausdehnungskoeffizient (300 K) [Tou77a]	$1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Debyetemperatur	2200 K
Optischer Brechungsindex (600 nm)	2.41
Optische Transmission [Buc92]	von 230 nm - 80 µm
Dielektrische Konstante	5.7
Dielektrische Stärke	$10^{-7} \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$
Elektronen-Beweglichkeit [Isb02]	$4500 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Löcher-Beweglichkeit [Isb02]	$3800 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Elektronen-Sättigungsdriftgeschwindigkeit	$2.7 \cdot 10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Löcher-Sättigungsdriftgeschwindigkeit	$10^7 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
indirekte Bandlücke (300 K)	5.45 eV
direkte Bandlücke bei $\Gamma=0$ (300 K) [Isb02]	7.5 eV
Durchbruchfeldstärke	$10^7 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$
Elektrischer Widerstand	$10^{13} - 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$

alle Daten ohne Zitat aus [Yod94]

B Elastische Konstanten

	c_{11} (GPa)	c_{44} (GPa)	c_{12} (GPa)
Silizium [Lan82]	165	80	63
YSZ kubisch [Lan79]	449	65	55
Iridium [Bra92]	580	256	242
Diamant [Kae97]	1076	577	125

Tensor 2.Stufe der elastischen Konstanten:

$$\overset{\leftrightarrow}{\mathbf{C}} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

C Thermische Ausdehnungskoeffizienten

	a_0 [K^{-1}]	a_1 [K^{-2}]	a_2 [K^{-3}]
Silizium [Tou77a]			
293 < T/[K] < 1600	$1.887 \cdot 10^{-6}$	$3.868 \cdot 10^{-9}$	$-1.36 \cdot 10^{-12}$
YSZ kubisch [For90]			
12-25 mol% YO _{1.5}	$11.4 \cdot 10^{-6}$		
Iridium [Tou77b]			
293 < T/[K] < 1025	$3.776 \cdot 10^{-6}$	$8.847 \cdot 10^{-9}$	$-4.230 \cdot 10^{-12}$
1025 < T/[K] < 1760	$1.242 \cdot 10^{-5}$	$-8.017 \cdot 10^{-9}$	$3.996 \cdot 10^{-12}$
Diamant [Tou77a]			
25 < T/[K] < 1650	$-5.911 \cdot 10^{-7}$	$6.640 \cdot 10^{-9}$	$-1.663 \cdot 10^{-12}$

D Drehmatrix

Drehmatrix $\overset{\leftrightarrow}{T}(a, b, c, \alpha)$, bei der die Parameter a, b , und c die Koordinaten des Einheitsvektors in Richtung der Drehachse und α den Drehwinkel darstellen.

$$\overset{\leftrightarrow}{T}(a, b, c, \alpha) = \begin{pmatrix} (1 - a^2) \cdot \cos \alpha + a^2 & a \cdot b \cdot (1 - \cos \alpha) - c \cdot \sin \alpha & a \cdot c \cdot (1 - \cos \alpha) + b \cdot \sin \alpha \\ a \cdot b \cdot (1 - \cos \alpha) + c \cdot \sin \alpha & (1 - b^2) \cdot \cos \alpha + b^2 & b \cdot c \cdot (1 - \cos \alpha) - a \cdot \sin \alpha \\ a \cdot c \cdot (1 - \cos \alpha) - b \cdot \sin \alpha & b \cdot c \cdot (1 - \cos \alpha) + a \cdot \sin \alpha & (1 - c^2) \cdot \cos \alpha + c^2 \end{pmatrix}$$

E Ausgewählte Diamantproben

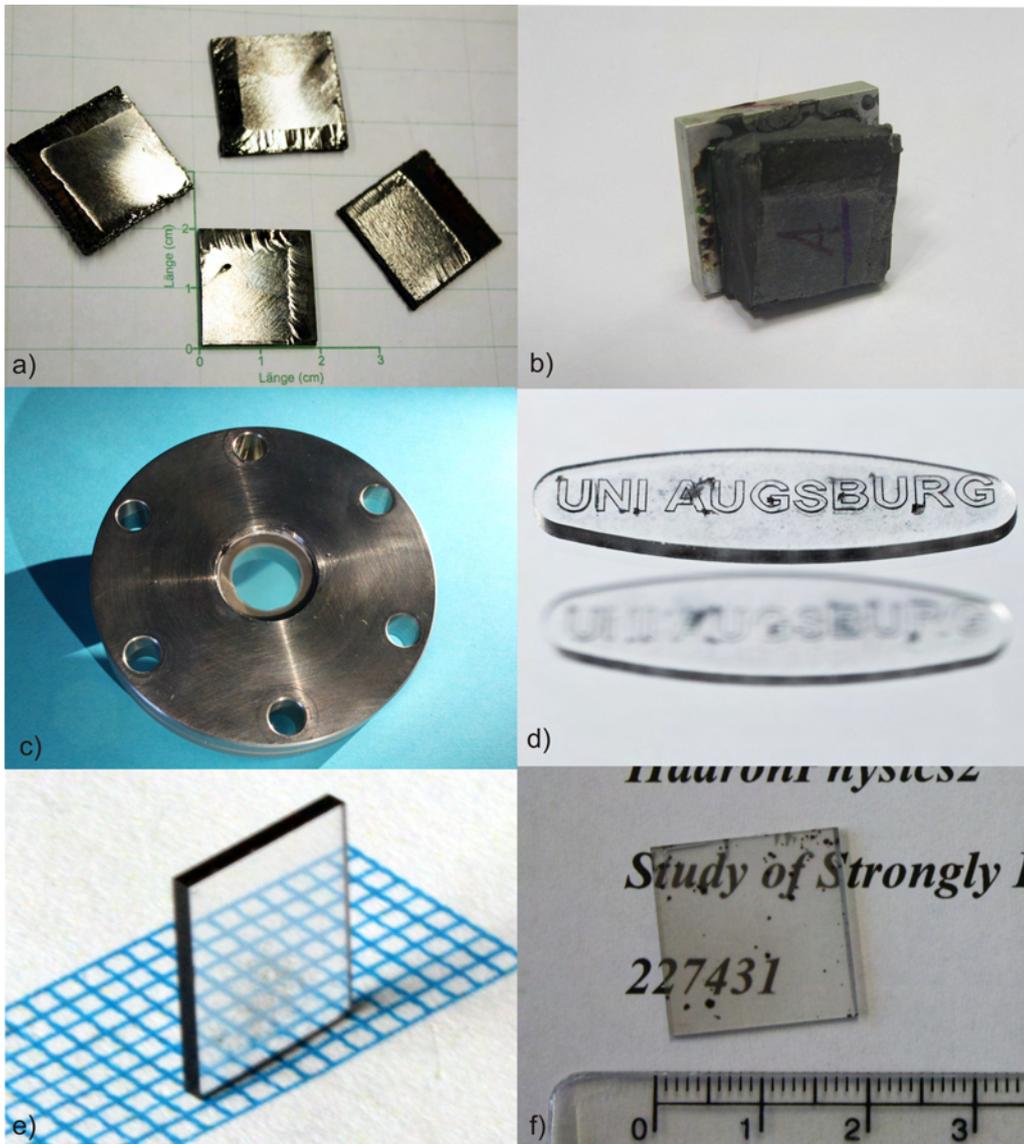


Abbildung E.1 Heteroepitaktischer Diamant: a) optische Aufnahme von $2 \times 2 \text{ cm}^2$ großen ca. 1 mm dicken Diamantkristallen als Monochromatoren für Neutronen; b) Stapel aus 5 Kristallen (20 mm x 20 mm x 1 mm), der an der Beamline D9 am ILL mit heißen Neutronen getestet wurde; c) Flansch mit 400 μm dickem Diamantfenster (Durchmesser 19 mm) für Röntgenstrahlung; d) Diamantkristall mit graviertem Schriftzug; e) 800 μm dicker Kristall; f) 1 mm dicker Kristall mit 18 mm Kantenlänge; es sind mehrere polykristalline (schwarze) Einschlüsse zu sehen;

