

Wachstum von großflächigen  
einkristallinen Diamantschichten  
mittels Heteroepitaxie auf Silizium:  
Entwicklung von Pufferschichtsystemen und  
Untersuchung der Nukleationsmechanismen



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

vorgelegt von

**Stefan Gsell**

Lehrstuhl für Experimentalphysik IV  
Institut für Physik  
Universität Augsburg

Oktober 2007

Erstgutachter: Prof. Dr. Bernd Stritzker  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Armin Reller  
Drittgutachter: Prof. Dr. Martin Stutzmann

Tag der mündlichen Prüfung: 21.02.2008

“Viel hilft Viel !”

Weise aus dem frühen 21. Jahrhundert (M.Schreck)



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Verwendete Materialien . . . . .	5
2.1.1	Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) . . . . .	5
2.1.2	Kohlenstoff . . . . .	8
2.2	Eigenschaften und Anwendungen von Diamant . . . . .	10
2.3	Synthese von Diamant . . . . .	11
2.3.1	Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese (HPHT) . . . . .	11
2.3.2	Niederdrucksynthese (CVD) . . . . .	11
2.4	Allgemeine Aspekte der heteroepitaktischen Keimbildung . . . . .	13
2.5	Chemische Gasphasenabscheidung von Diamant . . . . .	15
2.5.1	Wachstumsmechanismen . . . . .	15
2.5.2	$\alpha$ -Parameter . . . . .	15
2.5.3	Texturbildung . . . . .	16
2.6	Spannungsanalyse an dünnen Schichten . . . . .	17
2.6.1	Mathematische Beschreibung des Spannungs- bzw. Dehnungszustands . . . . .	18
2.6.2	Bestimmung des Spannungs- bzw. Dehnungstensors . . . . .	19
2.6.3	Thermische Spannung . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Analyseverfahren</b>	<b>21</b>
3.1	Röntgenbeugung (XRD) . . . . .	21
3.1.1	Grundlagen der Röntgenbeugung . . . . .	21
3.1.2	Apparativer Aufbau . . . . .	22
3.1.3	Bestimmung von Netzebenenabstand, Dehnungsvariation und Kristallitgröße . . . . .	23
3.1.4	Bestimmung von Textur und Mosaizität . . . . .	24
3.1.5	Reciprocal Space Mapping . . . . .	27
3.1.6	Bestimmung der Versetzungsdichte . . . . .	27
3.2	Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED) . . . . .	29
3.3	Rutherford-Rückstreupektrometrie (RBS) . . . . .	31
3.4	Rasterelektronenmikroskopie (SEM) . . . . .	33
3.5	Rasteraugerelektronenmikroskopie (SAM bzw. small spot AES) . . . . .	34
3.6	Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	35
3.6.1	Nicht-Kontakt-Modus . . . . .	36
3.6.2	Kontakt-Modus / Lateralkraft-Modus (LFM) / Leitfähigkeits-Modus (C-AFM) . . . . .	36
3.7	Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	37
3.8	Photoelektronenspektroskopie (PES) . . . . .	38
3.9	Photoelektronenbeugung (XPD) . . . . .	39
3.10	XANES-PEEM und NanoESCA . . . . .	39
3.10.1	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) . . . . .	39
3.10.2	Ortsaufgelöste XPS-Messungen (NanoESCA) . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Schichtsynthese</b>	<b>43</b>
4.1	Gepulste Laserablation (Oxidische Pufferschichten) . . . . .	43
4.2	Elektronenstrahlverdampfen (Metallschichten) . . . . .	44

4.3	Diamantsynthese . . . . .	45
4.3.1	Diamantnukleation . . . . .	45
4.3.1.1	Gleichspannungsunterstützte Bekeimung im Mikrowellenplasma . . .	45
4.3.1.2	Reine DC-Entladung (Glimmentladung) . . . . .	46
4.3.2	Diamantwachstum mittels CVD . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>49</b>
5.1	YSZ-Pufferschichten auf Silizium . . . . .	50
5.1.1	Abscheidung von tetragonalen und kubischen YSZ-Schichten auf Si(001) mit verschiedenen Ablationstargets . . . . .	50
5.1.2	Kubisches YSZ auf Si(001): Strategien zur Texturverbesserung . . . . .	54
5.1.2.1	Dickenwachstum von kubischem YSZ auf Si(001) . . . . .	54
5.1.2.2	Tempern von kubischem YSZ auf Si(001) . . . . .	55
5.1.2.2.1	Spannungszustand, Mikrodehnung und Kristallitgröße . . .	56
5.1.2.2.2	Veränderung der Mosaizität beim Tempern . . . . .	60
5.1.2.2.3	Veränderung der Schichtoberfläche beim Tempern: Rissbildung . . . . .	61
5.1.2.2.4	Optimierung von kubischem YSZ auf Si(001): Textur und Rissfreiheit . . . . .	62
5.1.2.2.5	Diskussion: Mechanismus der Mosaizitätsveränderung . . .	63
5.1.2.3	Zusammenfassung . . . . .	68
5.1.3	Tetragonales YSZ auf Si(001) . . . . .	69
5.1.3.1	Texturvarianten beim Wachstum von tetragonalen YSZ-Schichten .	69
5.1.3.2	Tempern von tetragonalem YSZ auf Si(001) . . . . .	70
5.1.3.2.1	c:a-Verhältnis, Spannungszustand und Mikrodehnung . . .	70
5.1.3.2.2	Veränderung der Mosaizität beim Tempern . . . . .	76
5.1.3.2.3	Veränderung der Schichtoberfläche beim Tempern . . . . .	76
5.1.3.2.4	Orientierung der tetragonalen Varianten . . . . .	78
5.1.4	Kubisches YSZ auf Si(111) . . . . .	81
5.1.4.1	Wachstum von kubischen YSZ-Schichten auf Si(111) . . . . .	81
5.1.4.2	Tempern von kubischem YSZ auf Si(111) . . . . .	82
5.1.4.2.1	Spannungszustand, Mikrodehnung und Kristallitgröße . . .	82
5.1.4.2.2	Veränderung der Mosaizität . . . . .	84
5.1.4.2.3	Veränderung der Schichtoberfläche . . . . .	84
5.1.5	Tetragonales YSZ auf Si(111): Texturvarianten und Temperexperimente . . .	84
5.1.6	Großflächige Abscheidung von YSZ auf 4-Zoll Si-Wafern . . . . .	88
5.1.7	Zusammenfassung der Temperexperimente von YSZ auf Silizium . . . . .	90
5.1.7.1	Spannungen - Kubische YSZ-Schichten . . . . .	90
5.1.7.2	Spannungen - Tetragonale YSZ-Schichten . . . . .	93
5.1.7.3	Vergleich der Mikrodehnungen und Mosaizität . . . . .	94
5.1.7.4	Vergleich der Mosaizität der YSZ-Schichten mit Literaturwerten . .	94
5.2	Metallwachstum auf Silizium mittels oxidischer Pufferschichten . . . . .	96
5.2.1	Iridium(001) und Iridium(111) . . . . .	96
5.2.1.1	Ir auf SrTiO <sub>3</sub> /Si(001): Abscheidung einkristalliner Schichten mit dem Zweistufenprozess . .	97
5.2.1.2	Ir auf YSZ/Si(001): Wachstumssubstrate für die Diamantheroepitaxie . . . . .	99
5.2.1.3	Ir auf YSZ/Si(111) . . . . .	101
5.2.1.4	Großflächige Abscheidung von Ir auf 4-Zoll Si-Wafern . . . . .	103
5.2.1.5	Mechanismus der Texturverbesserung beim Zweistufenprozess . . . .	104
5.2.1.6	Ir auf IBAD-texturierten Pufferschichten: Konzept zur Abscheidung einkristalliner Schichten auf amorphen/polykristallinen Substraten .	110

5.2.1.7	Ir-Zwischenschichten: Konzept zur Texturverbesserung epitaktischer Schichten am Beispiel von SrTiO <sub>3</sub> . . . . .	113
5.2.1.8	ZnO-Abscheidung auf der Ir(111)-Wachstumsoberfläche . . . . .	115
5.2.2	Rhodium(111): Substrate für das h-BN Nanomesh . . . . .	117
5.2.3	Ruthenium(0001): Substrate für das h-BN Nanomesh . . . . .	121
5.2.4	Platin(001) und Platin(111) . . . . .	123
5.3	Diamantabscheidung auf Ir(001) . . . . .	126
5.3.1	Wichtige Ergebnisse zur Diamantnukleation aus früheren Arbeiten . . . . .	126
5.3.2	Stabilität der Diamantkeime . . . . .	129
5.3.2.1	Hochtemperaturexperimente unter HV-Bedingungen . . . . .	129
5.3.2.2	Stabilität unter Ionenbeschuss . . . . .	131
5.3.2.3	Stabilität gegen chemisches Ätzen . . . . .	135
5.3.2.4	Diskussion der Ergebnisse zur Stabilität der Domänen . . . . .	136
5.3.3	Untersuchung der Kohlenstoff-Schichten auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess . . . . .	138
5.3.3.1	Kristalline Struktur I: Langreichweitige Ordnung (RHEED und LEED) . . . . .	138
5.3.3.2	Topographie der Domänen I: Kombinierte AFM- und REM-Messungen . . . . .	140
5.3.3.3	Verteilung des Kohlenstoffs auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess (C-AFM, XPS, XTEM, NanoESCA) . . . . .	143
5.3.3.4	Elektronische Struktur: Ortsaufgelöste AES- und XANES-Messungen . . . . .	146
5.3.3.5	Laterale Größe und Abstand der Diamantkeime innerhalb der Domänen . . . . .	150
5.3.3.6	Kristalline Struktur II: Nahordnung (XPD) . . . . .	152
5.3.3.7	Reibungskontrast der defektreichen Diamant-Matrix (LFM) . . . . .	157
5.3.3.8	Topographie der Domänen II: Strukturelle Ursache für die Stufenbildung . . . . .	158
5.3.3.9	Zeitliche Dynamik der Domänenbildung . . . . .	160
5.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse zur Diamantnukleation . . . . .	162
5.3.4.1	Ionenbeschuss unter BEN-Bedingungen . . . . .	162
5.3.4.2	Kritische Kohlenstoff-Belegung der BEN-Schichten . . . . .	163
5.3.4.3	Bindungsstruktur der Kohlenstoff-Phasen auf der Ir-Oberfläche . . . . .	165
5.3.5	Keimbildungsmodell von Diamant auf Iridium(001) . . . . .	166
5.3.6	Großflächige Diamantabscheidung auf Ir/YSZ/Si(001) . . . . .	169
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>171</b>
<b>A</b>	<b>Materialdaten von Diamant</b>	<b>177</b>
<b>B</b>	<b>Elastische Konstanten</b>	<b>178</b>
<b>C</b>	<b>Thermische Ausdehnungskoeffizienten</b>	<b>179</b>
<b>D</b>	<b>Literaturdaten zu kubischen YSZ-Schichten auf Si(001)</b>	<b>180</b>
<b>E</b>	<b>Drehmatrix</b>	<b>181</b>
<b>F</b>	<b>Depositionsparameter Metallschichten</b>	<b>182</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>183</b>



# 1 Einleitung

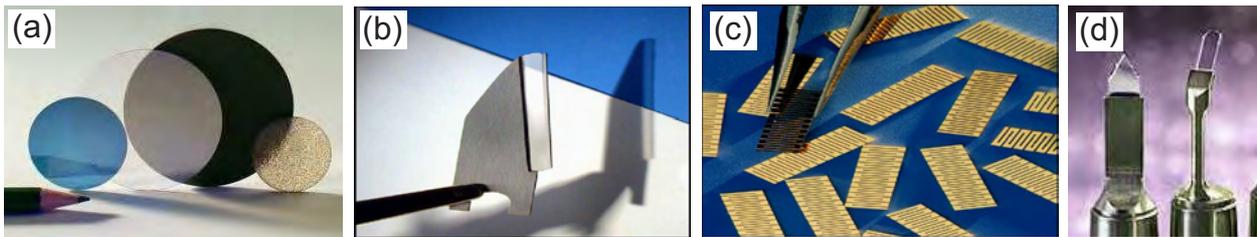
Diamant nimmt aufgrund seiner außergewöhnlichen und extremen Eigenschaften eine besondere Rolle unter allen kristallinen Festkörpern ein. Besonders hervorzuheben ist seine von keinem anderen Material erreichte mechanische Härte, wie auch seine Wärmeleitfähigkeit, die bei Raumtemperatur rund fünfmal höher ist als die von Kupfer. Daneben übertreffen hochreine Diamanteinkristalle in zahlreichen elektronischen Eigenschaften bei Weitem die etablierten Halbleitermaterialien wie Si, SiC und GaAs [Buc92]. Eine Auswahl der wichtigsten Eigenschaften von Diamant ist im Anhang A aufgelistet und einige sich daraus ergebende Anwendungsmöglichkeiten im Gebiet der Mechanik, Optik sowie der elektronischen Bauelemente finden sich in Kapitel 2.2.

Die ältesten Diamanten sind vor rund drei Milliarden Jahren im Erdinneren unter sehr hohen Drücken und Temperaturen entstanden und wurden durch Vulkanausbrüche an die Erdoberfläche befördert [Har93]. Trotz intensiver Bemühungen über Jahrhunderte hinweg [Haz99] wurde erst 1955 über die erste künstliche Diamantsynthese bei General Electric berichtet [Bun55]. Dabei wurde in einem Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren der natürliche Entstehungsprozess im Erdinneren nachgebildet. Der Grund für die schwierige Synthese wird bei Betrachtung des Phasendiagramms von Diamant und Graphit deutlich [Atk93]. Unter Normalbedingungen ist Graphit die thermodynamisch stabile Kohlenstoffmodifikation. Eine Umwandlung von Graphit in Diamant in industriell sinnvollen Zeitmaßstäben ist erst bei Drücken oberhalb von 60 kbar und Temperaturen über 1400°C unter Zuhilfenahme von Metallkatalysatoren möglich [Bov59, Vri87]. Ein entscheidender Nachteil dieser Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (engl.: **H**igh **P**ressure **H**igh **T**emperature, HPHT) besteht in der vergleichsweise geringen Größe der resultierenden Diamantkristalle von wenigen Millimetern Kantenlänge.

Diese technischen Schwierigkeiten werden bei der Synthese von Diamantschichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung (engl.: **C**hemical **V**apour **D**eposition, CVD) umgangen. Zudem erfordern eine Reihe potentieller Anwendungen eine Diamant-Dünnschichttechnologie. Die Temperatur sowie der Druck sind bei dem CVD-Prozess im Vergleich zur HPHT-Synthese mit  $10^{-3}$  bis 1 bar und 500-1200°C vergleichsweise gering. Obwohl Diamant unter diesen Prozessbedingungen thermodynamisch die metastabile Phase darstellt, kann er in diesem Nichtgleichgewichtsprozess unter kinetisch kontrollierten Reaktionsbedingungen abgeschieden werden.

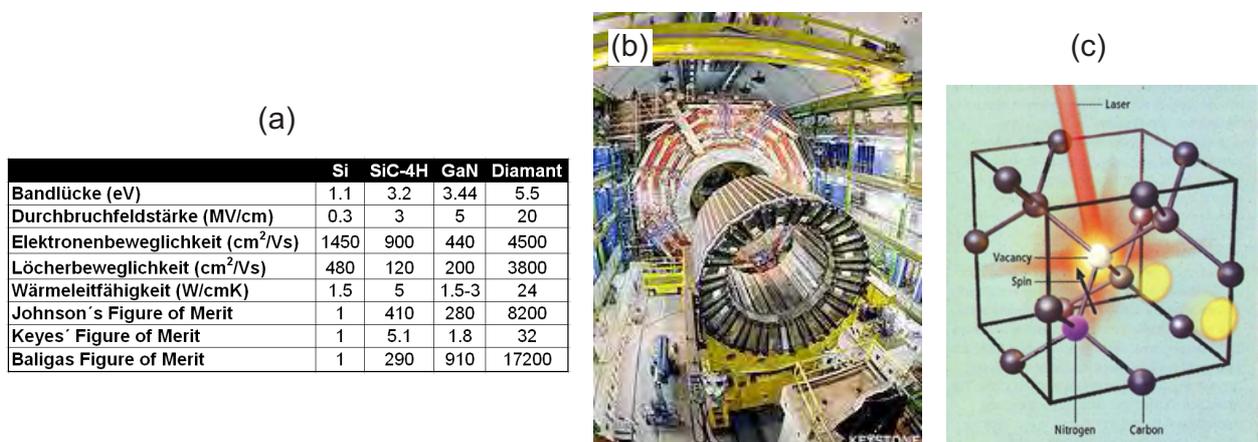
Die ersten Berichte, dass dies mittels CVD möglich ist, stammen aus dem Jahre 1953 und liegen damit noch vor der ersten geglückten Hochdruck-Diamantsynthese [Ang88]. Erst rund 25 Jahre später brachten die Arbeiten der russischen Wissenschaftler Deryaguin und Spitsyn den eigentlichen Durchbruch für die Diamantsynthese mittels CVD [Der75, Der76, Spi81]. Dabei wurde das kontinuierliche Wachstum von reinem Diamant auf Nichtdiamantsubstraten durch Aktivierung der Gasphase verwirklicht. In Kapitel 2.3 sind eine Reihe von Methoden zur Niederdrucksynthese von Diamant aufgeführt, die sich primär in der Art der Aktivierung der Gasphase unterscheiden. Allen Verfahren ist gemeinsam, dass ein Gasgemisch benutzt wird, das einen Kohlenstoffträger, meist Methan und reaktive Elemente wie Wasserstoff und/oder Sauerstoff enthält. Letztere unterdrücken die Bildung von Graphit. Außerdem stabilisiert Wasserstoff die  $sp^3$ -Struktur der Diamantoberfläche [Ant90]. Zu den meist genutzten und auch in dieser Arbeit verwendeten Verfahren zählt die mikrowellenplasma-induzierte CVD (engl.: **M**icrowave **P**lasma **E**nhanced **C**VD, MPECVD).

Polykristalliner Diamant kann bis zu einer Dicke von mehreren Millimetern mittels CVD auf Silizium in Wafergröße abgeschieden werden. Um freistehende Diamantscheiben zu erhalten, wird anschließend das Silizium entfernt. In Abb. 1.1 sind mehrere kommerzielle Produkte angegeben, die auf polykristallinem Diamant basieren. Oftmals hat erst die großflächige Verfügbarkeit neue Märkte und Anwendungen für dieses Materials erschlossen.



**Abbildung 1.1:** Kommerzielle Produkte basierend auf polykristallinem Diamant: (a) Diamantscheiben als Fenstermaterial für Hochleistungslaser oder Röntgenstrahlung (Synchrotron), (b) Werkzeug mit Abriechdiamant zur mechanischen Bearbeitung, (c) Wärmespreizer und (d) chirurgische Skalpelle

Die Nutzung von Diamant als aktives Elektronikmaterial in der Halbleiter- und Informationstechnologie erfordert jedoch die Verwendung von einkristallinem Material, da Korngrenzen und Kristalldefekte die Beweglichkeit der Ladungsträger drastisch reduzieren. In Abb. 1.2 (a) sind die für diese Anwendungen entscheidenden Größen von Diamant mit denen gängiger Halbleitermaterialien verglichen. Diamant besitzt unschlagbar hohe Werte für die sog. “Figures of Merit”, die einen jeweils unterschiedlich gewichteten Gütefaktor darstellen. Aufgrund seiner unübertroffenen Strahlungshärte und großen Bandlücke ist Diamant prädestiniert für den Einsatz als Detektor von hochenergetischer Strahlung und Teilchen. Bezüglich Kristallqualität und Verunreinigungen stellt diese Anwendung die höchsten Anforderungen an das Material (“detector grade”). In einer aktuellen Ausgabe von “Scientific American” wird das große Potenzial von Diamant für Anwendungen in der Spintronik vorgestellt [Aws07]. Dabei stellt das sog. N-V Defektzentrum in Diamant eine vielversprechende Möglichkeit dar, Quantenbits zu speichern bzw. zu manipulieren.



**Abbildung 1.2:** Potentielle Anwendungen von Diamant in der Halbleiter- und Informationstechnologie und zur Detektion von hochenergetischer Strahlung oder Teilchen. Für die meisten dieser Anwendungen ist eine einkristalline Qualität erforderlich bzw. von großem Vorteil. (a) Eigenschaften und Gütezahlen (normiert auf Silizium) bei Raumtemperatur für Diamant in einkristalliner Form und gängige Halbleitermaterialien [DMD07]; (b) Diamant als Detektormaterial für den Nachweis hochenergetischer Strahlung und Teilchen (Bild: Detektor CMS am CERN), (c) N-V Zentrum von Diamant zur Speicherung von “qubits” in der Spintronik [Aws07]

Für die vorgestellten Anwendungen ist die Synthese großflächiger einkristalliner Diamantscheiben entscheidend. Die Erzeugung von Volumenkristallen durch die Hochdrucksynthese ist von der Größe her stark limitiert. Alternativ dazu wird einerseits das homoepitaktische Wachstum von Diamant in allen drei Raumdimensionen und andererseits die Abscheidung einkristalliner Schichten mittels Heteroepitaxie verfolgt.

Lokale Epitaxie auf Fremdsubstraten konnte zum ersten Mal auf kubischem Bornitrid (c-BN) [Koi90] und kurze Zeit später auf Nickel bzw. Kobalt [Sat91] und kubischem Siliziumkarbid ( $\beta$ -SiC) [Sto92] erzielt werden. Die Abscheidung von Diamantschichten mit einer Vorzugsorientierung auf Silizium, das von technologischer Seite das interessanteste Substratmaterial darstellt, gelang erstmals 1993 mit Hilfe der gleichspannungsunterstützten Bekeimung (engl.: **B**ias **E**nhanced **N**ucleation, BEN [Yug91]) [Jia93]. Dabei wird zwischen Plasma und Substrat eine Gleichspannung angelegt, so dass positive Gasspezies auf die Probe treffen. Mit dieser in-situ Bekeimungsmethode erhält man eine um mehrere Größenordnungen höhere Keimdichte als bei sonst gleichen Prozessbedingungen ohne angelegte Gleichspannung [Jia94]. Trotz weltweit intensiver Anstrengungen besitzen die Diamantschichten, die direkt auf Silizium mittels CVD abgeschieden werden, immer noch einen polykristallinen Charakter [Sch01b]. Auch die besten auf Alternativsubstraten synthetisierten Diamantschichten weisen mit  $1.5^\circ$  für den Tilt auf  $\beta$ -SiC [Kaw97] und  $1.1^\circ$  auf Platin mit Pulverbekeimung [Tac01] eine für elektronische Anwendungen unzureichende Qualität auf.

Einzig auf Iridium, das 1996 erstmals als Substratmaterial verwendet wurde [Oht96], gelang es bislang einkristalline Diamantschichten an der Universität Augsburg abzuscheiden [Sch01]. Auf diesen Schichten konnten bereits auf Diamant basierende Bauelemente realisiert werden, die in ihren Eigenschaften auf homoepitaktischen Schichten hergestellten Bauelementen sehr nahe kommen [Ale03, Kub03]. Diese vielversprechenden Eigenschaften sind aber nur von technologischer Relevanz, wenn die einkristallinen Diamantschichten auf Iridium großflächig zur Verfügung stehen.

Das Ziel dieser Arbeit war deshalb großflächige einkristalline Diamantschichten abzuscheiden. Zu Beginn wurden zunächst SrTiO<sub>3</sub>(001) Einkristalle ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) als Standardsubstrate eingesetzt, auf die epitaktische Iridiumschichten mittels Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht wurden. Insbesondere aufgrund des schlechten thermischen Fits zu Diamant (Problem des Abplatzens) ist ein Wachstum von Diamantschichten von mehreren 100 Mikrometern Dicke auf diesen Oxideinkristallen nicht möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb ein Pufferschichtsystem entwickelt, mit dem ein großflächiges Wachstum dicker Diamantschichten möglich ist. Bezüglich dieser Anforderungen stellt Silizium ein ideales Substrat dar. Die erste Herausforderung bestand nun darin, die Ir(001)-Wachstumsfläche auf Siliziumsubstraten zu integrieren. Die Abscheidung von epitaktischen Ir-Schichten direkt auf Silizium wird bislang durch die Bildung von Ir-Siliziden bei Temperaturen, die für ein orientiertes Wachstum erforderlich sind, verhindert. Das neue Konzept bestand nun darin, eine zusätzliche oxidische Pufferschicht zu verwenden.

Das Kapitel 5.1 beschäftigt sich daher zuerst mit der Entwicklung von oxidischen Pufferschichtsystemen, Strategien zur gezielten Texturverbesserung und der großflächigen Abscheidung auf 4-Zoll Si-Wafern. Mittels Laserablation konnten epitaktische YSZ-Filme auf Silizium deponiert werden. Durch systematische Variation der Stöchiometrie erhielt man Schichten unterschiedlicher Kristallstruktur. Die Mosaizität lag bei vergleichsweise hohen Werten von über  $1^\circ$ , die dem Entwicklungsstand in der Literatur zu Beginn dieser Arbeit entsprachen. Deshalb wurden im weiteren Verlauf mehrere Strategien entwickelt, um die Kristallqualität zu steigern. Nach Tempern bei hohen Temperaturen an Luft stellte man eine drastische Reduzierung der Mosaizität bis um den Faktor 5 fest. Für das tetragonale Material auf Si(001) beobachtete man zudem spannungsinduzierte ferroelastische Prozesse, deren Ursprung in dieser Arbeit aufgeklärt werden konnte. Das Konzept durch Tempern die Kristallqualität deutlich zu erhöhen wurde auch auf (111)-orientierte YSZ-Schichten auf Silizium erfolgreich übertragen. Zum Schluß dieses Kapitels wird ein Prozess zur großflächigen Abscheidung von YSZ auf 4-Zoll Si-Wafern vorgestellt mit dem eine homogene Beschichtung im Hinblick auf Schichtdicke und Mosaizität möglich ist.

Im Kapitel 5.2 wird auf die Deposition von Ir-Filmen auf den YSZ-Pufferschichten mittels Elektronenstrahlverdampfen eingegangen. Auch hier wurde ein neues Konzept entwickelt, um einkristalline Wachstumsoberflächen für die nachfolgende Diamantabscheidung bereitzustellen. Durch einen Zweistufenprozess, bei dem für die ersten 20 nm eine extrem geringe Wachstumsrate verwendet wurde, konnten einkristalline Ir-Schichten auf verschiedenen oxidischen Unterlagen (YSZ, SrTiO<sub>3</sub>, MgO) präpariert werden. Die Ursachen für die um eine Größenordnung geringere Mosaizität der Ir-Filme

im Vergleich zu den oxidischen Pufferschichten wurde dabei durch intensive Untersuchungen mit Röntgenbeugung aufgeklärt. Mit Hilfe dieser Ergebnisse wird ein Modell zur Texturverbesserung vorgestellt, das auf der gegenseitigen Ausrichtung der Ir-Kristallite im Anfangsstadium des Wachstums beruht. Die Abscheidung einkristalliner Metallschichten mit dem neu entwickelten Zweistufenprozess auf YSZ/Silizium konnte auch auf die (111)-Orientierung und andere Metalle (Rhodium, Ruthenium und Platin) übertragen werden. Neben der Abscheidung der Metallschichten mit bislang unerreichter Kristallqualität wird im weiteren Verlauf der Arbeit auch auf die erfolgreiche Hochskalierung aller vorgestellten Materialsysteme eingegangen. Mit Ir/YSZ/Si(001) steht ein optimales Pufferschichtsystem für die großflächige einkristalline Diamantabscheidung zur Verfügung.

Der kritischste Prozess bei der heteroepitaktischen Diamantabscheidung auf Iridium ist der Nukleationsschritt, der in dieser Arbeit mit dem sog. BEN-Prozess sowohl in einem Mikrowellenplasma als auch mit einer reinen DC-Entladung durchgeführt wurde. Die Phänomene, die man bei der Diamantnukleation auf Iridium beobachtet, widersprechen den Vorstellungen der klassischen Keimbildungsmodelle. So bilden sich die Diamantkeime innerhalb einer ultradünnen Kohlenstoffschicht auf der Ir-Oberfläche unter Bedingungen, unter denen die Volumenphase, d.h. makroskopische Diamantkristallite, durch den Ionenbeschuss bei angelegter Biasspannung geätzt werden. Zudem stellt man direkt nach der Nukleation eine charakteristische Musterbildung und nach einem kurzen Wachstumsschritt eine selbstorganisierte Struktur der Diamantkeime fest. In Kapitel 5.3 werden deshalb die Prozesse bei der Diamantnukleation eingehend untersucht und die Struktur und Verteilung der Diamantkeime aufgeklärt. Aufgrund der Musterbildung und der damit verbundenen inhomogenen Bindungsstruktur auf der Oberfläche wurde eine Vielzahl von Analysemethoden wie lateral aufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie mittels Synchrotronstrahlung sowie Augerelektronenspektroskopie mit hoher Ortsauflösung eingesetzt. Auf der Grundlage all dieser Ergebnisse konnte ein Keimbildungsmodell für die Diamantnukleation auf Iridium(001) formuliert werden, das die außergewöhnlichen Phänomene bei der Nukleation schlüssig erklärt. Abschließend wird gezeigt, dass eine großflächige Diamantabscheidung auf dem Schichtpaket Ir/YSZ/Si möglich ist.

## 2 Grundlagen

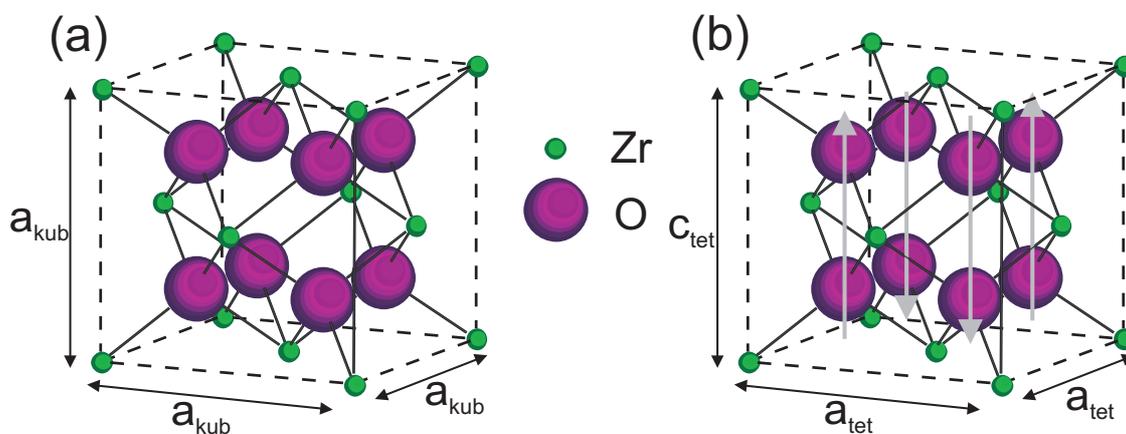
### 2.1 Verwendete Materialien

Für die großflächige Abscheidung von Diamant wurde in dieser Arbeit als Substrat das Schichtpaket Iridium / yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) / Silizium benutzt. Die verwendeten Materialien werden im Folgenden näher vorgestellt. Dabei wird insbesondere auf die verschiedenen Kristallstrukturen von YSZ und die verschiedenen Modifikationen von Kohlenstoff eingegangen.

#### 2.1.1 Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ)

Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ) ist ein Paradebeispiel für ein Material, dass je nach Y-Dotierstoffkonzentration und auftretenden Phasen sehr unterschiedliche und interessante Eigenschaften aufweist. Aufgrund der hohen Bruchzähigkeit wird YSZ als Beschichtung von thermisch stark belasteten Werkstoffen eingesetzt (4-11 mol%  $\text{YO}_{1.5}$ ) [Cla81, Heu88]. Die hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit wird intensiv in Bauteilen wie der Lambdasonde in Katalysatoren [Bau06] oder auch in Festkörperbrennstoffzellen [Bad92, Yam00] genutzt (ca. 18 mol%  $\text{YO}_{1.5}$ ). Die hohe Dielektrizitätskonstante von 25-30 [Lan89] zusammen mit der chemischen Stabilität [Hub96] und dem geringen Gittermisfit zu Silizium machen YSZ zu einem vielversprechenden Material für den Einsatz als Gateoxid in MOSFETs für die Halbleiterindustrie [Wan01]. Epitaktische YSZ-Pufferschichten werden auch benutzt, um Hochtemperatursupraleiter [Vas95] und wie in dieser Arbeit Diamant auf Silizium zu integrieren.

Reines Zirkonoxid  $\text{ZrO}_2$  bildet drei Polymorphe aus [Yos88]. Bei Raumtemperatur ist die monokline Kristallstruktur die stabile Phase (Abb. 2.2). Bei  $1170^\circ\text{C}$  und  $2370^\circ\text{C}$  treten die Phasenübergänge in die tetragonale Phase bzw. in die kubische Phase auf. Letztere ist dann bis zum Schmelzpunkt bei  $2680^\circ\text{C}$  stabil. Alle Übergänge sind reversibel, jedoch tritt der Übergang tetragonal nach monoklin erst bei etwas niedrigeren Temperaturen von ungefähr  $950\text{-}1000^\circ\text{C}$  auf. Bei Drücken über 3 GPa existieren auch noch zwei orthorhombische Phasen [Kis98].

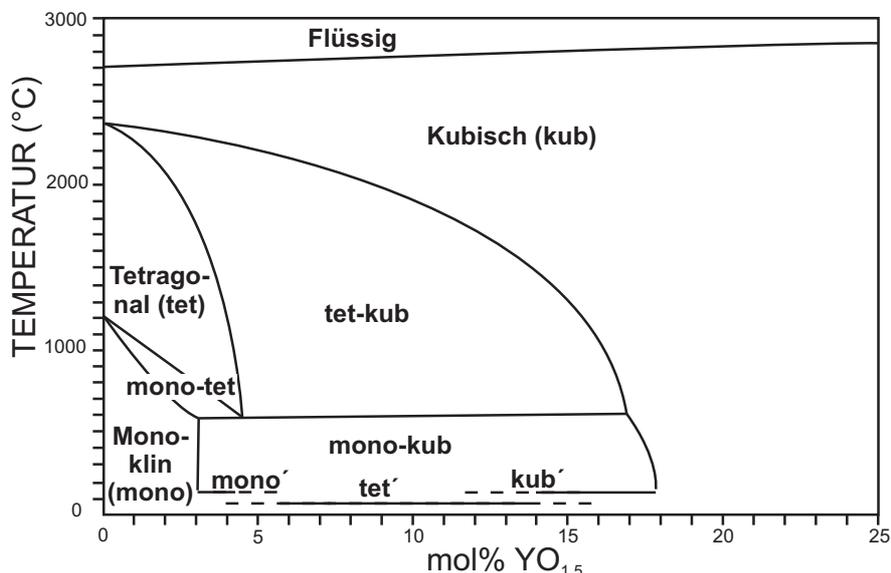


**Abbildung 2.1:** Kristallstrukturen von reinem  $\text{ZrO}_2$ : (a) kubische  $\text{CaF}_2$ -Struktur mit Gitterparameter  $a_{\text{kub}} = 5.117 \text{ \AA}$ , Raumgruppe:  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ; (b) tetragonale Elementarzelle (nicht primitiv) mit  $a_{\text{tet}} = 5.074 \text{ \AA}$  und  $c_{\text{tet}} = 5.188 \text{ \AA}$ , die Gitterparameter wurden auf Raumtemperatur extrapoliert [Kis98]; Raumgruppe:  $\text{P4}_2/\text{nmc}$ ; Fehlstellen im Sauerstoff-Untergitter sind nicht dargestellt

In Abbildung 2.1 (a) ist die kubische  $\text{CaF}_2$ -Struktur von  $\text{ZrO}_2$  dargestellt. Die tetragonale Phase lässt sich aus der kubischen Phase durch eine Verzerrung ableiten (Abb. 2.1 (b)). Zusätzlich verschieben sich "Säulen" von Sauerstoffatomen in die  $c_{tet}$ -Achsenrichtung abwechselnd nach oben und unten.

Durch Legieren mit Metalloxiden wie  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{CaO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ) können je nach Konzentration die tetragonale und kubische Hochtemperaturphase bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Obwohl YSZ seit über 50 Jahren Ziel intensiver Forschungsaktivitäten ist, sind die genauen Phasengrenzen für Temperaturen unter  $1400^\circ\text{C}$  immer noch nicht vollständig etabliert [Duw51, Yos88]. Das Phasendiagramm von Scott [Sco75] in Abbildung 2.2 zeigt alle wichtigen Phasengrenzen und wird in der Literatur als grundlegend angesehen [Kis98]. Im Fall von YSZ haben Experimente mit Neutronenbeugung [Lor88, Ste74], sowie XRD- und EXAFS-Studien [Mor79, Li93] gezeigt, dass die Yttriumatome substitutionell für die Zirkonatome eingebaut werden. Es haben sich keine Anzeichen für interstitiellen Einbau nachweisen lassen [Kis98]. Auch gibt es bislang keine Hinweise dafür, dass die Verteilung der Yttriumatome nicht zufällig ist. Die niedrigere Valenz des dreiwertigen Yttriums im Vergleich zum vierwertigen Zirkon und der substitutionelle Einbau führen zu Fehlstellen im Sauerstoffuntergitter, um die Ladungsneutralität zu erhalten. Quantenmechanische Rechnungen ergaben, dass die O-Leerstellen zu einer Absenkung der Energie des Valenzbandes durch eine Relaxation des Gitters führen [Heu84]. Der genaue Grund für die Stabilisierung der kubischen Kristallstruktur durch Dotierung ist jedoch noch nicht vollständig geklärt.

Der Einbau dieser O-Fehlstellen ist nach dem in der Literatur favorisierten Modell nicht zufällig [Kis98]. Betrachtet man sich das Sauerstoffuntergitter, so treten die Fehlstellen bevorzugt als drittnächste Nachbarn (Raumdiagonale) innerhalb der  $\text{O}_2$ -Kuben auf, falls diese Kuben ein Kation enthalten. Grundsätzlich entsprechen die kubische, tetragonale und monokline Kristallstruktur von YSZ den jeweiligen Gittern von reinem  $\text{ZrO}_2$ . Die exakte Nomenklatur je nach  $\text{YO}_{1.5}$ -Konzentration  $x$  lautet:  $(\text{YO}_{1.5})_x(\text{ZrO}_2)_{1-x}$  bzw.  $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-1/2x}$



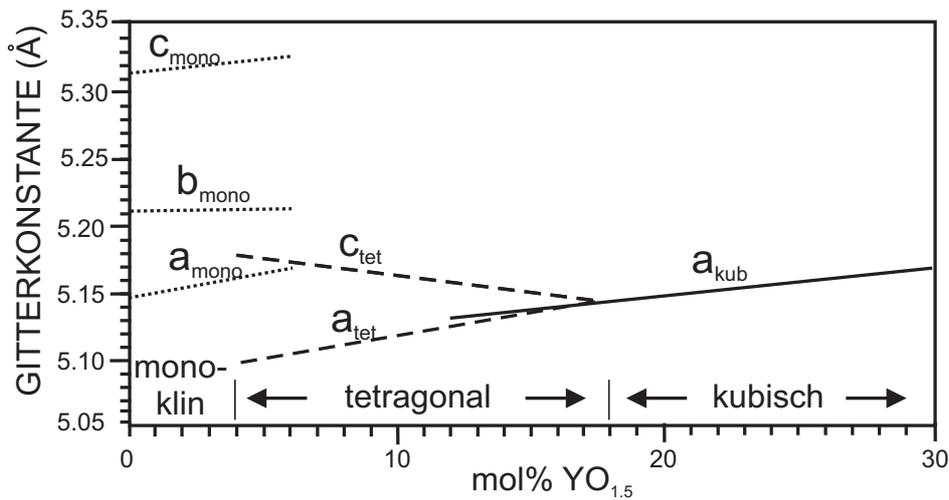
**Abbildung 2.2:** Phasendiagramm nach Scott für das System  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\text{ZrO}_2$ -reicher Bereich); die bei Raumtemperatur metastabilen Phasen sind am unteren Rand eingetragen [Sco75]; die von Yashima [Yas96] berichtete  $\text{tet}'$ -Phase ist nicht eingetragen

YSZ-Keramiken werden üblicherweise durch Mischen von  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Pulver und anschließendem Pressen und Sintern bei hohen Temperaturen gewonnen. Aus dem YSZ-Phasendiagramm in Abb. 2.2 ist zu entnehmen, dass eine  $\text{YO}_{1.5}$ -Konzentration von ungefähr 18 mol% notwendig ist, um die kubische Struktur bei Raumtemperatur vollständig zu stabilisieren. Der Gitterparameter

für die kubische Phase in Abhängigkeit vom Y-Gehalt ergibt sich nach Scott [Sco75] zu (siehe auch Abb. 2.3):

$$a_{kub} = 5.1159 + 0.1547 \cdot x \quad (2.1)$$

Bei geringeren Konzentrationen erhält man bei Raumtemperatur mehrere bzw. metastabile Phasen. Kühlt man beispielsweise bei einer  $YO_{1.5}$ -Konzentration von 10 mol% aus der kubischen Hochtemperaturphase ab, so tritt im tetragonal-kubischen Zweiphasengebiet eine Separation in eine tetragonale (tet-Phase) und eine kubische Hochtemperaturphase mit niedrigerer bzw. höherer  $YO_{1.5}$ -Konzentration auf [Zho91]. Diese mit der Diffusion von Kationen verbundene Phasentransformation ist aber nur für Temperaturen über  $1200^\circ\text{C}$  effektiv. Für niedrigere Temperaturen sind die Diffusionskoeffizienten für die Kationen zu niedrig um das thermodynamische Gleichgewicht einzustellen [Sco75, Mil83]. Dies ist das Haupthindernis für die Bestimmung der genauen Phasengrenzen bei niedrigen Temperaturen. Im Allgemeinen werden beim Abkühlen Hochtemperaturphasen quasi eingefroren und man erhält metastabile Phasen, die nicht im üblichen Phasendiagramm auftreten. Dies geschieht über diffusionslose Phasenübergänge, die sehr schnell stattfinden und bei denen sich der  $YO_{1.5}$ -Gehalt nicht ändert [Lan86, Nom88]. In Abb. 2.2 sind die metastabilen Phasen am unteren Rand miteingetragen. Insgesamt erhält man also für  $YO_{1.5}$ -Konzentrationen zwischen 3-18 mol% metastabile Phasen.