Literaturverzeichnis

- [Ach09] J.Achard, F.Silva, O.Brinza, X.Bonnin, V.Mille, R.Issaoui, M.Kasu, A.Gicquel: *Identification of etch-pit crystallographic faces induced on diamond surface by H₂/O₂ etching plasma treatment*, Phys. Status Solidi A, Vol. 206, 1949, (2009)
- [And09] private communication with K.Anderson and P.Courtois, ILL
- [Ant90] T.Anthony: *Metastable synthesis of diamond*, Vacuum, Vol. 41, 1356, (1990)
- [Ang91] J.Angus, Y.Wang, M.Sunkara: *Metastable growth of diamond and diamond-like phases*, Annual Review of Materials Science, Vol. 21, 221, (1991)
- [Ash76] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin: *Solid State Physics*, Harcourt College Publishing, Fort Worth, (1976)
- [Ask96] D.R.Askeland: *Materialwissenschaften*, Spektrum Akademischer Verlag GmbH, Heidelberg Berlin Oxford, (1996)
- [Aye94] J.Ayers: *The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-Ray diffraction*, J. Cryst. Growth, Vol. 135, 71, (1994)
- [Bac91] P.Bachmann: *Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition*, Diamond Relat. Mater., Vol. 1, 1, (1991)
- [Ban99] F.Banhart: *Irradiation effects in carbon nanostructures*, Reports on Progress in Physics, Vol. 62, 1181, (1999)
- [Bal09] R.S.Balmer, J.R.Brandon, S.L.Clewes, H.K.Dhillon, J.M.Dodson, I.Friel, P.N.Inglis, T.D.Madgwick, M.L.Markham, T.P.Mollart, N.Perkins, G.A.Scarsbrook, D.J.Twitchen, A.J.Whitehead, J.J.Wilman, S.M.Woollard: *Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications*, J. Phys.: Condens. Matter, Vol. 21, 364221, (2009)
- [Bau02] R.H.Baughman, A.A.Zakhidov, W.A.de Heer: *Carbon Nanotubes—the Route Toward Applications*, Science, Vol. 297, 787, (2002)
- [Bau02a] T.Bauer, M.Schreck, F.Hörmann, A.Bergmaier, G.Dollinger, B.Stritzker: *Analysis of the total carbon deposition during the bias enhanced nucleation of diamond on Ir/SrTiO₃(001) using ¹³C-methane*, Diamond Relat. Mater., Vol. 11, 493, (2002)
- [Bau02b] T.Bauer: *Analyse der Nukleation von Diamant auf Iridium sowie des Diamantwachstums auf den Alternativsubstraten Rhenium, Palladium und Rhodium*, Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2002
- [Bau05] T.Bauer, S.Gsell, M.Schreck, J.Goldfuß, J.Lettieri, D.Schlom, B.Stritzker: *Growth of epitaxial diamond on silicon via iridium/SrTiO₃ buffer layers*, Diamond Relat. Mater., Vol. 14, 314, (2005)
- [Bau06] T.Bauer, M.Schreck, J.Hartwig, X.H.Liu, S.P.Wong, B.Stritzker: *Structural defects in homoepitaxial diamond layers grown on off-axis Ib HPHT substrates*, Phys. Status Solidi A, Vol. 203, 3056, (2006)

- [Bau07] T.Bauer: *Homoepitaktische Abscheidung von Diamant auf off-axis Substraten*, Dissertation, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2007)
- [Ber09] E.Berdermann, M.Ciobanu: *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors: CVD-Diamond Detectors for Experiments with Hadrons, Nuclei and Atoms*, Ed.: R. Sussmann, Wiley, Chichester UK, 227, (2009)
- [Ber92] L.Bergmann, C.Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 6*, de Gruyter, Berlin, (1992)
- [Bev02] A.Beveratos, R.Brouri, T.Gacoin, A.Villing, J.Poizat, P.Grangier: *Single Photon Quantum Cryptography*, Phys. Rev. Lett., Vol. 89, 187901, (2002)
- [Bra92] E.A.Brandes, G.B.Brook: *Smithells Metals Reference Book*, Seventh Edition, ButterworthHeinemann Ltd., (1992)
- [Bre07] R.Brescia, M.Schreck, J.Michler, S.Gsell, B.Stritzker: *Interaction of small diamond islands on iridium: A finite element simulation study*, Diamond Relat. Mater., Vol. 16, 705, (2007)
- [Buc92] I.M.Buckley-Golder, A.T.Collins: *Active electronic applications for diamond*, Diamond Relat. Mater., Vol. 1, 1083, (1992)
- [Bun55] F.P.Bundy, H.T.Hall, H.M.Strong, R.H.Wentorf: *Man-Made Diamonds*, Nature, Vol. 176, 51, (1955)
- [Cha01] H.B.Chae, H.Park, J.S.Hong, Y.J.Han, Y.Joo, Y.J.Baik, J.K.Lee, S.W.Lee: *Thermal diffusivity of diamond wafers deposited with multicathode dc plasma-assisted CVD*, Int. J. Thermophys., Vol. 22, 645, (2001)
- [Chi06] L.Childress, J.Taylor, A.Sorensen, M.Lukin: *Fault-tolerant quantum communication based on solid-state photon emitters*, Phys. Rev. Lett., Vol. 96, 070504, (2006)
- [Chr94] D.Chrisey, G.Hubler: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley, New York, (1994)
- [Cie86] P.Cielo, L.A.Utracki, M.Lamontagne: *Thermal-diffusivity measurements by the converging-thermal-wave technique*, Can. J. Physiol., Vol. 64, 1172, (1986)
- [Cyr10] www.cyrannus.com
- [Cul78] B.D.Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Edition, Addison-Wesley, Boston (1978)
- [Dav11] N.Davies, R.Khan, P.Martineau, M.Gaukroger, D.Twitchen, H.Dhillon: *Effect of off-axis growth on dislocations in CVD diamond grown on {001} substrates*, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 281, 012026, (2011)
- [Dev75] R.C.De Vries: *Plastic deformation and work-hardening of diamond*, Materials Research Bulletin, Vol. 10, 1193, (1975)
- [Dia04] www.diamond-materials.com: *The CVD Diamond Booklet*, 2004
- [Doe76] H.Dölle, V.Hauk: *Röntgenographische Spannungsermittlung für Eigenspannungssysteme allgemeiner Orientierungen*, HTM, Vol. 31, 165, (1976)
- [Dun08] S. Dunst: *Ätz- und Wachstumsstudien an Diamant*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2008)
- [Ebe91] J.Eberhart: *Structural and chemical analysis of materials*, J.Wiley & Sons, Chichester, (1991)