**Abbildung 2.3:** Gitterparameter für die kubische, tetragonale und monokline Phase als Funktion des Y-Gehalts bei Raumtemperatur [Kis98]

Bei der tetragonalen Kristallstruktur von YSZ unterscheidet man je nach Y-Gehalt verschiedene Arten, die alle der gleichen Raumgruppe  $P4_2/nmc$  angehören [Lan84]: Die thermodynamisch stabile Hochtemperaturphase (tet-Phase) und die bei Raumtemperatur metastabile Phase (tet'-Phase) weisen beide unterschiedliche Längen der c- und a-Achsen auf (Tetragonalität  $> 1$ ). Zusätzlich findet eine Verschiebung der O-Säulen in Richtung der c-Achse wie bei der tetragonalen Hochtemperaturphase von reinem  $ZrO_2$  statt. Zwischen 16-18 mol%  $YO_{1.5}$  beobachtete Yashima eine dritte Variante (tet''-Phase), bei der letztere Verschiebung ebenso beobachtet wird, jedoch die c- und a-Achsen gleich lang sind [Yas96]. Für die tet'-Phase ergibt sich die folgende Abhängigkeit der Gitterparameter  $a_{tet}$  und  $c_{tet}$  vom Y-Gehalt  $x$  im Bereich von 4-18 mol%, die auch in Abbildung 2.3 dargestellt ist [Sco75]:

$$a_{tet} = 5.0801 + 0.3582 \cdot x \quad \text{bzw.} \quad c_{tet} = 5.1944 - 0.3045 \cdot x \quad (2.2)$$

Die metastabile tet'-Phase mit 4-6 mol%  $YO_{1.5}$  weist eine extreme Festigkeit ( $> 1$  GPa) und Bruchzähigkeit ( $> 4-6$  MPam $^{1/2}$ ) auf [Kis98]. Verantwortlich hierfür ist der martensitische Phasen-

übergang von der tet'- zur mono'-Phase (beide metastabil [Yas96]), der z.B. durch lokalen Stress ausgelöst wird [Sta98]. Dieser Phasenübergang geht mit einer Volumenvergrößerung von über 4% einher [Rüh84]. In der Nähe eines sich ausbildenden Risses ist der Stress lokal am höchsten und diese Transformation kann den Stress abbauen und den Riß aufhalten ("crack arrest"). Diese extremen mechanischen Eigenschaften wurden einerseits in sog. "Tetragonal Zirconia Polycrystals (TZP)" (tetragonale Körner, 4-6 mol% YO<sub>1.5</sub>) und andererseits in "Partially Stabilized Zirconia" (tetragonale Körner in kubischer Matrix, 6-11 mol% YO<sub>1.5</sub>) nachgewiesen [Gar75, Gup78].

### 2.1.2 Kohlenstoff

Das Elementsymbol C für Kohlenstoff leitet sich von "carbo" dem lateinischen Wort für Kohle ab. Kohlenstoff steht an erster Stelle der vierten Hauptgruppe im Periodensystem mit der Elektronenkonfiguration 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>2</sup> [Mor96]. Das Weltall besteht zu 0.008% aus Kohlenstoff. Auf der Erde liegt sein Anteil bei 0.99%, wobei der größte Teil in Carbonaten oder Kohlenwasserstoffen gebunden ist [Fie79]. Es existieren weit mehr kohlenstoffhaltige (über fünf Millionen) als nicht kohlenstoffhaltige Verbindungen (≈ 300.000). Kohlenstoff ist an fast allen Prozessen der Ökosphäre beteiligt und stellt im Menschen nach Wasserstoff und Sauerstoff mit 10.7% das dritthäufigste Element dar.

Neben den beiden stabilen Isotopen <sup>12</sup>C und <sup>13</sup>C (Anteil: 98.9% bzw. 1.1%) existiert der β<sup>-</sup>-Strahler <sup>14</sup>C mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren, der eine wesentliche Rolle bei der Datierung von Kohlenstoffverbindungen spielt [Pav01].

Die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs können in drei verschiedenen Bindungszuständen je nach Grad der Hybridisierung vorliegen (sp-, sp<sup>2</sup>-, sp<sup>3</sup>-Hybridisierung). Diese Vielfalt der Bindungsmöglichkeiten und die Fähigkeit mit sich selbst durch Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindungen Ketten, Ringe oder dreidimensionale Strukturen zu bilden, stellen die Grundlage der organischen Chemie dar [Bey98].

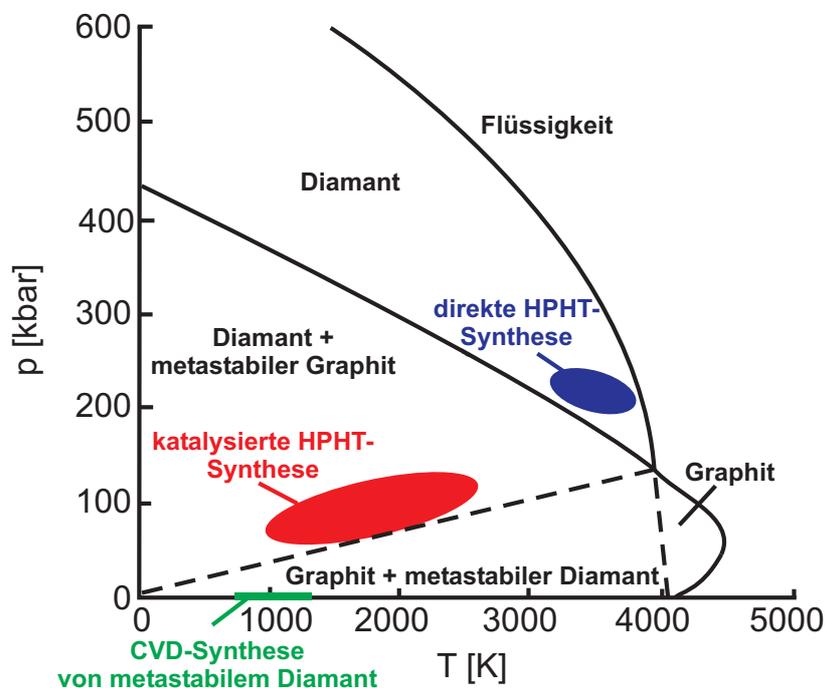
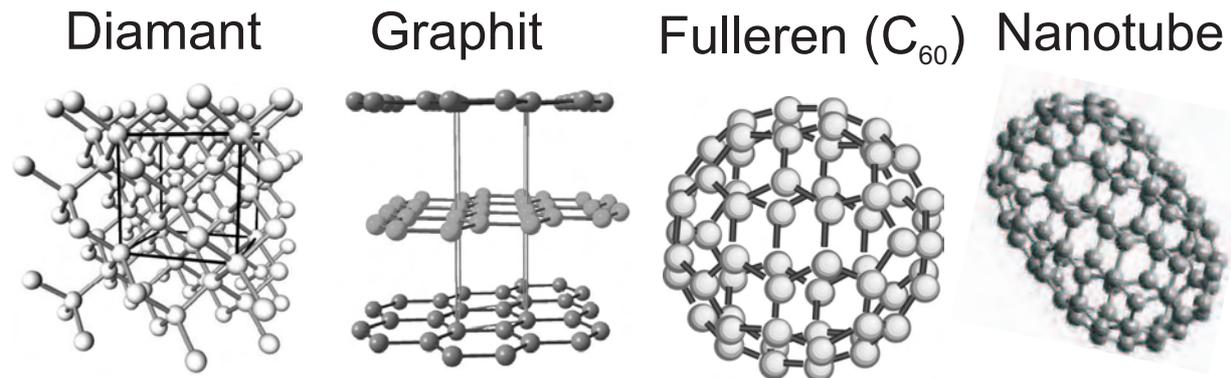


Abbildung 2.4: Phasendiagramm von Kohlenstoff nach [Atk93]

Man unterscheidet bei Kohlenstoff verschiedene allotrope Modifikationen: Graphit, Diamant und die Fullereine sind dabei die Hauptvertreter. Graphit und Diamant stellen die beiden Prototypen mit rein sp<sup>2</sup>- bzw. sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atomen dar. Die unterschiedliche Bindungsstruktur ist der Grund für die extrem unterschiedlichen Materialparameter wie mechanische Härte oder elektrische

Leitfähigkeit. Das Phasendiagramm in Abbildung 2.4 zeigt die Existenzbereiche von Graphit und Diamant als Funktion des Drucks und der Temperatur. Diamant ist unter Normalbedingungen mit einer freien Enthalpie von  $\Delta G^0 = 2.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  gegenüber Graphit instabil [Ang91]. Die Aktivierungsenergie für den Übergang Diamant zu Graphit beträgt jedoch je nach Diamantoberfläche zwischen 7.4 eV ( $\{110\}$ -Fläche) und 11 eV ( $\{111\}$ -Fläche), woraus eine extrem niedrige Umwandlungsgeschwindigkeit resultiert [Fie79]. Diamant ist somit unter Normalbedingungen metastabil. Erst bei Temperaturen über 1800 K tritt diese Umwandlung mit einer messbaren Reaktionsgeschwindigkeit auf [Wil91]. Die 1985 entdeckten Fullereine konnten bislang noch nicht eindeutig in das Phasendiagramm eingeordnet werden [Kro85].



**Abbildung 2.5:** Struktur von Kohlenstoff-Modifikationen: Diamant, Graphit und Fullereine; zusätzlich: einwandiges Nanotube

### Diamant

Die Kohlenstoffatome im Diamant (grie.: *diaphainein* = durchscheinen, *adamentos* = der Unbezwingliche) sind über vier  $sp^3$ -Hybridorbitale mit ihren nächsten Nachbarn im Abstand von 1.54 Å tetraedrisch gebunden [Mor96]. Das zugehörige Kristallgitter ist kubisch flächenzentriert (fcc) mit einer zweiatomigen Basis, wobei die beiden Kohlenstoffatome um ein Viertel der Raumdiagonalen ( $\langle 111 \rangle$ -Richtung) gegeneinander verschoben sind. Aus der starken, kovalenten und gerichteten Bindung resultieren die extremen Eigenschaften von Diamant, auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird. Je nach Grad der Verunreinigung wird Diamant in vier Klassen unterteilt:

Typ	Verunreinigung	Ursprung und Vorkommen
Ia	ca. 0.3% Stickstoff in kleinen Aggregaten	ca. 98% aller natürlich vorkommenden Diamanten
Ib	< 500 ppm substitutioneller Stickstoff im Gitter	ca. 0.1% der natürlichen und fast alle synthetisch hergestellten Diamanten
IIa	wenige ppm Stickstoff	Selten in der Natur
IIb	noch weniger Stickstoff wie Typ IIa Stickstoffkonzentration < Borkonzentration ⇒ p-leitend	Sehr selten in der Natur

**Tabelle 2.1:** Klassifikation von Diamant nach [Fie79]

Bei der Hochdrucksynthese von Diamant und in Meteoriten wurde eine zweite Kristallform von Diamant entdeckt. Der sog. Lonsdaleite besitzt dabei ähnliche Eigenschaften wie die kubische Phase, jedoch sind die  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome hexagonal mit der Schichtfolge ABAB angeordnet [Fro67].

## Graphit

Graphit (grie.: *graphein* = schreiben) stellt unter Normalbedingungen die thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs dar und ist auf der Erde die am häufigsten vorkommende Form reinen Kohlenstoffs. Zwischen den zueinander parallelen Schichtebenen mit der Stapelfolge ABAB ( $\alpha$ -Graphit) oder seltener ABCABC ( $\beta$ -Graphit) wirken van-der-Waals-Kräfte und der kürzeste Abstand zwischen C-Atomen benachbarter Ebenen beträgt  $3.35 \text{ \AA}$  [Liu95]. Innerhalb dieser Ebenen bilden die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome regelmäßige Sechsecke mit einem Abstand von  $1.42 \text{ \AA}$  zu den nächsten drei Nachbaratomen. Ein delokalisiertes  $\pi$ -Bindungssystem zwischen den Ebenen wird durch das pro Kohlenstoffatom verbleibende Valenzelektron aufgebaut [Mor96].

Graphit zeigt eine hohe Anisotropie der physikalischen Eigenschaften parallel und senkrecht zu den Ebenen und besitzt auf der Mohsschen Härteskala den kleinsten Wert 1 [Pie93]. Die meisten natürlichen Vorkommen sind aufgrund der mangelnden Reinheit technisch nicht nutzbar. Deshalb wird Graphit für industrielle Anwendungen (Tiegelmaterial, Auskleidung von Öfen,...) in großem Umfang künstlich hergestellt (Verkoken).

## Fullerene

Fullerene stellen käfigartige Kohlenstoffmoleküle mit der Summenformel  $C_{2n}$  dar, die aus annelierten Fünf- und Sechsringen aufgebaut sind. Die Fünfringe sorgen dabei für die Wölbung. Das Buckminster-Fulleren  $C_{60}$  ist das kleinste in Gesteinsformationen und Kratern von Meteoriteneinschlägen beobachtete Fulleren [Bus92, Bec94]. Die  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome bilden je drei lokalisierte  $\sigma$ -Bindungen entlang der Oberfläche aus (Abb. 2.5 (c)). Das verbleibende Valenzelektron baut ähnlich wie bei Graphit ein mehr oder weniger delokalisiertes  $\pi$ -Bindungssystem ober- und unterhalb der Oberfläche auf. In kondensierter Form treten die Fullerene als Molekülkristalle auf, die Fullerite genannt werden. Das am häufigsten vorkommende  $C_{60}$ -Fulleren liegt bei Raumtemperatur als kubisch flächenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstanten von  $14.19 \text{ \AA}$  vor [Hal93].

## Nanotubes

Die sog. Nanotubes stellen eine weitere Modifikation von Kohlenstoff dar. Sie bestehen aus Graphitebenen, die zu Röhren aufgewickelt und ein- bzw. beidseitig verschlossen sind. Sie können eine Länge von bis zu mehreren Millimetern und Durchmesser von wenigen Nanometern besitzen [Ouy01]. Es treten ein- und mehrwandige Nanotubes auf und je nach interner Struktur besitzen sie metallischen oder halbleitenden Charakter [Leo02].

## 2.2 Eigenschaften und Anwendungen von Diamant

Diamant vereinigt auf sich eine große Zahl extremer Eigenschaften, die in Kombination von hohem technologischen Interesse sind. Eine Auflistung ausgewählter Materialeigenschaften befindet sich im Anhang A.

Diamant ist als eines (bzw. das) härteste Material mit seiner hohen Bruchfestigkeit und seinem niedrigen Reibkoeffizienten prädestiniert als Beschichtung für verschleißfeste Bauteile zur Bearbeitung nicht eisenhaltiger Werkstoffe [Wei96]. In der Hochdrucksynthese hergestellte Diamantkristallite werden zur Verschleißminderung an Stellen höchster Belastung bei Sägeblättern oder Bohrköpfen für die Erdölförderung eingesetzt. Seine Biokompatibilität, Abriebfestigkeit und chemische Inertheit ermöglichen auch den Einsatz im menschlichen Körper als Beschichtung von Implantaten und als Bestandteil chirurgischer Instrumente oder den Einsatz in aggressiven Umgebungen [Pie93].

Aufgrund der exzellenten Wärmeleitfähigkeit (die höchste aller bekannten Materialien bei Raumtemperatur [Gra94]) in Kombination mit dem elektrischen Isolationsvermögen kommt Diamant zunehmend im Bereich des thermischen Managements als Wärmespreizer für elektronische Bauteile und Komponenten zum Einsatz [Fab00, Kim06].

Nimmt man zu diesen einmaligen mechanischen und thermischen Eigenschaften noch die breitbandige optische Transparenz vom Ultraviolett- bis in den Ferninfrarotbereich hinzu, so eignet sich Diamant ideal als Fenstermaterial von Hochleistungs-Lasern oder von Mikrowellengyrotrons im Me-

gawattbereich [Gor00]. Daneben kommen Diamantelektroden aufgrund ihrer extremen chemischen Beständigkeit und der hohen Überspannung für die Elektrolyse von Wasser zur Reinigung von Abwasser bzw. zur elektrochemischen Detektion von Spezies in Lösung zum Einsatz [Ang04].

Schließlich besitzt Diamant durch seine große Bandlücke von 5.45 eV bei Raumtemperatur und seine hohe Elektronen- und Löcherbeweglichkeit das Potential für Anwendungen in der Hochleistungs- und Hochfrequenzelektronik. Voraussetzung hierfür sind aber Einkristalle hoher Qualität, da die Beweglichkeiten durch Korngrenzen und andere Kristallbaufehler drastisch verringert werden (Löcherbeweglichkeit bei Raumtemperatur: 30-40 cm<sup>2</sup>/Vs für polykristallinen Diamant, bis zu 3800 cm<sup>2</sup>/Vs für Einkristalle [Isb02]). Bislang wurde diese kristalline Qualität nur bei homoepitaktischen Schichten auf HPHT-Einkristallen erreicht, so dass aufgrund von deren beschränkter Verfügbarkeit und Größe elektronische Bauelemente auf Diamantbasis noch nicht industriell nutzbar sind [Kaw94]. Erste erfolgversprechende Messungen an Feldeffekttransistoren auf einkristallinen heteroepitaktischen CVD-Schichten lassen jedoch hoffen, dass auch auf diesem Gebiet die hervorragenden Eigenschaften von Diamant genutzt werden können [Kub03]. Desweiteren ist Diamant aufgrund seiner hohen Strahlungshärte prädestiniert zur Detektion von hochenergetischer Strahlung ( $\beta$ - [Lau99, Kag05], UV- [Bal05, Spa03] und  $\gamma$ -Strahlung [Alb84]). Beispielsweise finden handverlesene Naturdiamanten Anwendung als Dosimeter in der Tumorbehandlung (Gewebeäquivalenz) [Bau07].

Im Folgenden ist eine Auswahl weiterer Anwendungsmöglichkeiten von Diamant als Poly- oder Einkristall, als Volumenmaterial oder dünne Schicht aufgelistet. Dabei besitzen viele der Produkte schon Marktreife bzw. haben für sich neue Märkte erschlossen: Röntgenfenster bzw. -lithographiemasken [Kha99], Temperatur- und Drucksensoren, Membranbeschichtungen für Hochtöner, hochbrechende Mikrooptiken [Yam98], mikro- und nanomechanische Bauteile [Dip06], dielektrische Submounts für Mikro- bzw. Millimeter IC's, Kaltkathoden [Kan01], Substrate für auf akustischen Oberflächenwellen basierende Bauteile [Uem02], Spitzen für Rasterkraftmikroskope [Alb97]

## 2.3 Synthese von Diamant

### 2.3.1 Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese (HPHT)

Natürlicher Diamant entstand vor rund drei Milliarden Jahren unter sehr hohen Drücken (> 45 kbar) und hohen Temperaturen (mehrere 1000 K) im Erdinneren ab einer Tiefe von etwa 140 km und wurde durch Vulkanausbrüche an die Oberfläche befördert [Mey98]. Bei der Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese (**H**igh **P**ressure **H**igh **T**emperature, HPHT) schafft man im Labor ähnliche Bedingungen, bei denen Diamant die stabile Kohlenstoffmodifikation darstellt (Abb. 2.4). Die künstliche Synthese von Diamantpulver aus einkristallinem Graphit gelang erstmals bei General Electrics im Jahr 1955 unter Verwendung von Metallkatalysatoren [Bun55]. Heute lassen sich bis zu einige Millimeter große Diamanten produzieren, die hauptsächlich für Schleif- und Schneidzwecke eingesetzt werden [Bac92]. Der hohe apparative Aufwand und die begrenzte Größe dieser Diamantkristalle machen aber andere Synthese-Verfahren notwendig.

### 2.3.2 Niederdrucksynthese (CVD)

Seit Mitte der 50er Jahre wird versucht Diamant mit Hilfe der reaktiven Abscheidung aus der Gasphase (**C**hemical **V**apour **D**eposition, CVD) zu synthetisieren [Ang88]. Die CVD arbeitet bei moderaten Drücken (10<sup>-3</sup> bis 1 bar) und Temperaturen (800-1500 K) unter denen Diamant metastabil ist (Abb. 2.4). Im Jahr 1976 gelang dabei erstmals die Abscheidung auf Fremdsubstraten wie Silizium, Kupfer oder Molybdän [Der76]. Bei der CVD von Diamant wird ein Kohlenstoffträgergas (meist Methan) thermisch zersetzt und die dadurch entstehenden kohlenstoffhaltigen Radikale (C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>) scheiden sich auf dem heißen Substrat ab [Wil91]. Die Bildung graphitischer sp<sup>2</sup>-Bindungen wird durch eine hohe Konzentration atomaren Wasserstoffs unterdrückt. Daneben bricht der Wasserstoff die Kohlenstoff-Doppelbindungen auf und sättigt die entstehenden, ungepaarten Elektronen an der Oberfläche ab. Die Nicht-Diamant-Kohlenstoffphasen werden zudem durch den atomaren Wasserstoff selektiv geätzt und wieder in die Gasphase überführt. Ein wesentliches Merkmal der CVD

von Diamant ist somit der extreme Nichtgleichgewichtszustand in der Gasphase, d.h. eine starke Übersättigung mit atomarem Wasserstoff und reaktiven Kohlenwasserstoffradikalen und das damit verbundene kinetisch kontrollierte Wachstum von Diamant. Die unterschiedlichen CVD-Verfahren unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Art der Gasaktivierung und die damit verbundenen Wachstumsraten.

Ein sehr einfaches Verfahren stellt die Flammen-CVD dar [Ang91]. Die gekühlte Probe wird dabei in den reduzierenden Bereich einer Flamme z.B. eines handelsüblichen Acetylen-Sauerstoff-Schweißbrenners gehalten und unter günstigen Bedingungen scheidet sich Diamant mit hohen Wachstumsgeschwindigkeiten ( $> 100 \mu\text{m}/\text{h}$ ) ab. Durch die stark strukturierte Flamme schwankt die Temperatur an verschiedenen Stellen des Substrats sehr stark, so dass bislang eine großflächige und gleichförmige Beschichtung nicht gelungen ist.

Bei der sog. Hot-Filament-CVD wird sowohl der Wasserstoff als auch das Kohlenstoffträgergas an einem heißen Wolframdraht ( $T > 2000^\circ\text{C}$ ) thermisch zersetzt [Han00]. Im Abstand von wenigen Zentimetern befindet sich das Substrat ( $400\text{-}1200^\circ\text{C}$ ) auf dem mit einer Rate von typischerweise  $0.3\text{-}3 \mu\text{m}$  pro Stunde Diamant wächst. Durch die Verwendung von mehreren Filamenten ist diese Methode leicht skalierbar und besonders für die Beschichtung von Werkstoffen geeignet.

Hinsichtlich der Abscheideraten von bis zu  $1 \text{ mm}$  pro Stunde ist das Plasma-Jet-Verfahren unerreicht [Egu93]. Dabei wird am Ausgang einer Düse durch eine Gleichstrom-Bogenentladung ein Plasma bei Drücken bis  $1 \text{ bar}$  erzeugt, das sehr schnell expandiert. Die Probe muss intensiv gekühlt werden, da sie in direktem Kontakt mit der bis zu  $5000^\circ\text{C}$  heißen Plasmazunge steht. Deformationen und Beschädigungen des Substrats wie auch nur ein kleiner, homogener beschichteter Bereich gehören zu den Nachteilen dieser Methode.

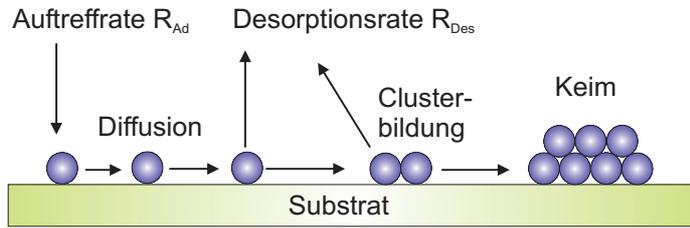
Eines der meistgenutzten und auch in dieser Arbeit verwendeten Diamantabscheideverfahren ist die mikrowellenplasma-induzierte CVD (**M**icrowave **P**lasma **E**nhanced **C**hemical **V**apour **D**eposition, MPECVD). Das Prozessgas besteht hauptsächlich aus Wasserstoff und einem geringen Prozentsatz eines Kohlenstoffträgergases. Durch Einkopplung von Mikrowellen wird ein Plasma gezündet. Durch die Wechselwirkung mit der elektromagnetischen Strahlung entstehen energiereiche, freie Elektronen, die ihre Energie durch Stöße an die anderen Gasspezies weitergeben. Dadurch kommt es neben der Anregung von Rotations- und Schwingungszuständen zu elektronischen Übergängen und zur Bildung der für das Diamantwachstum benötigten Wasserstoff- bzw. Kohlenwasserstoffradikale. Bei Drücken von ungefähr  $20\text{-}200 \text{ mbar}$  und Temperaturen von  $600\text{-}1200^\circ\text{C}$  resultieren Abscheideraten von  $0.3\text{-}150 \mu\text{m}/\text{h}$  [Bau05, Wil04, Hem02]. Zudem besitzt die MPECVD eine mit keinem der anderen Verfahren erreichte Langzeitstabilität, sowie die höchste Reinheit und Kristallinität der erzeugten Schichten.

Um sinnvolle Keimdichten zu erreichen und einkristallinen Diamant auf Fremdsubstraten abzuscheiden, ist vor dem eigentlichen Wachstums- ein Nukleationsschritt notwendig (Kap. 4.3). In der vorliegenden Arbeit wurde die gleichspannungsunterstützte Bekeimung (**B**ias **E**nhanced **N**ucleation, BEN) verwendet, mit der die bislang besten heteroepitaktischen, einkristallinen Diamantschichten ( $< 10 \times 10 \text{ mm}^2$ ) realisiert wurden [Sch01].

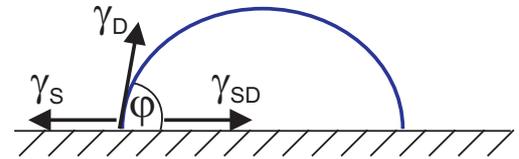
Neben den beschriebenen Verfahren existieren noch einige eher exotische Methoden zur Diamantsynthese, die vorwiegend von akademischen Interesse sind. Sie liefern allerdings wichtige Informationen zum grundlegenden Verständnis der Niederdruck-Diamantsynthese. So konnte mittels Laserablation von Graphit in einer reinen Sauerstoffatmosphäre das Wachstum von Diamant ohne Beteiligung von Wasserstoff gezeigt werden [Yos99]. Die Umwandlung von sog. Kohlenstoffzwiebeln ("Carbon Onions") in Diamant durch Einwirkung eines hochenergetischen Elektronenstrahls in einem Transmissionselektronenmikroskop sowie die Umwandlung von Graphit in Diamant bei Beschuss mit hochenergetischen Ionen sind wichtige Ergebnisse zur teilchenstrahlinduzierten Transformation von graphitischem Kohlenstoff in Diamant [Ban97, Lyu99, Wes97, Zai00].

## 2.4 Allgemeine Aspekte der heteroepitaktischen Keimbildung

Die grundlegenden Prozesse der Schichtbildung aus der Gasphase auf einer defektfreien Oberfläche sind in Abbildung 2.6 dargestellt. Sie bilden die Grundlage für das Verständnis der Abscheidung der in dieser Arbeit verwendeten Oxid- und Metallschichten sowie von Diamant. Speziell bei der Keimbildung von Diamant mit Hilfe der gleichspannungsunterstützten Bekeimung auf Iridium treten eine Vielzahl weiterer Phänomene auf, die nicht mit den folgenden klassischen Überlegungen beschrieben werden können (Kap. 5.2.1.5). Einerseits lagern sich Adatome (oder mehratomige Gasspezies) aus der Gasphase mit der Auftreffrate  $R_{Ad}$  an und diffundieren auf der Substratoberfläche abhängig von Temperatur und Diffusionsenergie. Nach einer bestimmten Aufenthaltszeit  $\tau_A$  desorbieren sie im Mittel wieder in die Gasphase mit der Rate  $R_{Des}$ . Gleichzeitig kommt es durch Wechselwirkung zwischen den Adatomen zur Clusterbildung. Einen thermodynamisch stabilen Cluster nennt man dann Keim.



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der Keimbildung



**Abbildung 2.7:** Spannungen an einem tropfenförmigen Aggregat nach [Rei86]

Wird nur die Ad- und Desorption betrachtet, kann die Gleichgewichtskonzentration von Adatomen auf der Oberfläche bestimmt werden [Voo82]. Die Auftreffrate  $R_{Ad}$  ist abhängig vom Dampfdruck  $p$  in der Gasphase, vom Molekulargewicht  $M$  und der Quelltemperatur  $T_Q$ . Die Desorptionsrate  $R_{Des}$  berechnet sich aus dem Verhältnis zwischen Adatomkonzentration  $n$  und mittlerer Aufenthaltszeit  $\tau_A$ .

$$R_{Ad} = \frac{p}{\sqrt{2 \cdot \pi \cdot k_B \cdot T_Q \cdot M}} \quad \text{bzw.} \quad R_{Des} = \frac{n}{\tau_A} \quad (2.3)$$

Aus  $R_{Ad} = R_{Des}$  resultiert die Gleichgewichtskonzentration  $n^*$  an Adatomen:  $n^* = R_{Ad} \cdot \tau_A$

**Wachstumsmoden** Bei Zunahme der Adatomkonzentration darf die Wechselwirkung zwischen den Atomen nicht mehr vernachlässigt werden und durch Diffusion kommt es zur Clusterbildung. Je nach Form der Cluster unterscheidet man zwischen Schicht- und Inselwachstum. Dabei bestimmen die Oberflächenspannung des Substrats  $\gamma_S$  bzw. des Deposits  $\gamma_D$  und die Grenzflächenspannung Substrat-Deposit  $\gamma_{SD}$  den Wachstumsmodus (Abb. 2.7). Im Gleichgewicht gilt:

$$\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_D \cdot \cos \varphi \quad (2.4)$$

Nach Markov und Kaschiev [Mar76] muss zusätzlich noch die Übersättigung  $\eta = \frac{p}{p_0}$  in der Gasphase berücksichtigt werden;  $p$  ist der durch die auftreffenden Atome erzeugte Druck und  $p_0$  der Gleichgewichtsdampfdruck des Adsorbatmaterials bei der Substrattemperatur  $T_S$ . Damit verändert sich Gleichung 2.4 zu:

$$\gamma_S = \gamma_{SD} + \gamma_D \cdot \cos \varphi - \frac{\Delta \mu}{\text{const.}} \quad (2.5)$$

Dabei ist  $\Delta \mu = k_B \cdot T_S \cdot \ln \eta$  die Änderung der freien Energie beim Übergang von der gasförmigen zur festen Phase. Je nach Benetzungswinkel  $\varphi$  lassen sich dann verschiedene Wachstumsmoden unterscheiden [Rei86]:

1. Inselwachstum nach Vollmer und Weber :

$$\varphi > 0 \iff \gamma_S < \gamma_{SD} + \gamma_D - \frac{\Delta\mu}{\text{const.}} \quad (2.6)$$

Hier ist die Wechselwirkung benachbarter Depositatome stärker als die zwischen benachbarten Substrat- und Depositatomen. Es bilden sich dreidimensionale Inseln.

2. Schicht- oder Lagenwachstum nach Frank und van der Merwe:

$$\varphi = 0 \iff \gamma_S \geq \gamma_{SD} + \gamma_D - \frac{\Delta\mu}{\text{const.}} \quad (2.7)$$

Die Wechselwirkung zwischen benachbarten Substrat- und Depositatomen ist stärker als zwischen benachbarten Depositatomen. Die nächste Atomlage beginnt erst zu wachsen, wenn die vorhergehende abgeschlossen ist.

3. Stranski-Krastanov-Wachstum

Hierbei bilden sich zuerst eine oder mehrere geschlossene Atomlagen, bevor auf diesen dreidimensionale Inseln weiterwachsen. Oft führt man das Stranski-Krastanov-Wachstum auf die geringere Reichweite der Adhäsionskräfte, die verantwortlich für das Lagenwachstum sind, im Vergleich zu den Spannungen innerhalb der aufwachsenden Schicht zurück. Letztere treten durch Anpassung der Schicht an das Substratgitter auf. Mit zunehmender Schichtdicke (wenige Monolagen) wird die Wechselwirkung zwischen dem sich anlagernden Depositatom und dem Substrat immer schwächer und es kann für die Schicht günstiger sein einen Teil der Verzerrungen durch Inselwachstum abzubauen. Alternativ können ab einer sog. kritischen Schichtdicke Versetzungen zur Verringerung der Spannungen auftreten [Cam89].

**Stabilität eines Clusters: Keimbildung** Die Kapillaritätstheorie von Vollmer und Weber beschreibt mit Hilfe der freien Bildungsenthalpie  $\Delta G_K$  die Stabilität eines Clusters von  $j$  Adatomen [Vol39]. Zu  $\Delta G_K$  trägt ein Volumenterm bei, der die gewonnene freie Enthalpie bei Kondensation aus der Gasphase pro Atom beschreibt. Je nach Wachstumsmodus ergeben sich zusätzlich unterschiedliche Oberflächen- und Grenzflächenbeiträge:

Im Falle der 3D-Keimbildung gilt [Ker79]:

$$\Delta G_K(j) = -j \cdot \Delta\mu + j^{2/3} \cdot X \quad (2.8)$$

Hierbei hängt  $X$  von der genauen Form der Ober- und Grenzfläche bzw. den Materialien ab. Aufgrund der unterschiedlichen  $j$ -Abhängigkeit beider Terme erreicht die freie Bildungsenthalpie bei einer kritischen Teilchenzahl  $j_{kr}$  den Maximalwert  $\Delta G_{Max}$  und fällt danach streng monoton.

$$\Delta G_{Max} = \frac{4}{27} \cdot \frac{X^3}{(\Delta\mu)^2} \quad j_{kr} = \left( \frac{2}{3} \cdot \frac{X}{\Delta\mu} \right)^3 \quad (2.9)$$

Bis zum Erreichen von  $\Delta G_{max}$  schließen sich Adatome zu Clustern durch zufällige Fluktuationen zusammen. Erst bei Erreichen der kritischen Größe  $j_{kr}$  bilden die Adatome einen sog. Keim. Das weitere Wachstum dieses nun als Kristalliten bezeichneten stabilen Clusters ist mit einem Enthalpiegewinn verbunden.

Für die 2D-Keimbildung berechnet sich  $\Delta G_K(j)$  aus

$$\Delta G_K(j) = -j \cdot \Delta\mu + j \cdot (\gamma_D + \gamma_{SD} - \gamma_S) \cdot \Omega^{2/3} + j^{1/2} \cdot Y \quad (2.10)$$

wobei  $\Omega$  für das Atomvolumen und  $Y$  für die spezifische Kantenenergie steht. Da der Summand  $j \cdot (\gamma_D + \gamma_{SD} - \gamma_S) \cdot \Omega^{2/3}$  negativ ist (Gl. 2.7), verstärkt er den Volumenterm. Somit kann sogar für Untersättigung ( $\Delta\mu \leq 0$ ) Lagenwachstum auftreten.

Aufgrund der hohen Oberflächenenergie von Diamant ( $5.3 \text{ J/m}^2$  für  $\{111\}$ -Ebenen,  $9.2 \text{ J/m}^2$  für  $\{001\}$ -Ebenen [Fie79]) erwartet man nach Gl. 2.6 für die heteroepitaktische Abscheidung auf Substraten mit niedriger Oberflächenenergie ein 3D-Inselwachstum. Diese Wachstumsmode wird tatsächlich sowohl bei der Abscheidung auf Iridium ( $3 \text{ J/m}^2$  [Boe89]) als auch auf Silizium ( $1.2 \text{ J/m}^2$  [Ish85]) beobachtet [Rol99, Liu95]. Aufgrund der vergleichsweise hohen Oberflächenenergie vollzieht sich auch die Schichtbildung von Iridium auf den eingesetzten  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristallen bzw. den oxidischen Pufferschichten durch Inselwachstum [Kos02]. Für die Abscheidung von yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid ( $< 1.9 \text{ J/m}^2$  [Tso96]) auf Silizium beobachtet man dagegen ein Lagenwachstum.

## 2.5 Chemische Gasphasenabscheidung von Diamant

### 2.5.1 Wachstumsmechanismen

Eine kinetische Erklärung für das Wachstum von Diamant unter CVD-Bedingungen wurde von Derjaguin und Fedoseev vorgeschlagen [Spe94]. Dabei kommt atomarem Wasserstoff die zentrale Rolle zu. Bei der Gasphasenabscheidung herrscht ein ständiger Wettbewerb zwischen Depositions- und Ätzprozessen. Graphit wird dabei stärker geätzt als Diamant, so daß trotz gleichzeitiger Abscheidung beider Modifikationen Diamant bevorzugt wächst.

Anthony beschreibt in seinem Modell Reaktionsmechanismen an der Diamantoberfläche während des Wachstums [Ant90]. Atomarer Wasserstoff bildet mit Kohlenstoffatomen der Oberfläche C-H Bindungen und verhindert die Ausbildung von C-C Doppelbindungen. Aufgrund der höheren H-H Bindungsstärke im Vergleich zur C-H Bindung kann durch atomaren Wasserstoff aus der Gasphase Wasserstoff an der Oberfläche abstrahiert werden (Abb. 2.8). Die freien Oberflächenplätze können entweder wieder durch Wasserstoff oder von  $\text{C}_x\text{H}_y$ -Spezies besetzt werden. Letztere stellen dann die Wachstumsspezies für das Diamantwachstum dar. Experimentellen Ergebnissen zufolge reagieren 10000 atomare H-Atome mit der Oberfläche, bevor sich ein C-Atom an die Oberfläche anlagern kann [Ang91].

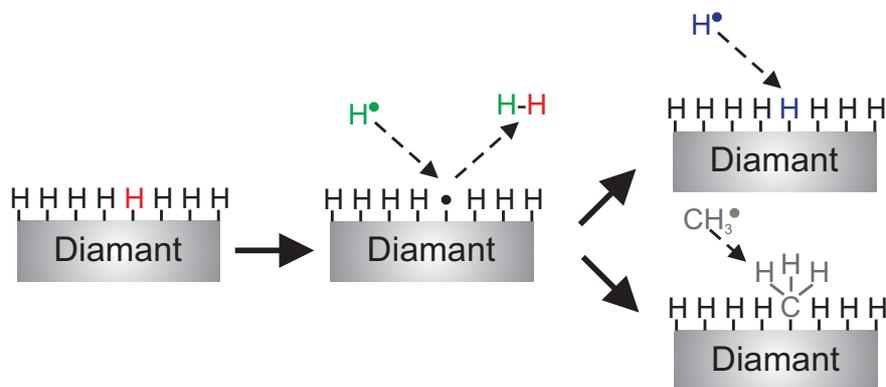


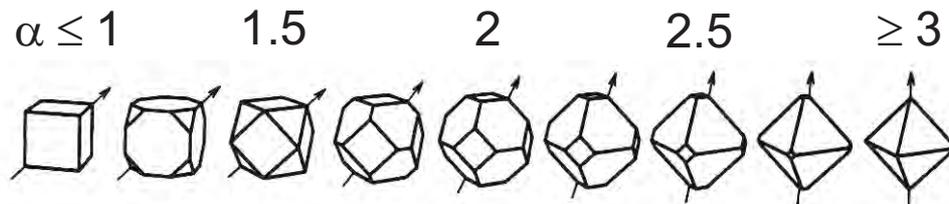
Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Diamantwachstums nach [Ant90]

Als Wachstumsspezies werden in der Literatur  $\text{C}_2\text{H}_2$  [Fre88],  $\text{CH}_3$  [Har90],  $\text{C}_2\text{H}$  [Bac91] und  $\text{CH}_3^+$  [Tsu87] diskutiert. Neueste Untersuchungen von Sternschulte et al. an der Universität Augsburg deuten bei Drücken unter 100 mbar auf Methylradikale hin [Ste06]. Dagegen scheint bei höheren Temperaturen ( $1200^\circ\text{C}$ ) und Drücken (200 mbar)  $\text{C}_2\text{H}_2$  die Wachstumsspezies zu sein.

### 2.5.2 $\alpha$ -Parameterkonzept

Im Allgemeinen besitzen CVD-Diamantkristalle die Form eines Kubooktaeders mit  $\{001\}$ - und  $\{111\}$ -Facetten (Extremfälle: Würfel bzw. Oktaeder). Der Anteil der jeweiligen Facetten ist abhängig von den Wachstumsgeschwindigkeiten  $v_{(100)}$  und  $v_{(111)}$  in  $\langle 001 \rangle$ - bzw.  $\langle 111 \rangle$ -Richtung. Für

Computersimulationen definierten Wild et al. den Wachstumsparameter  $\alpha = \sqrt{3} \cdot \frac{v_{(100)}}{v_{(111)}}$  [Wil93]. In Abbildung 2.9 sind für unterschiedliche Werte von  $\alpha$  die idiomorphen, d.h. durch Gitterebenen begrenzten Kristallitformen dargestellt. Die Kristallfläche mit der geringeren Wachstumsgeschwindigkeit entwickelt die größten Facetten. Bei  $\alpha > 3$  bzw.  $\alpha < 1$  verschwinden schon bestehende  $\{001\}$ - bzw.  $\{111\}$ -Facetten während des Wachstums. Untersuchungen an fasertexturierten Diamantschichten zeigen, dass der  $\alpha$ -Parameter mit steigendem  $\text{CH}_4$ -Gehalt wächst und mit steigender Temperatur fällt [Wil94]. Auch wenige ppm Stickstoff [Loc94] bzw. Bor [Jia98, Loc95] verändern den  $\alpha$ -Parameter drastisch nach oben bzw. unten.



**Abbildung 2.9:** Idiomorphe Formen von Diamant für unterschiedliche Werte des  $\alpha$ -Parameters [Wil93]; die Pfeile markieren die größten Durchmesser, die die Richtungen schnellsten Wachstums festlegen

### 2.5.3 Texturbildung

Es existieren verschiedene Modelle der Texturbildung dünner Schichten, die die Prozesse zur Ausbildung einer Vorzugsorientierung (Textur) der einzelnen Kristallite beschreiben. Bei polykristallinen, völlig unorientierten Schichten kann sich mit zunehmender Schichtdicke eine scharfe Textur entlang einer Achse der sog. Faserachse ausbilden [Smi96]. Azimutal bleiben die Schichten jedoch unorientiert. Meist wird diese Ausrichtung der Kristallite an der Faserachse mit dem Modell der evolutionären Selektion erklärt, das im Weiteren noch beschrieben wird. Auch für die Texturverbesserung von epitaktischen Schichten wird dieses Modell herangezogen. Dabei bedeutet Epitaxie das orientierte Schichtwachstum auf der Kristalloberfläche eines einkristallinen Substrats [Cho85].

Im Folgenden werden verschiedene Modelle für die Texturbildung beim Diamantwachstum auf einkristallinen Substraten vorgestellt. Zum Teil kann mit ihnen auch quantitativ die Abhängigkeit der Orientierung von der Schichtdicke vorhergesagt werden.

Der frühest mögliche Zeitpunkt für die Ausrichtung der Schicht an der Unterlage ist das Stadium der Keimbildung. Ickert und Schneider [Ick83] beschreiben die Epitaxie als Nukleationsphänomen, bei dem orientierte Keime mit geringerer Oberflächenenergie sich gegenüber unorientierten mit höherer Oberflächenenergie durchsetzen. Venables dagegen geht davon aus, dass sich erst die Cluster, die das Keimstadium überschritten haben, am Substrat orientieren und ausrichten [Ven75]. Berechnungen von Reiss [Rei68] zeigen, dass in diesem Stadium ein verhältnismäßig geringer Energieaufwand für Rotationssprünge von Inseln mit 100 Atomen nötig ist.

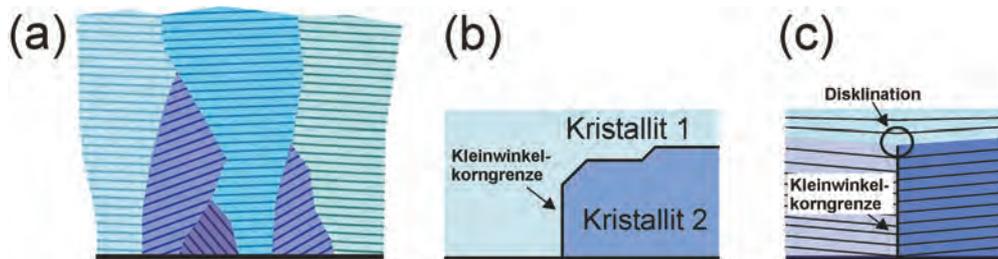
#### 1. Evolutionäre Selektion / van-der-Drift Mechanismus

Der van-der-Drift-Mechanismus beschreibt die Texturausbildung mit zunehmender Schichtdicke durch den Prozess der evolutionären Selektion [Van67]. Abhängig von Oberflächenenergie, Adsorptions-, Desorptions- und Oberflächendifusionsprozessen ergibt sich eine Richtung des schnellsten Kristallwachstums. Speziell für die Diamantsynthese gibt der  $\alpha$ -Parameter diese Richtung an [Wil93]. Bei der Koaleszenz werden die Kristallite mit kleinerer Wachstumsgeschwindigkeit parallel zur Probenachse von Kristalliten mit höherer Wachstumsgeschwindigkeit überwachsen (Abb. 2.10 (a)). Mit diesem Mechanismus lässt sich bei polykristallinen Diamantschichten auf Silizium die Ausbildung von Fasertexturen und die Verbesserung der Verkippung (Tilt) der Kristallite gegenüber der Probenachsen sehr gut erklären. Von Wild et al. werden beispielsweise Tilt-Werte von  $1^\circ$  für fasertexturierte Diamantschichten berichtet [Wil90, Wil93].

Die gegenseitige Verdrehung (Twist) der Kristallite bleibt aber davon unberührt. Für die Verbesserung des Twists beim Diamantwachstum auf Iridium [Rol99], die die Voraussetzung für die Abscheidung von einkristallinen Schichten ist, müssen daher andere texturbildende Prozesse verantwortlich sein.

## 2. Step-Flow-Mechanismus

Bei bestimmten Wachstumsparametern (meist niedriger  $\alpha$ -Parameter) wachsen die Kristallite stark in lateraler Richtung und es bildet sich schnell eine geschlossene Schicht. Dabei werden Kristallite mit zu geringer Höhe überwachsen und dies führt wie bei der evolutionären Selektion zu einer Kornvergrößerung [Jia96, Jia98, Lee95]. Ein detaillierter Mechanismus für das Step-Flow-Wachstum und ein experimenteller Nachweis stehen aber noch aus. Zudem kann auch damit eine Verbesserung des Twist-Wertes nicht erklärt werden.



**Abbildung 2.10:** Schematische Darstellung von Texturmechanismen beim Diamantwachstum: (a) Evolutionäre Selektion, (b) Step Flow Wachstum und (c) Disklinationsbildung

## 3. Verschmelzen von Kristalliten durch Disklinationsbildung

Von Jiang et al. wurde mit Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet, dass Kristallite mit einer geringfügig unterschiedlichen Anfangsorientierung während des Schichtwachstums zu einem Einkristall verschmelzen können [Jia96]. Dabei lösen sich die Korngrenzen in einer bestimmten Höhe über der Grenzfläche Substrat-Schicht auf (Abb. 2.10 (c)). Von Kaenel et al. zeigten, dass der Prozess des Auflösens der Korngrenzen mit einer elastischen Verzerrung der verschmelzenden Kristallite verbunden ist [Kae98]. Die Bilanz zwischen Energiegewinn durch Verschwinden der Korngrenze und Energieaufwand durch die elastische Verzerrung kontrolliert dabei den Prozess. Schreck et al. stellten ein einfaches mathematisches Modell zur Texturverbesserung von Kristalliten mit geringfügig unterschiedlicher Orientierung auf. Hierbei wurde angenommen, dass zwei Kristallite beim Zusammentreffen immer zu einem einzigen Kristallit verschmelzen, dessen Orientierung dem Mittelwert der Orientierungen der beiden ursprünglichen Kristallite entspricht [Sch02]. Die Ergebnisse stimmen recht gut mit der Texturentwicklung von Diamant auf Iridium überein, bei der neben der Verbesserung des Tilts auch eine Verbesserung des Twists auftritt. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Modells sind aber schmale Anfangsorientierungsverteilungen (Halbwertsbreiten um die  $1^\circ$ ), geringe Kristallitgrößen ( $\approx 100$  nm) und dementsprechend hohe Keimdichten.

## 2.6 Spannungsanalyse an dünnen Schichten

Steht eine Schicht unter Spannungen, führt dies zu einer Deformation der Elementarzelle des Kristalls und damit zu einer Änderung der Netzebenenabstände. Extrinsische Spannungen oder Makrospannungen entstehen durch äußere Einflüsse und sind über einen hinreichend großen Bereich von mehreren Körnern homogen. Hieraus resultiert eine Verschiebung des Glanzwinkels beim  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan (Kap. 3.1.3). Zu den extrinsischen Spannungen gehören auch die thermischen Spannungen (Kapitel 2.6.3) oder die Kohärenzspannungen, die durch die Anpassung der Schicht an das Substrat mit anderer Gitterkonstante entstehen. Intrinsische oder Mikrospannungen werden durch lokale Spannungen [War49], Gitterbaufehler oder die Wechselwirkung benachbarter Kristallite induziert [Rol99].

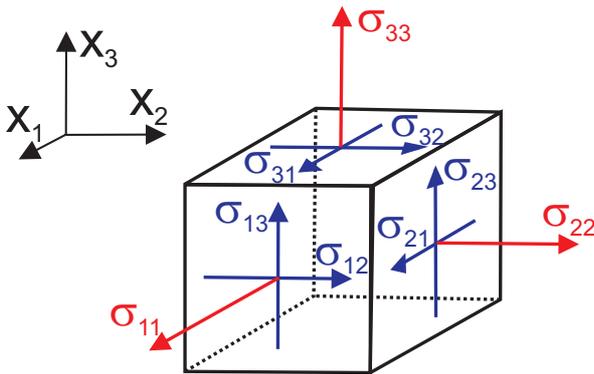
Die dadurch hervorgerufenen inhomogenen Dehnungsvariationen äußern sich im Gegensatz zu den extrinsischen Spannungen in einer verbreiterten Intensitätsverteilung im  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan [Cul78]. Die Messung der intrinsischen Spannungen wird in Kapitel 3.1.3 beschrieben, während die Bestimmung der Makrospannungen im Folgenden erläutert wird.

### 2.6.1 Mathematische Beschreibung des Spannungs- bzw. Dehnungszustands

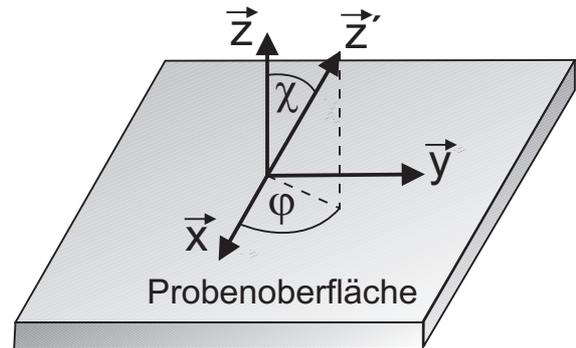
Den Übergang vom ungedehnten zum gedehnten Zustand vermittelt ein Verschiebungsfeld  $\vec{u}(\vec{r})$ , das jedem Punkt P des Kristalls einen Punkt P' im gedehnten Zustand zuordnet [Ull86]. Der makroskopische Dehnungszustand des Festkörpers wird mit dem Verzerrungstensor  $\vec{\varepsilon}$  und der makroskopische Spannungszustand mit dem Spannungstensor  $\vec{\sigma}$  beschrieben:

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad \text{bzw.} \quad \vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \quad (2.11)$$

Die Komponente  $\sigma_{ij}$  ist dabei die auf die Fläche mit Normalenrichtung  $i$  wirkende Spannung (Kraft pro Fläche) in Richtung  $j$  (Abb. 2.11). Die Diagonalelemente stellen Druck- ( $\sigma_{ii} < 0$ ) bzw. Zugspannungen ( $\sigma_{ii} > 0$ ), die Nichtdiagonalelemente Schub- oder Scherspannungen dar. Die Diagonalelemente des Verzerrungstensors beschreiben die Dehnung ( $\varepsilon_{ii} > 0$ ) bzw. Stauchung ( $\varepsilon_{ii} < 0$ ) in Richtung der Koordinatenachse  $i$ , während die Nichtdiagonalelemente  $\varepsilon_{ij}$  den halben Winkeländerungen zwischen den Koordinatenachsen  $i$  und  $j$  entsprechen.



**Abbildung 2.11:** Veranschaulichung der Komponenten  $\sigma_{ij}$  des Spannungstensors [Hah85]



**Abbildung 2.12:** Definition der Winkel bei der röntgenographischen Spannungsermittlung [Pre95]

Im Gültigkeitsbereich der linearen Elastizitätstheorie gilt das Hooksche Gesetz, d.h. für nicht zu große Dehnungen vermittelt der Tensor der elastischen Konstanten  $C_{ijkl}$  bzw. der elastischen Koeffizienten  $S_{ijkl}$  zwischen dem Spannungs- und Verzerrungstensor [Pau86]:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (2.12)$$

Beide Tensoren sind zueinander reziprok und ihre  $3^4 = 81$  Komponenten sind Materialkonstanten. Die Anzahl unabhängiger Komponenten reduziert sich erheblich durch die Symmetrie des Spannungs- bzw. Verzerrungstensors ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ,  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$ ) und durch eine Energiebetrachtung auf 21 Komponenten [Kle90]. Bei kubischer (hexagonaler) Kristallsymmetrie ergeben sich noch drei (fünf) unabhängige elastische Konstanten. Bei isotropen Materialien führt man statt der zwei verbleibenden elastischen Konstanten den Elastizitätsmodul  $E$  (Verhältnis Dehnungsspannung zur Längsdilatation) und die Poissonzahl  $\nu$  (Verhältnis Querkontraktion zur Längsdilatation) ein.

Üblicherweise werden die Zweier- und Viererindizes auf Einer- und Zweierindizes (Voigtsche Indizierung) zurückgeführt [Kle90]. Damit lautet Gleichung 2.12:

$$\vec{\sigma} = \overset{\leftrightarrow}{C} \cdot \vec{\varepsilon} \quad \text{bzw.} \quad \vec{\varepsilon} = \overset{\leftrightarrow}{S} \cdot \vec{\sigma} \quad (2.13)$$

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

In Anhang B sind Literaturwerte für die elastischen Konstanten der in dieser Arbeit verwendeten Materialien angegeben.

### 2.6.2 Bestimmung des Spannungs- bzw. Dehnungstensors

Mit Hilfe der Röntgenbeugung (Kap. 3.1) lassen sich die Netzebenenabstände  $d_{\varphi\chi}$  in unterschiedlichen Probenrichtungen  $z'$ , charakterisiert durch die Kugelkoordinaten  $(\varphi|\chi)$ , bestimmen (Abb. 2.12). Dabei beschreibt der Winkel  $\varphi$  eine Drehung um die Probennormale (Richtung  $\vec{z}$ ) und  $\chi$  die Verkippung gegen die Probennormale. Diese Winkel lassen sich direkt mit der verwendeten Messanordnung (Abb. 3.2) realisieren.

Mit dem gemessenen und dem ungedehnten Netzebenenabstand  $d_{\varphi\chi}$  bzw.  $d_{hkl}$  berechnet sich die Dehnung  $\varepsilon_{\varphi\chi}$  in Richtung  $z' = (\varphi|\chi)$  zu:

$$\varepsilon_{\varphi\chi} = \frac{d_{\varphi\chi} - d_{hkl}}{d_{hkl}} \quad (2.14)$$

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

$$\begin{aligned} \varepsilon'_{33} = & (\cos^2 \varphi \cdot \sin^2 \chi) \cdot \varepsilon_{11} + (\sin^2 \varphi \cdot \sin^2 \chi) \cdot \varepsilon_{22} + (\cos^2 \chi) \cdot \varepsilon_{33} + \\ & (\sin \varphi \cdot \cos \varphi \cdot \sin^2 \chi) \cdot 2 \cdot \varepsilon_{12} + (\cos \varphi \cdot \sin \chi \cdot \cos \chi) \cdot 2 \cdot \varepsilon_{13} + \\ & (\sin \varphi \cdot \sin \chi \cdot \cos \chi) \cdot 2 \cdot \varepsilon_{23} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Aus der Messung von mindestens sechs Dehnungen  $\varepsilon_{\varphi_i\chi_i}$  an jeweils unterschiedlichen Polen  $(\varphi_i|\chi_i)$  lassen sich die sechs unabhängigen Komponenten des Dehnungstensors  $\varepsilon_{ij}$  bestimmen. Der Spannungstensor  $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$  errechnet sich daraus mit Hilfe der elastischen Konstanten  $c_{ij}$  im Probenkoordinatensystem über das Hooksche Gesetz (Gl. 2.12).

### 2.6.3 Thermische Spannung

Beim Abkühlen eines dünnen Films von Depositionstemperatur  $T_{Dep}$  auf die Messtemperatur  $T_{Mes}$  bei der Röntgenanalyse (Raumtemperatur) entstehen thermische Spannungen. Sie resultieren aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Films  $\alpha_F$  und des Substrats  $\alpha_S$ . Dabei wird das Substrat als hinreichend dick angenommen, so dass es zu keiner Verbiegung des Film-Substrat-Systems kommt. Die durch die thermischen Spannungen hervorgerufene Dehnung  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$  parallel zur Oberfläche ergibt sich dann zu:

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = \int_{T_{Mes}}^{T_{Dep}} (\alpha_F(T) - \alpha_S(T)) dT \quad (2.16)$$

Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten kann in folgender Form geschrieben werden:

$$\alpha(T) = a_0 + a_1 \cdot T + a_2 \cdot T^2 \quad (2.17)$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien sind die Konstanten  $a_i$  in Anhang C angegeben. Unter der Annahme eines biaxialen Spannungszustandes ( $\sigma_{11} = \sigma_{22}$ ,  $\sigma_{ij} = 0$  sonst) und mit den in Gleichung 2.16 berechneten Dehnungen  $\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22}$  ergeben sich über das Hooksche Gesetz (Gl. 2.12) die restlichen Komponenten des Verzerrungs- und Spannungstensors. Für ein Material mit hexagonaler Symmetrie gilt:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{33} &= -\frac{2 \cdot c_{13}}{c_{33}} \cdot \varepsilon_{11} \\ \sigma_{11} = \sigma_{22} &= \left( c_{11} + c_{12} - \frac{2 \cdot c_{13}^2}{c_{33}} \right) \cdot \varepsilon_{11} \end{aligned} \quad (2.18)$$

Bei kubischer Symmetrie vereinfacht sich diese Gleichung, da  $c_{11} = c_{33}$  und  $c_{12} = c_{13}$  gilt. Die Spannungskomponente  $\sigma_{11}$  stellt hierbei die thermische Spannung parallel zur Probenoberfläche und  $\varepsilon_{33}$  die Dehnung senkrecht zur Probenoberfläche dar.

## 3 Analyseverfahren

### 3.1 Röntgenbeugung (XRD)

#### 3.1.1 Grundlagen der Röntgenbeugung

Bei der Untersuchung von dünnen Schichten dient die Röntgenbeugung (**X-Ray Diffraction, XRD**) der Analyse von kristallinen Phasen, deren Spannungszustand und der Textur, d.h. der Orientierungsverteilung der einzelnen Kristallite. Hierbei nutzt man aus, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung mit  $\lambda = 0.1\text{-}10 \text{ \AA}$  [Ash76] im Bereich der Netzebenenabstände innerhalb eines Kristalls liegt. Somit ist die Voraussetzung für die Beugung der Röntgenstrahlung durch Wechselwirkung mit den Gitterbausteinen erfüllt. Für die Streuung der Röntgenstrahlung sind die Atomelektronen verantwortlich. Im Rahmen der kinematischen Beugungstheorie wird ein Signal aber nur dann registriert, wenn sich die an den einzelnen Streuzentren des Kristalls gebeugten Wellen konstruktiv überlagern. Aus dieser Forderung resultiert die Laue-Gleichung [Kop93]:

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

Dabei sind  $\vec{k}_{ein}$  und  $\vec{k}_{aus}$  die Wellenzahlvektoren der einfallenden bzw. gebeugten Röntgenstrahlung,  $\Delta \vec{k}$  die Differenz beider und  $\vec{G}_{hkl}$  ein reziproker Gittervektor.

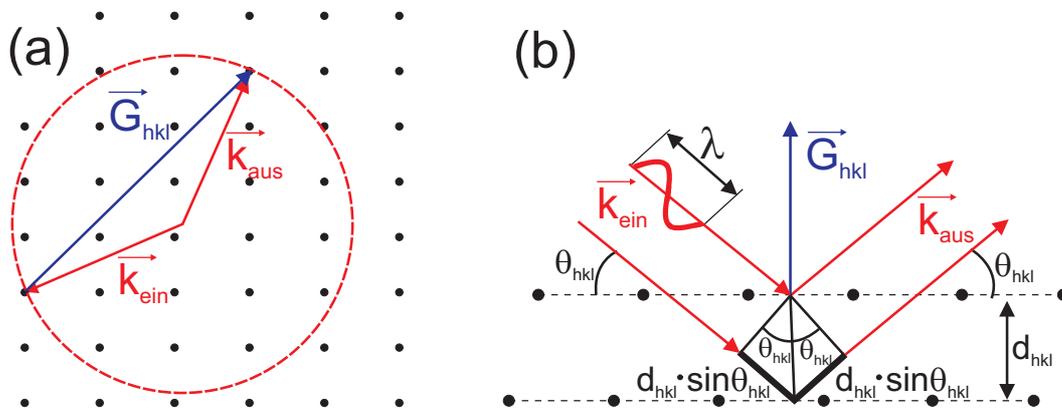


Abbildung 3.1: (a) Ewaldkonstruktion [Kop93] und (b) Ableitung der Bragg-Gleichung [Ash76]

Die Laue-Gleichung lässt sich mit der Ewald-Konstruktion (Abb. 3.1 (a)) im reziproken Raum veranschaulichen. Die Beugungsbedingung ist dabei nur dann erfüllt, wenn auf der Ewald-Kugel (Radius  $r = |\vec{k}_{ein}|$ ) mindestens zwei Gitterpunkte des reziproken Raumes liegen.

Eine äquivalente Formulierung der Laue-Bedingung stellt die Braggsche Gleichung (Gl. 3.2) dar. Hierbei wird angenommen, dass die Röntgenstrahlung an den Netzebenen des kristallinen Festkörpers teilweise spiegelnd reflektiert wird (Abb. 3.1 (b)). Konstruktive Interferenz tritt nur dann auf, wenn der Gangunterschied zwischen den einzelnen Teilwellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  ist:

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

Hierbei ist  $d_{hkl}$  der Abstand der Netzebenen mit Millerschen Indices (hkl),  $\theta_{hkl}$  der zugehörige Auftreffwinkel und  $n$  die Beugungsordnung. Die Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  sind mit der Gitterkonstanten  $a$  im kubischen bzw.  $a$  und  $c$  im tetragonalen Kristallsystem folgendermaßen verknüpft [Kle90]:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{bzw.} \quad d_{hkl} = \left[ \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (3.3)$$

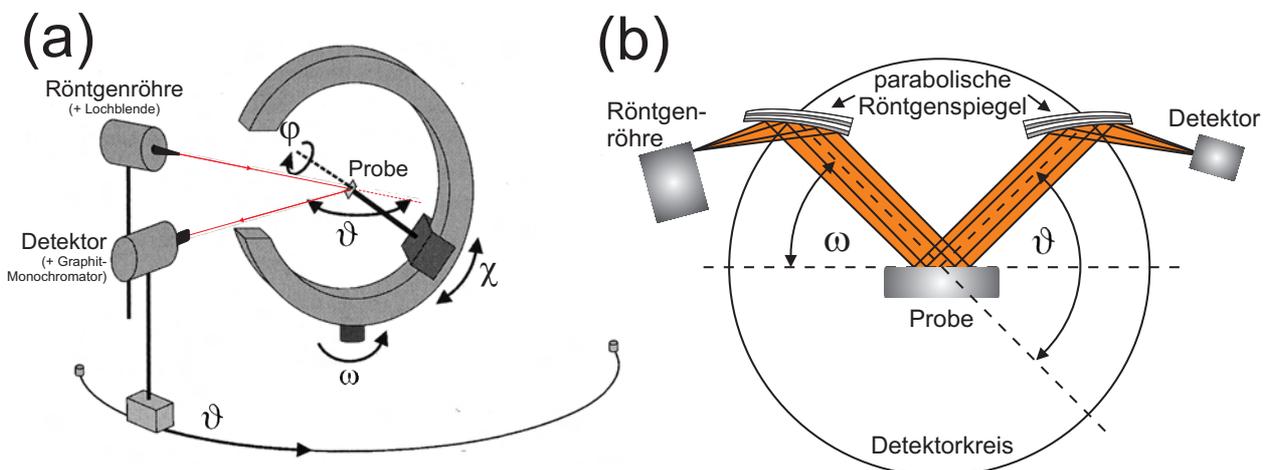
Es wird in der Braggschen Gleichung implizit angenommen, dass der auf den zugehörigen Netzebenen senkrecht stehende reziproke Gittervektor  $\vec{G}_{hkl}$  in der Diffraktionsebene liegt, die durch ein- und ausfallenden Strahl definiert ist. Der Zusammenhang zur Laue-Gleichung ergibt sich durch:

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

Aufgrund von Mosaizität und Korngröße der Kristallite sowie Variation der Gitterkonstanten werden die deltaförmigen Gitterpunkte  $\vec{G}_{hkl}$  durch endliche Volumina ersetzt. Neben dieser im Allgemeinen anisotropen Verbreiterung im reziproken Raum müssen bei der Auswertung von Messergebnissen noch experimentelle Faktoren wie Strahldivergenz, Defokalisation oder die spektrale Wellenlängenverteilung berücksichtigt werden. Die Wirkung dieser einzelnen Faktoren auf die Messung ist in [Pre95] und [Sch95b] beschrieben. Mit den nachfolgend dargestellten Verfahren werden die reziproken Gitterpunkte auf unterschiedliche Weise vermessen. Hierbei hängt die im Detektor registrierte Intensität von einer Reihe von Faktoren ab (Struktur-, Atomform-, Polarisations-, Lorentz-, Temperaturfaktor, u.a.), zu deren Erläuterung auf die Literatur verwiesen wird [Cul78].

### 3.1.2 Apparativer Aufbau

Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Röntgendiffraktometer sind in Abbildung 3.2 dargestellt. In beiden Fällen liefert eine wassergekühlte Röntgenröhre (Betriebsleistung 1.6 kW) mit Kupferanode das charakteristische Cu  $K_{\alpha}$ -Dublett ( $\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1.54051 \text{ \AA}$  [Cul78]).



**Abbildung 3.2:** Schematische Zeichnung (a) des Vierkreisgoniometers D5000 und (b) des Seifert-Diffraktometers mit Parallelstrahlgeometrie (Draufsicht)

Beim Röntgendiffraktometer D5000 der Firma Siemens (Abb. 3.2(a)) wird die horizontale Divergenz der Röntgenstrahlung aus dem Punktfokus durch eine Lochblende auf ca.  $0.3^\circ$  begrenzt [Pre95]. Das Vierkreisgoniometer mit offener Eulerwiege wird in Bragg-Brentano-Geometrie [Kle90] betrieben und ein Szintillationszähler detektiert die gebeugte Strahlung. Die Auflösung des Geräts wird durch die Blenden vor dem Graphitmonochromator bestimmt. Letzterer unterdrückt im Wesentlichen den Bremsstrahlungsuntergrund. Bei senkrechtem Einfall besitzt der Röntgenfleck auf

der Probe einen Durchmesser von ungefähr 1 mm. Mittels der Kreise  $\vartheta$  und  $\omega$  wird der Detektor bzw. die Probe bzgl. des einfallenden Strahls justiert. Dabei stehen beide Drehachsen senkrecht auf der Diffraktionsebene. Durch die Kreise  $\varphi$  und  $\chi$  wird die Probe um die Oberflächennormale gedreht bzw. gekippt; damit können beliebige reziproke Gittervektoren aus der oberen Hälfte der Eulerkugel (Abb. 3.4) in die Diffraktionsebene hineingedreht werden.

Beim Diffraktometer 3003 PTS der Firma Seifert wird eine Parallelstrahlgeometrie verwendet (Abb. 3.2 (b)). Dazu wird ein Teil der im Linienfokus der Röhre erzeugten divergenten Röntgenstrahlung von einem sog. parabolischen Multilayer-Röntgenspiegel, auch Göbelspiegel genannt [Goe96], in ein paralleles Strahlenbündel umgewandelt (Winkelauflösung  $0.03^\circ$ ). Der Röntgenspiegel ist aus einem parabelförmigen Multischichtensystem aus Wolfram und Silizium mit Schichtdicken von 1.5-10 nm aufgebaut. Die Abstände dieses Übergitters aus stark und schwach streuenden Materialien sind nun so konzipiert, daß für die einfallende Röntgenstrahlung an jeder Stelle des Spiegels die Braggbedingung Gl. 3.2 erfüllt ist. Durch die parabolische Form wird Röntgenstrahlung aus einem Winkelbereich von ca.  $3^\circ$  in einen Winkelbereich von ca.  $0.03^\circ$  gebracht. Auf der Sekundärseite fokussiert ein zweiter Röntgenspiegel den an der Probe gebeugten Parallelstrahl in den Detektor. Der Linienfokus hat eine Länge von ca. 15 mm auf dem Probenhalter senkrecht zur Diffraktionsebene. Zusätzlich zu den Kreisen des Diffraktometers D5000 kann die Probe mit einem speziellen Goniometerkopf um zwei zueinander senkrechte Richtungen bzgl. der  $\varphi$ -Achse verkippt werden. Alternativ können größere Proben (z.B. Wafer) mit einem x-y-Tisch untersucht werden. Durch die Verwendung des Linienfokus und der Parallelstrahlgeometrie wird ein größerer Teil der Röntgenstrahlung im Vergleich zum Diffraktometer D5000 genutzt und in dieser Arbeit konnten Schichten von nur 1 nm Dicke untersucht werden (Kap. 5.2.1.5). Es ist auch möglich nicht-plan-parallele Proben wie Ablationstargets zu analysieren. Bei der fokussierenden Anordnung des D5000 führen Fehler in der Höhenjustage zu falschen Peakpositionen; die Parallelstrahlgeometrie ist gegen diese Justagefehler unempfindlich [Sch98].

### 3.1.3 Bestimmung von Netzebenenabstand, Dehnungsvariation und Kristallitgröße

Mit Hilfe eines  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans, der einer Bewegung entlang der Ursprungsgerade durch einen reziproken Gitterpunkt  $\vec{G}_{hkl}$  entspricht, erhält man die zugehörigen Netzebenenabstände  $d_{hkl}$  (Abb. 3.3). Die Halbwertsbreite des Scans wird durch Dehnungsvariationen und Kristallitgrößeneffekte in Richtung  $\vec{G}_{hkl}$  bestimmt.

Experimentell wird zuerst der reziproke Gittervektor  $\vec{G}_{hkl}$  mit Hilfe des  $\varphi$ - und  $\chi$ -Kreises in die Diffraktionsebene gedreht. Nachfolgend wird die Probe mit dem  $\omega$ -Kreis um den Winkel  $\vartheta$  bewegt, während der Detektor im gleichen Drehsinn mit doppelter Winkelgeschwindigkeit um  $2\vartheta$  rotiert wird. Netzebenen, deren Oberflächennormale parallel zur Winkelhalbierenden von einfallender und gebeugter Welle liegen, führen entsprechend der Braggschen Gleichung zu einem Röntgenreflex. Aus dem gemessenen  $2\theta$ -Wert ergibt sich mit Gl. 3.2 die zugehörige Gitterkonstante.

Eine Variation der Netzebenenabstände  $\Delta d_{hkl}$  wie auch die endliche Kristallitgröße  $L$  in Richtung von  $\vec{G}_{hkl}$  führen im reziproken Raum zu einer Verbreiterung des Gitterpunktes  $\vec{G}_{hkl}$  in radialer Richtung. In den Messergebnissen spiegelt sich diese Ausdehnung des Gitterpunktes in einer Vergrößerung der Halbwertsbreite  $\beta_M$  des Reflexes im  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan wider.

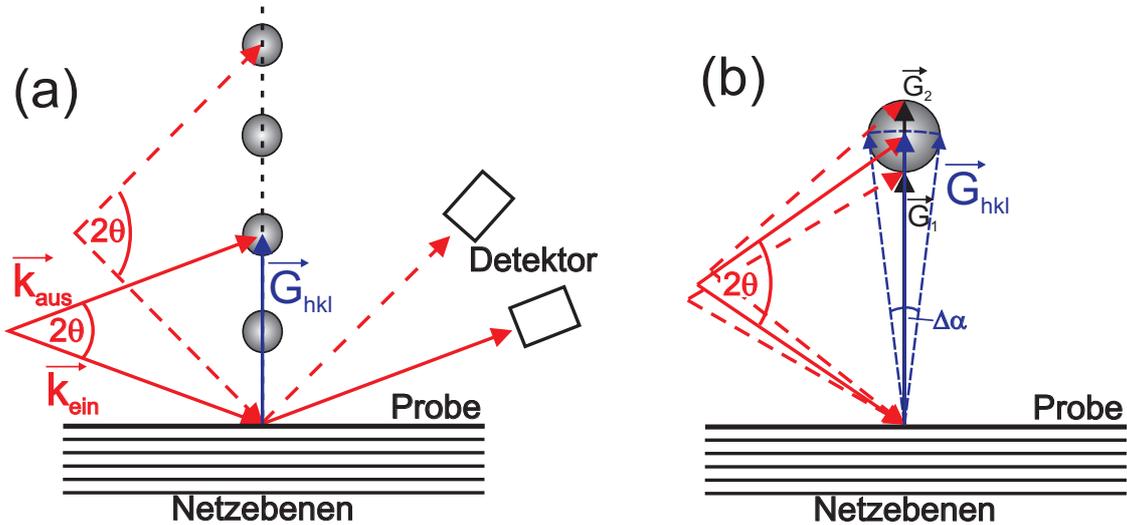
Der Einfluss  $\beta_D$  einer Dehnungsverteilung  $\Delta\varepsilon$  auf die Halbwertsbreite ergibt sich durch Differentiation des Braggschen Gesetzes (Gl. 3.2):

$$\beta_D[\text{rad}] = \Delta(2\theta_{hkl}) = 2 \cdot \Delta\varepsilon \cdot \tan\theta_{hkl} \quad \text{mit} \quad \Delta\varepsilon = \frac{\Delta d_{hkl}}{d_{hkl}} \quad (3.5)$$

Die durch die Kristallitgröße bedingte Verbreiterung  $\beta_K$  lässt sich mit der Scherrer-Formel ausdrücken [Klu74] :

$$\beta_K[\text{rad}] = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta_{hkl}} \quad (3.6)$$

Hierbei ist  $L$  die mittlere Ausdehnung der Kristallite in Richtung  $\vec{G}_{hkl}$  und  $K$  eine Konstante, die sowohl von der Form der Kristallite als auch von der Definition von  $L$  und  $\beta_K$  abhängt; für kubische Kristallsysteme kann  $K \approx 1$  angenommen werden.



**Abbildung 3.3:** (a) Ewaldkonstruktion bei einem  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan nach [Sav91]; die Gitterpunkte im reziproken Raum besitzen ein endliches Volumen; (b) Beitrag  $\Delta\alpha$  einer endlichen Kristallitgröße auf den polaren Verteilungsscan (Gl. 3.11 in Kap. 3.1.4)

Die Überlagerung dieser beiden Beiträge zur Gesamtliniensbreite hängt entscheidend von der Linienform der Profile ab [Klu74]. So ergibt sich bei Cauchyprofilen eine lineare Addition der Halbwertsbreiten. Im Grenzfall gaußförmiger Profile, der hier angenommen wird, addieren sich die Halbwertsbreiten quadratisch:

$$\beta_M^2 = \beta_K^2 + \beta_D^2 \quad (3.7)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.5 und 3.6 ergibt sich:

$$\beta_M^2 = \frac{K^2 \cdot \lambda^2}{L^2 \cdot \cos^2 \theta_{hkl}} + 4 \cdot \Delta\varepsilon^2 \cdot \tan^2 \theta_{hkl} \quad (3.8)$$

Mit Hilfe von  $\theta$ -Winkeln höherer Reflexe ( $n=1,2,\dots$  in Gl. 3.2) der Netzebenenschar (hkl) kann die mittlere Dehnungsverteilung  $\Delta\varepsilon$  und die Kristallitgröße  $L$  bestimmt werden. Der experimentelle Aufbau ruft weitere Verbreiterungen in den  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans hervor, die, wie in [Rol99] beschrieben, berücksichtigt werden können.

### 3.1.4 Bestimmung von Textur und Mosaizität

Die Textur ist definiert als die Orientierungsverteilung der Kristallite einer Phase [Was62]. In der vorliegenden Arbeit wurde mit sog. Polfiguren die Epitaxiebeziehung zwischen aufgetragenen Schichten und dem Substrat bestimmt.

#### Polfigur

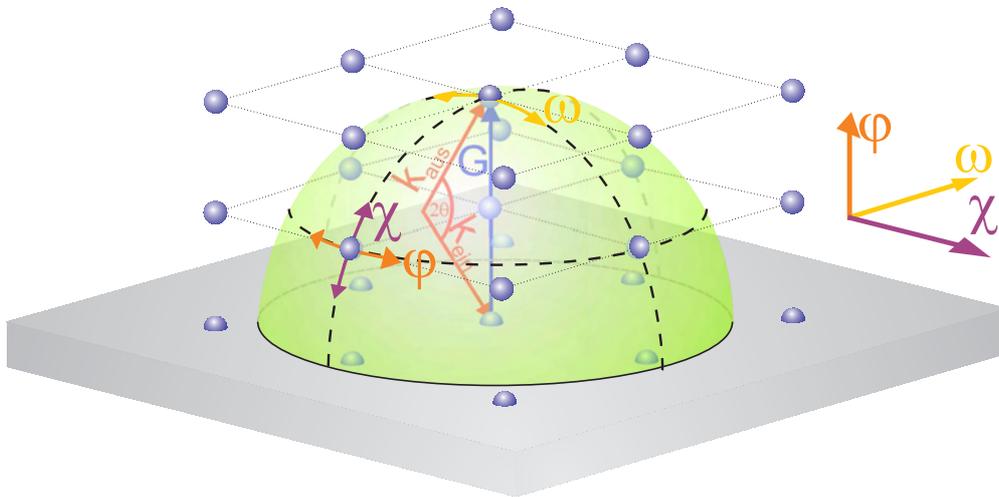
Zur Bestimmung der Textur wird bei der Polfigurmessung ein fester (hkl)-Reflex ( $\vartheta = 2\theta_{hkl}$  und  $\omega = \theta_{hkl}$ ) untersucht. Weisen Kristalle Netzebenen mit Abstand  $d_{hkl}$  auf, so wird durch Variation des Polarwinkels  $\chi$  (max.  $0^\circ - 90^\circ$ ) und des Azimutalwinkels  $\varphi$  (max.  $0^\circ - 360^\circ$ ) diesen Kristallen Gelegenheit zur Reflexion gegeben. Abbildung 3.4 zeigt die Situation im reziproken Raum: alle Gitterpunkte,

die die Ewaldkugel (grün) schneiden, liefern eine Intensität in der Polfigurmessung. Somit erhält man die Häufigkeitsverteilung (Poldichte) der Flächennormale auf den  $\{hkl\}$ -Netzebenenscharen.