- [Egu93] K.Eguchi, S.Yata, T.Yoshida: *Uniform and large-area deposition of diamond by cyclic thermal plasma chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett., Vol. 64, 58, (1993)
- [Fab00] P.Fabis, H.Windischmann: *Thermal management enhancement for GaAs Devices using CVD diamond heat spreaders in a plastic package environment*, Journal of Electronic Packaging, Vol. 122, 92, (2000)
- [Fen10] Z.B.Feng, A.Chayahara, H.Yamada, Y.Mokuno, N.Tsubouchi, S.Shikata: *Surface stress measurement with interference microscopy of thick homoepitaxial single-crystal diamond layers*, Diamond Relat. Mater., Vol. 19, 1453, (2010)
- [Feu06] P.Feuchter: *Massiver CVD-Dickschicht-Diamant für High-End Werkzeuganwendungen*, Diamond Business, Vol. 4, 36, (2006)
- [Fie79] J.E.Field: *The properties of diamond*, Academic Press, London, (1979)
- [Fis06] M.Fischer: *Wachstum epitaktischer Oxid- und Metallschichten auf Si*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2006)
- [Fis08] M.Fischer, S.Gsell, M.Schreck, R.Brescia, B.Stritzker: *Preparation of 4-inch Ir/YSZ/Si(001) substrates for the large-area deposition of single-crystal diamond*, Diamond Relat. Mater., Vol. 17, 1035, (2008)
- [For90] D.Fork, D.Fenner, G.Conneil, J.Phillips, T.Geballe: *Epitaxial yttria-stabilized zirconia on hydrogen-terminated Si by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett., 57, 11, (1990)
- [Fra09] Fraunhoferinstitut für Angewandte Festkörperphysik IAF, Jahresbericht 2009
- [Fre88] M.Frenklach, K.Spear: *Growth-mechanism of vapor-deposited diamond*, Journal of Materials Research, Vol. 3, 133, (1988)
- [Fre96] A.K.Freund, A.Munkholm, S.Brennan: *X-Ray Diffraction Properties of Highly Oriented Pyrolytic Graphite*, SPIE Optics for High-Brightness Synchrotron Radiation Beamlines II, 2856, (1996)
- [Fre09] A.K.Freund: *Single-crystal diamond: a potential gem in neutron instrumentation*, J. Appl. Cryst., Vol. 42, 36, (2009)
- [Fri04] M.D.Fries, Y.K.Vohra: *Properties of nanocrystalline diamond thin films grown by MP-CVD for biomedical implant purposes*, Diamond Relat. Mater., Vol. 13, 1740, (2004)
- [Fri09] I.Friel, S.L.Clewes, H.K.Dhillon, N.Perkins, D.J.Twitchen, G.A.Scarsbrook: *Control of surface and bulk crystalline quality in single crystal diamond grown by chemical vapour deposition*, Diamond Relat. Mater., Vol. 18, 808, (2009)
- [Fro67] C.Frondel, U.Marvin: *Londsdaleite a hexagonal polymorph of diamond*, Nature, Vol. 214, 587, (1967)
- [Frm12] www.frm2.tum.de
- [Fur09] A.Furrer, J.Mesot, T.Strässle: *Neutron scattering in condensed matter physics*, World Scientific, New Jersey, (2009)
- [Ger93] Volkmar Gerold (Editor): *Materials science and technology: Volume 1 Structure of solids*, Weinheim, New York, Basel, Cambridge : VCH, 1993

- [Ger97] J.Gerster: *Ortsaufgelöste Mikroramanspektroskopie an III-V-Halbleiterschichten*, Dissertation, Abteilung Halbleiter, Universität Ulm, (1997)
- [Ger04] D.Meschede: *Gerthsen Physik* Deutsch 22. Aufl., Springer Berlin, (2004)
- [Goe96] B.Goebel, L.L.Wang, T.Tschudi: *Multilayer technology for diffractive optical elements*, Applied Optics, Vol. 35, 4490, (1996)
- [Gra92] J.E.Graebner, S.Jin, G.W.Kammlott, B.Bacon, L.Seibles, W.Banholzer: *Anisotropic Thermal-Conductivity In Chemical Vapor-Deposition Diamond*, J. Appl. Phys., Vol. 71 , 5353, (1992)
- [Gra94] J.Graebner, M.Reiss, L.Seibles, T.Hartnett, R.Miller, C.Robinson: *Phonon scattering in chemical-vapor-deposited diamond*, Phys. Rev. B, Vol. 50, 3702, (1994)
- [Gre98] T.Greber, J.Wider, E.Wetli, J.Osterwalder: *X-Ray Photoelectron Diffraction in the Backscattering Geometry: A Key to Adsorption Sites and Bond Lengths at Surfaces*, Phys. Rev. Lett., Vol. 81, 1654, (1998)
- [Gse03] S.Gsell: *Untersuchung der Keimbildungsmechnismen bei der chemischen Gasphasenabscheidung epitaktischer Diamantschichten auf Iridium-Pufferschichten*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2003)
- [Gse04] S.Gsell, T.Bauer, J.Goldfuß, M.Schreck, B.Stritzker: *A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers*, Appl. Phys. Lett., Vol. 84, 4541, (2004)
- [Gse04a] S.Gsell, M.Schreck, B.Stritzker: *Crystal tilting of diamond heteroepitaxially grown on vicinal Ir/SrTiO₃*, J. Appl. Phys., Vol. 96, 1413, (2004)
- [Gse07] S.Gsell: *Wachstum von großflächigen einkristallinen Diamantschichten mittels Heteroepitaxie auf Silizium: Entwicklung von Pufferschichtsystemen und Untersuchung der Nukleationsmechanismen*, Dissertation, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2007)
- [Gse09] S.Gsell, M.Fischer, M.Schreck, B.Stritzker: *Epitaxial films of metals from the platinum group (Ir, Rh, Pt and Ru) on YSZ-buffered Si(111)* J. Cryst. Growth, Vol. 311, 3731, (2009)
- [Hac94] A.Hachigo, H.Nakahata, K.Higaki, S.Fujii, S.Shikata *Heteroepitaxial growth of ZnO films on diamond (111) plane by magnetron sputtering*, Appl. Phys. Lett., Vol. 65, 2556, (1994)
- [Hah85] H.G.Hahn: *Elastizitätstheorie*, B.G.Teubner, Stuttgart, (1985)
- [Hae04] W.Hänni, P.Rychen, M.Fryda, C.Comninellis: *Industrial Applications of Diamond Electrodes in Thin-Film Diamond II* Ed.: C. Nebel and J. Ristein, Elsevier, Amsterdam, (2004)
- [Han00] S.Han, R.Fang, N.Shang, Y.Liao, D.Le, F.Li, J.Zuo: *Observation of porphyritic texture in hot filament CVD diamond films*, Modern Physics Letters B, Vol. 14, 89, (2000)
- [Har90] S.Harris: *Mechanism for diamond growth from methyl radicals*, Appl. Phys. Lett., Vol. 56, 2298, (1990)
- [Hem02] C.Yan, Y.Vohra, H.Mao, R.Hemley: *Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond*, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Vol. 99, 12523, (2002)

- [Hel95] K.Helming, S.Geier, M.Schreck, R.Heßmer, B.Stritzker, B.Rauschenbach: *Texture analysis of chemical vapor deposited diamond films on silicon by the component method*, J. Appl. Phys., Vol. 77, 4765, (1995)
- [Hes95] R.Heßmer: *Herstellung und Charakterisierung heteroepitaktischer Diamantschichten auf Silizium*, Dissertation, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, Shaker Verlag, (1995)
- [Hoe01] F.Hörmann, M.Schreck, B.Stritzker: *First stages of diamond nucleation on iridium buffer layers*, Diamond Relat. Mater., Vol. 10, 1617, (2001)
- [Hol95] A.Hollemann, E.Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Gruyter, Berlin, (1995)
- [Hua08] J.Huang, L.Wang, R.Xu, W.Shi, Y.Xia: *Effect of a buffer layer on the properties of UV photodetectors based on a ZnO/diamond film structure* Semicond. Sci. Technol., Vol. 23, 125018, (2008)
- [Hul84] D.Hull, D.J.Bacon: *Introduction to Dislocations*, Third edition, Elsevier Ltd., (1984)
- [Isb02] J.Isberg, J.Hammersberg, E.Johansson, T.Wikström, D.J.Twitchen, A.J.Whitehead, S.E.Coe, G.A.Scarsbrook: *High carrier mobility in single crystal plasma deposited diamond*, Science, Vol. 297, 1670, (2002)
- [Jan09] G.C.A.M.Janssen, M.M.Abdalla, F.van Keulen, B.R.Pujada, B.van Venrooy: *Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers*, Thin Solid Films, Vol. 517, 1858, (2009)
- [Kae97] Y.von Kaenel, J.Stiegler, J.Michler, E.Blank: *Stress distribution in heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films*, J. Appl. Phys., Vol. 81, 1726, (1997)
- [Kan00] J.Kaneko, C.Yonezawaa, Y.Kasugaia, H.Sumiyab, T.Nishitania: *Determination of metallic impurities in high-purity type IIa diamond grown by high-pressure and high-temperature synthesis using neutron activation analysis*, Diamond Relat. Mater., Vol. 9, 2019, (2000)
- [Kle90] W.Kleber, H.Bautsch, J.Bohm, I.Kleber: *Einführung in die Kristallographie*, 17.Auflage, Verlag Technik GmbH, Berlin, (1990)
- [Kob96] T.Kobayashi, T.Maki: *Prospects of semiconducting diamond electronics*, Diamond Films and Technology, Vol. 6, 199, (1996)
- [Koi97] S.Koizumi, M.Kamo, Y.Sato, H.Ozaki, T.Inuzuka: *Growth and characterization of phosphorous doped .111. homoepitaxial diamond thin films*, Appl. Phys. Lett., Vol. 71, 1065, (1997)
- [Kop93] K. Kopitzki: *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, (1993)
- [Kro85] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley: *C60: Buckminsterfullerene*, Nature, Vol. 318, 162, (1985)
- [Kue94] O.M.Küttel, R.G.Agostino, R.Fasela, J.Osterwalder, L.Schlapbach: *X-ray photoelectron and Auger electron diffraction study of diamond and graphite surfaces*, Surface Science, Vol. 312, 131, (1994)

- [Lab07] J.C.Labiche, O.Mathon, S.Pascarelli, M.A.Newton, G.G.Ferre, C.Curfs, G.Vaughan, A.Homs, D.F.Carreiras, Invited article: *The fast readout low noise camera as a versatile x-ray detector for time resolved dispersive extended x-ray absorption fine structure and diffraction studies of dynamic problems in materials science, chemistry, and catalysis* Review Of Scientific Instruments, Vol. 78, 091301, (2007)
- [Lad10] T.Ladd, F.Jelezko, R.Laflamme, Y.Nakamura, C.Monroe, J.O'Brien: *Quantum computers*, Nature, Vol. 464, 45, (2010)
- [Lam04] T.Lamara, M.Belmahi, O.Elmazria, L.LeBrizoual, J.Bougdira, M.Remy, P.Alnot: *Free-standing CVD diamond elaborated by pulsed-microwave-plasma for ZnO/diamond SAW devices*, Diamond Relat. Mater., Vol. 13, 581, (2004)
- [Lan79] *Landolt-Börnstein*, New Series III/11, Springer Verlag, Berlin, (1979)
- [Lan82] *Landolt-Börnstein*, New Series III/17a, Springer Verlag, Berlin, (1982)
- [Lan92] W.A.Lanford: *Analysis for hydrogen by nuclear reaction and energy recoil detection*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B66, 65-82, (1992)
- [Leo02] F.Leonard: *Dielectric response of semiconducting carbon nanotubes*, Appl. Phys. Lett., Vol. 81, 4835, (2002)
- [Lia09] Q.Liang, C.Y.Chin, J.Lai, C.Yan, Y.Meng, H.Mao, R.J.Hemley: *Enhanced growth of high quality single crystal diamond by microwave plasma assisted chemical vapor deposition at high gas pressures*, Appl. Phys. Lett., Vol. 94, 024103, (2009)
- [Liu95] H.Liu, D.S.Dandy: *Diamond chemical vapour deposition*, Noyes Publications, Park Ridge, (1995)
- [Lon85] K.Lonsdale (General Editor), C.H.MacGillavry, G.D.Rieck: *International Tables for X-ray Crystallography. Volume III.*, Springer London, (1985)
- [Lue00] D.Lübbert, T.Baumbach, J.Härtwig, E.Boller, E.Pernot: *μm -resolved high resolution X-ray diffraction imaging for semiconductor quality control* Nucl. Instr. Methods B, Vol. 160, 521, (2000)
- [Mae95] K.Maex, M.van Rossum: *Properties of Metal Silicides*, INSPEC, London, (1995)
- [Mai96] E.Maillard-Schaller, O.Küttel, L.Schlapbach: *X-Ray Photoelectron Diffraction of the Silicon-Diamond Interface*, Phys. Status Solidi A, Vol. 153, 415,(1996)
- [Mer04] M.Mermoux, B.Marcus, A.Crisci, A.Tajani, E.Gheeraert, E.Bustarret: *Internal stresses in 111 homoepitaxial CVD diamond*, Diamond Relat. Mater., Vol. 13, 329, (2004)
- [Mer05] M.Mermoux, B.Marcus, A.Crisci, A.Tajani, E.Gheeraert, E.Bustarret: *Micro-Raman scattering from undoped and phosphorous-doped (111) homoepitaxial diamond films: Stress imaging of cracks*, J. Appl. Phys., Vol. 97, 043530, (2005)
- [Mey98] H.O.A.Meyer: *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films* Ed.: M.A.Prelas, G.Popovici, L.K.Bigelow: 481, (1998)
- [Mis03] C.R.Miskys, J.A.Garrido, C.E.Nebel, M.Hermann, O.Ambacher, M.Eickhoff, M.Stutzmann: *AlN/diamond heterojunction diodes*, Appl. Phys. Lett., Vol. 82, 290, (2003)
- [Mor96] C.E.Mortimer: *Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1996)