Dargestellt wird die Polfigur durch stereographische Projektion in die Äquatorialebene. Dazu verbindet man den Einheitsvektor parallel zum reziproken Gittervektor  $\vec{G}_{hkl}$  mit dem Südpol der Einheitskugel und der Schnittpunkt mit der Äquatorialebene entspricht der stereographischen Projektion der zugehörigen Netzebenen. Der Zusammenhang mit den im Experiment bestimmten Winkeln  $\varphi$  und  $\chi$  und den in Polarkoordinaten  $(r_{Stereo}|\varphi_{Stereo})$  angegebenen Punkten in der Äquatorebene lautet:

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

Um eine Orientierungsbeziehung (Epitaxiebeziehung) zwischen Substrat und Schicht nachzuweisen, werden sowohl vom Substrat als auch von der Schicht Polfiguren aufgenommen und die daraus resultierenden Orientierungen der Kristallite zueinander in Bezug gesetzt.



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung eines (tetragonalen) reziproken Gitters und einer 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  $\omega$ -,  $\varphi$ - und  $\chi$ -Scan eingezeichnet

Für eine quantitative Analyse der Mosaizität (Fehlorientierung) sind die Werte aus einer Polfigurmessung aufgrund der geringen Auflösung, die durch die begrenzte Messzeit bedingt wird, meist nicht ausreichend. Deshalb führt man zu diesem Zweck  $\varphi$ -,  $\chi$ - bzw.  $\omega$ -Scans von einem Pol mit höherer Auflösung durch Wahl von kleineren Blenden und Schrittweiten durch.

#### Polare Texturbestimmung / $\chi$ -Scan

Durch einen  $\chi$ -Scan wird die polare Textur, d.h. die Verkippung (Tilt) der Kristallite gegen die Probennormale bestimmt (Abb. 3.4). Dabei gilt  $\vartheta = 2\theta_{hkl}$  und  $\omega = \theta_{hkl}$ , wobei  $\theta_{hkl}$  den Glanzwinkel der Netzebenenschar  $\{hkl\}$  darstellt. Der Azimutalwinkel  $\varphi$  wird so gewählt, dass  $\vec{G}_{hkl}$  in der Diffraktionsebene liegt. Die Halbwertsbreite eines  $\chi$ -Scans ist dann ein direktes Maß für den Tilt.

#### Rockingkurve / $\omega$ -Scan

Die Rockingkurve ( $\omega$ -Scan) bestimmt die Verdrehung der Kristallite um die  $\omega$ -Achse, die immer senkrecht auf der Diffraktionsebene steht. Bei festem Detektorwinkel  $\vartheta = 2\theta_{hkl}$  wird die Probe mit dem  $\omega$ -Kreis durch den Glanzwinkel  $\theta_{hkl}$  hindurchgedreht (Abb. 3.4). Bei  $\chi = 0^\circ$  und unter

der Annahme einer isotropen Verkippung der Kristallite gegen die Probenormale entspricht die Halbwertsbreite aus der Rockingkurve dem Tilt. Somit geben in diesem Fall die Halbwertsbreiten aus dem  $\chi$ -Scan und der Rockingkurve den gleichen physikalischen Inhalt wieder. Jedoch besitzt die Rockingkurve aufgrund der Bewegung in der Diffraktionsebene, in der die Strahlung eine geringere Divergenz aufweist und durch den Wegfall der Defokalisation [Pre95] eine höhere Auflösung. Dies ist gerade bei der Untersuchung von Einkristallen und Schichten geringer Mosaizität wichtig.

### Azimutale Texturbestimmung / $\varphi$ -Scan

Durch einen  $\varphi$ -Scan wird die azimutale Textur, d.h. die Verdrehung (Twist) der Kristallite um die Probenormale bestimmt (Abb. 3.4). Dazu wird ein (hkl)-Reflex gewählt, der so weit wie möglich in der Äquatorialebene liegt und bei dem festen Detektorwinkel  $\vartheta = 2\theta_{hkl}$  eine Drehung um die  $\varphi$ -Achse (Probenormale) vorgenommen. Nach [Hes95] führt eine isotrope Verkippung der Kristallite gegen die Probenormale zu einer Verbreiterung der  $\varphi$ -Scans. Dieser Beitrag ist um so geringer, je größer der Polarwinkel  $\chi$  ist. Nimmt man an, dass die Verdrehung und die Verkippung der Kristallite voneinander unabhängig sind und es sich um gaußförmige Verteilungsprofile handelt, so resultiert daraus eine korrigierte Halbwertsbreite  $\Delta\varphi_{Kor}$ :

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

Dabei sind  $\Delta\varphi_{Mes}$  und  $\Delta\chi_{Mes}$  die gemessenen Halbwertsbreiten eines (hkl)-Reflexes. Der Parameter  $M$  ist von  $\chi$  abhängig:  $M(45^\circ) = 1$ ,  $M(54.74^\circ) = 0.71$ ,  $M(60.7^\circ) = 0.58$ ,  $M(70.5^\circ) = 0.35$ ,  $M(72.5^\circ) = 0.32$ ,  $M(76.7^\circ) = 0.27$

### Einfluss der Kristallitgröße auf die Bestimmung der polaren und azimutalen Textur

Bei sehr kleinen Kristalliten führt die endliche Größe der Kristallite nach Gleichung 3.6 zu einer Verbreiterung der Gitterpunkte im reziproken Raum, die mit einem  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan gemessen wird. Speziell für kleine Kristalle ergibt dies einen merklichen Beitrag  $\Delta\alpha$  in den azimutalen und polaren Verteilungsscans. Unter der Annahme einer isotropen Kristallitgröße (sphärische reziproke Gitterpunkte) lässt sich zwischen der Breite  $\Delta(2\theta_{hkl})$  und der Breite  $\Delta\alpha$  eines Scans um eine Achse senkrecht zu  $\vec{G}_{hkl}$  die Beziehung  $\Delta\alpha \cdot |\vec{G}_{hkl}| = |\vec{G}_2| - |\vec{G}_1|$  herleiten (Abb. 3.3 (b)). Daraus erhält man mit Gl. 3.2 und 3.4 durch Umformung [Seg91]:

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta(2\theta)}{2 \cdot \sin\theta} \cdot \cos\theta \quad (3.11)$$

Die um den Einfluß der Kristallitgröße korrigierte Halbwertsbreite  $\Delta\chi_{Kor}$  bzw.  $\Delta\omega_{Kor}$  (bei  $\chi=0^\circ$ ) der polaren Poldichtevertelung (Tilt) ergibt sich wiederum unter Annahme gaußförmiger Profile zu:

$$\Delta\chi_{Kor} = \sqrt{(\Delta\chi_{Mes})^2 - (\Delta\alpha)^2} \quad (3.12)$$

Im Falle eines Azimutal-Scans bei einem Polarwinkel  $\chi$  ist der Winkel zwischen  $\vec{G}_{hkl}$  und der  $\varphi$ -Drehachse, nämlich  $\chi$ , ungleich Null und die Beziehung 3.12 modifiziert sich zu:

$$\Delta\varphi_{Kor} = \sqrt{(\Delta\varphi_{Mes})^2 - \left(\frac{\Delta\alpha}{\sin\chi}\right)^2} \quad (3.13)$$

Ist die Kristallitgröße nicht isotrop verteilt, so führt nur die Verbreiterung in den  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans zu einem Beitrag  $\Delta\alpha$  in den polaren bzw. azimutalen Verteilungsscans, die durch die endliche Kristallitgröße parallel zur Probenoberfläche hervorgerufen wird. Speziell für sehr dünne Schichten entarten die reziproken Gitterpunkte zunehmend zu Stangen in Richtung der Probenormalen. Somit weisen  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans von reziproken Gittervektoren  $\vec{G}_{hkl}$  parallel zur Probenormalen nach Gleichung

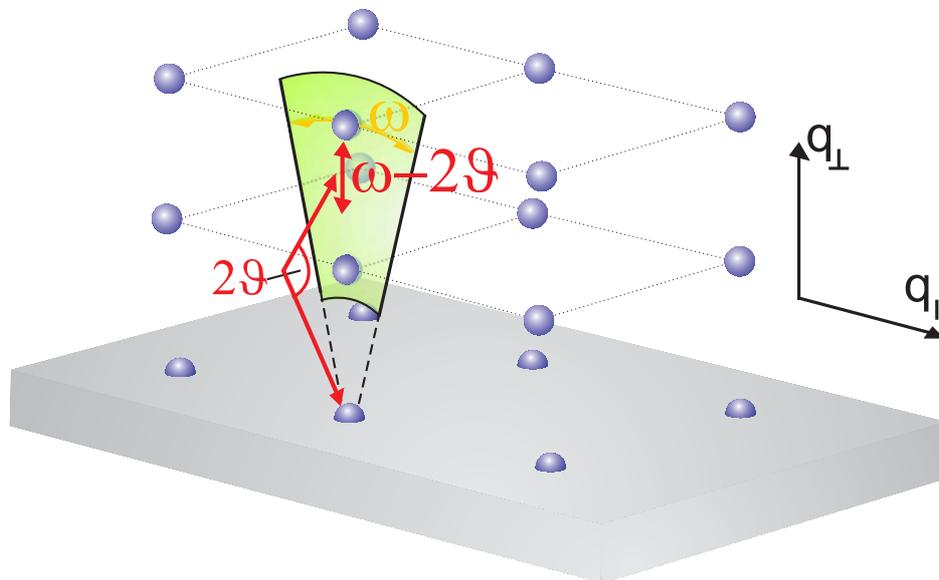
3.5 eine große Halbwertsbreite auf. Diese hat aber auf die gemessenen Verteilungsscans keinen Einfluss. Lediglich die endliche Kristallitgröße in lateraler Richtung führt zu einem Beitrag  $\Delta\alpha$  in den Verteilungsscans, der durch Gleichung 3.12 bzw. 3.13 berücksichtigt werden kann.

Dabei ist für  $\Delta(2\theta)$  die Halbwertsbreite eines  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans einzusetzen, dessen reziproker Gittervektor sich in der Probenoberfläche befindet ( $\Delta(2\theta_{ebene})$ ). Da die Vermessung solch eines Reflexes experimentell schwer zugänglich ist, benutzt man stattdessen einen möglichst weit in der Ebene liegenden Reflex ( $\chi > 70^\circ$ ). Somit modifiziert sich Gl. 3.11 zu:

$$\Delta\alpha = \frac{\Delta(2\theta_{ebene})}{2 \cdot \sin\theta_{hkl}} \cdot \cos\theta_{ebene} \quad (3.14)$$

### 3.1.5 Reciprocal Space Mapping

Beim sog. "Reciprocal Space Mapping" (RSM) wird, wie in Abb. 3.5 dargestellt, ein Schnitt durch den reziproken Raum gelegt. Experimentell werden in der Umgebung eines reziproken Gitterpunktes viele  $\omega$ - $2\vartheta$ -Scans durchgeführt, wobei der jeweilige  $\omega$ -Startwert schrittweise erhöht wird.



**Abbildung 3.5:** Reziprokes Gitter und Schnitt, der durch ein Reciprocal Space Mapping vermessen wird

Üblicherweise werden RSM-Messungen in den Koordinaten  $q_{\perp}$  und  $q_{\parallel}$  angegeben [Spi05]:

$$q_{\perp} = R_{Ewald} \cdot (\sin\omega - \sin(2\vartheta - \omega)) \quad \text{bzw.} \quad q_{\parallel} = R_{Ewald} \cdot (\cos\omega - \cos(2\vartheta - \omega)) \quad (3.15)$$

In gleicher Weise kann der reziproke Raum auch mit  $\varphi$ - $2\vartheta$ - bzw.  $\chi$ - $2\vartheta$ -Scans untersucht werden. Da sowohl in Richtung eines  $G$ -Vektors als auch senkrecht zu ihm gescannt wird, beinhaltet eine RSM-Messung sowohl Informationen über Gitterkonstanten, Kristallitgrößen und Dehnungen als auch über die Mosaizität.

### 3.1.6 Bestimmung der Versetzungsdichte

Mittels Röntgenbeugungsmessungen lassen sich auch Aussagen über die Versetzungsdichte  $D$  von Schichten machen. Ayers [Aye94] zeigte, dass sich die Versetzungsdichte dabei aus den Halbwertsbreiten der Rockingkurven verschiedener Reflexe bestimmen lässt. Die Versetzungen verbreitern diese einerseits durch Verdrehung des Kristallgitters und andererseits beeinflusst das Dehnungsfeld der Versetzung den Braggwinkel des Kristalls. Für das Aussehen der Rockingkurve wurde ein

Gaußsches Profil angenommen. Die gemessene Halbwertsbreite  $\beta_m$  (mit offenem Detektor und Parallelstrahlgeometrie) läßt sich nun als Überlagerung folgender Beiträge interpretieren:

$$\beta_m^2 = \beta_0^2 + \beta_d^2 + \beta_\alpha^2 + \beta_\epsilon^2 + \beta_L^2 + \beta_r^2 \quad (3.16)$$

Dabei stellen  $\beta_0$  und  $\beta_d$  die intrinsischen Halbwertsbreiten der Rockingkurven vom untersuchten Kristall und vom verwendeten Monochromatorkristall dar und können in den meisten Fällen vernachlässigt werden (Beitrag zur Rockingkurve  $< 0.003^\circ$ ).

$\beta_\alpha$  steht für die Verbreiterung aufgrund der Verdrehung (Verkippung) des Kristallgitters in der Umgebung von Versetzungen. Dabei wird angenommen, dass der Kristall aus zusammenhängenden Mosaikblöcken besteht, wobei jeder Mosaikblock mit einer Versetzung verbunden ist, die ihn gegenüber seinem Nachbarn verdreht. Unter der Annahme, dass die Orientierung der Mosaikblöcke einer Gaußverteilung unterliegt, lässt sich die mittlere Fehlorientierung  $|\theta - \Phi|$  unter den Mosaikkristallen angeben:

$$|\theta - \Phi| = \frac{\beta_\alpha}{\sqrt{(2\pi \cdot \ln 2)}} \quad (3.17)$$

Unter der Annahme einer statistischen Verteilung der Versetzungen (mittlerer Abstand  $1/\sqrt{D}$ ) ergibt sich andererseits mit dem Burgersvektor  $b$ :

$$|\theta - \Phi| \approx b \cdot \sqrt{D}$$

Damit lässt sich aus der Halbwertsbreite der Rockingkurve auf die Versetzungsdichte  $D$  zurückschließen:

$$D \approx \frac{\beta_\alpha^2}{2\pi \cdot \ln 2 \cdot b^2} \approx \frac{\beta_\alpha^2}{4.36 \cdot b^2} \quad (3.18)$$

$$\beta_\alpha^2 = 2\pi \cdot \ln 2 \cdot b^2 \cdot D = K_\alpha$$

Für  $\beta_\epsilon$  wird angenommen, dass die statistisch verteilten Versetzungen die gaußverteilte lokale Dehnung vergrößern und somit die Rockingkurve verbreitern. Durch Differenzieren des Bragg'schen Gesetzes 3.2 ergibt sich:

$$|\Delta\theta| = \frac{\Delta d}{d} \cdot \tan \theta = \Delta\epsilon \cdot \tan \theta = \beta_\epsilon$$

$$\beta_\epsilon^2 = \Delta\epsilon^2 \cdot \tan^2 \theta = K_\epsilon \cdot \tan^2 \theta$$

$K_\epsilon$  berechnet sich im Falle von  $60^\circ$  Versetzungen wie folgt:

$$K_\epsilon = 0.160 \cdot b^2 \cdot D \cdot |\ln(2 \cdot 10^{-7} \text{ cm} \cdot \sqrt{D})| = (\Delta\epsilon)^2 \quad (3.19)$$

Die Verbreiterung  $\beta_L$  der Rockingkurve aufgrund der Kristallitgröße  $L$  wird bei dünnen Schichten meistens nur durch die Schichtdicke  $h$  verursacht.

$$\beta_L^2 = \left[ \frac{4 \cdot \ln 2}{\pi \cdot h^2} \right] \left( \frac{\lambda^2}{\cos^2 \theta} \right)$$

Der Krümmungsbeitrag der Probe  $\beta_r$  zur Halbwertsbreite berechnet sich zu

$$\beta_r^2 = \frac{w^2}{r^2 \cdot \sin^2 \theta} = \frac{K_r}{\sin^2 \theta}$$

wobei  $w$  die Breite des Röntgenstrahls und  $r$  den Krümmungsradius angibt. In den meisten Fällen (wenn das Substrat sehr viel dicker als die Schicht ist) kann dieser Beitrag vernachlässigt werden. Damit lässt sich nun Gleichung 3.16 schreiben als:

$$\beta_m^2 = K_\alpha + K_\epsilon \cdot \tan^2 \theta + [4 \cdot \ln 2 / (\pi \cdot h^2)] (\lambda^2 / \cos^2(\theta) + K_r / \sin^2 \theta) \quad (3.20)$$

Durch Messung von drei unabhängigen Reflexen bei unterschiedlichen  $\theta$ -Werten können die drei Unbekannten  $K_\alpha$ ,  $K_\epsilon$  und  $K_r$  bestimmt werden (bei Vernachlässigung der intrinsischen Halbwertsbreiten). Dann lässt sich aus  $K_\alpha$  und  $K_\epsilon$  unabhängig die Versetzungsdichte bestimmen.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Röntgendiffraktometer mit sekundärseitigem Analysator (parabolischer Röntgenspiegel) im Gegensatz zum offenen Detektor bei obiger Betrachtung verwendet. Als Folge davon liefern  $K_\epsilon$  (Mikrodehnung  $\Delta\epsilon$ ) und der Schichtdickenterm für die Messung der Rockingkurve keinen Beitrag. Die hohe Auflösung des Diffraktometers lässt zu, die intrinsischen Halbwertsbreiten zu vernachlässigen. Der Krümmungsbeitrag der Probe  $\beta_r$  spielt ebenfalls keine Rolle, da die Rockingkurve der Si-Substrate keine Verbreiterung aufwies. Mit diesen Annahmen vereinfacht sich Gleichung 3.20 zu:

$$\beta_m^2 \approx K_\alpha \quad (3.21)$$

Somit lässt sich aus der Rockingkurve unter der Annahme einer Zufallsverteilung der Versetzungen die Dichte  $D$  berechnen. In diesem Fall kommt also die Halbwertsbreite der Rockingkurve nur durch Versetzungen zustande ( $b$  ist der Burgersvektor (für  $60^\circ$  Versetzungen:  $b = \text{Gitterkonstante}/\sqrt{2}$ ):

$$D = \frac{\beta_\alpha^2}{4.36 \cdot b^2} \quad (3.22)$$

Wie bereits in Gl. 3.8 angegeben, erhält man aus  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans bei Verwendung eines Monochromators die Mikrodehnung und damit unter Verwendung von Gl.3.19 eine unabhängige Bestimmung der Versetzungsdichte. Im Prinzip sollten sich identische Werte für die Versetzungsdichte (nach Gl. 3.18 und Gl. 3.19) ergeben, sofern die Annahme einer statistischen Verteilung der Versetzungen zutrifft. Deutliche Abweichungen sind als Hinweis zu werten, dass die Versetzungen zu einem nennenswerten Anteil in diskreten Kleinwinkelkorngrenzen lokalisiert sind.

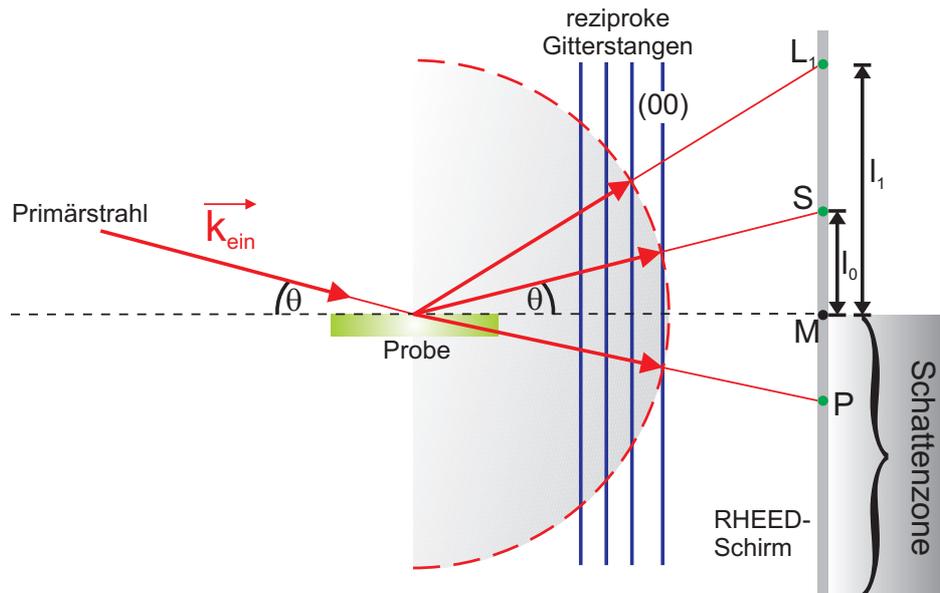
## 3.2 Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)

Die Elektronenbeugung unter streifendem Einfall (**R**eflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction, RHEED) liefert Informationen bzgl. der Morphologie und kristallinen Struktur [Bra99, Sch06, Lei07]. Dabei zeichnet sich RHEED durch eine extreme Oberflächenempfindlichkeit aus, deren Ursache im streifenden Einfall der Elektronen begründet liegt. Zudem ist eine in-situ Charakterisierung des Wachstums kristalliner Schichten unter UHV-Bedingungen bis zu mehreren Millibar bei differentieller Pumpung möglich [Kle99].

Abbildung 3.6 zeigt eine schematische Darstellung der Beugungsgeometrie bei RHEED. Ein monoenergetischer Elektronenstrahl (verwendete Energie 30 keV) trifft unter einem sehr kleinen Einfallswinkel  $\theta$  ( $< 5^\circ$ ) auf die Probe. Daher beträgt die mittlere Eindringtiefe der Elektronen in den Festkörper nur wenige Atomlagen und die Elektronen werden nur in diesem oberflächennahen Bereich des Kristallgitters gebeugt. Das Beugungsbild wird an einem der Elektronenquelle gegenüberliegenden Fluoreszenzschirm sichtbar.

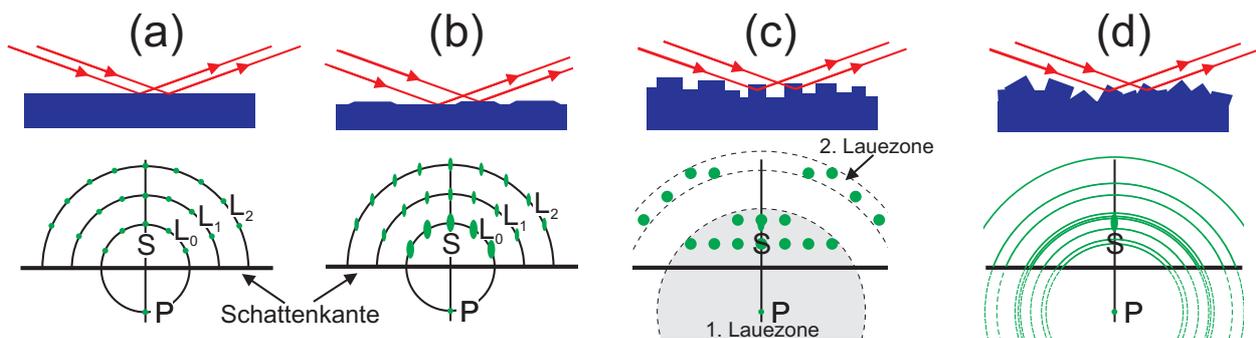
Die wesentlichen Strukturen von RHEED-Beugungsbildern lassen sich, analog zur Röntgenbeugung, im Rahmen der kinematischen Streutheorie mit der Ewald-Konstruktion beschreiben. Beugungsreflexe ergeben sich nur, wenn die Laue-Gleichung 3.1 erfüllt ist. Aufgrund der geringen Eindringtiefe der Elektronen kann die Periodizität des beugenden Volumens senkrecht zur Oberfläche für gewöhnlich vernachlässigt werden und es muss eine Beugung an einem 2D-Oberflächengitter betrachtet werden. Das reziproke Gitter einer idealen kristallinen Oberfläche ist deshalb zu einer periodischen Anordnung von sog. Gitterstangen entartet, die senkrecht auf der Probenoberfläche im Ortsraum stehen. Diese Stangen schneiden die Ewaldkugel unter einem kleinen Winkel und die Projektion der Schnittpunkte auf den Fluoreszenzschirm liefert die sichtbaren Beugungsreflexe.

Aufgrund der geometrischen Ausdehnung der Probe können Beugungsreflexe nur oberhalb der sog. Schattenkante beobachtet werden. Durch den flachen Einfallswinkel läuft häufig ein Teil des Primärstrahls an der Probe vorbei und trifft direkt im Punkt P auf den RHEED-Schirm. Der dort sichtbare Intensitätsfleck wird als (000)-Reflex bezeichnet, da er mit dem Ursprung des reziproken Gitters zusammenfällt.



**Abbildung 3.6:** Schematische Darstellung der RHEED-Beugungsgeometrie mit Ewald-Konstruktion

Das RHEED-Beugungsbild weist nach dieser Konstruktion punktförmige Beugungsreflexe auf, die auf den sog. Lauekreisen  $L_n$  mit Radius  $l_n$  und Mittelpunkt  $M$  liegen ( $n \geq 0$ ). Der spiegelnd reflektierte Strahl  $S$  befindet sich auf dem Lauekreis 0ter Ordnung (Abb. 3.7 (a)). Die verbleibenden Reflexe im Beugungsbild werden nach den zugehörigen reziproken Gitterstangen bezeichnet. Die Nomenklatur letzterer mit zwei Indizes stimmt i.a. nicht mit der Bezeichnung der Gittervektoren im Volumen (vgl. Millersche Indizes bei der Röntgenbeugung) überein. Liegt eine Oberflächenrekonstruktion vor, so werden gebrochenzahlige Indizes zur Bezeichnung der Reflexe des Übergitters verwendet. Grundsätzlich lassen sich aus der Position der Reflexe auf den Lauekreisen die beiden Gitterparameter der Oberflächenzelle abschätzen (Meßgenauigkeit ca. 1%).



**Abbildung 3.7:** Schematische Darstellung von RHEED-Beugungsbildern für verschiedene Oberflächenbeschaffenheiten: (a) ideale glatte Oberfläche und keinerlei instrumentelle Verbreiterungen, (b) Oberfläche mit begrenzten kristallographisch perfekten Bereichen, (c) raue Oberfläche (Orientierung vorhanden) und (d) polykristalline Oberfläche

Die reziproken Gittergeraden sind nur für den theoretischen Fall einer idealen Kristalloberfläche mit unendlicher Ausdehnung eine zutreffende Beschreibung. Befinden sich strukturelle Defekte wie Korngrenzen, Fremdphasen oder niedrige Stufen an der Oberfläche, so sind die zusammenhängenden kristallographisch perfekten Bereiche wesentlich begrenzt. Zudem besitzt der Elektronenstrahl nur eine endliche Divergenz und auch seine Energie unterliegt einer Verbreiterung. Diese beiden Effekte führen zu einer Verbreiterung der Gitterstangen. Bei der Ewald-Konstruktion ergeben sich dann,

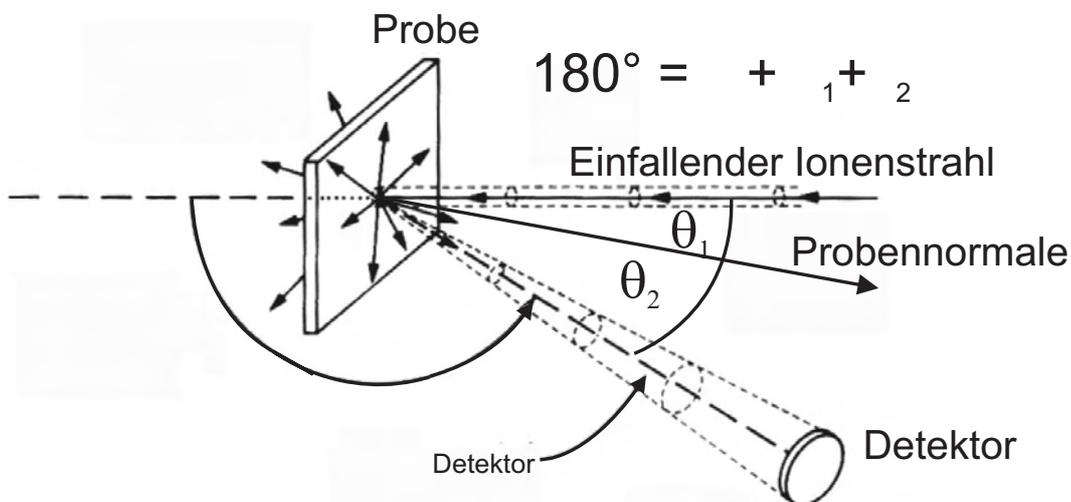
insbesondere für die Reflexe auf  $L_0$ , langgezogene Schnittflächen, die als “streaks” bezeichnet werden (Abb. 3.7 (b)). Für die in dieser Arbeit verwendeten Materialien mit einer Gitterkonstanten von kleiner  $5.5 \text{ \AA}$  und der maximalen Elektronenenergie von  $30 \text{ keV}$  konnten nur Reflexe auf dem 0-ten Lauekreis auf dem Schirm beobachtet werden.

Befinden sich auf der untersuchten Oberfläche stärkere Rauigkeiten (Inseln, hohe Stufen, Löcher...), so erhält man ein völlig andersartiges Beugungsmuster (Abb. 3.7 (c)). Die hohe Energie des Elektronenstrahls ermöglicht die Durchstrahlung dieser Strukturen und die Beugung der Elektronen erfolgt hier am 3D-Gitter der durchstrahlten Bereiche. Bei der Ewaldkonstruktion ergeben sich nun die Beugungsreflexe als Schnitt eines 3D-Punktgitters mit der Ewaldkugel. Sind die durchstrahlten Kristallite orientiert, so erhält man auf dem Schirm ein punktförmiges Beugungsmuster, das der Symmetrie des zugrundeliegenden 3D-Gitters entspricht. Bei großen Gitterkonstanten ist es auch möglich mehrere sog. Lauezonen ähnlich wie bei Beugungsbildern im Transmissionselektronenmikroskop zu beobachten.

Neben den durch elastische Streuprozesse beschreibbaren Beugungsmustern gibt es wegen der starken Wechselwirkung der Elektronen mit dem streuenden Festkörper weitere Erscheinungen, die durch inelastische Prozesse und Mehrfachstreuung hervorgerufen werden. Hierzu gehören die Kikuchi-Linien bzw. Kikuchi-Bänder. Sie erscheinen als leicht parabolisch gekrümmte helle oder dunkle Linien im Beugungsbild. Mit ihrer Hilfe kann die Probe sehr empfindliche bzgl. des Elektronenstrahls ausgerichtet werden. Durch Mehrfachstreuung können zusätzliche Reflexe auftreten.

### 3.3 Rutherford-Rückstreu-spektrometrie (RBS)

Die Rutherford-Rückstreu-spektrometrie (**R**utherford **B**ackscattering **S**pectrometry, RBS) dient der tiefenaufgelösten Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (Stöchiometrie) einer Probe, ohne dabei die Probe präparieren bzw. abtragen zu müssen [Chu78]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden He-Ionen mit einer Energie von  $1.8\text{-}3.5 \text{ MeV}$  auf die Probe geschossen. Der Probenhalter wurde mit dem Zwei-Achsen-Goniometer um  $\theta_1 = 7\text{-}10^\circ$  gegen die Einfallsrichtung gekippt und während der Messung um die Probennormale rotiert. Dadurch schließt man ungewollte Channelingeffekte aus. Ein Siliziumsperrschicht-Detektor registriert energieaufgelöst die rückgestreuten He-Ionen unter dem Streuwinkel  $\theta = 170^\circ$  gegen die Einfallsrichtung (Energieauflösung ca.  $18 \text{ keV}$ ). Mit einem Vielkanalanalysator werden die Pulse ausgelesen und im Computer ausgewertet (Abb. 3.8).



**Abbildung 3.8:** Geometrie bei RBS: Einfallswinkel  $\theta_1$ , Detektorwinkel  $\theta_2$ , Streuwinkel  $\theta$  und Raumwinkel des Detektors  $\Omega_{\text{Detektor}}$  nach [Chu78]

**Elementanalyse** Die Information über die chemische Zusammensetzung beruht auf der elastischen Streuung der Projektionen an den Targetatomkernen. Das Verhältnis der Energie nach bzw. vor dem Stoß  $E_{nach}$  und  $E_{vor}$  definiert den sog. kinematischen Faktor  $K$ , der bei fester Ionenmasse  $M_I$  und Streuwinkel  $\theta$  lediglich eine Funktion der Targetmasse  $M_T$  ist. Aus Energie- und Impulserhaltung folgt für  $K$  [Str86]:

$$K := \frac{E_{nach}}{E_{vor}} = \left[ \frac{\sqrt{M_T^2 - M_I^2 \cdot \sin^2 \theta} + M_I \cdot \cos \theta}{M_I + M_T} \right]^2 \quad (3.23)$$

Damit lassen sich aus der unterschiedlichen Energie der Rückstreuionen Rückschlüsse auf die chemische Zusammensetzung der Probe ziehen.

**Tiefenverteilung** Die Tiefenverteilung der einzelnen Elemente erhält man aus dem inelastischen Energieverlust der Projektionen an den Elektronen des Festkörpers.  $\Delta E_{in}(z)$  und  $\Delta E_{out}(z)$  stellen den Energieverlust auf dem Weg zum Stoßpartner (in der Tiefe  $z$ ) und wieder zurück zur Oberfläche dar. Ist  $E_0$  die Energie des auf die Probe einfallenden Ionenstrahls,  $\theta_1$  der Einfallswinkel zur Probennormalen und  $E(z)$  die Energie unmittelbar vor der Streuung an einem Kern in der Tiefe  $z$ , so gilt:

$$\Delta E_{in}(z) = E(z) - E_0 = -\frac{z}{\cos \theta_1} \cdot \left. \frac{dE}{dz} \right|_{in} \quad (3.24)$$

Der elektronische Energieverlust  $dE$  pro Längeneinheit  $dz$  ist für die verschiedenen Elemente gut bekannt [Zie85b]. Er ist energieabhängig, wird jedoch bei der Analyse dünner Schichten, wie in Gleichung 3.24, meist als konstant angesehen. Direkt nach dem Stoß in der Tiefe  $z$  besitzt das Ion eine Energie von  $K \cdot E(z)$  und wird schließlich im Detektor, der um den Winkel  $\theta_2$  gegen die Probennormale gekippt ist, mit der Energie  $E_1$  detektiert:

$$E_1(z) = K \cdot E(z) - \underbrace{\frac{z}{\cos \theta_2} \cdot \left. \frac{dE}{dz} \right|_{out}}_{\Delta E_{out}} \quad (3.25)$$

Betrachtet man noch die Energiedifferenz  $\Delta E(z)$  zwischen Ionen, die an der Oberfläche bzw. in der Tiefe  $z$  gestreut werden, so ergibt sich aus Gleichung 3.24 und 3.25:

$$\Delta E(z) = K \cdot E_0 - E_1(z) = \left[ \frac{K}{\cos \theta_1} \cdot \left. \frac{dE}{dz} \right|_{in} + \frac{1}{\cos \theta_2} \cdot \left. \frac{dE}{dz} \right|_{out} \right] \cdot z \quad (3.26)$$

Die Klammer wird üblicherweise als Energieverlustfaktor  $[S]$  abgekürzt. Spaltet man noch die Teilchendichte  $n$  ab, so kann man den Bremsquerschnitt  $[\varepsilon]$  definieren und man erhält [Har93b]:

$$\Delta E(z) = [S] \cdot z = [\varepsilon] \cdot n \cdot z \quad (3.27)$$

In erster Näherung ist also der Energieverlust  $\Delta E(z)$  proportional zur Tiefe  $z$ , in der das Ion gestreut wurde. Somit kann man bei Kenntnis der Dichte der gemessenen Energieskala in einem RBS-Spektrum eine Tiefenskala zuordnen. Besteht eine Schicht aus zwei Elementen  $A$  und  $B$  mit der Zusammensetzung  $A_m B_n$ , so besagt die Braggsche Regel, dass sich der Bremsquerschnitt der Schicht  $\varepsilon^{A_m B_n}$  aus den Bremsquerschnitten  $\varepsilon^A$  und  $\varepsilon^B$  der einzelnen Elemente folgendermaßen berechnet [Chu78]:

$$\varepsilon^{A_m B_n} = m \cdot \varepsilon^A + n \cdot \varepsilon^B \quad (3.28)$$

Die Verallgemeinerung auf mehrere Elemente in der Schicht ist dann trivial.

**Stöchiometrie** Schließlich muss für die Auswertung der Intensitäten in einem RBS-Spektrum noch bekannt sein, wie häufig ein Projektilion von einem in der Schicht befindlichen Element in den Detektor gestreut wird. Die entscheidende Größe ist hierbei der differentielle Streuquerschnitt  $d\sigma/d\Omega$ . Er ist definiert als das Verhältnis der Ionen, die in ein Raumwinkelement  $d\Omega$  gestreut werden, zu der Zahl der auftreffenden Ionen pro Flächenelement. Zur Berechnung des differentiellen Streuquerschnitts muss das Streupotential, d.h. die Wechselwirkung zwischen Projektilion und Targetatom, festgelegt werden. Für die RBS wählt man ein unabgeschirmtes Coulombpotential, da die hochenergetischen Ionen bei Rückstreuprozessen am Kern tief in die Atomhülle des Targetatoms eindringen. Diese Annahme führt auf den Rutherfordstreuquerschnitt, der im Laborsystem folgende Form besitzt [Chu78]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_I \cdot Z_T \cdot e^2}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot E} \right)^2 \cdot \frac{4}{\sin^4 \theta} \cdot \frac{\left[ \sqrt{1 - \left( \frac{M_I}{M_T} \cdot \sin \theta \right)^2} + \cos \theta \right]^2}{\sqrt{1 - \left( \frac{M_I}{M_T} \cdot \sin \theta \right)^2}} \quad (3.29)$$

Dabei ist  $E$  die Energie des Projektilions kurz vor dem Stoß,  $Z_I$  und  $M_I$  seine Ordnungszahl bzw. Masse und  $Z_T$  und  $M_T$  die entsprechenden Größen des Targetatoms. Die Geometrie des Experiments und der Streuwinkel  $\theta$  sind in Abbildung 3.8 dargestellt. Der differentielle Streuquerschnitt ist als Funktion von  $\theta$  bei  $180^\circ$  minimal und besitzt dort die geringste Steigung [Chu78]. Das begünstigt wiederum, dass der Detektor nicht exakt in Rückstreurichtung stehen muss und dass seine endliche Ausdehnung keinen großen Einfluss auf die RBS-Spektren besitzt. Daher geht man zu einem über den Raumwinkel  $\Omega_{\text{Detektor}}$  gemittelten Streuquerschnitt  $\sigma$  über:

$$\sigma := \frac{1}{\Omega_{\text{Detektor}}} \int_{\Omega_{\text{Detektor}}} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega \quad (3.30)$$

Die Gesamtzahl  $A$  der im Detektor registrierten Ionen, die an einer Schicht der Dicke  $t$  und Teilchendichte  $n$  gestreut wurden, beträgt:

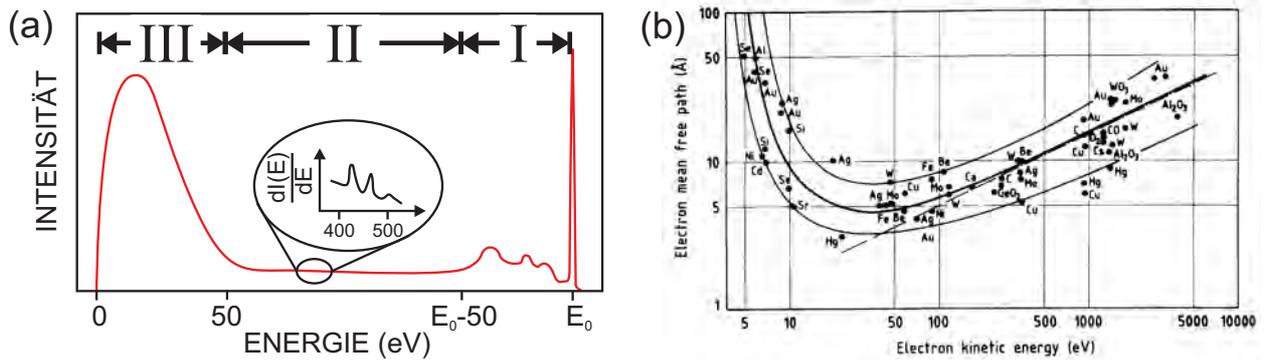
$$A = \sigma \cdot \Omega_{\text{Detektor}} \cdot Q \cdot n \cdot t \quad (3.31)$$

Hierbei ist  $Q$  die Anzahl der auftreffenden Projektilionen. Die Auswertung der Spektren in dieser Arbeit wurde mit den Softwarepaketen RUMP [Doo85] bzw. SIMNRA [May99] vorgenommen, indem an das gemessene Spektrum ein simuliertes Spektrum angepasst wurde.