- [Mok06] Y.Mokuno, A.Chayahara, Y.Soda, H.Yamada, Y.Horino, N.Fujimori: *High rate homo-epitaxial growth of diamond by microwave plasma CVD with nitrogen addition*, *Diamond Relat. Mater.*, Vol. 15, 455, (2006)
- [Mun99] D.Munz, T.Fett: *Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection*, Springer, Berlin Heidelberg New York, (1999)
- [Neu11] E.Neu, D.Steinmetz, J.Riedrich-Möller, S.Gsell, M.Fischer, M.Schreck, C.Becher: *Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium*, *New Journal of Physics*, Vol. 13, 025012, (2011)
- [Nis12] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/chap2.html>
- [Nix99] W.D.Nix and B.M.Clemens: *Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films*, *J. Mater. Res.*, Vol. 14, 3467, (1999)
- [Nod07] S.Noda, M.Fujita, T.Asano: *Spontaneous-emission control by photonic crystals and nanocavities*, *Nature Photonics*, Vol. 1, 449, (2007)
- [Nov04] K.S.Novoselov, A.K.Geim, S.V.Morozov, D.Jiang, Y.Zhang, S.V.Dubonos, I.V.Grigorieva, A.A.Firsov: *Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films*, *Science*, Vol. 306, 666, (2004)
- [Oht96] K.Ohtsuka, K.Suzuki, A.Sawabe, T.Inuzuka: *Epitaxial Growth of Diamond on Iridium*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35, 1072, (1996)
- [Par61] W.J.Parker, R.J.Jenkins, C.P.Butler, G.L.Abbott: *Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity*, *J. Appl. Phys.*, Vol. 32, 1679, (1961)
- [Pau86] P.Paufler: *Physikalische Kristallographie*, Akademie-Verlag, Berlin, (1986)
- [Ple99] E.Pleuler: *Elastische und mechanische Eigenschaften von CVD Diamant*, Diplomarbeit, Universität Freiburg, 1999
- [Pic02] C.S.J.Pickles: *The fracture stress of chemical vapour deposited diamond*, *Diamond Relat. Mater.*, Vol. 11, 1913, (2002)
- [Pre95] U.Preckwinkel: *Röntgenographische Analyse von Textur und Spannungszuständen an Schichten hergestellt durch Ionenstrahlverfahren*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (1995)
- [Qi09] Y.Qi, B.W.Sheldon, H.Guo, X.Xiao, A.K.Kothari: *Impact of Surface Chemistry on Grain Boundary Induced Intrinsic Stress Evolution during Polycrystalline Thin Film Growth*, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 102, 056101, (2009)
- [Rab00] J.Rabier, J.L.Demenet: *Low Temperature, High Stress Plastic Deformation of Semiconductors: The Silicon Case*, *Phys. Stat. Sol. (b)*, Vol. 222, 63, (2000)
- [Rie12] J.Riedrich-Möller, L.Kipfstuhl, C.Hepp, E.Neu, C.Pauly, F.Mücklich, A.Baur, M.Wandt, S.Wolff, M.Fischer, S.Gsell, M.Schreck, C.Becher: *One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond*, *Nature Nanotechnology*, Vol. 7, 69, (2012)
- [Rol99] H.Roll: *Textur und Spannungsanalyse am Schichtsystem Diamant / Iridium / Strontiumtitanat*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (1999)

- [Rom03] A.E.Romanov, J.S.Speck: *Stress relaxation in mismatched layers due to threading dislocation inclination*, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, 2569, (2003)
- [Sam88] J.Samuels, S.G.Roberts, P.B.Hirsch: *The Brittle To Ductile Transition In Silicon*, Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing, Vol. 105, 39, (1988)
- [Sam89] J.Samuels, S.G.Roberts: *The brittle-ductile transition in silicon. I. Experiments* Proceedings of the Royal Society of London Series A Mathematical and Physical Sciences, Vol. 421, 1, (1989)
- [Sav91] D.E.Savage, J.Kleiner, N.Schimke, Y.H.Phang, T.Jankowski, J.Jacobs, R.Kariotis, M.G.Lagally: *Determination of roughness correlations in multilayer films for x-ray mirrors*, J. Appl. Phys., Vol. 69, 1411, (1991)
- [Saw06] A.Sawabe, S.Maeda, K.Watanabe, Y.Ando: *Growth and characterization of free-standing heteroepitaxial diamond wafer of 1inch in diameter*, Proceedings of "Surface and Bulk Defects in CVD Diamond Films XI", 18, (2006)
- [Sch86] H.Schubert: *Anisotropic thermal expansion coefficients of Y₂O₃-stabilized tetragonal zirconia*, J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 69, 270, (1986)
- [Sch94] M.Schreck, R.Hessmer, S.Geier, B.Rauschenbach, B.Stritzker: *Structural characterization of diamond films grown epitaxially on silicon*, Diamond Relat. Mater., Vol. 3, 510, (1994)
- [Sch96] M.Schreck, B.Stritzker: *Nucleation and growth of heteroepitaxial diamond films on silicon*, Phys. Status Solidi A, Vol. 154, 197, (1996)
- [Sch98] M.Schuster, H.Göbel, F.Burgäzy: *Göbel Mirrors - a Breakthrough for Applications of X-ray Diffraction*, Bruker Report, Vol. 98, 9, (1998)
- [Sch99] M.Schreck, H.Roll, B.Stritzker: *Diamond/Ir/SrTiO₃ : A material combination for improved heteroepitaxial diamond films*, Appl. Phys. Lett., Vol. 75, 650, (1999)
- [Sch00] M.Schreck, H.Roll, J.Michler, E.Blank, B.Stritzker: *Stress distribution in thin heteroepitaxial diamond films on Ir/SrTiO₃ studied by x-ray diffraction, Raman spectroscopy, and finite element simulations*, J. Appl. Phys., Vol. 88, 2456, (2000)
- [Sch01] M.Schreck, F.Hörmann, H.Roll, J.Lindner, B.Stritzker: *Diamond nucleation on iridium buffer layers and subsequent textured growth: A route for the realization of single-crystal diamond films*, Appl. Phys. Lett., Vol. 78, 192, (2001)
- [Sch02] M.Schreck, A.Schury, F.Hörmann, H.Roll, B.Stritzker: *Mosaicity reduction during growth of heteroepitaxial diamond films on iridium buffer layers: Experimental results and numerical simulations*, J. Appl. Phys., Vol. 91, 676, (2002)
- [Sch02b] M.Schreck, C.Grunick, C.Haug, R.Brenn, B.Stritzker: *Bias assisted growth on diamond single crystals: the defect formation due to ion bombardment studied by ion channelling, electron backscatter diffraction, and micro-Raman spectroscopy*, Diamond Relat. Mater., Vol. 11, 487, (2002)
- [Sch03] M.Schreck, T.Bauer, S.Gsell, F.Hörmann, H.Bielefeldt, B.Stritzker: *Domain formation in diamond nucleation on iridium*, Diamond Relat. Mater., Vol.12, 262, (2003)
- [Sch06] M.Schreck, F.Hörmann, S.Gsell, T.Bauer, B.Stritzker: *Transmission electron microscopy study of the diamond nucleation layer on iridium*, Diamond Relat. Mater., Vol. 15, 460, (2006)