### 3.4 Rasterelektronenmikroskopie (SEM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy, SEM) dient der Untersuchung und Abbildung von Oberflächen. Man erreicht eine um mehrere Zehnerpotenzen höhere Vergrößerung (über 100.000-fach) als beim Lichtmikroskop (ungefähr 1000-fach). Dies spiegelt sich auch in der Punktauflösung wieder, die bei dem verwendeten Mikroskop DSM 982 Gemini der Firma LEO mit Schottky-Feldemissionskathode (Kathodenmaterial: W/ZrO) bei 1.5 nm liegt [Zei90]. Zusätzlich können oberflächennahe Probeneigenschaften wie Elementzusammensetzung, Kristallstruktur bzw. -orientierung orts aufgelöst bestimmt werden.

Dazu wird die Probenoberfläche mit einem fein fokussierten Elektronenstrahl mit Energien  $E_0$  zwischen 1-30 keV abgerastert. Wie in Abbildung 3.9 (a) dargestellt, wird ein kleiner Teil dieser Primärelektronen an den Probenatomen elastisch gestreut und kann zur Detektion der Kristallstruktur ("EBSD"-Modus) verwendet werden. Mit dem sog. BE-Detektor ("backscattered electrons") werden Elektronen nachgewiesen, die inelastische Stöße durch Anregung von Plasmonen und elektronischen Bandübergängen erfahren haben (Region I). Man erhält ein Bild der Oberfläche, das sehr empfindlich auf die Materialzusammensetzung ist, jedoch stammen die detektierten Rückstreuerelektronen aus einer Tiefe von mehreren 10 nm. Den weitaus größten Teil stellen die "wahren" Sekundärelektronen



**Abbildung 3.9:** (a) Qualitative Energieverteilung der Elektronen, die bei Bestrahlung mit Primärelektronen mit Energie  $E_0$  aus der Probenoberfläche austreten nach [Lue01]; (b) "universelle Kurve" der mittleren freien Weglänge für Elektronen in Materie nach [Des93]

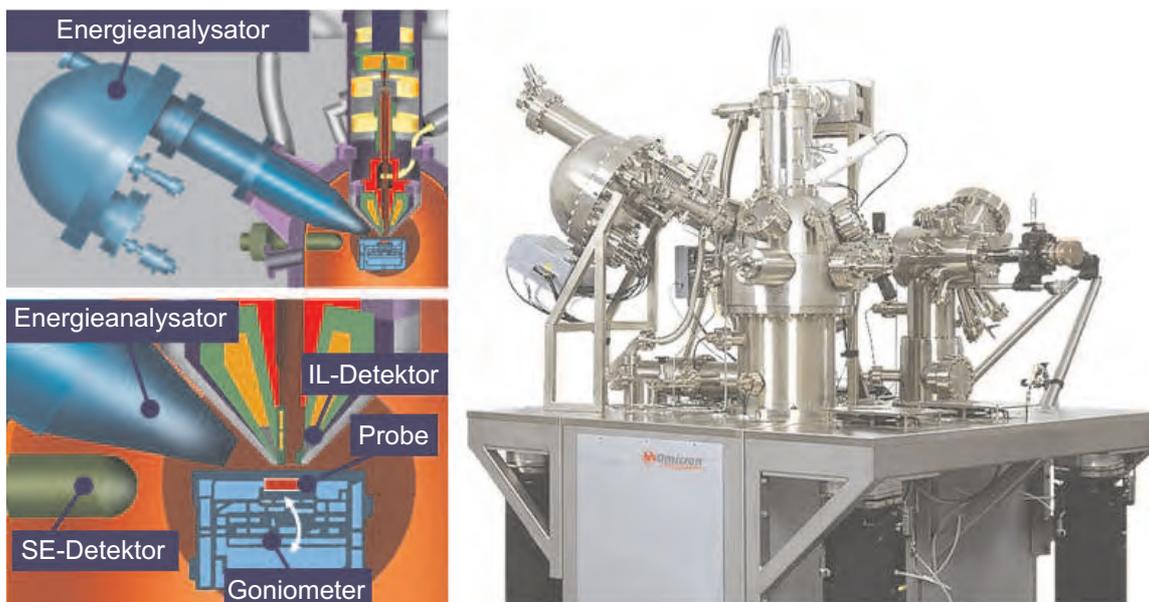
mit Energien von wenigen Elektronenvolt dar (Region III). Aufgrund der geringen mittleren Reichweite (Abb. 3.9 (b)) stammen diese Sekundärelektronen, die durch Stoßkaskaden erzeugt wurden, nur aus oberflächennahen Schichten [Lue01]. Aufgrund des größeren Signal-/Rauschverhältnisses und ihrer Oberflächensensitivität wurde nur das Signal dieser Sekundärelektronen zur Bilderzeugung verwendet. Das detektierte Signal resultiert sowohl aus der Topographie als auch aus der Materialzusammensetzung. Der Topographie-Kontrast entsteht durch mehrere Effekte. Beim sog. Schatteneffekt sind bestimmte Bereiche der Probe vom Detektor nicht direkt einsehbar und erscheinen dadurch dunkler. Je größer die Neigung einer Struktur bzgl. des Elektronenstrahls ist, desto heller erscheint diese. An Kanten und Spitzen ist die Emission von Sekundärelektronen höher und diese Strukturen erscheinen ebenfalls heller. Die Abhängigkeit der Sekundärelektronenausbeute von der Materialzusammensetzung erzeugt schließlich den Materialkontrast [Ebe91].

Es standen zwei Sekundärelektronen-Detektoren zu Verfügung. Der eine ist seitlich angebracht und ist laut Herstellerangaben besonders auf den Topographiekontrast empfindlich (SE-Detektor). Der andere befindet sich axial über der Probe und registriert z.B. auch Austrittsenergieunterschiede (IL-Detektor). Er weist vermutlich die langsamen Elektronen empfindlicher nach. Die Signale der beiden Detektoren können beliebig gemischt werden.

### 3.5 Rasteraugerelektronenmikroskopie (SAM bzw. small spot AES)

Die Augerelektronenspektroskopie (Auger Electron Spectroscopy, AES) beruht auf dem Augerprozess [Aug25], der durch die Abregung von Atomen zustande kommt, die in ihren inneren Schalen z.B. durch Elektronen oder Röntgenstrahlung ionisiert wurden. Im Allgemeinen sind dabei drei Energieniveaus XYZ beteiligt: durch die Primärstrahlung wird die Schale X ionisiert, woraufhin ein Elektronenübergang von der Y in die X Schale stattfindet. Die hierbei frei werdende Energie wird beim Augerprozess strahlungslos auf ein Elektron der Z Schale übertragen, welches mit einer charakteristischen Energie das Atom verlässt und dieses zweifach ionisiert zurücklässt [Kla80]. Die Grundlage der experimentellen Bestimmung von Augerspektren liegt in der Messung der Energieverteilung der aus der Probe austretenden Elektronen nach der Anregung. In dieser Arbeit wurden der Ir MNN- und der C KLL-Übergang, welche Augerelektronen mit einer charakteristischen Energie von etwa 1900 bzw. 275 eV hervorbringen, untersucht. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge dieser Elektronen (Abb. 3.9 (b)) ist die AES sehr oberflächenempfindlich (wenige Nanometer). Für die Bestimmung der Dicke von Deckschichten ist die Bestimmung der Intensität von Augerlinien notwendig. Für Details bezüglich der Auswertung (Untergrundabzug, Abschätzung von mittleren freien Weglängen) wird auf weiterführende Literatur verwiesen [Sea98, Lif94, Bri90, Ber07b].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Augermessungen an Diamantkeimen in Kap. 5.92 wurden zum Teil von Pasqual Bernhard während seiner Promotion an der Universität Mainz durchgeführt. Für



**Abbildung 3.10:** Multiscan Lab: Kombination aus einer rasterelektronenmikroskopischen Säule und einem Halbkugelennergieanalysator in einer UHV Apparatur zur ortsaufgelösten Messung von Augerspektren; das Goniometer ist um eine Achse senkrecht zur Zeichenebene drehbar; mit freundlicher Genehmigung von Omicron Nanotechnology GmbH

die ortsaufgelösten Messungen konnte das sog. “Multiscan Lab” der Firma “Omicron Nanotechnology” im Rahmen von Applikationsmessungen verwendet werden (Abb. 3.10). Es handelt sich hierbei um eine Kombination einer rasterelektronenmikroskopischen Säule (Typ “Leo Gemini”) mit einem hemisphärischen Energieanalysator in einem Winkel von  $60^\circ$  in einer ultrahochvakuumtauglichen Apparatur ( $p \approx 10^{-10}$  mbar). Die Verwendung einer UHV-Umgebung ist für Augermessungen insbesondere von Kohlenstoff entscheidend, da dadurch die Deposition von Kontaminationen aus der Gasphase auf die Oberfläche durch den rasternden Elektronenstrahl mit mehreren keV Energie vermieden wird. So bildet sich beispielsweise bei dem im vorigen Kapitel erwähnten REM mit einem Restgasdruck von über  $10^{-6}$  mbar in der Analysechamber nach wenigen Sekunden ein Brennfleck an der untersuchten Stelle aus; dies wird bei dem um drei Größenordnungen geringeren Druck nicht mehr beobachtet. Zur Verringerung des schrägen Detektionswinkels wurde die Probe um  $20^\circ$  in Richtung des Analysators verkippt. Dies ist von besonderer Bedeutung für die Untersuchung von Variationen der Kohlenstoffschichtdicke auf der Ir-Oberfläche in Kap. 5.3.3.4.

Das Gerät dient einerseits als herkömmliches Rasterelektronenmikroskop mit dessen In-Lens-Detektor im vorliegenden Fall die Diamantnukleationsbereiche abgebildet werden konnten. Andererseits erlaubt es punktuelle oder integral-flächige Messungen von Augerspektren an ausgewählten Probenpositionen (“small spot AES”) durchzuführen. Beim dritten Messmodus (Scanning Auger Microscopy, SAM) wird für jeden einzelnen Bildpunkt ein komplettes Augerspektrum aufgenommen (in dieser Arbeit nicht verwendet). Somit können laterale Elementverteilungen anhand des Auftretens von einzelnen Augerlinien dargestellt werden. Die Ortsauflösung des Multiscan Labs beträgt 2 nm im REM Modus und 6 nm im SAM Modus [Ber07b].

### 3.6 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) dient der Untersuchung der Topographie von leitenden und nichtleitenden Proben [Bin86]. Dabei kann sowohl in lateraler Richtung als auch senkrecht zur Oberfläche atomare Auflösung erreicht werden [Gie01]. In Abbildung 3.11 ist der schematische Aufbau des verwendeten Kraftmikroskops Autoprobe CP-Research der Firma ThermoMicroscopes dargestellt, das sowohl im Kontakt- wie auch im Nicht-Kontakt-Modus betrie-

ben werden kann. Eine sehr feine Spitze (Radius wenige 10 nm) wird an einer Feder, welche die Form eines dünnen schmalen Balkens (Cantilever) hat, befestigt. Die Oberfläche übt dabei Kräfte auf die Spitze aus, die zu einer elastischen Verbiegung des Cantilevers führen. Ein Laserstrahl wird auf die Rückseite des Cantilevers gerichtet und die Verbiegung wird mit Hilfe des reflektierten Strahls in einer Vierquadrantenphotodiode gemessen.

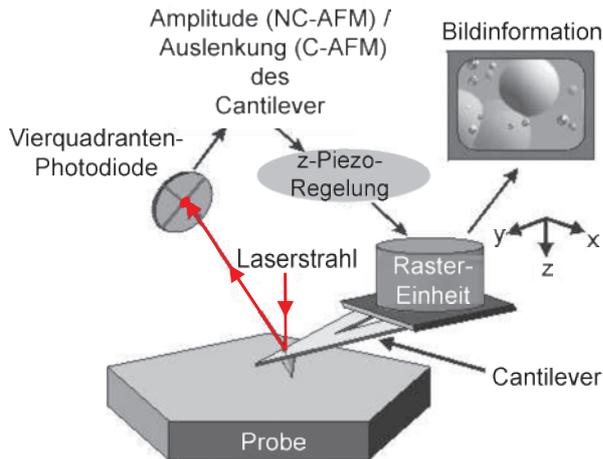


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung der Bilderzeugung eines AFM im (Nicht-)Kontakt-Modus

### 3.6.1 Nicht-Kontakt-Modus

Im Nicht-Kontakt-Modus wird die Spitze zu erzwungenen Schwingungen mit einer Frequenz  $f$ , die geringfügig größer als die Resonanzfrequenz  $f_0$  (ca. 250 kHz) des ungestörten Systems Cantilever-Spitze ist, angeregt. Die Amplitude beträgt hierbei einige Nanometer und am unteren Umkehrpunkt besitzt der Abstand Spitze-Probe einen Wert von wenigen Angström [Gie02]. In diesem Bereich herrschen attraktive van-der-Waals-Kräfte vor. Bei Annäherung der Spitze an die Oberfläche resultiert aus der attraktiven Wechselwirkung eine kleinere Resonanzfrequenz  $f'_0$ , wodurch auch die Schwingungsamplitude verringert wird. Da  $f$  nahe bei der Resonanzfrequenz liegt, folgt eine große Änderung der Amplitude. Mit Hilfe der Piezoregelung wird die Amplitude konstant gehalten und somit beinhaltet die Auslenkung des z-Piezos die Höheninformation.

### 3.6.2 Kontakt-Modus / Lateralkraft-Modus (LFM) / Leitfähigkeits-Modus (C-AFM)

Im Kontakt-Modus stehen Spitze und Probe im direkten Kontakt, so daß wegen der "Pauli-Abstoßung" repulsive Kräfte wirken. Im Gegensatz zum Nicht-Kontakt-Modus wird der Cantilever nicht zu Schwingungen angeregt, sondern dessen Auslenkung mit der Vierquadrantenphotodiode registriert. Ist man an der Normalkraft in z-Richtung zur Bestimmung der Oberflächentopographie interessiert, so geben die Intensitätsunterschiede zwischen den beiden oberen und unteren Segmenten der Photodiode A+B bzw. C+D die Auslenkung in z-Richtung wieder (Abb. 3.12). Im verwendeten "Constant Force Mode" wird abhängig von der Probenoberfläche die Höhe der Spitze während des Scans mit der z-Piezo-Keramik fortwährend nachgeregelt, so dass die Auslenkung der Spitze ( $\sim (I_{A+B} - I_{C+D})$ ) konstant bleibt. Die an der z-Piezo-Keramik anliegenden Spannungen enthalten dann die Höheninformation.

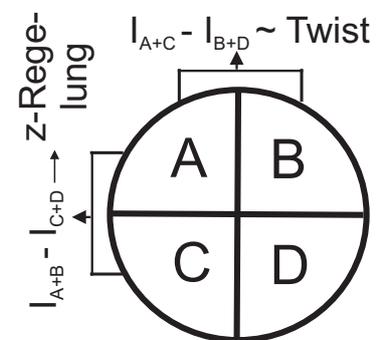
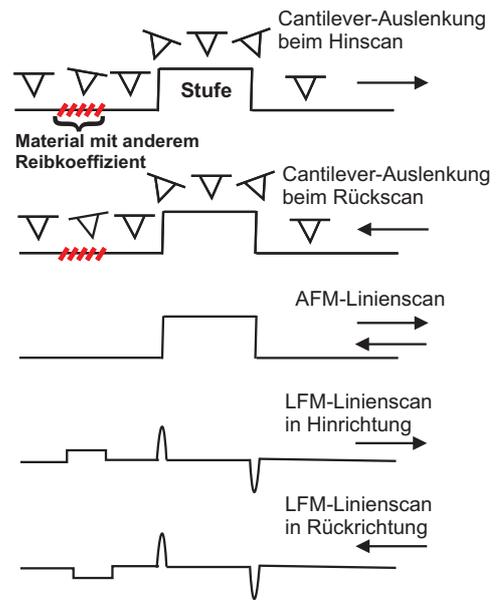


Abbildung 3.12: Vierquadrantenphotodiode

### Lateralkraft-Modus (LFM)

Im Lateralkraft-Modus (**L**ateral **F**orce **M**icroscopy, LFM) nimmt man zusätzlich die Verdrehung (Twist) der Spitze über die Intensitätsdifferenz  $I_{A+C} - I_{B+D}$  auf (Abb. 3.12). Die lateralen Kräfte, die parallel zur Probenoberfläche auf die Spitze wirken, werden einerseits durch die Oberflächentopographie und andererseits durch die Reibung zwischen Spitze und Probe verursacht. Somit lassen sich Materialinhomogenitäten auf der Oberfläche identifizieren [Col92, Tak98]. In Abbildung 3.13 ist dargestellt, wie sich die Oberflächentopographie und Unterschiede im Reibkoeffizienten im AFM- bzw. LFM-Signal äußern. Eine AFM-Aufnahme bildet ausschließlich die Oberflächentopographie ab und im Linienscan unterscheiden sich Hin- und Rückscan nicht. Im LFM-Linienscan liefern Höhenunterschiede im Hin- und Rückscan auch den gleichen Kontrast. Unterschiede im Reibkoeffizienten bewirken aber je nach Scanrichtung eine genau entgegengesetzte Verdrehung des Cantilevers und somit unterschiedliche Signalhöhen.



**Abbildung 3.13:** Kontrastentstehung im Lateral-Kraft-Modus

### Leitfähigkeits-Modus (C-AFM)

Mit dem sog. C-AFM-Modus (**C**onductive **A**tomic **F**orce **M**icroscopy) können simultan elektrische sowie strukturelle Eigenschaften der Probe mit Nanometer-Auflösung bestimmt werden [Rus96]. Im Mikroskopiemodus wird eine konstante Spannung zwischen Spitze und Probe angelegt und der Strom mit einem pA-Vorverstärker ( $10^{12} \frac{V}{A}$ ) gemessen. Bei einem Scan erhält man dann ein "Strombild" bei dieser Spannung und die Kontraste können mit Strukturen im simultan aufgenommenen Topographiebild verglichen werden. Im Spektroskopiemodus können lokale Strom-Spannungskennlinien aufgenommen werden. Bei isolierenden Schichten (wenige Nanometer) auf leitfähigen Substraten kann aus der Tunnelstromcharakteristik unter anderem die Schichtdicke bestimmt werden [Fra06]. In dieser Arbeit wurden die C-AFM Messungen an einem Digital Instruments 3100 AFM durchgeführt und es wurden leitfähige, mit CoCr beschichtete Spitzen verwendet.

## 3.7 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie (**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy, TEM) erlaubt die Untersuchung der inneren Struktur von Proben (Defekte, unterschiedliche Phasen, Gitterabstände, Grenzflächen,...) mit atomarer Auflösung. Im verwendeten TEM können die Elektronen, die aus einem ZrO/W-Filament austreten, auf maximal 200 keV beschleunigt werden. Mit einem Kondensorenliniensystem werden sie nachfolgend auf die Probe kollimiert. Der resultierende Strahldurchmesser kann dabei auf wenige Nanometer beschränkt werden. Ein Teil der Elektronen durchdringt die Probe. Je nach Anordnung der Objektiv-, Zwischen- und Projektionslinse erhält man ein vergrößertes reales Bild oder ein Beugungsbild des bestrahlten Probenbereichs, welches mit einer CCD-Kamera oder einem Film aufgenommen wird.

Durch elastische Streuung an den Atomkernen der Probe verliert das Elektron aufgrund des großen Massenunterschieds kaum an Energie, unterliegt aber einer merklichen Richtungsänderung. Wie bei der Beugung von Röntgenstrahlung an Kristallen führt die Laue-Bedingung (Gl. 3.1) zu Interferenzmaxima in bestimmten Richtungen. Jedoch sind die Wellenlänge der verwendeten Elektronen ( $300 \text{ keV} \cong 0.02 \text{ \AA}$ ) und damit die resultierenden Glanzwinkel ( $\approx 0.2^\circ$ ) erheblich kleiner.

Bei der inelastischen Streuung der Elektronen werden neben Phononen und Plasmonen hauptsächlich kernnahe Elektronen angeregt. Dieser Energieverlust ( $10^2$  bis ca.  $10^4$  eV [Hae02]) ist element-

spezifisch und kann daher zur Untersuchung der in der Probe vorkommenden Atomspezies verwendet werden (EELS bzw. EFTEM [Ege86, Ful01]).

Damit die Elektronen die Probe durchdringen können, darf Letztere je nach Elektronenenergie maximal 10-1000 nm dick sein. Dazu werden die Proben zuerst auf ca. 10-20  $\mu\text{m}$  mechanisch abgeschliffen und anschließend mit einem Argon-Ionenstrahl solange gedünnt, bis ein Loch entsteht, dessen Rand die geeignete Dicke aufweist. Bei der Transmissionselektronenmikroskopie unterscheidet man zwei Kontrastmechanismen: der Phasenkontrast entsteht aufgrund der Interferenz elastisch gebeugter Elektronen; dies ist die Grundlage der Feinbereichsbeugung, Dunkelfeldabbildung und der hochauflösenden TEM. Im Gegensatz dazu wird der Streukontrast durch Bereiche unterschiedlicher Stöchiometrie, Kristallinität oder Defektdichte verursacht. Zur sog. Hellfeldabbildung trägt nur der Streukontrast bei. Für die genaue Beschreibung der Abbildungsmodi wird auf die Fachliteratur verwiesen [Rei97].

### 3.8 Photoelektronenspektroskopie (PES)

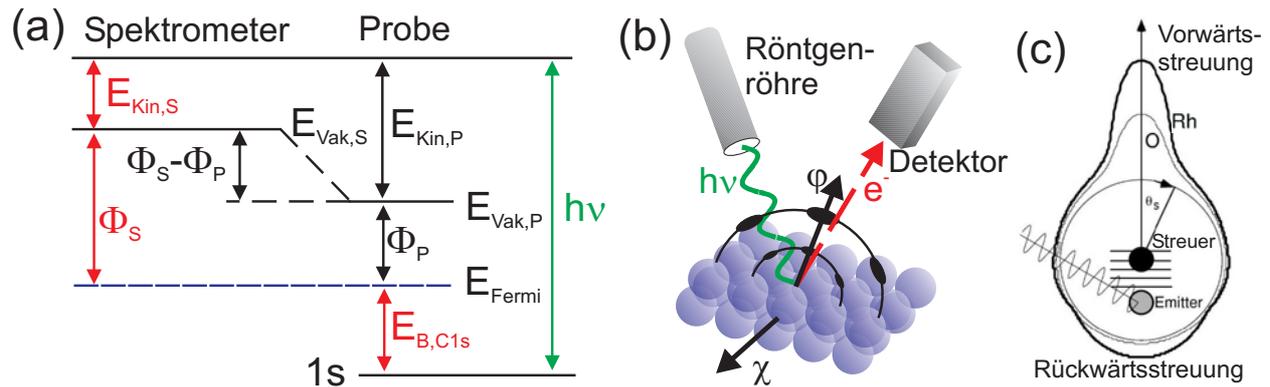
Die Photoelektronenspektroskopie (**Photo Electron Spectroscopy**, PES) ist eine weitverbreitete Methode zur Bestimmung der elektronischen Struktur eines Festkörpers an der Oberfläche. Sie beruht auf dem lichtelektrischen Effekt, bei dem Elektronen im Festkörper durch Absorption von Licht in unbesetzte Kontinuumszustände über dem Vakuumniveau angeregt werden [Her87]. Ist die Photonenenergie  $h\nu$  dabei größer als die Summe aus der Bindungsenergie  $E_B$  der Elektronen bezogen auf das Fermi-niveau  $E_F$  und der Austrittsarbeit  $\Phi_P$  des Festkörpers, so können die Elektronen diesen verlassen. Die kinetische Energie  $E_{Kin}$  dieser Elektronen ergibt sich in einem einfachen Einteilchenbild zu [Hue96]:

$$E_{Kin,P} = h\nu - E_B - \Phi_P \quad (3.32)$$

Wird zum Nachweis der Photoelektronen ein Spektrometer mit eigener Austrittsarbeit  $\Phi_A$  verwendet, ist Letztere die relevante Austrittsarbeit und Gl. 3.32 modifiziert sich zu [Chu03]:  $E_{Kin,S} = h\nu - E_B - \Phi_S$ . Der Zusammenhang ist in Abb. 3.14 (a) dargestellt. Wegen der in Gleichung 3.32 ausgedrückten Energieerhaltung kann durch Messung der kinetischen Energie der Photoelektronen auf die energetische Verteilung der besetzten Elektronenzustände im Festkörper geschlossen werden. In Abhängigkeit von der Frequenz  $\nu$  der zur Anregung eingesetzten elektromagnetischen Strahlung unterscheidet man verschiedene Arten der PES. Bis zu einer Photonenenergie von 100 eV spricht man von UPS (**Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy**). Diese Methode wird zur Untersuchung der schwach gebundenen Valenzbandelektronen eingesetzt.

Bei größeren Photonenenergien (bis zu 10 keV) ist die Bezeichnung XPS (**X-Ray Photoelectron Spectroscopy**) üblich [Iba90]. In dieser Arbeit wurden nur Messungen in diesem Energiebereich durchgeführt. Die hierbei eingesetzte Röntgenstrahlung besitzt genügend Energie um auch Elektronen aus den annähernd diskreten Rumpfniveaus anzuregen. Aus der energieaufgelösten Detektion dieser Photoelektronen resultieren elementspezifische Linien. Die genaue Bindungsenergie der Rumpfniveaus der verschiedenen Elemente in der Probe hängt von den Bindungsnachbarn des Kerns, d.h. von dessen chemischer Umgebung ab. Elektronegativitätsunterschiede zwischen zwei Bindungspartnern verursachen Verschiebungen in der Ladungsverteilung dieser Atome. Besitzt ein Atom viele Liganden mit hoher Elektronegativität, erfolgt in dessen Nähe eine Absenkung des effektiven Kernpotentials und folglich besitzen die Elektronen größere Bindungsenergien. Daraus resultiert in den XPS-Spektren eine Verschiebung in der energetischen Lage der Rumpfniveaus, der sog. "Chemical Shift" [Hue96]. Für die Analyse des Bindungstyps bei C-Modifikationen (Diamant, Graphit) ist XPS jedoch nicht sehr empfindlich.

Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Photoelektronen (typ.  $E_{Kin} < 2000$  eV) von unter 1 nm (Abb. 3.9 (b)) stellt XPS eine sehr oberflächenempfindliche Methode dar. Aus der Intensität der Peaks (Peakfläche nach Untergrundabzug) verschiedener Elemente kann bei Kenntnis der Absorptionsquerschnitte für die verwendete Röntgenstrahlung die stöchiometrische Zusammensetzung



**Abbildung 3.14:** Photoelektronenspektroskopie: (a) Energetischer Zusammenhang zwischen kinetischer Energie, Bindungsenergie  $E_B$  und den Austrittsarbeiten der Probe  $\Phi_P$  bzw. des Spektrometers  $\Phi_S$ . Photoelektronenbeugung: (b) schematischer Aufbau zur Messung von XPD-Diffraktogrammen; (c) Polardiagramm der Streuamplitude einer ebenen Welle an einem Emittieratom (Rh bzw. O) nach [Gre98]

im untersuchten Probenvolumen bzw. die Dicke einer homogenen Deckschicht bestimmt werden. Für die quantitative Auswertung wird auf weiterführende Literatur verwiesen [Bri90, Sie67, Ber07b].

Die in dieser Arbeit gezeigten XPS-Messungen zur Charakterisierung der C-Schichten in Kap. 5.3.3.3 wurden von Mitarbeitern der Gruppe um Prof. Osterwalder an der Universität Zürich durchgeführt.

## 3.9 Photoelektronenbeugung (XPD)

Die Photoelektronenbeugung (**X-Ray Photoelectron Diffraction**, XPD) ist eine natürliche Erweiterung von XPS. Dabei werden die Intensitätsmodulationen bei einer charakteristischen kinetischen Energie der Photoelektronen und somit elementspezifisch als Funktion der Emissionsrichtung aufgenommen. Die Probe befindet sich ähnlich wie bei einer Polfigurmessung bei der Röntgenbeugung (Kap. 3.1.4) auf einem Goniometer (Abb. 3.14 (b)) mit dessen Hilfe die Probe um zwei zueinander senkrechte Achsen rotiert werden kann ( $\varphi$ -Kreis:  $0-360^\circ$  und  $\chi$ -Kreis:  $0-90^\circ$ ). Durch stereographische Projektion der Intensitäten an den verschiedenen Positionen ( $\varphi$ ,  $\chi$ ) erhält man ein sog. XPD-Pattern, das elementspezifische Informationen über die atomare Struktur an der Oberfläche beinhaltet.

Die Intensitätsmodulationen in einem XPD-Diffraktogramm können folgendermaßen beschrieben werden [Mai96]: Das Wellenfeld (Kugelwelle) des erzeugten Photoelektrons wird stark und anisotrop von den benachbarten Atomen gestreut. Wie in Abb. 3.14 (c) dargestellt, führt dies zu einer "Fokussierung" entlang der Verbindungslinie Emittier-Streuer besonders in Vorwärtsrichtung [Gre98]. Zusätzlich interferieren die gestreuten Wellen mit der Primärwelle. Die Interpretation von XPD-Diffraktogrammen wird einerseits durch die geringe Wegstrecke der Photoelektronen erleichtert und andererseits dadurch, dass für kinetische Energien über 200 eV die Vorwärtsfokussierung überwiegt. In vielen Fällen stimmen die Hauptmaxima in XPD-Pattern mit der Richtung vom Photoemittier zu den nächsten Nachbarn überein. Eine erfolgreiche theoretische Beschreibung gelingt in vielen Fällen mit der "Single Scattering Cluster Theory" (SSC), bei der die Primärwelle kohärent mit den gestreuten Wellen an allen Nachbaratomen überlagert wird [Lee76, Kon80, Kue94].

## 3.10 XANES-PEEM und NanoESCA

### 3.10.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

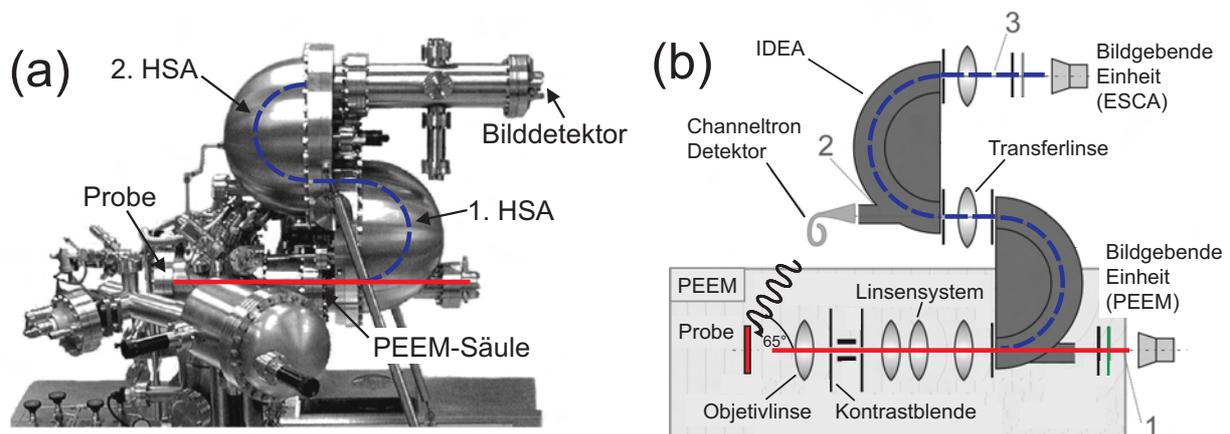
Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (**X-Ray Absorption Spectroscopy**, XAS) beruht auf der elementspezifischen Absorption von monochromatischer und durchstimmbarer Röntgenstrahlung (Syn-

chrotronstrahlung), die Rückschlüsse auf die Nahordnung (interatomare Zustände, Zahl der Nachbaratome,...) und die chemische Bindungsstruktur eines Atoms in einem Festkörper zulässt. Durch die Primärstrahlung werden Elektronen aus besetzten Anfangszuständen in unbesetzte Endzustände angeregt. Bei diesen Endzuständen handelt es sich entweder um unbesetzte gebundene Zustände oder um Kontinuumszustände ( $E > E_{Vak}$ ). Das entstehende Loch wird innerhalb kurzer Zeit durch ein Elektron aus einer höheren Schale aufgefüllt. Die freiwerdende Energie wird entweder strahlend über ein Fluoreszenzphoton oder strahlungslos mittels Emission eines Augerelektrons abgegeben. Für Elemente niedriger Kernladungszahl überwiegt hierbei der Augerprozess bei Weitem. Die primären Augerelektronen werden im Festkörper inelastisch gestreut und erzeugen eine Kaskade von niederenergetischen Sekundärelektronen.

Die entscheidende Größe für die Röntgenabsorption ist der Wirkungsquerschnitt, der proportional zur Zustandsdichte der unbesetzten Niveaus und zum Quadrat des Übergangsmatrixelements ist [Sto96]. Der Wirkungsquerschnitt bei gegebener Photonenenergie berechnet sich durch Summation über alle energetisch erlaubten Anfangszustände ( $E_B < h\nu$ ). Für die energetische Lage beispielsweise der C 1s-Absorptionskante bei Kohlenstoff ist der Abstand zwischen dem C 1s- und dem ersten unbesetzten Energieniveau (bei Graphit  $E_{Fermi}$ , bei Diamant  $E_{Leitungsband}$ ) verantwortlich.

Je nach analysiertem Energiebereich wird zwischen der Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie (**X-Ray Absorption Near Edge Structure**, XANES) und der erweiterten Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektroskopie (**Extended X-Ray Absorption Fine Structure**, EXAFS) unterschieden. In dieser Arbeit wurden ausschliesslich XANES-Messungen zur Charakterisierung der Diamantkeime benutzt.

Die Messung von XAS-Spektren beruht entweder auf der direkten Detektion der transmittierten Röntgenintensität oder viel häufiger auf dem Nachweis aller emittierten Elektronen aus primären und sekundären Anregungsprozessen als integrale Größe über die gesamte Elektronenenergie in Abhängigkeit der Photonenenergie ("total electron yield"). Den Großteil machen hierbei die Sekundärelektronen mit mehreren 10 eV Energie aus [Sto96]. Nach Abb. 3.9 (b) stammen diese Elektronen aus einer Tiefe von wenigen Nanometern, worin die Oberflächenempfindlichkeit von XAS begründet ist.



**Abbildung 3.15:** Photoelektronenmikroskop (PEEM) und NanoESCA: (a) Kennzeichnung der wichtigsten Komponenten; (b) Schematische Darstellung der Geometrie und Elektronenoptik, der Lichteinfall ist um  $90^\circ$  gedreht dargestellt; die Markierungen 1-3 kennzeichnen die unterschiedlichen Messmodi: (1) PEEM-Modus: beide HSA außer Betrieb, (2) Spektroskopiemodus: erster HSA aktiviert, flächenselektierte Spektroskopie, (3) ESCA Abbildung: beide HSA aktiviert (entnommen aus [Ber07b])

In dieser Arbeit wurden XANES-Messungen mit Hilfe eines Röntgen-Photoemissionselektronenmikroskops (**X-Ray Photo Electron Emission Microscopy**, X-PEEM) an der Synchrotronstrah-

lungsquelle BESSY II in Berlin durchgeführt (Abb. 3.15). Bei einem X-PEEM werden die durch die Röntgenstrahlung herausgeschlagenen Elektronen mit Hilfe eines starken elektrischen Feldes beschleunigt. Danach wird das durch ein Linsensystem vergrößerte Bild mit einer CCD-Kamera sichtbar gemacht [Zie00]. Diese Kombination erlaubt die Messung von lateral aufgelösten Röntgenabsorptionsspektren (XANES-PEEM). Obwohl das elektrostatische Linsensystem des verwendeten X-PEEMs aufgrund seiner mit der Elektronenenergie stark abnehmenden Transmissionsfunktion wie ein Tiefpassfilter wirkt [Ton95], ist das Messsignal dennoch proportional zum Röntgenabsorptionsquerschnitt. Da ausschließlich die niederenergetischen Sekundärelektronen abgebildet und die höherenergetischen Elektronen (Photo- oder primäre Augerelektronen) ausgeblendet werden, detektiert ein X-PEEM nicht das komplette Elektronenspektrum sondern nur den niederenergetischen Teil ("partial electron yield") [Zie00]. Dieser Teil ist aber proportional zum gesamten Emissionsspektrum ("total electron yield"), welches wiederum proportional zum Röntgenabsorptionsquerschnitt ist [Gud72]. Letztendlich erhält man für jede Photonenenergie einen 3D-Datensatz  $(x,y,I)$  entsprechend den lateralen Koordinaten  $x,y$  und der gemessenen Intensität.

Die Ortsauflösung des XANES-PEEM wird bei Abwesenheit von Felderverzerrungen auf der Probenoberfläche durch die laterale Auflösung des verwendeten Mikroskops bestimmt; sie liegt bei einer Photonenenergie von 600 eV bei unter 50 nm [Zie02]. Die Energieauflösung wird einzig durch die Bandbreite der verwendeten Photonen bestimmt. Für die in dieser Arbeit verwendeten Komponenten des Strahlrohrs UE 46 PGM bei BESSY II lag die Energieverteilung bei ca. 180 meV [Eng01]. Die Messungen wurden in einer Analysekommer mit einem Restgasdruck von  $10^{-9}$  mbar durchgeführt. Um die Transmissionsfunktion des Strahlrohrs zu berücksichtigen, wurden die XANES-Spektren mit Hilfe eines Referenzspektrums einer in-situ aufgedampften Goldschicht auf Silizium nach jeder Messung normiert.

### 3.10.2 Ortsaufgelöste XPS-Messungen (NanoESCA)

Der sog. NanoESCA ist ein abbildender Energieanalysator [Esc05] mit dem z.B. ortsaufgelöste XPS-Messungen durchgeführt werden können (Kap. 5.3.3.3). Die Messungen wurden wieder von Pasqual Bernhard im Rahmen seiner Promotion am BESSY in Berlin durchgeführt. Wie in Abb. 3.15 dargestellt besteht der NanoESCA aus der Kombination der Säule des im vorigen Kapitel vorgestellten X-PEEMs und einem abbildenden Doppelenergieanalysator (Imaging Double Energy Analysator, IDEA). Bei dem IDEA handelt es sich um eine antisymmetrische Tandemkonfiguration zweier hemisphärischer Energieanalysatoren (HSA). Am Austrittsspalt eines HSA liegt die größtmögliche Dispersion der Elektronentrajektorien vor. Der zweite Analysator dient in der Tandemkonfiguration der Kompensation von Abbildungsfehlern (sphärische Aberration). Eine Transferlinse dient zur Abbildung der aus dem ersten Analysator austretenden Elektronen in den zweiten HSA. Die Energieauflösung des IDEA beträgt 110 meV [Ber07b].

Der NanoESCA liefert 3D-Datensätze  $(x,y,E_{kin})$ . Es handelt sich dabei um eine Bilderfolge aufgenommen bei unterschiedlichen kinetischen Energien der Photoelektronen, wobei der Grauwert von jedem Bildpunkt die spektrale Information an dieser Probenstelle darstellt.



## 4 Schichtsynthese

### 4.1 Gepulste Laserablation (Oxidische Pufferschichten)

Die in dieser Arbeit verwendeten oxidischen Puffer- bzw. Funktionsschichten (YSZ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) wurden mittels gepulster Laserablation (**P**ulsed **L**aser **D**eposition, PLD) auf Silizium abgeschieden. Die Laserablation stellt ein weit verbreitetes Verfahren zur Herstellung komplexer Dünnschichtsysteme dar [Chr94]. Dabei werden hochenergetische Laserpulse auf ein sog. Target fokussiert. Zum Teil wurden die Targets in dieser Arbeit durch Sintern von Pulver mit der gewünschten Stöchiometrie hergestellt. Während der Ablation wird innerhalb kürzester Zeit (Pulsdauer 20 ns) sehr viel Energie in einem kleinen Volumen absorbiert. Durch die hohe Energiedichte von mehreren zehn  $\text{J}/\text{m}^2$  wird das Targetmaterial schlagartig zerstäubt, ohne daß sich das Target stark erwärmt. Fast die gesamte Energie wird auf die herausgerissenen Teilchen übertragen, die ein keulenförmiges Plasma ("Plume") bilden, das sich senkrecht zur Targetoberfläche ausbreitet.

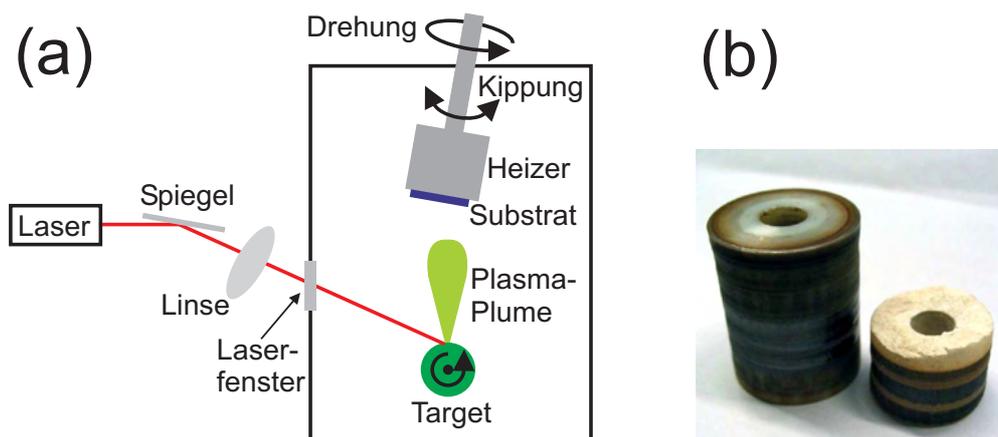


Abbildung 4.1: (a) Schematischer Aufbau der PLD-Kammer und (b) YSZ-Targets

Im Folgenden wird speziell auf die Abscheidebedingungen der YSZ-Schichten eingegangen, da sie für die großflächige Diamantsynthese auf Ir/YSZ/Si grundlegend sind. Um auf Silizium epitaktisch YSZ wachsen zu können, muß zunächst die natürliche  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf dem Si-Substrat entfernt werden. Dazu wird üblicherweise Flußsäure (HF) verwendet. Bei YSZ ist dies aber nicht notwendig, da bei der Ablation der Targetsauerstoff verloren geht ( $T > 700^\circ\text{C}$ ,  $p < 5 \cdot 10^{-6}$  mbar). Somit kommt hauptsächlich metallisches Zirkon auf der Substratoberfläche an, das ausreicht, die vorhandene  $\text{SiO}_2$ -Schicht zu reduzieren [Bar94]. Dabei reagiert Zirkon mit  $\text{SiO}_2$  zu  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{SiO}$ , wobei Letzteres flüchtig ist und abgepumpt wird. Für die Reduktion der typischerweise 2 nm dicken natürlichen  $\text{SiO}_2$ -Schicht wird etwa 1.2 nm YSZ benötigt. Für das weitere Wachstum der YSZ-Schicht kann der Sauerstoffpartialdruck erhöht werden (2.Schritt in Tab. 4.1). Da YSZ ein guter Sauerstoffionenleiter ist, bildet sich je nach verwendetem O-Partialdruck und Abscheidedauer wieder eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht an der Grenzfläche zum Si-Substrat aus. Für die Anwendung als Gate-Dielektrikum kann diese  $\text{SiO}_2$ -Ausbildung durch Verwendung eines geringen Drucks ( $< 10^{-5}$  mbar) während der gesamten Ablation auch verhindert werden [Wan01b].

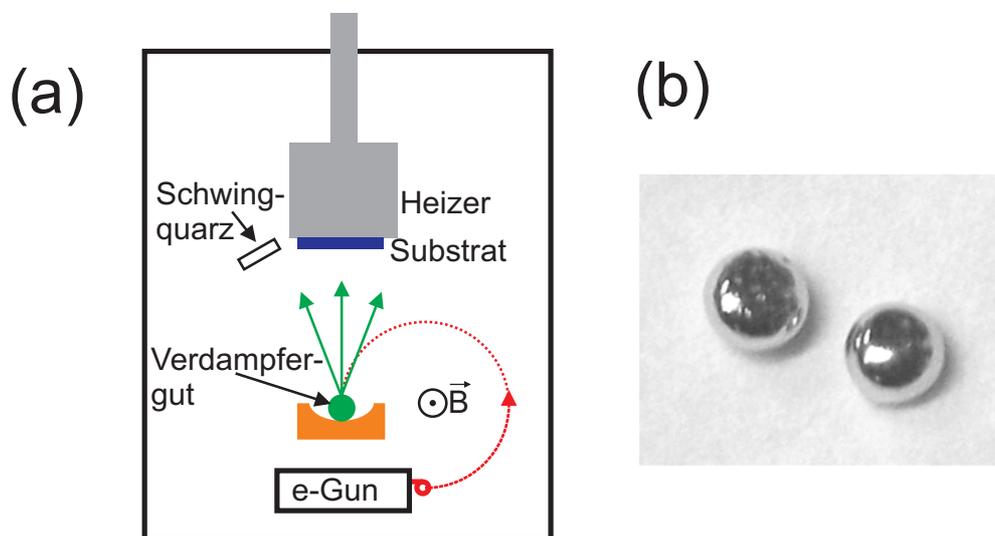
Die verwendete PLD-Kammer ist Teil einer kombinierten PLD/MBE-Anlage, die aus drei miteinander verbundenen Vakuumkammern besteht und von Dr. Peter Huber während seiner Promotion

	Temperatur (°C)	Druck (mbar)	Frequenz (Hz)	Energie (mJ)	Abstand (cm)
YSZ (1.Schritt)	600-850	$7 \cdot 10^{-7}$	2-4	850	10-35
YSZ (2.Schritt)	600-850	$5 \cdot 10^{-4}$	8-16	850	10-35
SrTiO <sub>3</sub>	500-830	$7 \cdot 10^{-5}$	8	600-700	10-20

**Tabelle 4.1:** Typische Prozessparameter für die Abscheidung von YSZ und SrTiO<sub>3</sub>

aufgebaut wurde. Die beiden großen Kammern (40 cm Innendurchmesser) dienen der sukzessiven Herstellung der Pufferschichten mittels PLD und Elektronenstrahlverdampfen ohne das Vakuum brechen zu müssen. Sie sind mit Heizern und Probenhaltern für bis zu 4-Zoll große Wafer ausgestattet. Mit Hilfe einer kleineren Kammer können die Proben in die beiden Hauptkammern ohne Belüftung Letzterer eingeschleust werden. In der PLD-Kammer wird ein sauerstoffresistenter SiC-Heizer eingesetzt. Der Laser (KrF-Excimer,  $\lambda=248$  nm, max. Energie 1200 mJ/Puls, Pulsdauer 20 ns) wird durch Linsen und Spiegel auf das Target fokussiert (Abb. 4.1). Das Substrat kann über Schrittmotoren im Abstand und im Winkel relativ zum Target verändert werden. Zusammen mit der Drehung ist dies die Voraussetzung für eine homogene großflächige Beschichtung. Die Substrattemperatur wird fortlaufend durch ein Pyrometer kontrolliert. Sauerstoff kann als Hintergrundgas mittels eines Drosselventils in die Kammer geleitet werden. In Tabelle 4.1 sind typische Parameter für die Abscheidung von YSZ- und SrTiO<sub>3</sub>-Schichten angegeben.

## 4.2 Elektronenstrahlverdampfen (Metallschichten)



**Abbildung 4.2:** (a) Schematische Darstellung des verwendeten Elektronenstrahlverdampfers und (b) Iridium-Verdampfergut

Alle in dieser Arbeit hergestellten Diamantschichten wurden auf ca. 150 nm dicken Ir-Schichten abgeschieden. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von 2446°C [Lin95] kann Iridium nicht thermisch verdampft werden. Daher benutzt man einen Elektronenstrahl mit einer Leistung von ca. 1-2 kW, mit dem das Iridium lokal verdampft wird. Es stand eine separate wassergekühlte Kammer und die große MBE-Kammer der kombinierten PLD/MBE-Anlage zur Verfügung (Kap. 4.1). Letztere war auch mit einem RHEED-System ausgestattet. Das polykristalline Ir-Verdampfergut

liegt dabei lose in einem wassergekühlten Kupfertiegel. Die Elektronen treten aus einer Heizwendel aus und werden durch eine Hochspannung auf eine Energie von ca. 8 keV beschleunigt (Abb. 4.2 (a)). Der Elektronenstrahl wird durch einen Magneten auf eine Kreisbahn abgelenkt und trifft schließlich auf das Verdampfergut. Die Aufdampftrate wird durch die Veränderung der Eigenfrequenz eines wassergekühlten Schwingquarzes bestimmt und damit die Schichtdicke in-situ durch einen Rechner aufgezeichnet. Die Aufdampftrate (0.002-0.05 nm/s) wird entweder durch Ablenkung des Elektronenstrahls oder durch Veränderung des Heizstroms der Glühwendel konstant gehalten. Es wurden SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalle (1x1 cm<sup>2</sup>) sowie Si-Stücke (1x1 cm<sup>2</sup>) bzw. 4-Zoll Wafer mit einer YSZ-Pufferschicht für die Abscheidung von epitaktischen Ir-Schichten verwendet. Mit Hilfe von BN-Heizern mit Graphitheizelementen wurde die Substrattemperatur auf 600-800°C bei einem Druck kleiner 10<sup>-6</sup> mbar eingestellt.

## 4.3 Diamantsynthese

Der heteroepitaktische Abscheidung von Diamant auf Iridium besteht aus zwei Prozessschritten: der Nukleation und dem nachfolgenden Wachstum. In der vorliegenden Arbeit wurde für die Diamantnukleation die gleichspannungsunterstützte Bekeimung (**B**ias **E**nhanced **N**ucleation, BEN) im Mikrowellenplasma und eine reine Gleichspannungsentladung (**D**irect **C**urrent **D**ischarge, DC) verwendet. Der eigentliche Diamantwachstumsschritt wurde dann ausschließlich mittels mikrowellenplasma-induzierter chemischer Gasphasenabscheidung (**M**icrowave **P**lasma **E**nhanced **C**hemical **V**apour **D**eposition, MPECVD) durchgeführt.

	Dauer (h)	Druck (mbar)	Mikrowellenleistung (W)	Methan-gehalt (%)	Temperatur (°C)	Spannung (V)	Strom (A)
BEN-Nukleation 1x1 cm <sup>2</sup>	0.5-1	30	1100	5-10	700-850	250-310	0.03-0.05
BEN-Nukleation 4-Zoll	0.4-1	30-60	1600-2200	2	700-850	250-350	1.8-3
DC-Nukleation Viertel 4-Zoll	0.1-0.5	50-150	-	1-10	700-800	260-300	0.7-1
Wachstum 1x1 cm <sup>2</sup>	0-100	30	1100	0.5-2	700-850	-	-
Wachstum 4-Zoll	0-100	25-50	2000	0.5	700-850	-	-

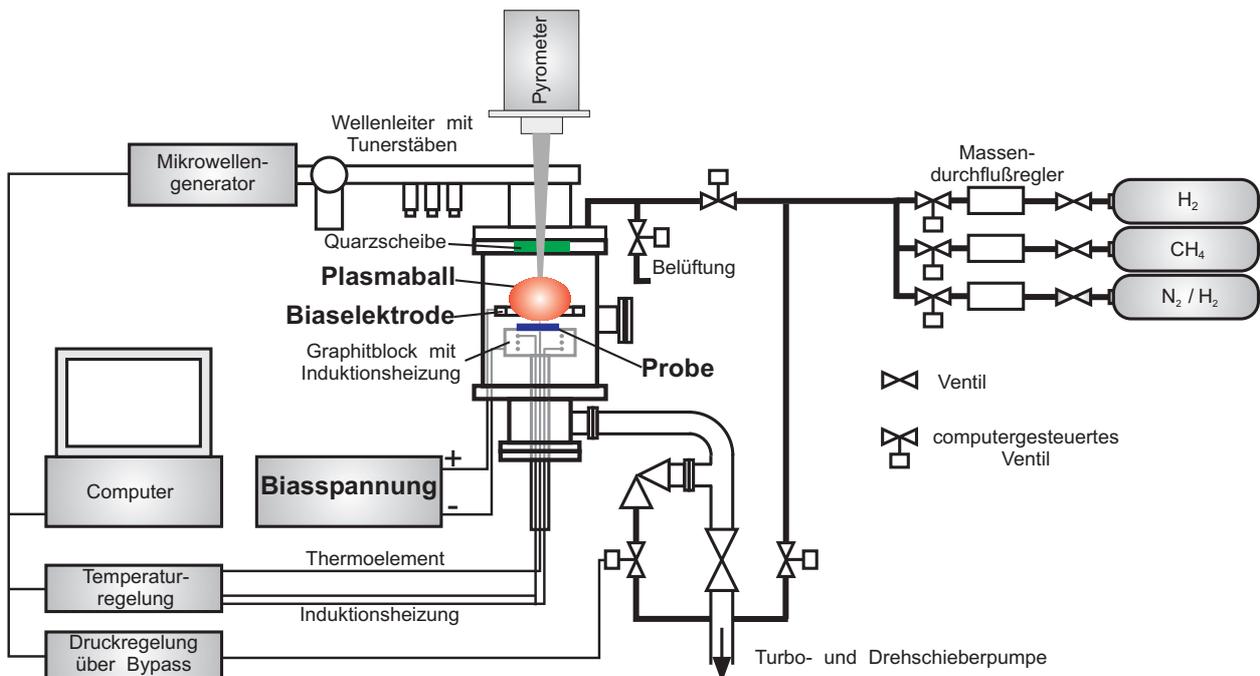
**Tabelle 4.2:** Typische Prozessparameter für die Nukleation und das Wachstum von Diamant; die Flächen- bzw. Durchmesserangaben beziehen sich auf die Größe der Substrate

### 4.3.1 Diamantnukleation

#### 4.3.1.1 Gleichspannungsunterstützte Bekeimung im Mikrowellenplasma

Für die Diamantnukleation mittels BEN auf 1x1 cm<sup>2</sup> Stücken diente eine modifizierte Mikrowellenplasmaanlage der Firma Applied Science and Technology (ASTeX), wie sie in Abb. 4.3 schematisch dargestellt ist. Der Reaktor besteht aus einer wassergekühlten Edelstahlkammer, die an ihrer Oberseite mit einem Quarzfenster abschließt. Durch dieses werden die von einem Magnetron mit einer Frequenz von 2.45 GHz erzeugten Mikrowellen mit einer maximalen Leistung von 1.3 kW eingekoppelt. Die Prozessgase (H<sub>2</sub> bzw. CH<sub>4</sub>) gelangen durch ein gemeinsames Ventil in die Reaktorkammer. Der Anteil des jeweiligen Prozessgases an der Gasmischung wird dabei durch Massenflussregler

und Ventile bestimmt. Während der Abscheidung erfolgt die Druckregelung am Auslass der Prozesskammer zur Drehschieber-Vakuumpumpe. Bei geeigneter Gasmischung, Druck, Mikrowellenleistung und Substrattemperatur bildet sich ein stabil brennender Plasmaball über der Probe. Als Probenaufgabe dient ein induktiv heizbarer Graphitblock. Die Temperatur des Graphitblocks wird über ein Thermoelement gemessen und über einen PID-Regler wird der Induktionsheizer mit einer maximalen Leistung von 3.5 kW angesteuert. Mit einem Pyrometer (Wellenlängenempfindlichkeit: 0.90-1.08  $\mu\text{m}$ ) wird die Proben­temperatur bestimmt.



**Abbildung 4.3:** Schematischer Aufbau der Mikrowellen-CVD-Anlage von ASTeX für 1x1 cm<sup>2</sup>-Proben

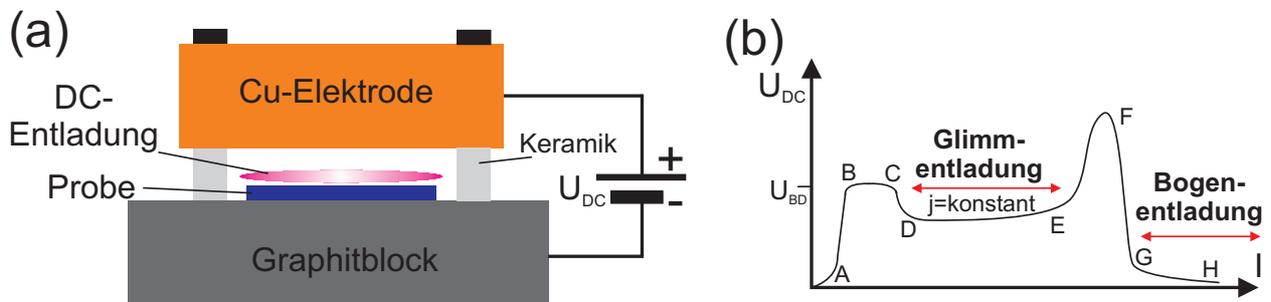
Für die gleichspannungsunterstützte Diamantnukleation ist in etwa zwei Zentimetern über der Probe eine ringförmige Stahlelektrode angebracht. Während des Nukleationsschritts wird an diese eine positive Gleichspannung (250-310 V), die sog. Bias-Spannung, angelegt (Anode). Dadurch werden die positiv geladenen Gasspezies im Plasmaball auf die Probe beschleunigt. Es bildet sich über der Probe eine charakteristische Plasmarandschicht aus, deren Ausdehnung während des Prozesses mit der Spannung angepasst wird.

Die Diamantnukleation auf 4-Zoll Wafern wurde u.a. in einer modifizierten Plasmaanlage der Firma IPLAS durchgeführt. Der Probenhalter befindet sich dabei in einem Quarzrohr (Länge 14.3 cm, Innendurchmesser 14 cm), das an den Enden von zwei Flanschen begrenzt wird und dadurch abgepumpt werden kann. Die Mikrowelle (max. Leistung 6 kW) wird durch fünf seitliche, horizontale Schlitze in den Reaktorraum eingekoppelt. An den oberen Teil des heizbaren Probenhalters wird die negative Biasspannung gelegt. Darüber befindet sich eine flächige Gegenelektrode. Typische Prozessparameter sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

#### 4.3.1.2 Reine DC-Entladung (Glimmentladung)

In dieser Arbeit wurde auch eine reine Gleichspannungsentladung (Glimmentladung) zur Diamantnukleation benutzt. Wie in Abbildung 4.4 (a) dargestellt wurde eine Cu-Elektrode (Durchmesser 3.5 cm) im Abstand von wenigen Millimetern (typischerweise 1 mm) über der Probe angebracht. Für die Experimente wurde die oben beschriebene Astex-Anlage mit dem Graphitinduktionsheizer benutzt. Die Cu-Elektrode war mit Keramiken elektrisch gegen den Probenhalter isoliert und wurde während des Prozesses auf positives Potential gelegt. Die Glimmentladung wurde bei ca. 40 mbar

gezündet. Nach der sog. Paschenkurve (abhängig von Produkt Abstand mal Druck) wird dazu eine Zündspannung  $U_{DB}$  von ca. 300 V benötigt, die im Experiment auch beobachtet wurde [Rai91]. In Abbildung 4.4 (b) ist eine idealisierte U-I-Kennlinie einer DC-Entladung dargestellt. Nach Überschreiten der Zündspannung brennt eine stationäre Glimmentladung bei geringerer Spannung. Der genaue Arbeitspunkt wird durch den Schnittpunkt der Ladekurve (abhängig vom Widerstand) und der U-I-Kennlinie bestimmt. Schon eine kleine Erhöhung der Spannung führt in diesem Bereich zu einer starken Erhöhung des Stroms. Dabei bleibt die Stromdichte, die proportional zum Quadrat des Drucks ist, näherungsweise konstant, aber die Fläche der Glimmentladung vergrößert sich. Dieser sog. Kathodenfall ist also durch eine Kathodenfallspannung  $U_{KF}$  und eine Stromdichte  $j_{KF}$  gekennzeichnet, die abhängig von Gasart, Druck bzw. Elektrodenmaterial der Kathode sind. Wird die Spannung weiter erhöht schließt sich das Gebiet der abnormalen Glimmentladung an bis es schließlich zur Bogenentladung kommt, die durch hohe Stromstärken bei geringen Spannungen gekennzeichnet ist. Das Auftreten einer Bogenentladung stellt ein sehr großes Problem bei der Hochskalierung dieses Aufbaus dar. In der Literatur findet man verschiedene Lösungsansätze wie Mikrostrukturierung der Kathodenfläche oder den Einsatz von geeigneten Vorwiderständen [Sta99, Tak01].



**Abbildung 4.4:** (a) Schematischer Aufbau der verwendeten DC-Anordnung (b) idealisierte U-I-Kennlinie einer DC-Entladung: (A) Entladung, die sich nicht selbst aufrechterhält, (BC) Townsend Dunkelentladung, (DE) normale Glimmentladung, (EF) anormale Glimmentladung, (FG) Übergang zur Bogenentladung und (GH) Bogenentladung

### 4.3.2 Diamantwachstum mittels CVD

Sowohl mit dem ASTeX- als auch mit dem IPLAS-Reaktor konnten erfolgreich Diamantschichten gewachsen werden. Typische Prozessparameter sind in Tabelle 4.2 angegeben.



## 5 Ergebnisse

Ziel dieser Arbeit ist das Wachstum von großflächigen heteroepitaktischen Diamantschichten, die die bislang erreichte Größe von wenigen Quadratzentimetern (1 Zoll Wafer  $\approx 5 \text{ cm}^2$  berichtet in [Saw06]) deutlich übersteigen und von den strukturellen Eigenschaften her die besten bislang hergestellten Diamantschichten ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) auf Fremdsubstraten (Ir/SrTiO<sub>3</sub>) erreichen bzw. übertreffen (Mosaizität:  $0.17^\circ/0.38^\circ$  [Sch02]). In den letzten zehn Jahren hat sich das Edelmetall Iridium als erfolversprechendste Wachstumsoberfläche für die einkristalline Abscheidung von Diamant herausgestellt. Im Vergleich zu den bislang eingesetzten Oxideinkristallen besitzt Silizium entscheidende Vorteile als Substrat für die Diamantabscheidung (Größe, thermischer Fit zu Diamant,...). Deshalb wurde in einem ersten Schritt die Abscheidung von Iridiumfilmen auf Silizium mittels oxidischer Pufferschichten untersucht. Dabei zeichnen sich yttriumoxid-stabilisierte Zirkonoxid (YSZ) Filme durch eine hohe strukturelle Qualität und der zuverlässigen Abscheidung mit Laserablation aus. In Kapitel 5.1 werden deshalb systematische Untersuchungen zur Abscheidung von YSZ-Schichten minimaler Mosaizität durchgeführt.

Auf diesen YSZ-Pufferschichten wurden dann, wie in Kap. 5.2 beschrieben, einkristalline Ir-Schichten mit Hilfe eines Zweistufenprozesses abgeschieden, bei dem eine extrem geringe Depositionsrate für das Anfangsstadium des Wachstums verwendet wurde. Überraschenderweise stellte sich heraus, dass durch Verwendung dieses Zweistufenprozesses die Ir-Schichten eine deutlich bessere Textur aufweisen als die darunterliegenden oxidischen Wachstumsoberflächen. Die Mechanismen, die zu dieser Texturverbesserung führen und die Grundlage für die nachfolgende Abscheidung einkristalliner Funktionsschichten (u.a. Diamant) bilden, werden in Kap. 5.2.1.5 geklärt. Neben Iridium konnten mit dem vorgestellten Konzept auch weitere epitaktische Filme hochschmelzender Metalle (Rhodium, Ruthenium, Platin) mit bislang nicht erreichter Kristallqualität auf Silizium gewachsen werden (Kap. 5.2.2-5.2.4). Einerseits dienen sie als Alternativsubstrate für die Diamantabscheidung und andererseits können auf ihnen beispielsweise das BN-Nanomesh (Kap. 5.2.2) oder ZnO-Nanostrukturen (Kap. 5.2.3) abgeschieden werden.

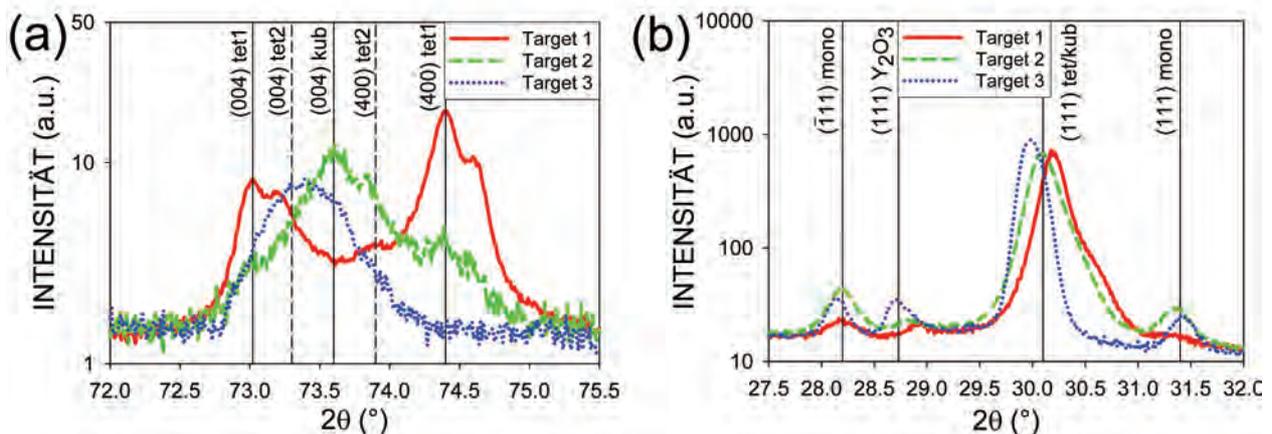
In Kapitel 5.3 wird schließlich auf die Abscheidung von Diamantschichten mittels CVD auf den Ir(001)-Pufferschichten eingegangen. In früheren Arbeiten stellte sich heraus, dass die Nukleation von epitaktischen Diamantkristalliten auf der Ir-Oberfläche den kritischsten Schritt darstellt. Nach der Nukleation mit dem sog. BEN-Prozess beobachtet man auf der Oberfläche eine charakteristische Musterbildung einer nur etwa 1-2 nm dicken Kohlenstoffschicht. Das Verständnis der Prozesse, die bei der Nukleation auftreten, ist entscheidend für eine Hochskalierung des gesamten Prozesses. Deshalb wird im Kapitel 5.3.3 ausführlich die Bindungsstruktur und Verteilung des Kohlenstoffs auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess untersucht. In Kapitel 5.3.6 werden dann noch kurz die ersten erfolversprechenden Ergebnisse zur großflächigen Diamantabscheidung auf 4-Zoll Ir/YSZ/Si(001) Wafern vorgestellt.

## 5.1 YSZ-Pufferschichten auf Silizium

Für die heteroepitaktische Abscheidung von einkristallinen Diamantschichten mit Hilfe des Schichtpakets Ir/YSZ/Si spielen die YSZ-Pufferschichten eine zentrale Rolle. Dabei ist es natürlich von Vorteil glatte und möglichst gut orientierte YSZ-Schichten als Ausgangsmaterial für die weitere Ir- und Diamantabscheidung herzustellen. Da sich die Materialeigenschaften von YSZ, insbesondere die mechanischen Eigenschaften, stark mit der Stöchiometrie ändern, werden in der vorliegenden Arbeit systematische Untersuchungen bzgl. Textur und Oberfläche von kubischen (21.4 mol%  $\text{YO}_{1.5}$ ) und tetragonalen (5.1 mol%  $\text{YO}_{1.5}$ ) YSZ-Schichten, die mit gepulster Laserablation (PLD) auf Siliziumsubstraten abgeschieden wurden, beschrieben. Es werden mehrere Strategien vorgestellt, um Pufferschichten minimaler Mosaizität und höchster Kristallqualität abzuscheiden. Der Vergleich von (001)- mit (111)-orientierten Schichten liefert wichtige Informationen zum Verständnis der Mechanismen, die für die beobachtete Texturverbesserung verantwortlich sind. Die Untersuchung der verschiedenen Texturkomponenten bei tetragonalen Schichten lässt weitergehende Schlüsse über den Einfluss von Spannungen bei Hochtemperatur-Temperprozessen zu. Schließlich wird auf die großflächige Abscheidung von YSZ-Schichten auf 4-Zoll Si-Wafern eingegangen, die die Voraussetzung für die Synthese von Diamantwafern sind. Die Analyse der Schichten erfolgte hauptsächlich mit XRD, um Phasenreinheit, Makrospannungen, Mikrodehnungen und Textur zu bestimmen. Desweiteren wurde mit REM, AFM und RHEED die Oberfläche charakterisiert. Für die Bestimmung der Schichtdicken wurde Ellipsometrie und RBS eingesetzt.

### 5.1.1 Abscheidung von tetragonalen und kubischen YSZ-Schichten auf Si(001) mit verschiedenen Ablationstargets

Für die Abscheidung der YSZ-Schichten mittels PLD wurden drei Ablationstargets mit verschiedenen Stöchiometrien verwendet. Das linke Target in Abb. 4.1 (b) wurde kommerziell erworben. Für die Herstellung des rechten Targets wurden  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Pulver vermengt (21.4 mol%  $\text{YO}_{1.5}$ ), bei 1.5 kbar gepresst und für 25 h bei 1500-1650°C gesintert.



**Abbildung 5.1:**  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans der drei YSZ-Targets ( $\chi=0^\circ$ ): (a) Bereich der {004}-Reflexe (b) Bereich der {111}-Reflexe; Target 1 und 2 wurden kommerziell erworben, Target 3 an der Universität hergestellt

Die verschiedenen Phasen und deren Stöchiometrie wurden anschließend mit Röntgenbeugung untersucht. Dazu wurde das Seifert Diffraktometer mit Parallelstrahlgeometrie verwendet, um Fehler bei der Bestimmung der Peakpositionen aufgrund der zylindrischen Form der Targets zu vermeiden. Nach Miller [Mil81] kann aus dem Intensitätsverhältnis der {004}-Reflexe von kubischen und tetragonalen Phasen der jeweilige relative Volumen-Anteil bestimmt werden. Desweiteren wurde aus den

Intensitäten der (111)- und  $(\bar{1}11)$ - Reflexe von monoklinem YSZ und der (111)-Reflexe von kubischen/tetragonalen Phasen der Volumenanteil der monoklinen Phase abgeschätzt [Tor84, Tor84b]. Schließlich kann nach [Bra91, Tay92] der  $YO_{1.5}$ -Gehalt aus der kubischen Gitterkonstante bzw. für tetragonale Phasen aus dem c:a-Verhältnis berechnet werden.

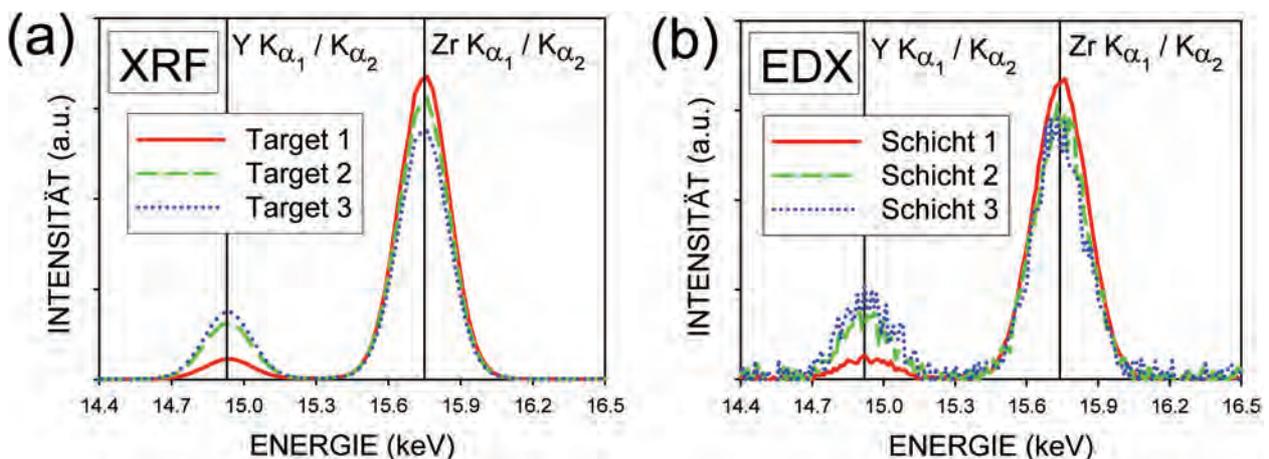
Abbildung 5.1 (a) zeigt den  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan im Bereich der {004}-Reflexe. Grundsätzlich muss für die Analyse berücksichtigt werden, dass die  $Cu K\alpha_2$ -Strahlung ( $I(K\alpha_1)/I(K\alpha_2) \approx 2$ ) jeweils einen zweiten Peak rechts neben dem Hauptmaximum liefert. Für das Target 1 ergeben sich zwei tetragonale Phasen tet1 und tet2. Für jede der beiden tetragonalen Phasen erhält man zwei Maxima: der (004)- bzw. (400)-Reflex stammt von Kristalliten deren c-Achsen senkrecht bzw. parallel zur Oberfläche orientiert sind. Für die Hauptkomponente tet1 ergibt sich ein  $YO_{1.5}$ -Gehalt von 4.7 mol%. Die tet2 Phase besitzt mit 12.1 mol% einen höheren  $YO_{1.5}$ -Gehalt. In Target 2 ist die Hauptkomponente kubisch mit 18.6 mol%  $YO_{1.5}$ . Zusätzlich erkennt man an den Ausläufern bei niedrigeren bzw. höheren  $2\theta$ -Winkeln eine tetragonale Phase, die mit 5.1 mol%  $YO_{1.5}$  eine ähnliche Stöchiometrie besitzt wie die Komponente tet1 von Target 1. Schließlich ergibt sich für Target 3 lediglich ein breiter Peak bei ungefähr  $73.35^\circ$ , der einer kubischen Phase mit 27.5 mol%  $YO_{1.5}$  entspricht.  $\mu$ -Raman Messungen belegen für dieses selbsthergestellte Target, dass der Sinterprozess noch nicht vollständig beendet war. Dies spiegelt sich in dem breiten Peak in der Röntgenbeugung wider und einem zu hohen  $YO_{1.5}$ -Gehalt der bereits geformten YSZ-Körner verglichen mit der Stöchiometrie von ca. 21 mol% des Ausgangsmaterials. Abbildung 5.1 (b) zeigt den Bereich der {111}-Reflexe. Auch hier erkennt man an der hohen Intensität des  $Y_2O_3(111)$ - und der monoklinen  $ZrO_2$ -Reflexe die unvollständige Reaktion des Targets 3. Der Hauptpeak bei ca.  $2\theta=30^\circ$  entspricht den (111)-Reflexen der kubischen und tetragonalen Phasen. Die relativen Anteile können dabei nicht aufgelöst werden, aber die Verschiebung zu kleineren Winkeln ist in Übereinstimmung mit dem Übergang von rein tetragonal (Target 1) zu rein kubisch (Target 3). Mit den oben beschriebenen Verfahren kann aus den  $(\bar{1}11)$ - und (111)-Reflexen der monoklinen Phase deren Volumenanteil berechnet werden. Er liegt für alle Targets unter 7%. Die genauen Werte sind in Tabelle 5.1 angegeben.

	Phase	Target mol% $YO_{1.5}$ (XRD)	Target vol% (XRD)	Target mol% $YO_{1.5}$ (XRF)	Schicht mol% $YO_{1.5}$ (EDX)	Schicht- struktur (XRD)
Target 1	mono		1.5	6.5	5.5	tetragonal c-Achsen orientiert
	tet1	4.7	88.7			
	tet2	12.1	9.8			
Target 2	mono		6.7	16.8	16.3	kubisch
	tet	5.1	25.6			
	kub	18.6	67.7			
Target 3	mono		3.2	21.4	21.4	kubisch
	kub	27.5	96.8			

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung der Stöchiometrie- und Strukturdaten der YSZ-Ablationstargets und der YSZ-Schichten

Die Kationen-Stöchiometrie in den Targets wurde mit Röntgenfluoreszenz (**X-Ray Fluorescence**, XRF) analysiert. Aufgrund der Eindringtiefe von mehreren  $10 \mu m$  mittelt man bei XRF über viele Körner; dagegen lieferten EDX-Messungen im Rasterelektronenmikroskop immer zu hohe  $YO_{1.5}$ -Konzentrationen vermutlich aufgrund von Y-Segregation an Oberflächen oder Korngrenzen [Now05, Rid02]. Beim verwendeten XRF-Spektrometer X-LAB 2000 der Firma Spectro wird die Probe polarisierter Röntgenstrahlung ausgesetzt und die emittierte Röntgenstrahlung, die charakteristisch für elektronische Übergänge der Atome ist, spektral detektiert. In Abb. 5.2 sind die Y- und

Zr- $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Signale der verschiedenen Targets dargestellt. Da die beiden Linien nur einen geringen Energieunterschied aufweisen und in diesem Bereich keine Kanten in den Röntgenabsorptionskurven für Y und Zr auftreten, wurde aus den integralen Intensitäten direkt das Y/Zr-Verhältnis bestimmt. Die Kationenstöchiometrie von Target 1 und 2 wurde dabei durch lineare Interpolation mit Hilfe der bekannten Stöchiometrie (21.4 mol%) von Target 3 berechnet. Die Werte sind in Tabelle 5.1 angegeben. Sie passen recht gut zu den Stöchiometrien der jeweilig dominierenden Phasen wie sie aus der XRD-Untersuchung erhalten werden. Aufgrund seiner chemischen Ähnlichkeit stellt Hafnium eine nicht vermeidbare Verunreinigung des Ausgangsmaterials dar. Der Hf-Gehalt wurde mit RBS bestimmt und lag bei allen Targets unter 1%. Betrachtet man sich das YSZ-Phasendiagramm (Abb. 2.2) so liegt das Target 1 im Bereich der metastabilen tetragonalen Phase und Target 2 und 3 im kubischen Stabilitätsbereich.