- [Sch09] M. Schreck: *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensor: Heteroepitaxial Growth*, Ed.: R. Sussmann, Wiley, Chichester UK, 125, (2009)
- [Schu00] A.Schury: *Simulation und vergleichende Experimente zur Texturentwicklung von heteroepitaktischen Diamantschichten auf Iridiumpufferschichten*, Zulassungsarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2000)
- [Sie99] H.Siethoff, H.G.Brion, W.Schröter: *A regime of the yield point of silicon at high temperatures*, Appl. Phys. Lett., Vol. 75, 1234, (1999)
- [Sil09] F.Silva, J.Achard, O.Brinza, X.Bonnin, K.Hassouni, A.Anthonis, K.De Corte, J.Barjon: *High quality, large surface area, homoepitaxial MPACVD diamond growth*, Diamond Relat. Mater., Vol. 18, 683, (2009)
- [Spe94] K.Spear, J.Dismukes: *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York, (1994)
- [Spi05] L.Spieß, R.Schwarzer, H.Behnken, G.Teichert: *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner, Wiesbaden, (2005)
- [Ste09] C.Stehl: *Laser Flash- und Converging Thermal Wave-Messaufbau für die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit heteroepitaktischer CVD-Diamantschichten*, Diplomarbeit, Universität Augsburg, 2009
- [Ste10] C.Stehl, M.Schreck, M.Fischer, S.Gsell, B.Stritzker: *Thermal diffusivity of heteroepitaxial diamond films: Experimental setup and measurements*, Diamond Relat. Mater., Vol. 19, 787, (2010)
- [Sto08] M. Stockmeier: *Realstruktur und Gitterparameter von SiC: Einfluss von Zuchtrichtung, Dotierung und Temperatur*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, (2008)
- [Stu06] J. Studener: *Zur thermomechanischen Modellierung von Annealprozessen für große Silizium-Waferscheiben*, Dissertation, Technische Universität Cottbus, (2006)
- [Sus94] R.S.Sussmann, J.R.Brandon, G.A.Scarsbrook, C.G.Sweeney, T.J.Valentine, A.J.Whitehead, C.J.H.Wort: *Properties of bulk polycrystalline CVD diamond*, Diamond Relat. Mater., Vol. 3, 303, (1994)
- [Tac97] T.Tachibana, Y.Yokota, K.Kobashi, Y.Shintani: *X-ray diffraction pole figure measurements of diamond films grown on platinum (111)*, J. Appl. Phys., Vol. 82, 4327, (1997)
- [Tac97b] T.Tachibana, Y.Yokota, K.Miyata, T.Takashi, K.Kobashi, M.Tarutani, Y.Takai, R. Shimizu, Y.Shintani: *Diamond films heteroepitaxially grown on platinum (111)*, Phys. Rev. B, Vol. 56, 15967, (1997)
- [Tac99] T.Tachibana, Y.Yokota, K.Hayashi, K.Miyata, K.Kobashi: *Proceedings of the ADC/FCT 99*, edited by M. Yoshikawa, Y. Koga, Y. Tzeng, C.-P. Klages, and K. Miyoshi, Tsukuba, Japan, 79, (1999) unpublished
- [Tac01] T.Tachibana, Y.Yokota, K.Hayashi, K.Kobashi: *Growth of 111-oriented diamond on Pt/Ir/Pt substrate deposited on sapphire*, Diamond Relat. Mater., Vol. 10, 1633, (2001)
- [Taj03] A.Tajani, M.Mermoux, B.Marcus, E.Bustarret, E.Gheeraert, S.Koizumi: *Strains and cracks in undoped and phosphorus-doped 111 homoepitaxial diamond films*, Phys. Status Solidi A, Vol. 199, 87, (2003)

- [Tog10] E.Togan, Y.Chu, A.S.Trifonov, L.Jiang, J.Maze, L.Childress, M.V.G.Dutt, A.S.Sørensen, P.R.Hemmer, A.S.Zibrov, M.D.Lukin: *Quantum entanglement between an optical photon and a solid-state spin qubit*, Nature, Vol. 466, 730, (2010)
- [Tou77a] Y.S.Touloukian, R.K.Kirby, R.E.Taylor, T.Y.R.Lee: *Thermal expansion - nonmetallic solids*, Thermophysical properties of matter, 13, IFI/Plenum, New York, (1977)
- [Tou77b] Y.S.Touloukian, R.K.Kirby, R.E.Taylor, T.Y.R.Lee: *Thermal expansion - metallic elements and alloys*, Thermophysical properties of matter, 12, IFI/Plenum, New York, (1977)
- [Tsu87] M.Tsuda, N.Nakajima, D.Oikawa: *The importance of the positively charged surface for the epitaxial-growth of diamonds at low-pressure*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 26, L527, (1987)
- [Ull86] H.Ullmaier: *Mechanische Spannungen in dünnen Filmen und deren Relaxation*, 17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1986)
- [Van94] J.W.Vandersande, in: G. Davies (Ed.) *Properties and Growth of Diamond*, INSPEC, London, United Kingdom, p. 33, (1994)
- [Vog98] R.Vogelgesang, A.D.Alvarenga, H. Kim, A.K.Ramdas, S.Rodriguez, M.Grimsditch, T.R. Anthony: *Multiphonon Raman and infrared spectra of isotopically controlled diamond*, Phys. Rev. B, Vol. 58, 5408, (1998)
- [Wan03] C.Wang, G.Yang, T.Zhang, H.Liu, Y.Han, J.Luo, C.Gao, G.Zou: *High-quality heterojunction between p-type diamond single-crystal film and n-type cubic boron nitride bulk single crystal*, Appl. Phys. Lett., Vol. 83, 4854, (2003)
- [Wan04] C.Wang, G.Yang, H.Liu, Y.Han, J.Luo, C.Gao, G.Zou: *Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors in ZnO/diamond p-n junction diode*, Appl. Phys. Lett., Vol. 84, 2427, (2004)
- [Wan06] C.Wang, C.Kurtsiefer, H.Weinfurter, B.Burchard: *Single photon emission from SiV centres in diamond produced by ion implantation*, Journal Of Physics B-Atomic Molecular And Optical Physics, Vol. 39, 37, (2006)
- [Wan07] C.Wang, R.Hanson, D.Awschalom, E.Hu, T.Feygelson, J.Yang, J.Butler: *Fabrication and characterization of two-dimensional photonic crystal microcavities in nanocrystalline diamond*, Appl. Phys. Lett., Vol. 91, 201112, (2007)
- [War49] B.E.Warren, B.L.Averbach: *Interpretation of X-Ray patterns of coldworked metal*, J. Appl. Phys., Vol. 20, 885, (1949)
- [War90] B.E.Warren: *X-Ray Diffraction*, Dover Publications, New York, (1990)
- [Was62] G.Wassermann, J.Grewen: *Texturen metallischer Werkstoffe*, Springer-Verlag, Berlin, (1962)
- [Wei96] V.Weihnacht, W.D.Fan, K.Jagannadham, J.Narayan, C-T.Liu: *A new design of tungsten carbide tools with diamond coatings*, Journal of Materials Research, Vol. 11, 2220, (1996)
- [Wil91] J.Wilks, E.Wilks: *Properties and Applications of Diamond*, Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, (1993)
- [Wil93] C.Wild, P.Koidl, W.Müller-Sebert, H.Walcher, R.Kohl, N.Herres, R.Locher, R.Samlenski, R.Brenn: *Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films*, Diamond Relat. Mater., Vol. 2, 158, (1993)

- [Wil94] C.Wild, R.Kohl, N.Herres, W.Müller-Sebert, P.Koidl: *Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology*, Diamond Relat. Mater., Vol. 3, 373, (1994)
- [Wil98] C.Wild: *Low-Pressure Synthetic Diamond*, Ed.: Dischler and Wild, Springer, Berlin, 189, (1998)
- [Win91] H.Windischmann, G.F.Epps, Y.Cong, R.W.Collins: *Intrinsic stress in diamond films prepared by microwave plasma CVD*, J. Appl. Phys., Vol. 69, 2231 (1991)
- [Yam10] H.Yamada, A.Chayahara, Y.Mokuno, H.Umezawa, S.Shikata, N.Fujimori: *Fabrication of 1 Inch Mosaic Crystal Diamond Wafers*, Applied Physics Express, Vol. 3, 051301, (2010)
- [Yam11] H.Yamada, A.Chayahara, Y.Mokuno, N.Tsubouchia, S.Shikata, N.Fujimori: *Developments of elemental technologies to produce inch-size single-crystal diamond wafers*, Diamond Relat. Mater., Vol. 20, 616, (2011)
- [Yam12] H.Yamada, A.Chayahara, H.Umezawa, N.Tsubouchi, Y.Mokuno, S.Shikata: *Fabrication and fundamental characterizations of tiled clones of single-crystal diamond with 1-inch size*, Diamond Relat. Mater., Vol. 24, 29, (2012)
- [Yam12a] H.Yamada, A.Chayahara, N.Tsubouchi, Y.Mokuno, S.Shikata: *Uniform growth and repeatable fabrication of inch size wafers of single-crystal diamond*, International Conference on Diamond and Carbon Materials, Granada (Spain), Talk O76
- [Yod94] M.N.Yoder: *The Vision of Diamond as an Engineered Material* in K.E. Spear, J.P. Dismukes: *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*, J.Wiley & Sons, New York, (1994)
- [You09] A.Young, C.Hu, L.Marseglia, J.Harrison, J.O'Brien, J.Rarity: *Cavity enhanced spin measurement of the ground state spin of an NV center in diamond*, New Journal of Physics, Vol. 11, 013007, (2009)
- [Yos99] M.Yoshimoto, K.Yoshida, H.Maruta, Y.Hishitani, H.Koinuma, S.Nishio, M.Kakihara, T.Tachibana: *Epitaxial diamond growth on sapphire in an oxidizing environment*, Nature, Vol. 398, 340, (1999)
- [Xia08] X.Xiao, B.W.Sheldon, Y.Qi, A.K.Kothari: *Intrinsic stress evolution in nanocrystalline diamond thin films with deposition temperature*, Appl. Phys. Lett., Vol. 92, 131908, (2008)
- [Zai00] M.Zaiser, Y.Lyutovich, F.Banhart: *Irradiation-induced transformation of graphite to diamond: A quantitative study*, Phys. Rev. B, Vol. 62, 3058, (2000)
- [Zei90] Zeiss, Electron Optics Division: *New-Technology Scanning Electron Microscope DSM 982 GEMINI*, Oberkochen, (1990)
- [Zha04] B.Zhao, H.Yang, G.Du, X.Fang, D.Liu, C.Gao, X.Liu, B.Xie: *Preparation and optimization of ZnO films on single-crystal diamond substrate by metal-organic chemical vapour deposition*, Semicond. Sci. Technol., Vol. 19, 770, (2004)

Publikationsliste des Autors

1. S.Gsell, M.Fischer, T.Bauer, M.Schreck, B.Stritzker:
Yttria-stabilized zirconia films of different composition as buffer layers for the deposition of epitaxial diamond/Ir layers on Si(001)
Diamond Relat. Mater., Vol. 15, 479, (2006)
2. S.Gsell, M.Fischer, R.Brescia, M.Schreck, P.Huber, F.Bayer, B.Stritzker, D.Schlom:
Reduction of mosaic spread using iridium interlayers: A route to improved oxide heteroepitaxy on silicon
Appl. Phys. Lett., Vol. 91, 061501, (2007)
3. M.Fischer, S.Gsell, M.Schreck, R.Brescia, B.Stritzker:
Preparation of 4-inch Ir/YSZ/Si(001) Substrates for the Large-Area Deposition of Single-Crystal Diamond
Diamond Relat. Mater., Vol. 17, 1035, (2008)
4. R.Brescia, M.Schreck, S.Gsell, M.Fischer, B.Stritzker:
Transmission Electron Microscopy Study of the Very Early Stages of Diamond Growth on Iridium
Diamond Relat. Mater., Vol. 17, 1045, (2008)
5. S.Gsell, S.Berner, T.Brugger, M.Schreck, R.Brescia, M.Fischer, T.Greber, J.Osterwalder, B.Stritzker:
Comparative Electron Diffraction Study of the Diamond Nucleation Layer on Ir(001)
Diamond Relat. Mater., Vol. 17, 1029, (2008)
6. M.Fischer, R.Brescia, S.Gsell, M.Schreck, T.Brugger, T.Greber, J.Osterwalder, B.Stritzker:
Growth of twin-free heteroepitaxial diamond on Ir/YSZ/Si(111)
J. Appl. Phys., Vol. 104, 123531, (2008)
7. M.Schreck, S.Gsell, R.Brescia, M.Fischer, R.Bernhard, P.Prunici, P.Hess, B.Stritzker:
Diamond nucleation on iridium: Local variations of structure and density within the BEN layer
Diamond Relat. Mater., Vol. 18, 107, (2009)
8. S.Gsell, M.Fischer, M.Schreck, B.Stritzker:
Epitaxial films of metals from the platinum group (Ir, Rh, Pt and Ru) on YSZ-buffered Si(111)
J. Cryst. Growth, Vol. 311, 3731, (2009)
9. F.Mueller, H.Sachdev, S.Hufner, A.J.Pollard, E.W.Perkins, J.C.Russell, P.H.Beton, S.Gsell, M.Fischer, M.Schreck, B.Stritzker:
How Does Graphene Grow? Easy Access to Well-Ordered Graphene Films
Small, Vol. 5, 2291, (2009)
10. M.Fischer, S.Gsell, M.Schreck, B.Stritzker:
Epitaxial Diamond-ZnO heterostructures deposited on Si(111)
European Workshop on Heterostructure Technology - HeTech (2009)