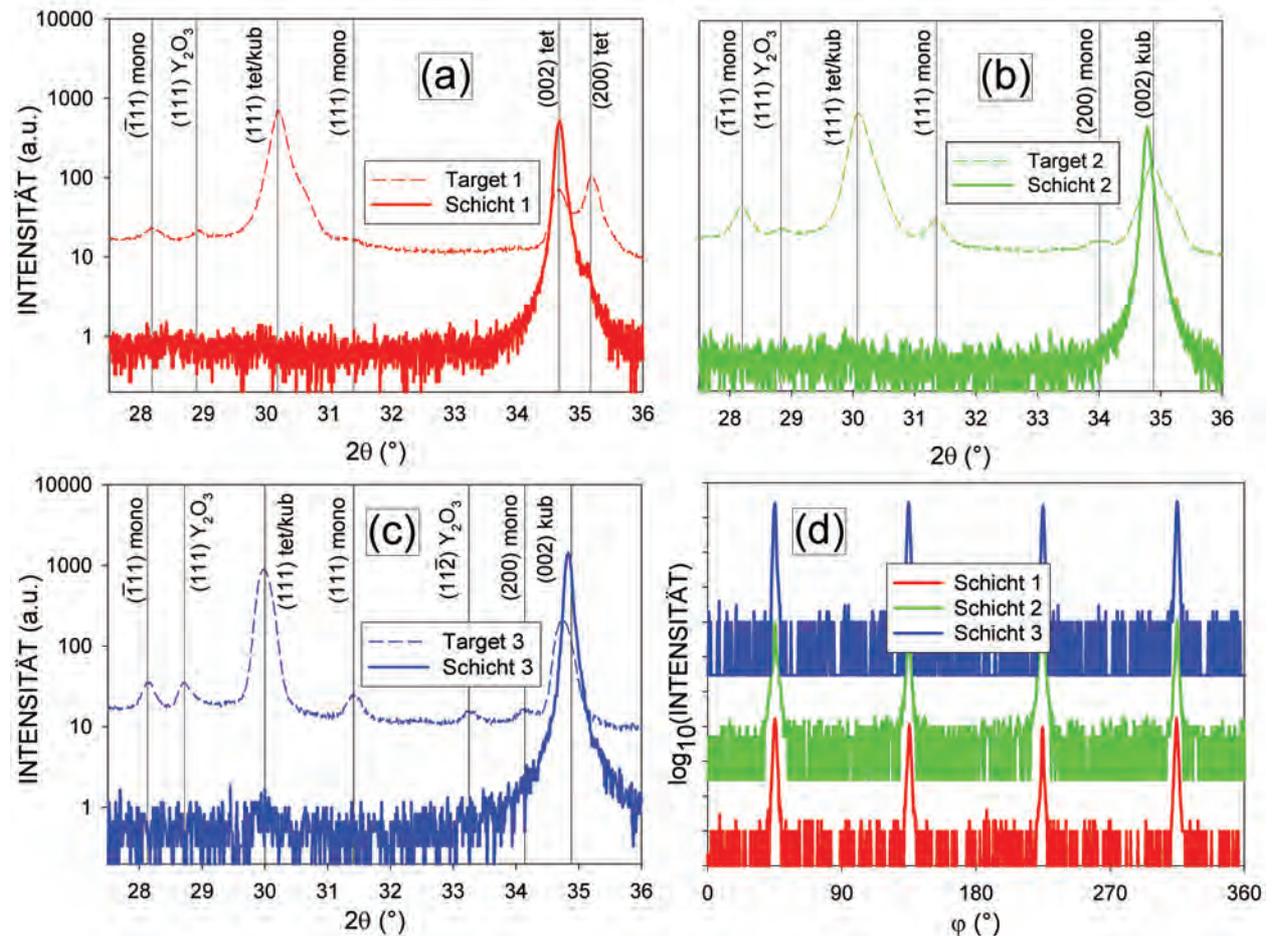
**Abbildung 5.2:** Y- und Zr- $K_{\alpha}$ -Emissionslinien: (a) YSZ-Ablationstargets mit XRF vermessen und (b) YSZ-Schichten (100 nm) ablatiert von den jeweiligen Targets mit EDX vermessen; die Kationenstöchiometrie wurde in beiden Fällen durch Extrapolation mit Hilfe der bekannten Zusammensetzung von Target 3 bestimmt

Mit Hilfe der Targets wurden anschließend YSZ-Filme (ca. 100 nm) auf Si-Substrate ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) mit PLD abgeschieden. Typische Prozessparameter sind in Tabelle 4.1 angegeben. Im Gegensatz zu den Targets stellt EDX für die Schichten eine verlässliche Methode zur Absolutmessung der Kationenstöchiometrie dar. In Abbildung 5.2 (b) sind wieder die  $K_{\alpha}$ -Emissionslinien von Yttrium und Zirkon dargestellt. Durch Extrapolation der bekannten Zusammensetzung von Target 3 wurde wieder der  $YO_{1.5}$ -Gehalt der Schichten bestimmt. Die Werte in Tabelle 5.1 zeigen, dass es zu einem nahezu 1:1 Übertrag der Kationen-Stöchiometrie vom Target auf die Schichten kommt. Dies gilt auch für die Hf-Konzentration, die mit RBS gemessen wurde. Auch die Sauerstoffkonzentration liegt jeweils im erwarteten Bereich (große Messgenauigkeit für O-Bestimmung mit RBS).

Die Struktur und Textur der YSZ-Schichten wurde mit Röntgenbeugung von reiner  $Cu K_{\alpha_1}$ -Strahlung untersucht. Dazu wurde zusätzlich beim Seifert Diffraktometer primärseitig ein zweifach Ge(220) Kristall-Monochromator eingesetzt. In Abb. 5.3 (a)-(c) sind die  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans der YSZ-Schichten zusammen mit denen der Targets dargestellt. Im Unterschied zu Letzteren erhält man für alle drei Schichten jeweils nur einen Peak. Für Schicht 1 liegt das Maximum bei  $34.63^\circ$  und fällt mit dem (002)-Reflex der tetragonalen Hauptkomponente tet1 von Target 1 zusammen. Der (200)-Reflexe (ca.  $35.1^\circ$ ), der von Kristallen mit einer a-Achse senkrecht zur Oberfläche stammt, ist fast vollständig unterdrückt und man kann das Verhältnis von a-Achsen zu c-Achsen orientiertem YSZ auf unter 1% abschätzen. Somit stellt die Schicht 1 eine fast vollständig c-Achsen orientierte tetragonale YSZ-Schicht dar. Für die beiden yttriumreicheren Schichten 2 und 3 erhält man nur einen Peak bei  $2\theta=34.8^\circ$ , der dem (002)-Reflex der kubischen Kristallstruktur zugeordnet werden kann. Polfigurmessungen von monoklinen und tetragonalen Reflexen bestätigen, dass Schicht 2 und

3 eine kubische Struktur aufweisen, wie es auch die mit EDX gemessene Kationenstöchiometrie nahe legt.

Die azimutale Epitaxiebeziehung wurde mit Hilfe von  $\varphi$ -Scans der YSZ{111}-Reflexe ( $\chi=54.7^\circ$ ) bestimmt. Die vier Maxima für jede der Schichten in Abb. 5.3 (d) zeigen, dass jeweils nur eine Texturkomponente mit der folgenden Epitaxiebeziehung bzgl. des Si-Substrats auftritt:



**Abbildung 5.3:** (a)-(c)  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans der YSZ-Schichten und der jeweiligen Targets, mit denen sie hergestellt wurden; (d)  $\varphi$ -Scans der YSZ{111}-Reflexe ( $\chi=54.7^\circ$ ); zur klareren Darstellung wurden die Scans der Schicht 2 und 3 nach oben verschoben

Mit Hilfe von Rockingkurven und  $\varphi$ -Scans mit höherer Auflösung wurde die Mosaizität der Filme bestimmt. Für 30 nm (100 nm) dicke YSZ-Schichten ergaben sich typische Werte von ca.  $1.4^\circ/1^\circ$  für Tilt und Twist. Hierbei wurde kein signifikanter Unterschied zwischen kubischen und tetragonalen Schichten festgestellt. Die YSZ-Schichten wiesen eine sehr geringe Rauigkeit ( $< 0.3$  RMS) im AFM auf und auch Streakmuster in RHEED-Aufnahmen belegen die gute Oberflächenqualität.

Zusammenfassend konnten mit allen 3 Targets, die aus verschiedenen Phasen mit unterschiedlichen Stöchiometrien bestanden, phasenreine epitaktische YSZ-Schichten auf Si(001) realisiert werden. Eine reine c-Achsen Orientierung wie bei der tetragonalen Schicht 1 wird bislang nicht in der Literatur beschrieben. Typischerweise erhält man mit e-beam, DC-Sputtern und metallorganischer CVD Schichten mit hohem a-Achsen Anteil [Fuk88, Onu88, Gar97]. Auch die YSZ-Schichten in [Lei01], die mittels PLD hergestellt wurden, weisen einen ca. zweimal so hohen a-Achsen Anteil im Vergleich zum c-Material auf. In Kapitel 5.1.3 wird gezeigt, dass das Ionenbombardment und die Substrattemperatur die Orientierung beeinflussen können.

### 5.1.2 Kubisches YSZ auf Si(001): Strategien zur Texturverbesserung

Im vorigen Kapitel wurde die Abscheidung von epitaktischen YSZ-Schichten auf Si(001) mittels PLD gezeigt. Dabei lag die Fehlorientierung bei Werten ( $\geq 1^\circ$ ), wie sie in der Literatur für YSZ-Filme (PLD und Sputtern) berichtet werden [Agu97, Hat98]. Die Textur ist einer der wesentlichen Parameter, der über die Eignung einer Pufferschicht für die Deposition weiterer möglichst einkristalliner Funktions- bzw. Diamantschichten entscheidet. Unter praktischen Gesichtspunkten ist deshalb die Frage, wie Pufferschichten minimaler Mosaizität erzielt werden können von zentraler Bedeutung. Zu diesem Zweck werden in den folgenden Kapiteln Strategien entwickelt, um die Kristallqualität der YSZ-Schichten weiter zu steigern. Konkret handelt es sich hierbei um fortgesetztes Wachstum bis zu Schichtdicken von 500 nm und Rekristallisierungsprozesse durch Tempern an Atmosphäre bei  $1200^\circ\text{C}$ .

#### 5.1.2.1 Dickenwachstum von kubischem YSZ auf Si(001)

Für das Wachstum dicker kubischer YSZ-Schichten wurde das Target 3 mit einem  $\text{YO}_{1.5}$ -Gehalt von 21.4 mol% verwendet. Abbildung 5.4 zeigt einen typischen  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Übersichts-Scan einer 40 nm dicken Schicht. Wie schon im Kapitel 5.1.1 erwähnt, beobachtet man nur YSZ-Reflexe, die der epitaktischen (001)-Orientierung entsprechen.

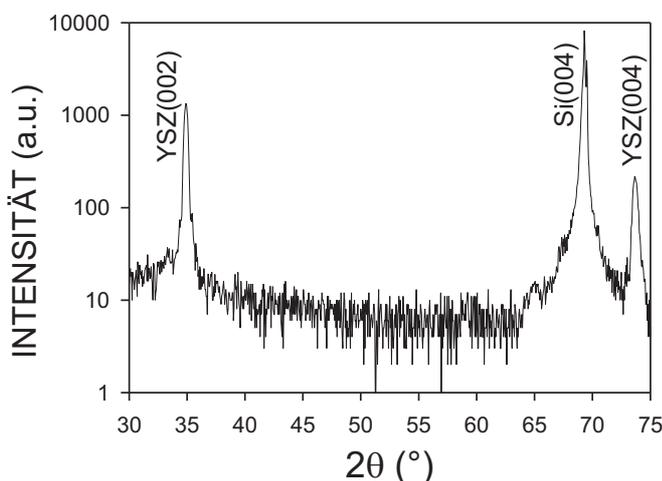


Abbildung 5.4:  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan einer 40 nm dicken kubischen YSZ-Schicht auf Si(001) ( $\chi=0^\circ$ )

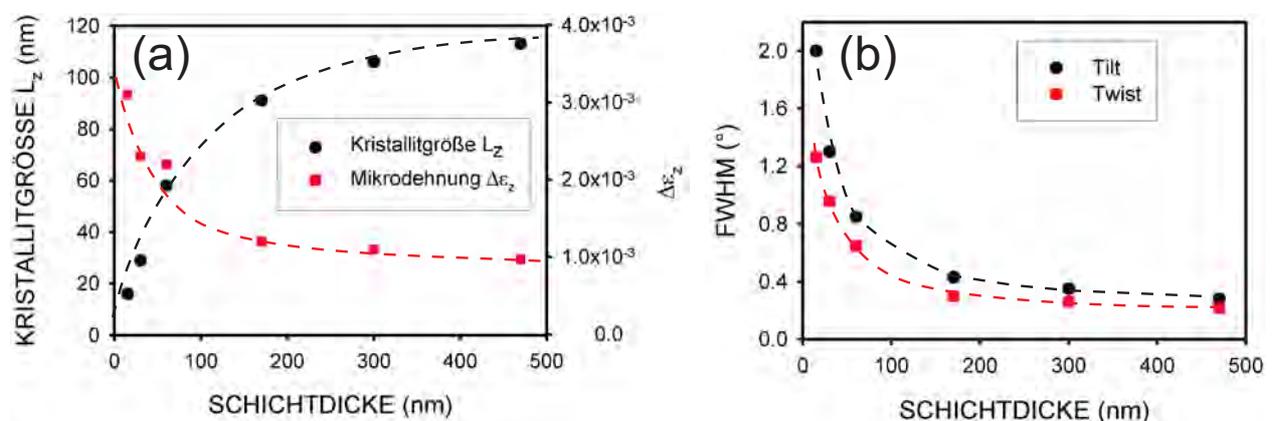
Mit Hilfe der YSZ(002)- und (004)-Reflexe lassen sich Aussagen über die Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  und die Kristallitgröße  $L_z$  senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung) treffen. Aus den Halbwertsbreiten  $\Delta 2\theta$  und den Positionen der Reflexe ergeben sich nach Kap. 3.1.3 zwei Gleichungen, die nach den beiden unbekanntem  $\Delta\epsilon_z$  und  $L_z$  aufgelöst werden können.

Dicke (nm)	$\Delta 2\theta$ -FWHM ( $^\circ$ )		Kristallitgröße $L_z$ (nm)	Mikrodehnung $\Delta\epsilon_z$	Tilt ( $^\circ$ )	Twist ( $^\circ$ )
	(002)	(004)				
15	0.590	0.740	16	$3.1 \cdot 10^{-3}$	2.00	1.26
30	0.333	0.431	29	$2.3 \cdot 10^{-3}$	1.30	0.96
60	0.180	0.270	58	$2.2 \cdot 10^{-3}$	0.85	0.65
170	0.111	0.161	91	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.43	0.30
300	0.096	0.141	106	$1.1 \cdot 10^{-3}$	0.35	0.26
470	0.089	0.128	113	$9.7 \cdot 10^{-4}$	0.28	0.22

Tabelle 5.2:  $\Delta 2\theta$ -Halbwertsbreiten sowie daraus bestimmte Werte für Kristallitgröße  $L_z$  und Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  und Tilt- und Twistwerte von kubischen YSZ-Schichten auf Si(001) für verschiedene Schichtdicken

In Tabelle 5.2 sind die Werte für verschiedene Schichtdicken zwischen 15 und 470 nm für kubische YSZ/Si(001)-Schichten angegeben. Man erkennt deutlich, dass mit steigender Schichtdicke die  $\Delta 2\theta$ -FWHM abnimmt. Die daraus abgeleiteten Werte für die Kristallitgröße  $L_z$  steigen kontinuierlich um nahezu eine Größenordnung an. Bis 60 nm stimmen sie gut mit der Schichtdicke überein. Bei dickeren Schichten wird die Kristallitgröße dagegen immer kleiner im Vergleich zur Schichtdicke (Abb. 5.5 (a)). Dies liegt einerseits daran, dass der Beitrag der Kristallitgröße zur FWHM im  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan bei größeren Schichtdicken immer geringer wird ( $< 0.06^\circ$ ), man jedoch für die Bestimmung der FWHM einen Meßfehler von  $0.005^\circ$  ansetzen muß. Andererseits besitzt das Diffraktometer in der verwendeten Konfiguration eine instrumentell bedingte Auflösung von  $0.06^\circ$ . Deshalb können vertrauenswürdige Kristallitgrößen nur bis zu Schichtdicken von etwa 100 nm bestimmt werden.

Der Verlauf der Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  in Abhängigkeit von der Schichtdicke ist in Abbildung 5.5 (b) dargestellt. Sie nimmt etwa um den Faktor 3 ab, wobei man für Dicken von über 100 nm keine große Verbesserung mehr beobachtet.



**Abbildung 5.5:** Schichtdickenabhängigkeit von (a) Kristallitgröße  $L_z$  bzw. Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  und (b) Tilt und Twist von kubischen YSZ-Schichten auf Si(001)

In Tabelle 5.2 sind auch die zu den verschiedenen Schichtdicken gehörenden Texturwerte aufgelistet. Ähnlich wie die Mikrodehnung wird die Mosaizität mit zunehmender Dicke immer geringer (Abb. 5.5 (b)). Dabei ist die größte Abnahme der Tilt- und Twistwerte um den Faktor 3 in den ersten 100 nm zu beobachten. Danach verlangsamt sich der Effekt deutlich. Die zugrundeliegenden mikroskopischen Prozesse für den Rückgang der Mikrodehnung und der Mosaizität werden in Kapitel 5.1.2.2.5 diskutiert. Die Minimalwerte für Tilt und Twist von  $0.28^\circ$  bzw.  $0.25^\circ$  für die 470 nm Schicht sind zu vergleichen mit  $0.6^\circ$  im Tilt (100 nm), dem bislang niedrigsten in der Literatur berichteten Wert [Ish02].

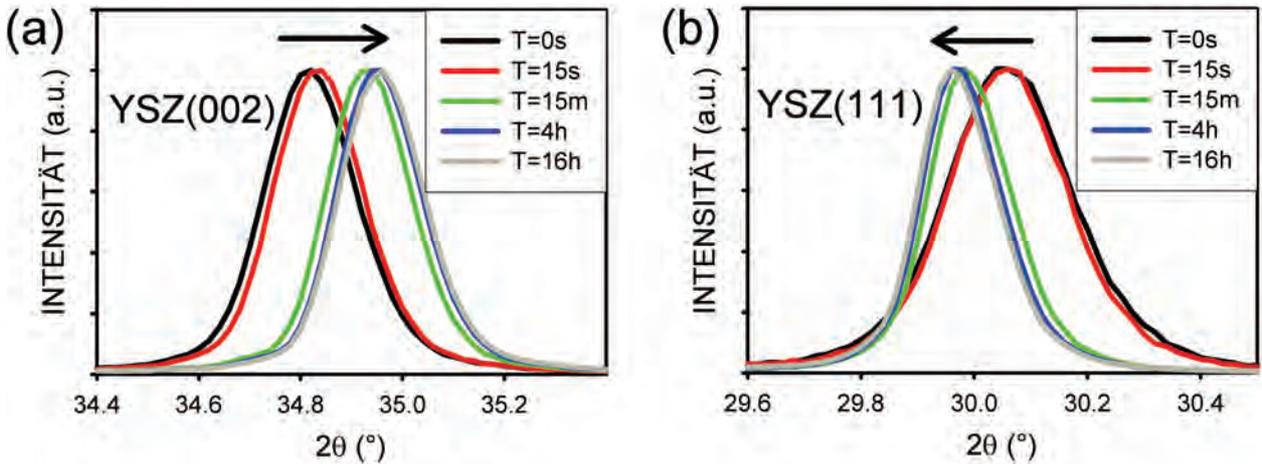
### 5.1.2.2 Tempern von kubischem YSZ auf Si(001)

Als alternative Möglichkeit, die Textur zu verbessern, wird in diesem Kapitel das Tempern von kubischen YSZ-Schichten auf Si(001) vorgestellt. Ausgangspunkt der Untersuchungen war folgende Beobachtung: nach der Abscheidung von Iridium bei  $700^\circ\text{C}$  im UHV auf YSZ/Si(001) stellt man eine leichte Texturverbesserung (ca.  $0.2^\circ$ ) der YSZ-Schichten fest. Bei höheren Temperaturen ( $1000^\circ\text{C}$ ) und längeren Temperzeiten (15 h) erwiesen sich die YSZ-Schichten als nicht mehr stabil. Dagegen konnten Temperexperimente an Luft bei Temperaturen bis zu  $1300^\circ\text{C}$  und langen Temperzeiten ( $> 48$  h) durchgeführt werden. Die größten Effekte hinsichtlich der Textur ergaben sich bei  $1200^\circ\text{C}$ . Deshalb werden im Folgenden die Veränderungen der Mikrostruktur als Funktion der Temperzeit bei  $1200^\circ\text{C}$  untersucht. Als Ausgangsmaterial dienten zwei unterschiedlich dicke (15 und 60 nm) kubische YSZ-Schichten auf 4-Zoll Si(001) Wafern. Dieses Wafermaterial ist ideal für systematische Experimente, da viele identische Proben zur Verfügung stehen. Jedes Temperexperiment wurde

mit einem eigenen  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  Stück des Wafers durchgeführt. Mit Röntgenbeugung wurden dann jeweils der Spannungszustand, Kristallitgrößen, Mikrodehnung und die Textur untersucht. Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die folgenden Werte und Abbildungen auf die 60 nm Schicht.

**5.1.2.2.1 Spannungszustand, Mikrodehnung und Kristallitgröße** Die Veränderungen des Dehnungstensors mit der Dauer des Temperprozesses wurde aus den Absolutpositionen von  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans in [001]- bzw. [111]-Richtung ( $\chi=0^\circ$  bzw.  $54.7^\circ$ ) bestimmt. Die gemessenen  $\Delta 2\vartheta$ -FWHM Werte dienen der Abschätzung von Mikrodehnung und Kristallitgröße in die beiden Richtungen. Nach dem Tempern traten keine weiteren Reflexe auf und zusätzliche Polfiguren bestätigten, dass sich keine neuen Phasen oder Texturkomponenten gebildet hatten.

**Spannungszustand** Vergleicht man die  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans unterschiedlich lang getemperter kubischer YSZ-Schichten, so beobachtet man das in Abbildung 5.6 dargestellte Verhalten. Bei den (002)-Reflexen tritt mit längerer Temperzeiten eine Peakverschiebung zu größeren  $2\vartheta$ -Werten auf. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verkleinerung des Netzebenenabstands senkrecht zur Oberfläche der YSZ-Schicht. Gleichzeitig verschieben sich die (111)-Reflexe ( $\chi=54.7^\circ$ ) zu kleineren  $2\vartheta$ -Werten, was einem größeren Netzebenenabstand entspricht.



**Abbildung 5.6:** Veränderung der (a) YSZ (002)-Peaks ( $\chi=0^\circ$ ) und (b) (111)-Peaks ( $\chi=54.7^\circ$ ) mit zunehmender Temperzeit (60 nm dicke kubische YSZ-Schicht auf Si(001))

In einem ersten Schritt lässt sich aus den vorliegenden Daten mit Hilfe von Gleichung 2.15 unter den Annahmen  $\epsilon_{12} = \epsilon_{23} = \epsilon_{13} = 0$ ,  $\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$  und der erwarteten Gitterkonstante  $d_0 = 5.1496 \text{ \AA}$  (Gl. 2.1) für 21.4 mol%  $\text{YO}_{1.5}$  der jeweilige Dehnungstensor berechnen. Unter Verwendung der elastischen Konstanten von YSZ (Anhang B) und mit dem Hookschen Gesetz (Gl. 2.12) erhält man schließlich den Spannungstensor, der für das vorliegende Problem in folgende Komponenten zerlegt werden kann:

$$\vec{\sigma} = \underbrace{\begin{pmatrix} \sigma_{hydr.} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{hydr.} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{hydr.} \end{pmatrix}}_{\vec{\sigma}_{hydr.}} + \underbrace{\begin{pmatrix} \sigma_{therm.} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{therm.} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\vec{\sigma}_{therm.}} + \underbrace{\begin{pmatrix} \sigma_{Wach.} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{Wachs.} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\vec{\sigma}_{Wach.}} \quad (5.1)$$

Der Term  $\vec{\sigma}_{hydrostatisch}$  lässt sich mit einer Veränderung ( $\Delta a_0$ ) der Gitterkonstanten  $a_0$  erklären.  $a_0$  ergibt sich nach Gl. 2.1 aus der Stöchiometrie des Targets. In Kapitel 5.1.1 stellte man einen nahezu

1:1 Stöchiometrieübertrag von den YSZ Targets auf die Schichten fest. Tritt ein  $\vec{\sigma}_{hydrostatisch} \neq 0$  auf, so weist dies auf eine Änderung der Stöchiometrie hin. Der Beitrag  $\vec{\sigma}_{thermisch}$  stammt von thermischen Spannungen, die sich aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von YSZ und Si beim Abkühlen von Prozesstemperatur auf Raumtemperatur ergeben. Bei Kenntnis der thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Funktion der Temperatur (Anhang C) und der elastischen Konstanten (Anhang B) lässt sich ihr Wert berechnen (Gleichung 2.16). Dieser Anteil ist rein biaxial. Der dritte Term  $\vec{\sigma}_{Wachstum}$  bezieht sich auf die Wachstumsspannungen. Sie treten bereits während der Abscheidung auf und können kompressiv oder tensil sein. Zugspannungen entstehen dabei meist durch attraktive Kräfte an Korngrenzen [Win92], während Druckspannungen [Nor99] oft eine Folge von Ionenbeschuss (auch bei PLD vorhanden) sind. Die Summe aus  $\vec{\sigma}_{thermisch}$  und  $\vec{\sigma}_{Wachstum}$  ergibt den gesamten biaxialen Anteil des Spannungstensors  $\vec{\sigma}_{biaxial}$ .

Für die ungetemperte YSZ-Ausgangsschicht (60 nm) erhält man für den Spannungstensor:

$$\vec{\sigma}_{0hT} = \begin{pmatrix} -0.48 & 0 & 0 \\ 0 & -0.48 & 0 \\ 0 & 0 & -0.07 \end{pmatrix} \text{ (GPa)}$$

Für eine Wachstumstemperatur der Schicht von 750°C liefert die Zerlegung gemäß Gl. 5.1:

$$\vec{\sigma}_{0hT} = \begin{pmatrix} -0.07 & 0 & 0 \\ 0 & -0.07 & 0 \\ 0 & 0 & -0.07 \end{pmatrix} + \underbrace{\begin{pmatrix} 2.81 & 0 & 0 \\ 0 & 2.81 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\vec{\sigma}_{therm.}} + \underbrace{\begin{pmatrix} -3.22 & 0 & 0 \\ 0 & -3.22 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\vec{\sigma}_{Wachs.}} \text{ in GPa}$$

$\vec{\sigma}_{hydrostatisch}$  weicht nur geringfügig von 0 ab. Interpretiert man diese Abweichung als Stöchiometrieänderung gegenüber dem Ausgangsmaterial, so ergibt sich mit der Gitterkonstante von  $a_0 = 5.1488 \text{ \AA}$  ein  $YO_{1.5}$ -Anteil von 21 mol% (gegenüber 21.4 mol% für das verwendete Target 3). Die Wachstumsspannungen (Term 3) sind stark kompressiv und ungefähr von der gleichen Größenordnung wie die thermischen Zugspannungen (Term 2).

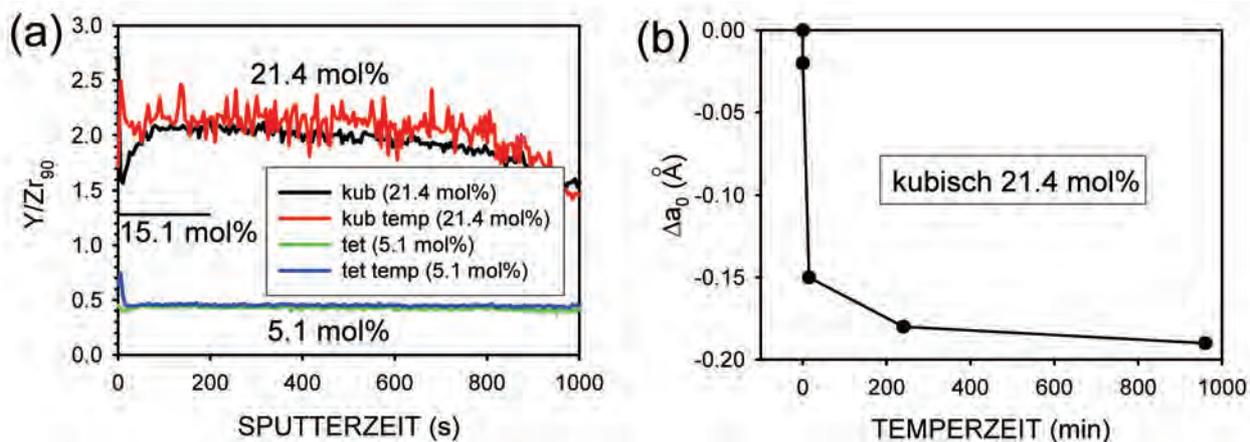
Nach 16 h Tempern erhält man aus den Röntgendaten den folgenden Ausdruck für den Spannungstensor:

$$\vec{\sigma}_{16hT} = \begin{pmatrix} 2.51 & 0 & 0 \\ 0 & 2.51 & 0 \\ 0 & 0 & -1.11 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1.11 & 0 & 0 \\ 0 & -1.11 & 0 \\ 0 & 0 & -1.11 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 3.62 & 0 & 0 \\ 0 & 3.62 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ in GPa}$$

Wie angegeben lässt sich der Spannungstensor wiederum in einen hydrostatischen und einen biaxialen Anteil zerlegen (eine weitere Aufspaltung des biaxialen Anteils macht hier keinen Sinn mehr). Der hydrostatische Anteil ist nach dem Tempern nun wesentlich von Null verschieden. Somit hat sich im Vergleich zur ungetemperten Schicht eine Änderung der Gitterkonstante ergeben. Diese lässt sich bestimmen zu  $a_{16hT} = 5.139 \text{ \AA}$  ( $\frac{\Delta a}{a_0} = -2 \cdot 10^{-3}$ ), was umgerechnet einem Yttriumgehalt von 15 mol%  $YO_{1.5}$  entspricht. Der biaxiale Anteil zeigt starke Zugspannungen auf. Diese haben im Vergleich zum Ausgangsmaterial um ca. 4 GPa zugenommen.

Um diese Veränderungen zu verstehen ist es hilfreich sich die Spannungsverhältnisse in der Schicht während des Temperprozesses zu vergegenwärtigen. Beim Hochfahren der Temperatur von Raumtemperatur auf 1200°C bauen sich aufgrund der deutlich größeren Ausdehnungskoeffizienten

von YSZ im Vergleich zu Silizium gewaltige Druckspannungen auf (RT-1200°C:  $\Delta\epsilon = 8.8 \cdot 10^{-3}$ ,  $\sigma_{biaxial} = 4.3$  GPa). Bei 1200°C kann man davon ausgehen, dass plastische Prozesse in der Oxidschicht aktiviert werden können, die zum (teilweisen) Abbau der Druckspannungen führen. Kühlt man nach dem Temperprozess auf Raumtemperatur ab, so endet man nun im Zugspannungsbereich. Eine genauere Interpretation der Daten wird in Kapitel 5.1.7.1 gegeben.



**Abbildung 5.7:** (a) SIMS-Messung ( $Y/Zr_{90}$ ) von getemperten (16h bei 1200°C) und ungetemperten YSZ-Schichten auf Si(001) mit 5.1 mol%  $YO_{1.5}$  (Schichtdicke 100 nm) bzw. 21.4 mol%  $YO_{1.5}$  (Schichtdicke 60 nm). Das bei Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Y-Stöchiometrie und MS-Signal für 15.1 mol%  $YO_{1.5}$  erwartete Y/Zr-Verhältnis ist ebenfalls eingetragen. Es ist nahezu kein Unterschied zwischen getemperten und ungetemperten Schichten festzustellen. (b) Abnahme der Volumengitterkonstante der kubischen YSZ-Schicht mit der Temperzeit (XRD-Messung)

Die Änderung der Volumengitterkonstante entspricht wie zuvor bereits beschrieben einer Abnahme des  $YO_{1.5}$  Gehalts in der Schicht von 21 mol% auf 15 mol%. Durch die Bestimmung des Verhältnisses von Y/Zr in der Schicht sollte sich überprüfen lassen, ob eine Ausdiffusion von Yttrium stattgefunden hat. Nachfolgend wird durch SIMS-Messungen (Secondary Ion Mass Spectrometry) eine Veränderung des Y/Zr-Verhältnisses durch den Temperschnitt untersucht. Da SIMS-Messungen keine absolute Quantifizierung des Y/Zr-Verhältnisses zulassen, wurde in Abbildung 5.7 das Verhältnis des Y- zum  $Zr_{90}$ -Signals einer getemperten Probe (rote Kurve) mit dem entsprechenden Ausgangsmaterial (schwarze Kurve) verglichen. Nach ca. 1000 s Sputterzeit wird dabei das Interface der 60 nm dicken Schicht erreicht. Das Verhältnis  $Y/Zr_{90}$  bleibt über die gesamte Schichtdicke nahezu konstant. Zusätzlich sind die Spektren einer 100 nm dicken tetragonalen (5.1 mol%) YSZ-Schicht vor und nach dem Tempern dargestellt. Für diese beiden ungetemperten Proben skaliert das Verhältnis der Massenspektrometersignale von Y und Zr exakt mit dem unterschiedlichen Yttriumgehalt in den Schichten. Geht man davon aus, dass das Verhältnis Y/Zr linear mit Y variiert, so sollte man für den aus der XRD-Messung berechneten Y-Gehalt von 15.1 mol%  $YO_{1.5}$  für die kubische Schicht nach dem Tempern einen deutlichen Unterschied in der SIMS-Messung erwarten. Getemperte und ungetemperte Schichten gleicher Ausgangsstöchiometrie weisen aber ein nahezu gleiches Y/Zr-Verhältnis auf. Das zeigt, dass in der Schicht global kein Yttriumverlust auftritt. Nennenswerte Yttriumsegregation zur Oberfläche bzw. zur YSZ/Si Grenzfläche [Hug95, The89] kann aufgrund dieser SIMS-Messungen als Erklärung für die Gitterkonstantenänderung ausgeschlossen werden. Als plausible Erklärung bleibt damit nur die Version einer Segregation innerhalb der Schicht. Jedoch konnten mit TEM und XRD keine Reflexe von Fremdphasen beobachtet werden.

Abschließend soll noch kurz die zeitliche Dynamik für diese mutmaßlichen internen Segregationsprozesse betrachtet werden (Abb. 5.7 (b)). Der zeitliche Verlauf der Abnahme der Gitterkonstante mit der Temperzeit zeigt nach einer schnellen Veränderung in den ersten 15 Minuten nur noch eine geringe Variation in den nachfolgenden 16 Stunden.

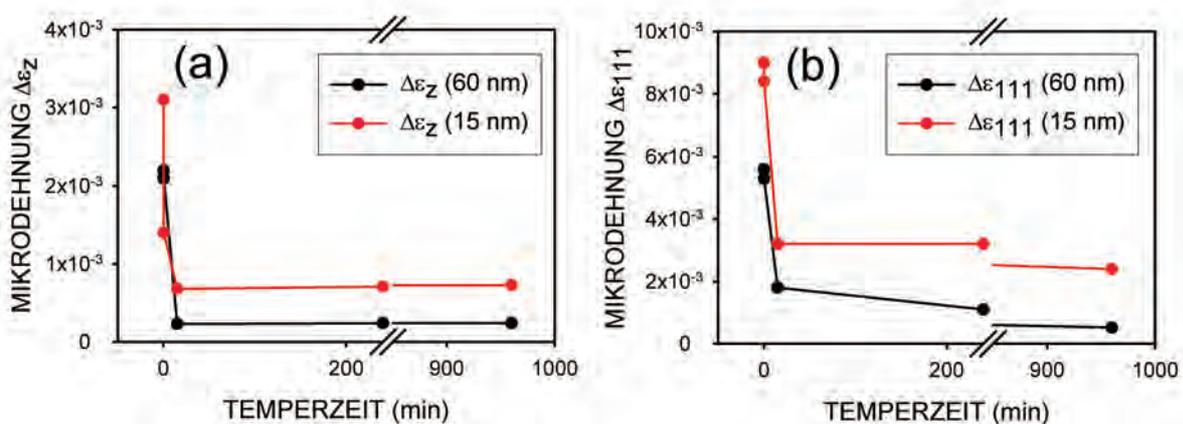
**Mikrodehnung und Kristallitgröße** Im Folgenden werden mit Hilfe der Halbwertsbreiten der Peaks in  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans Veränderungen der Mikrodehnung  $\epsilon_z$  in [001]- bzw.  $\epsilon_{111}$  in [111]-Richtung von kubischen YSZ-Schichten auf Si(001) als Funktion der Temperzeit untersucht. Wie schon in Kap. 5.1.1 beschrieben, werden dazu  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans der YSZ(002)-, (004)- und (006)-Reflexe ( $\chi=0^\circ$ ) bzw. der (111)-, (222)- und (333)-Reflexe ( $\chi=54.7^\circ$ ) vermessen.

In Tabelle 5.3 sind stellvertretend die Halbwertsbreiten der YSZ(006)-Reflexe für unterschiedliche Temperzeiten sowie die nach Gl. 3.8 berechneten Werte für die Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  und Kristallitgröße  $L_z$  senkrecht zur Oberfläche angegeben. Die gemessenen Halbwertsbreiten der (006)-Reflexe nehmen mit der Temperzeit ab. Die berechneten Werte für die Kristallitgröße stimmen sehr gut mit der Schichtdicke von 60 nm überein. Die Mikrodehnung nimmt durch das Tempern um etwa eine Größenordnung ab. Im zeitlichen Verlauf (Abb. 5.8 (a)) beobachtet man bereits nach 15 min eine Sättigung. Weiteres Tempern liefert keine signifikante Verbesserung mehr.

Temperzeit (min)	$\Delta 2\theta$ -FWHM YSZ(006) ( $^\circ$ )	Kristallitgröße $L_z$ (nm)	Mikrodehnung $\Delta\epsilon_z$	$\Delta 2\theta$ -FWHM YSZ(333) ( $^\circ$ )	Kristallitgröße $L_{111}$ (nm)	Mikrodehnung $\Delta\epsilon_{111}$
0	0.59	57	$2.2 \cdot 10^{-3}$	0.73	51	$5.6 \cdot 10^{-3}$
0.25	0.50	59	$2.1 \cdot 10^{-3}$	0.72	56	$5.3 \cdot 10^{-3}$
15	0.37	58	$2.3 \cdot 10^{-4}$	0.33	71	$1.8 \cdot 10^{-3}$
240	0.36	58	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.26	73	$1.1 \cdot 10^{-3}$
960	0.37	58	$2.4 \cdot 10^{-4}$	0.23	71	$5.2 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 5.3:** Gemessene  $\Delta 2\theta$ -Halbwertsbreiten der YSZ(006)- bzw. (333)-Reflexe einer 60 nm dicken kubischen YSZ-Schicht auf Si(001) als Funktion der Temperzeit (1200°C an Luft). Berechnete Mikrodehnungen  $\Delta\epsilon_z$ ,  $\Delta\epsilon_{111}$  und Kristallitgrößen  $L_z$ ,  $L_{111}$  in [001]- bzw. [111]-Richtung ( $\chi=0^\circ$  bzw.  $54.7^\circ$ )

Für eine analoge Analyse von Kristallitgröße und Mikrodehnung innerhalb der Schicht wurden die (111)-Netzebenen verwendet, die um  $54.7^\circ$  gegenüber der Oberfläche verkippt sind. Damit ergibt sich bei einer Schichtdicke von 60 nm ein rein geometrischer Maximalwert für die röntgenographisch bestimmte Kristallitgröße  $L_{111}$  von 104 nm. Wieder nehmen die gemessenen Halbwertsbreiten in den  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans stark ab (nur YSZ(333)-Reflex angegeben). Aus den berechneten Werten in Tabelle 5.3 erkennt man, dass  $L_{111}$  mit längerer Temperzeit leicht zunimmt, aber deutlich unter dem geometrischen Limit bleibt. Die Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_{111}$  verringert sich ebenso wie  $\Delta\epsilon_z$  um eine Größenordnung. Betrachtet man auch hier die Zeitabhängigkeit in Abb. 5.8 (b), so stellt man fest, dass bei den verkippten Reflexen eine längere Temperzeit als bei den unverkippten Reflexen nötig ist, bis eine Sättigung der jeweiligen Mikrodehnung eintritt.

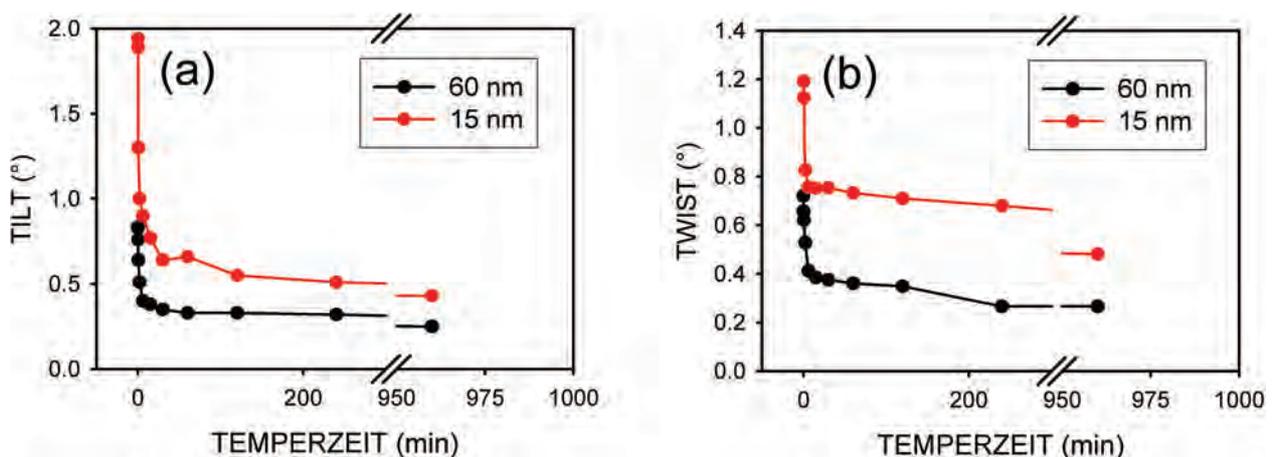


**Abbildung 5.8:** Veränderung der Mikrodehnung mit der Temperzeit einer 60 bzw. 15 nm dicken kubischen YSZ-Schicht auf Si(001): (a)  $\Delta\epsilon_z$  ( $\chi=0^\circ$ ), (b)  $\Delta\epsilon_{111}$  ( $\chi=54.7^\circ$ )

In Abbildung 5.8 sind auch die Mikrodehnungen für die dünnere YSZ-Schicht (15 nm) eingetragen, wobei hier erwähnt sei, dass aufgrund der geringeren Schichtdicke die Intensität der höheren Reflexe sehr niedrig war, was zu relativ hohen Fehlern in der Auswertung führt. Der zeitliche Verlauf ist ähnlich, wobei die Absolutwerte für die Mikrodehnungen etwa um den Faktor 2-3 höher liegen.