11. A.J.Pollard, E.W.Perkins, N.A.Smith, A.Saywell, G.Goretzki, A.G.Phillips, S.P.Argent, H. Sachdev, F.Mueller, S.Hufner, S.Gsell, M.Fischer, M.Schreck, J.Osterwalder, T.Greber, S. Berner, N.R.Champness, P.H.Beton:
Supramolecular Assemblies Formed on an Epitaxial Graphene Superstructure
Angewandte Chemie - International Edition, Vol. 49, 1794, (2010)
12. C.Stehl, M.Schreck, M.Fischer, S.Gsell, B.Stritzker:
Thermal diffusivity of heteroepitaxial diamond films: Experimental setup and measurements
Diamond Relat. Mater., Vol. 19, 787, (2010)
13. H.Wolfschmidt, C.Baier, S.Gsell, M.Fischer, M.Schreck, U.Stimming:
STM, SECPM, AFM and Electrochemistry on Single Crystalline Surfaces
Materials, Vol. 3, 4196, (2010)
14. Z.H.H.Shen, A.M.Lomonosov, P.Hess, M.Fischer, S.Gsell, M.Schreck:
Multimode photoacoustic method for the evaluation of mechanical properties of heteroepitaxial diamond layers
J. Appl. Phys., Vol. 108, 083524, (2010)
15. E.Neu, D.Steinmetz, J.Riedrich-Moeller, S.Gsell, M.Fischer, M.Schreck, C.Becher:
Single photon emission from silicon-vacancy colour centres in chemical vapour deposition nano-diamonds on iridium
New Journal of Physics, Vol. 13, 025012, (2011)
16. A.K.Freund, S.Gsell, M.Fischer, M.Schreck, K.H.Andersen, P.Courtois, G.Borchert, M. Skoulatos:
Diamond mosaic crystals for neutron instrumentation: First experimental results
Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-Accelerators Spectrometers Detectors and associated Equipment, Vol. 634, S28, (2011)
17. E.Neu, M.Fischer, S.Gsell, M.Schreck, C.Becher:
Fluorescence and polarization spectroscopy of single silicon vacancy centers in heteroepitaxial nanodiamonds on iridium
Phys. Rev. B, Vol. 84, 205011, (2011)
18. J.Riedrich-Moeller, L.Kipfstuhl, C.Hepp, E.Neu, C.Pauly, F.Muecklich, A.Baur, M.Wandt, S.Wolff, M.Fischer, S.Gsell, M.Schreck, C.Becher:
One- and two-dimensional photonic crystal microcavities in single crystal diamond
Nature Nanotechnology, Vol. 7, 69, (2012)
19. M.Fischer, S.Gsell, M.Schreck, A.Bergmaier:
Growth sector dependence and mechanism of stress formation in epitaxial diamond growth
Appl. Phys. Lett., Vol. 100, 041906, (2012)
20. A.F.Sartori, M.Fischer, S.Gsell, M.Schreck:
In situ boron doping during heteroepitaxial growth of diamond on Ir/YSZ/Si
Phys. Status Solidi A, 209, 1643, (2012)
21. E.Neu, R.Albrecht, M.Fischer, S.Gsell, M.Schreck, C.Becher:
Electronic transitions of single silicon vacancy centers in the near-infrared spectral region
Phys. Rev. B, Vol. 85, 245207, (2012)

-
22. E.Neu, C.Hepp, M.Hauschild, S.Gsell, M.Fischer, H.Sternschulte, D.Steinmüller-Nethl, M. Schreck, C.Becher:
Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond
New Journal of Physics, Vol. 15, 043005, (2013)
23. M.Fischer, A.K.Freund, S.Gsell, M.Schreck, P.Courtois, C.Stehl, G.Borchert, A.Ofner, M. Skoulatos, K.H.Andersen:
Structural analysis of diamond mosaic crystals for neutron monochromators using synchrotron radiation
accepted for publication in Diamond Relat. Mater.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2013.04.012>

Danksagung

Zum Schluss möchte ich mich noch bei all denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, bedanken:

- Prof. Dr. Stritzker für die Freiheiten und die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem sehr gut ausgestatteten Lehrstuhl anzufertigen.
- Dr. Matthias Schreck für die höchst engagierte Betreuung dieser Arbeit. Durch seine genialen Einfälle, seinen riesigen Erfahrungsschatz und seine Zielstrebigkeit konnten viele Hindernisse im Laufe der Promotion überwunden werden. Bei Problemen jeglicher Art fand und findet man immer eine offene Tür. Außerdem entstand während der letzten Jahre ein freundschaftliches Verhältnis, wofür ich mich herzlich bedanken möchte.
- Dr. Stefan Gsell für die perfekte Zusammenarbeit auf der ganzen Linie. In einem funktionierenden Team lassen sich Probleme und Fragestellungen einfach effizienter und schneller lösen. Auch hier möchte ich mich für das freundschaftliche Verhältnis, dass sich über die letzten Jahre entwickelt hat herzlich bedanken.
- Prof. Dr. Wixforth für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu dieser Arbeit zu erstellen.
- Michael Weigl für die gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft vor allem bei Elektronik-Problemen.
- Rosaria Brescia für die gute Zusammenarbeit und die TEM Untersuchungen.
- Christian Stehl für die gute Zusammenarbeit und die Messungen zu den thermischen Eigenschaften.
- Andre Sartori und Stefan Dunst für die angenehme Zusammenarbeit in der Diamantgruppe.
- Dr. Peter Huber für den Aufbau der kompletten MBE/PLD-Anlage ohne die vieles nicht möglich gewesen wäre.
- meinen Bürokollegen Alfred Grieser, Ralf Kmeth und Florian Schwarz für die gute Atmosphäre in unserem Büro.
- Simon Berner, Thomas Brugger und Prof. Osterwalder für die XPD-Untersuchungen.
- Janine Riedrich-Möller, Dr. Elke Neu und Prof. Dr. Becher für die Zusammenarbeit im Bereich Farbzentren in Diamant.
- Dr. Bergmaier für die ERD-Messungen.
- Dr. Cortouis, Dr. Freund und allen Beteiligten des Diamant-Monochromatorprojekts vom ILL, FRM II und HZB.
- den Betreuern und Technikern der Beamline BM05 am ESRF und des Diffraktometers D9 am ILL.
- Prof. Dr. Horn für die Erlaubnis zur Benutzung des REM.

- dem AMU für die Bereitstellung der Anlagen.
- für die finanzielle Unterstützung der DFG und des BMBF.
- allen Mitgliedern des Lehrstuhls für ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima.
- den Mitarbeitern der feinmechanischen und Elektronik-Werkstatt, insbesondere Anton Sießmeir und Gerhard Kling, für die prompte und sorgfältige Durchführung der Aufträge.
- meiner Frau Sabine für die Bereitschaft mit einem Physiker zusammenzusein.
- meiner Schwägerin Anke Fischer für das Korrekturlesen dieser Arbeit.
- meinen Eltern und meinen Geschwistern für ihr entgegengebrachtes Vertrauen und die langjährige Unterstützung.
- schließlich noch all denjenigen, die ich in meiner Auflistung vergessen habe.

Lebenslauf des Autors

Persönliche Daten:

Name: Martin Fischer
Geburtsdatum: 11.01.1980
Geburtsort: Augsburg
Staatsangehörigkeit: deutsch

Akademischer Werdegang:

seit Januar 2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Experimentalphysik IV
im Rahmen des DFG Projekts „Wachstum einkristalliner
Diamantschichten (STR 361/16-1)“ und des
VIP Projekts „Diawafer“ des BMBF

November 2000 - Oktober 2006 Studium Diplom-Physik in Augsburg
Abschluss: Diplom-Physiker
Thema der Diplomarbeit:
„Wachstum epitaktischer Oxid- und
Metallschichten auf Si“

Schulischer Werdegang:

August 1999 - Juli 2000 Zivildienst Sozialstation Friedberg

September 1990 - Mai 1999 Wernher-von-Braun Gymnasium Friedberg
Abschluss: Abitur

September 1986 - Juli 1990 Grundschule Derching