Zusammenfassend lässt sich Folgendes festhalten. Durch den Tempersschritt verringern sich die Halbwertsbreiten aller gemessenen Röntgenreflexe. Am ausgeprägtesten ist dieser Effekt für den YSZ(333)-Reflex, dessen Breite sich von  $0.73^\circ$  auf  $0.23^\circ$  reduziert. Die Kristallitgröße verändert sich dabei nicht merklich und ist im Wesentlichen durch die Schichtdicke gegeben. Für die Mikrodehnung findet man dagegen sowohl entlang der Oberflächennormalen als auch entlang der um  $54.7^\circ$  geneigten [111]-Richtung eine Reduzierung um eine Größenordnung. In Absolutwerten ist die Mikrodehnung entlang der z-Richtung um einen Faktor 2-3 kleiner als entlang [111]. Darüber hinaus wird entlang [001] bereits nach ca. 15 min der Sättigungswert erreicht, während dies für die [111]-Richtung selbst nach 960 min nicht absehbar ist. Die drastische Verringerung der Mikrodehnungswerte in den Schichten durch die Temperprozesse weist auf ein massives Ausheilen von Kristalldefekten hin.

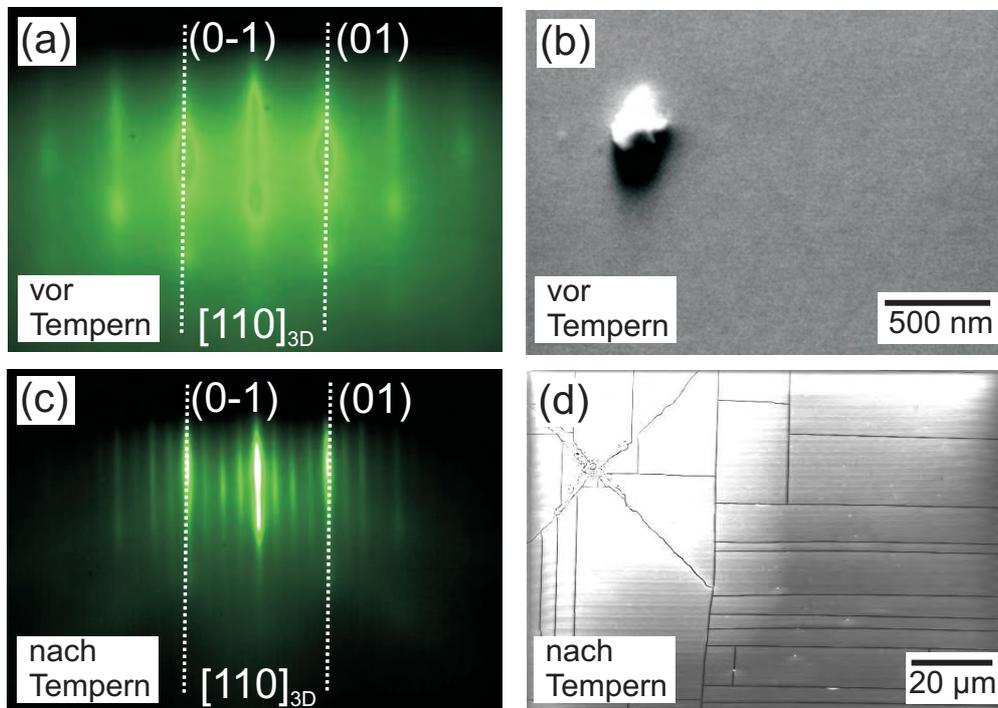
**5.1.2.2.2 Veränderung der Mosaizität beim Tempern** Parallel zu den Veränderungen in den Mikrodehnungen wurde auch die Mosaizität als Funktion der Temperzeit untersucht. Abbildung 5.9 zeigt die Werte für Tilt und Twist der 60 bzw. 15 nm dicken YSZ-Schichten als Funktion der Temperzeit.



**Abbildung 5.9:** Veränderung der Mosaizität mit zunehmender Temperzeit einer 60 bzw. 15 nm dicken kubischen YSZ-Schicht auf Si(001): (a) Der Tilt wurde aus der FWHM der Rockingkurve des YSZ(002)-Reflexes ( $\chi=0^\circ$ ) und (b) der Twist aus der FWHM des  $\varphi$ -Scans des YSZ(111)-Reflexes ( $\chi=54.7^\circ$ ), korrigiert nach Gl. 3.10, bestimmt

Sowohl Tilt als auch Twist verringern sich durch das Tempren drastisch. In allen Fällen liegt im Wesentlichen ein monotonen Verhalten vor. Die stärksten Effekte werden für die dünne (15 nm) YSZ-Schicht mit einer Reduzierung um einen Faktor 4.2 (von  $1.94^\circ$  auf  $0.46^\circ$ ) im Tilt und um einen Faktor 2.5 (von  $1.19^\circ$  auf  $0.48^\circ$ ) im Twist nach 16 h beobachtet. Die niedrigeren Absolutwerte werden allerdings für die dickere YSZ-Schicht (60 nm) gemessen. Sie betragen  $0.25^\circ$  und  $0.27^\circ$  für Tilt bzw. Twist und liegen damit um ca. 50% unter den entsprechenden Werten der dünnen YSZ-Schicht bzw. in der gleichen Größenordnung wie für die 470 nm ungetemperte Schicht aus Kapitel 5.1.2.1. Die Daten lassen auch interessante Schlüsse über die zeitliche Dynamik der Rekristallisationsprozesse zu. So finden die wesentlichen Veränderungen innerhalb der ersten Minuten statt. Längere Prozesszeiten führen zwar zu einer weiteren Reduzierung der Textur, aber mit um Größenordnungen höheren Zeitkonstanten und wesentlich geringeren Effekten. Doch selbst nach 16 h ist noch keine komplette Sättigung erreicht.

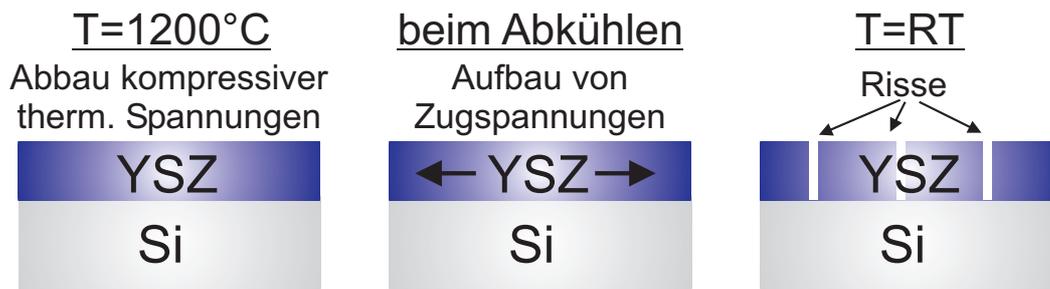
**5.1.2.2.3 Veränderung der Schichtoberfläche beim Tempern: Rissbildung** Für den Einsatz einer Pufferschicht sind neben Mosaizität auch Stabilität und Oberflächenstruktur weitere wichtige Größen, die bisher nicht berücksichtigt wurden. In diesem Kapitel wird deshalb auf die Oberfläche vor und nach dem Tempern der Proben näher eingegangen.



**Abbildung 5.10:** Kubisches YSZ (30 nm) auf Si(001): (a) RHEED-Pattern in der [110]-Zonenachse und (b) REM-Bild vor dem Tempern. Nach 16 h Tempern an Luft: (c) RHEED-Pattern in der [110]-Zonenachse und (d) REM-Bild der Oberfläche mit makroskopischen Rissen; die Kanten des Bildes sind parallel YSZ<110>

Die Abbildung 5.10 (a) zeigt die RHEED-Aufnahme einer kubischen ungetemperten YSZ-Schicht auf Si(001) in der [110] Zonenachse. Die (01)-Streaks weisen auf eine glatte Oberfläche hin. Die Netzebenenabstände von YSZ lassen sich mit Hilfe der Ir-Eichprobe ermitteln und stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit mit den theoretischen Werten nach [Kis98] überein. Eine typische REM-Aufnahme einer kubischen YSZ-Schicht auf Si(001) ist in Abb. 5.10 (b) dargestellt. Es sind keine Strukturen (außer einem Schmutzpartikel) oder Risse zu erkennen. Die Rauigkeit (RMS) im AFM beträgt weniger als 0.5 nm. Für kubisches ungetempertes YSZ kann also auf eine glatte rissfreie Schicht geschlossen werden.

Tempert man nun diese YSZ/Si(001)-Proben, so ergeben sich grundlegende Änderungen im RHEED-Pattern (Abb. 5.10 (c)). In [110]-Richtung beobachtet man zusätzlich zu den (01)-Streaks drei Zwischenlinien. Diese sind äquidistant und entsprechen im Realraum einer Überstruktur mit einer Periodenlänge von 14.6 Å. Im Vergleich zum ungetemperten Zustand sind die Streaks nun wesentlich schärfer. Eine genaue Aufklärung dieser Überstruktur erwies sich als äußerst schwierig. LEED-Aufnahmen dieser Probe bestätigten die RHEED-Pattern, waren aber sehr komplex, so dass kein einfaches Strukturmodell für diese Oberflächenrekonstruktion angegeben werden konnte. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte für die Abstände der Hauptreflexe keine Veränderung in Folge des Temperprozesses festgestellt werden. Das REM-Bild 5.10 (d) zeigt eine sehr starke Veränderung der Oberfläche nach dem Tempern. Es sind deutlich Risse zu erkennen, die über die gesamte Probe verteilt sind. Meist laufen sie in [110] bzw. [-110] Richtung, es treten aber auch kleinere Risse in [100] bzw. [010] Richtung auf. Der Abstand zwischen den Rissen liegt im Mikrometer-Bereich. Die Risse sind auf den thermischen Stress zurückzuführen, der beim Abkühlen von 1200°C auf RT auftritt.



**Abbildung 5.11:** Schemazeichnung der Rissbildung beim Abkühlen von 1200°C auf Raumtemperatur für eine kubische YSZ-Schicht auf Si(001)

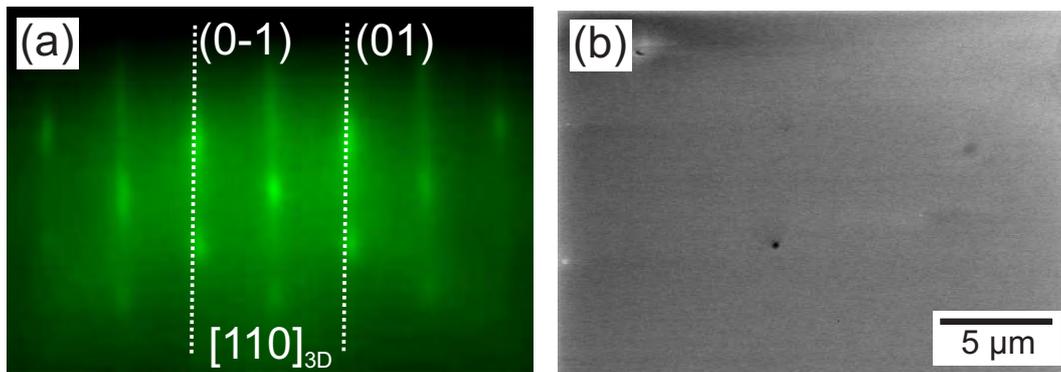
Abbildung 5.11 zeigt eine Schemazeichnung des Abkühlprozesses von 1200°C auf Raumtemperatur. Wie schon im vorigen Kapitel beim Spannungstensor gezeigt wurde, sind die ungetemperten Schichten nach Abkühlen von der Prozesstemperatur relativ unverspannt. Während des Temperprozesses bei 1200°C steht die YSZ-Schicht aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Silizium und YSZ unter starkem Druck. Diese kompressiven Spannungen können in Folge der hohen Temperatur durch plastische Prozesse zu einem großem Teil abgebaut werden. Diese plastischen Prozesse können beispielsweise auch zu einem Ausheilen von Defekten führen, das sich in der beobachteten Verringerung der Mikrodehnung und der Mosaizität nach dem Tempern widerspiegelt. Wird diese Schicht wieder auf Raumtemperatur abgekühlt, kommt sie aufgrund des Spannungsabbaus in einen Bereich in dem Zugspannungen auftreten. Hohe Zugspannungen in einer Schicht führen in der Regel zur Ausbildung von Rissen. Eine quantitative Betrachtung der auftretenden Spannungen wird in Kapitel 5.1.7.1 gegeben.

**5.1.2.2.4 Optimierung von kubischem YSZ auf Si(001): Textur und Rissfreiheit** Im Hinblick auf die nachfolgende Abscheidung von Metallschichten (speziell Iridium) auf kubischem YSZ/Si(001) läßt sich Folgendes festhalten: bei einer 30 nm dicken YSZ-Schicht liegen die typischen Werte für Tilt und Twist bei ca. 1.3-1.4° (Probe A in Tab. 5.4). Die Oberfläche dieser YSZ-Schichten ist in der Regel rissfrei (Abb. 5.10 (b)) und epitaktische Ir-Schichten konnten in Vorversuchen schon darauf abgeschieden werden. Für das Wachstum von einkristallinen Ir-Schichten wäre es jedoch von Vorteil die getemperten YSZ-Schichten mit einer bis zu vierfach geringeren Mosaizität zu verwenden (Probe B in Tab. 5.4). Überraschenderweise lieferten Experimente, Iridium auf den getemperten kubischen YSZ-Pufferschichten (ca. 30 nm) abzuscheiden, keine epitaktischen Schichten. In vorangegangenen Experimenten wurde nach dem Tempern ein hoher Anteil an Silizium an der Oberfläche mit Photoelektronenspektroskopie nachgewiesen (Si:Zr > 1:1) [Gol05]. Einerseits konnten Si-Verunreinigungen innerhalb der YSZ-Schicht während des Temperns an die Oberfläche segregieren, als auch Silizium vom darunterliegenden Substrat durch die Risse in der YSZ-Schicht an die Oberfläche diffundieren. Die Vermutung liegt nahe, dass das Silizium an der Oberfläche mit dem Iridium reagiert und somit das orientierte Wachstum verhindert (Ir-Si Eutektika bei niedrigen Temperaturen [Mae95]).

	YSZ 1.Schritt	Temper- schritt	YSZ 2.Schritt	Tilt/ Twist (°)	Oberfläche
<b>Probe A</b>	30 nm	-	-	1.40°/1.30°	rissfrei (Abb. 5.10 (b))
<b>Probe B</b>	30 nm	16 h/1200°C	-	0.41°/0.55°	Risse (Abb. 5.10 (d))
<b>Probe C</b>	6 nm	16 h/1200°C	24 nm	0.43°/0.53°	rissfrei (Abb. 5.12 (b))

**Tabelle 5.4:** Mosaizität und Oberflächenqualität für kubische YSZ-Schichten auf Si(001) gleicher Gesamtschichtdicke von 30 nm bei unterschiedlichen Wachstumsstrategien

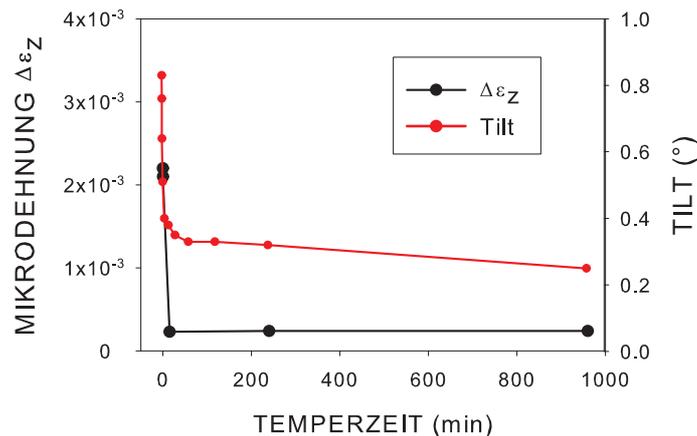
Deshalb wird im Folgenden eine Methode vorgestellt, gut texturierte und zugleich rissfreie kubische YSZ-Schichten (30 nm) auf Si(001) herzustellen. Die Idee ist dünne YSZ-Schichten ( $< 10$  nm) zu tempern und anschließend auf eine Dicke von 30 nm weiterzuwachsen. Vorexperimente zeigten, dass eine Unterbrechung des YSZ-Wachstums (ohne Temperzwischenschritt) keinen Einfluß auf die Textur oder Oberfläche nach 30 nm hatte und somit nur die Gesamtschichtdicke entscheidend ist. Anschließend wurde nach 6 nm YSZ-Wachstum ein Tempereschritt (16 h bei  $1200^{\circ}\text{C}$ ) eingefügt und schließlich die YSZ-Schicht auf 30 nm weitergewachsen (Probe C in Tab. 5.4).



**Abbildung 5.12:** Kubische YSZ-Schicht (30 nm) auf Si(001): 6 nm Wachstum  $\rightarrow$  16 h Tempern bei  $1200^{\circ}\text{C}$  an Luft  $\rightarrow$  Weiterwachsen auf 30 nm; (a) RHEED-Pattern in der  $[110]$ -Zonenachse und (b) REM-Aufnahme; Kanten parallel  $\text{YSZ}\langle 110 \rangle$

Anhand der Werte in Tabelle 5.4 erkennt man, dass die Textur der YSZ-Schichten, die nach 6 nm oder erst nach 30 nm getempert wurden, fast identisch ist (Probe C bzw. B). Es scheint also keine Rolle zu spielen, zu welchem Zeitpunkt der Tempereschritt durchgeführt wird. Entscheidend ist nun, ob sich bei der Oberflächenstruktur von Probe C Unterschiede im Vergleich zur Probe B ergeben haben, deren Oberfläche wie in Abb. 5.10 (d) dargestellt mit vielen Rissen durchzogen ist. In der Tat erkennt man in der REM-Aufnahme 5.12 (b) für die nach 6 nm getemperte und auf 30 nm dickgewachsene Probe C keine makroskopischen Risse. In der RHEED-Aufnahme (Abb. 5.12 (a)) beobachtet man wieder die (01)-Streaks der YSZ-Oberfläche ohne Überstruktur. In weiteren Experimenten ergab sich eine kritische Dicke von ca. 5 nm für den ersten YSZ-Schritt. Temperte man dünnere Schichten, so waren die dickgewachsenen YSZ-Schichten weit schlechter orientiert (Mosaizität  $> 3^{\circ}$ ). Zusammenfassend lässt sich also festhalten, dass es möglich ist durch Tempern einer dünnen YSZ-Schicht ( $\geq 5$  nm), die dann dicker gewachsen wird, eine Texturoptimierung mit Rissfreiheit der Schicht zu verbinden. Die Ergebnisse einer nachfolgenden Ir-Abscheidung auf diesen Pufferschichten werden in Kapitel 5.2.1.5 vorgestellt.

**5.1.2.2.5 Diskussion: Mechanismus der Mosaizitätsveränderung** Betrachtet man sich den Verlauf der Mikrodehnung und der Textur mit der Temperzeit für eine 60 nm dicke YSZ-Schicht auf Si(001) in Abb. 5.13, so stellt man ein identisches Zeitverhalten fest. Dies legt zum einen den Schluss nahe, dass in beiden Fällen dieselben Rekristallisationsprozesse für die beobachteten Veränderungen verantwortlich sind. Zum anderen stellt sich die Frage nach den zugrunde liegenden mikroskopischen Prozessen. Als eine der wichtigsten strukturellen Kristalldefekte sind Versetzungen zu nennen. Wie in Kap. 3.1.6 beschrieben, können sie das Kristallgitter in ihrer Umgebung sowohl verkippen (Tilt) als auch dehnen (Mikrodehnung). Dabei hängt der funktionale Zusammenhang zwischen Dichte der Versetzungen und der resultierenden Verbreiterung von Rockingkurve bzw.  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan entscheidend von ihrer räumlichen Verteilung ab. Für den Grenzfall einer statistischen Verteilung lassen sich die Gl. 3.22 und 3.19 anwenden. Damit erhält man zwei unabhängig bestimmte Werte für die Versetzungsdichte aus den  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans und den zugehörigen Rockingkurven.



**Abbildung 5.13:** Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  aus Abb. 5.8 und Tilt aus Abb. 5.9 für eine 60 nm dicke kubische YSZ-Schicht auf Si(001) als Funktion der Temperzeit (1200°C an Luft)

Für die kubischen YSZ-Schichten unterschiedlicher Dicke aus Kap. 5.1.2.1 und für die Temperreihe der 60 nm dicken YSZ-Schicht auf Si(001) sind die Daten in der Tabelle 5.5 zusammengefasst. Vergleicht man die beiden Versetzungsdichten (aus der FWHM der Rockingkurve und aus der Mikrodehnung) stellt man bei den ungetemperten Proben unterschiedlicher Schichtdicke fest, dass die Versetzungsdichte  $D$  aus der Mikrodehnung immer um mindestens den Faktor 5 unter dem Wert, den man für  $D$  aus den Halbwertsbreiten der Rockingkurve erhält, liegt. Bei den Temperexperimenten (Temperzeit > 15 min) der 60 nm dicken YSZ-Schicht auf Si(001) macht dieser Faktor sogar fast zwei Größenordnungen aus. Würde man nun die Halbwertsbreite der Rockingkurve allein mit der Versetzungsdichte aus der Mikrodehnung erklären wollen, ergäbe sich nur ein Bruchteil der tatsächlich gemessenen Halbwertsbreite. Die beträchtlichen Unterschiede, insbesondere bei den getemperten Schichten, sprechen dafür, dass ein Großteil der Versetzungen nicht statistisch, sondern in geordneten Strukturen, d.h. im Wesentlichen in Kleinwinkelkorngrenzen, vorliegt. Damit ist das Bild eines Mosaikkristalls (besonders für die getemperten Schichten), in dem die einzelnen einkristallinen Mosaikblöcke durch Kleinwinkelkorngrenzen voneinander getrennt sind, eher zutreffend.

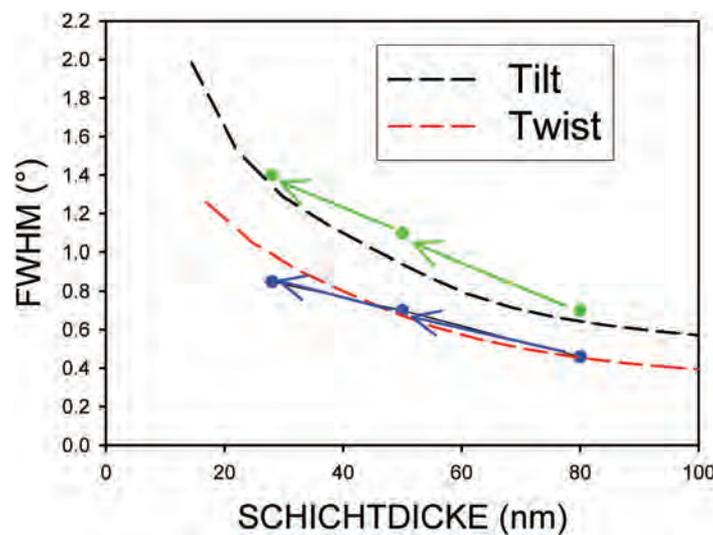
Dicke (nm)	$D$ ( $\text{cm}^{-2}$ ) aus Tilt	$D$ ( $\text{cm}^{-2}$ ) aus $\Delta\epsilon_z$	Temperzeit (h) (60 nm YSZ/Si(001))	$D$ ( $\text{cm}^{-2}$ ) aus Tilt	$D$ ( $\text{cm}^{-2}$ ) aus $\Delta\epsilon_z$
15	$2.0 \cdot 10^{11}$	$1.2 \cdot 10^{10}$	0	$3.8 \cdot 10^{10}$	$5.5 \cdot 10^9$
30	$8.9 \cdot 10^{10}$	$6.0 \cdot 10^9$	0.25	$2.8 \cdot 10^{10}$	$5.0 \cdot 10^9$
60	$3.8 \cdot 10^{10}$	$5.5 \cdot 10^9$	15	$6.5 \cdot 10^9$	$3.7 \cdot 10^7$
170	$9.7 \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^9$	240	$5.0 \cdot 10^9$	$4.0 \cdot 10^7$
300	$6.4 \cdot 10^9$	$1.2 \cdot 10^9$	960	$3.3 \cdot 10^9$	$4.0 \cdot 10^7$
470	$3.8 \cdot 10^9$	$8.5 \cdot 10^8$			

**Tabelle 5.5:** Versetzungsdichten  $D$  für unterschiedlich dicke YSZ-Schichten auf Si(001) (linke Hälfte) und für unterschiedlich lange Temperzeiten für 60 nm YSZ/Si(001) (rechte Hälfte);  $D$  wurde zum einen aus der FWHM der Rockingkurven (Gl. 3.22 mit Tab. 5.2 und Abb. 5.9) und zum anderen aus der Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  (Gl. 3.19 mit Tab. 5.2 und 5.3 berechnet)

Die gemessene Reduzierung von Tilt und Twist nach dem Tempersschritt bedeutet eine perfektere Ausrichtung des Kristallgitters der YSZ-Schicht bzgl. des Si-Substratgitters. Dabei stellt sich allerdings die Frage nach der treibenden Kraft für diese Umorientierung. Solange die beiden Kristallgitter in direktem Kontakt sind, könnte diese die Minimierung der Grenzflächenenergie sein. Wie

im nächsten Kapitel gezeigt wird, ist dieser Fall bei YSZ auf Si aber gerade nicht gegeben (Bildung einer dicken  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht). So bleibt an dieser Stelle nur der Schluss, dass das Ausheilen von Kristalldefekten insbesondere von Versetzungen in der YSZ-Schicht, das sich in der Reduzierung der Mikrodehnungen um eine Größenordnung äußert, auch die drastische Texturverbesserung der Schichten bewirkt.

Wie bereits mehrfach erwähnt sind geringe Werte für die Mosaizität der YSZ-Pufferschichten für den Einsatz zur Abscheidung weiterer, möglichst einkristalliner Funktionsschichten entscheidend. Unter praktischen Gesichtspunkten ist deshalb die Frage, wie Pufferschichten minimaler Mosaizität erzielt werden können, von zentraler Bedeutung. Wie in Kap. 5.1.2.1 beschrieben, verringert sich die Mosaizität deutlich mit zunehmender Schichtdicke. Hinsichtlich der zugrunde liegenden Mechanismen gibt es im Prinzip zwei alternative Erklärungen: 1. Die Defekte werden zunehmend überwachsen und bleiben in den unteren Bereichen der Schicht vergraben. 2. Während des Wachstumsprozesses finden bereits Ausheilprozesse statt.

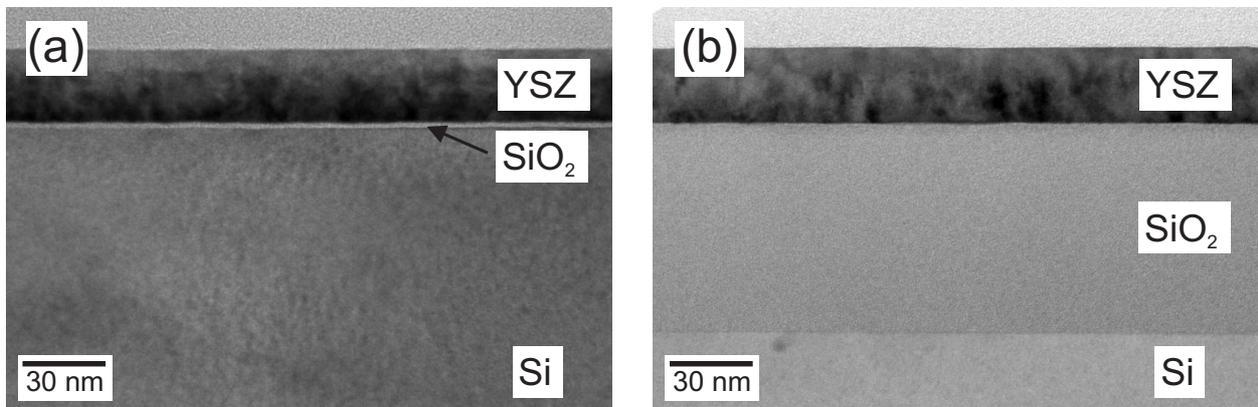


**Abbildung 5.14:** Gestrichelte Kurve: Schichtdickenabhängigkeit der Texturbreiten bei kubischen YSZ-Schichten auf Si(001) (vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 5.5 (b)); die grünen und blauen Markierungen geben die Mosaizität einer 30 bzw. 50 nm dicken YSZ-Schicht an, die durch partielles Abschleifen einer 80 nm dicken Schicht erzeugt wurden

Um diese Frage zu klären, wurden die Texturbreiten einer ungetemperten 80 nm dicken kubischen YSZ-Schicht auf Si(001) vermessen. Diese Schicht wurde anschließend mit Diamantschleifpaste auf eine Dicke von 50 nm bzw. 30 nm abgeschliffen. Die jeweiligen Tilt- und Twistwerte sind in Abb. 5.14 dargestellt. Man erkennt, dass die Mosaizität mit abnehmender Schichtdicke wieder zunimmt. Die Absolutwerte der abgeschliffenen Schichten (30 nm bzw. 50 nm) sind vergleichbar mit Werten von normal hergestellten Schichten dieser Dicke (gestrichelter Verlauf). Dieses Ergebnis spricht eindeutig für Erklärung 1, nämlich dass die Defekte in den ersten Nanometern bestehen bleiben und beim weiteren Wachstum nur überwachsen werden.

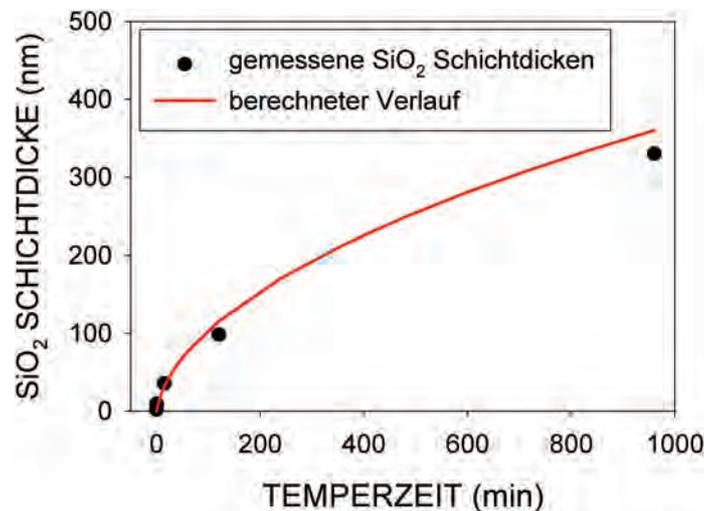
**Die Rolle von Grenzflächen und des Sauerstoffs beim Tempern** Die Si-Substrate haben wie eingangs beschrieben eine natürliche, etwa 1,8 nm dicke  $\text{SiO}_2$ -Schicht an der Oberfläche. Beim YSZ-Wachstum wird die  $\text{SiO}_2$ -Schicht bei geeigneten Ablationsparametern (d.h. bei niedrigem Sauerstoff-Hintergrunddruck) von metallischem Zirkon und Yttrium reduziert. Dadurch kommt es zu Beginn des Schichtwachstums zu einem direktem Kontakt der Kristallgitter von YSZ und Si, denn nur so kann die Orientierungsinformation (Epitaxie) weitergegeben werden. Da YSZ aber ein guter Sauerstoffionenleiter ist, und bei der weiteren Ablation der YSZ-Schicht der Sauerstoffpartialdruck

erhöht wird, kann sich die  $\text{SiO}_2$ -Schicht zwischen Substrat und Schicht wieder bilden (typischerweise 2-6 nm). Die TEM-Aufnahme Abb. 5.15 (a) zeigt eine 26 nm dicke YSZ-Schicht mit ca. 2 nm  $\text{SiO}_2$  an der Grenzfläche zum Si-Substrat.



**Abbildung 5.15:** XTEM-Aufnahmen einer kubischen YSZ-Schicht (26 nm) auf Si(001): (a) vor dem Tempern und (b) nach dem Tempern für 1 h bei 1200°C an Luft

Beim Tempern an Atmosphäre liegt ein noch viel höherer Sauerstoffpartialdruck vor und die Temperatur liegt mit 1200°C weit über der Herstellungstemperatur. Deshalb wächst die amorphe  $\text{SiO}_2$ -Zwischenschicht beim Tempern weiter an. Aus der TEM-Aufnahme 5.15 (b) ergibt sich nach 1 h bei 1200°C eine  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke von 78 nm. Sowohl vor als auch nach dem Tempern beobachtet man sehr glatte Grenzflächen und in RBS-Messungen konnten keine Anzeichen für eine Interdiffusion von Si oder den Metallkationen Y und Zr im Rahmen der Meßgenauigkeit festgestellt werden.



**Abbildung 5.16:** Verlauf der  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke  $d_{\text{SiO}_2}$  mit der Temperzeit bei 1200°C an Luft; für die berechnete Kurve wurde  $A=0.04 \mu\text{m}$  und  $B=0.009 \mu\text{m}^2/\text{h}$  angenommen (trockene Oxidation) [Dea65]

Betrachtet man sich nun die Abhängigkeit der  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke von der Temperzeit, so ergibt sich der in Abb. 5.16 dargestellte Verlauf. Zusätzlich ist eine theoretische Kurve für die  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke wie sie für die Oxidation von reinem Silizium bei den gleichen Temperparametern (1200°C, Luft) wie bei YSZ zu erwarten wäre, eingetragen. Dabei berechnet sich die  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke im Wesentlichen nach der Formel:

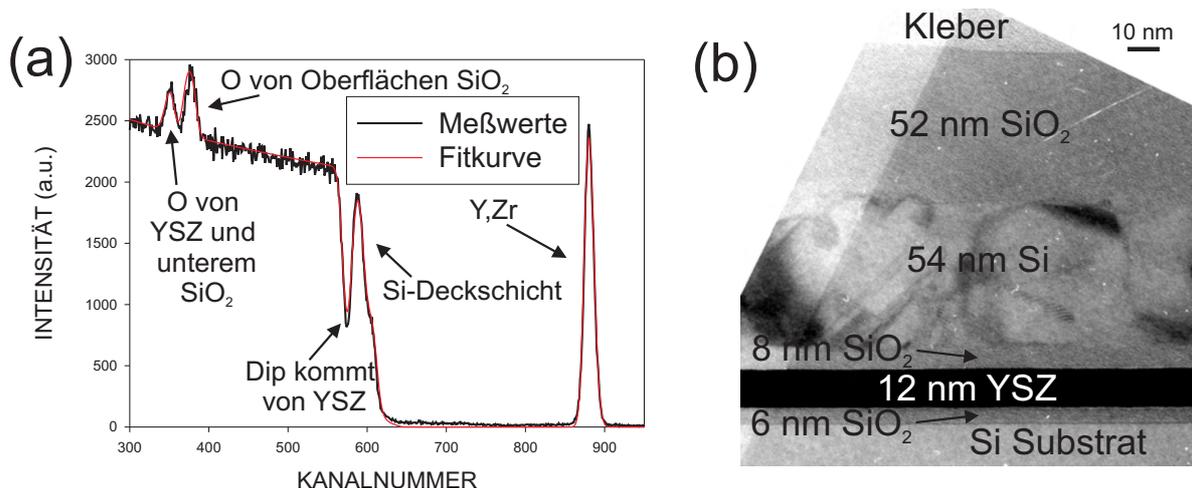
$$d_{\text{SiO}_2} = \frac{A}{2} \left( \sqrt{\left(1 + \frac{4B}{A^2} t\right)} - 1 \right) \quad (5.2)$$

Hierbei sind  $A$  und  $B$  Konstanten, die von der Art der Oxidation (nass oder trocken) und der Temperatur abhängen;  $t$  stellt die Temperzeit dar [Dea65]. Man erkennt, dass der berechnete Verlauf und die Messpunkte recht gut zusammenpassen. Die Absolutwerte liegen nur minimal unter der theoretischen Kurve. Die YSZ-Schicht scheint also keinerlei Barriere für die Diffusion des Sauerstoffs darzustellen, was sich aus seiner Eigenschaft als Ionenleiter erklären lässt.

Die Texturverbesserung wie sie beim Tempern beobachtet wird, geht also einher mit der Bildung einer mehrere 100 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Wie bereits erwähnt, lässt sich dadurch zwingend schließen, dass die Texturverbesserung der YSZ-Schicht nicht durch eine bessere Ausrichtung am Siliziumgitter bewirkt wird. Stattdessen muss von einer gegenseitigen Ausrichtung benachbarter Kristallbereiche ausgegangen werden. Für das vorliegende Schichtsystem stellen sich nun die folgenden beiden Fragen:

- Welche Rolle spielen die beiden Grenzflächen zum amorphen  $\text{SiO}_2$  bzw. zur Gasphase bei der Texturverbesserung durch Tempern?
- Welche Rolle spielt der Sauerstoff, der während des Temperns durch die YSZ-Schicht hindurchdiffundiert (er führt zum Wachstum der Oxidschicht unter dem YSZ)?

Um diese Fragen zu klären, wurde eine 13 nm dicke YSZ-Schicht auf Si(001) hergestellt und in einem anschließenden Prozess mit einer ca. 75 nm dicken Si Deckschicht versehen (Letztere mittels Elektronenstrahlverdampfen). Diese Deckschicht sollte verhindern, dass bei einem nachfolgendem kurzen Tempersschritt Sauerstoff aus der Luft an die YSZ-Schicht gelangt. Außerdem ergab sich so ein quasi symmetrisches Schichtsystem ohne freie Oberfläche für das YSZ. Die Mosaizität der YSZ-Schicht betrug  $1.9^\circ$  und  $1.8^\circ$  für Tilt und Twist. Nach kurzem Tempern (2 min) lag der Tilt bei  $1.35^\circ$  und nach 15 min bei  $1^\circ$ . Bei vergleichbaren Proben ohne Si-Deckschicht war nach gleicher Temperzeit die Mosaizität nur geringfügig ( $0.1\text{-}0.2^\circ$ ) niedriger.



**Abbildung 5.17:** Schichtpaket 75 nm Si / 13 nm YSZ / Si(001) nach 15 min Tempern bei  $1200^\circ\text{C}$  an Luft: (a) Gemessenes und gefittetes RBS-Spektrum, (b) XTEM-Aufnahme mit gefitteten Schichtdicken aus RBS

Abbildung 5.17 (a) zeigt das gemessene und gefittete RBS-Spektrum der getemperten Si/YSZ/Si Sandwichstruktur. Der linke der beiden Sauerstoffpeaks rührt von den Schichten ( $\text{SiO}_2$ , YSZ) zwischen dem Si-Substrat und der Si-Deckschicht her. Der rechte Sauerstoffpeak ergibt sich aus der

SiO<sub>2</sub>-Schicht direkt an der Oberfläche. Die gefitteten Schichtdicken stimmen sehr gut mit der XTEM-Aufnahme 5.17 (b) überein, in der sie miteingetragen sind. Man erkennt zu beiden Seiten des YSZ eine SiO<sub>2</sub>-Schicht, die sich trotz der noch nicht durchoxidierten Si-Deckschicht gebildet hat. Deshalb muss der Sauerstoff zum Großteil aus der YSZ-Schicht selbst stammen. Vergleicht man die SiO<sub>2</sub>-Schicht zwischen YSZ und dem Si-Substrat vor und nach dem 15-minütigen Tempern, wächst diese von etwa 2 nm auf 6 nm an. Bei einer Probe ohne Si-Deckschicht liegt der Wert der SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke nach 15 min Tempern bei etwa 46 nm (Abb. 5.16).

Aus den vorliegenden Ergebnissen lassen sich die folgenden Schlüsse ziehen:

- Die Rekristallisationsvorgänge beim Annealen, die zur strukturellen Optimierung der Schichten und insbesondere zur Reduzierung der Mosaizität führen, laufen für eine YSZ-Schicht, die zwischen zwei Siliziumschichten "eingepackt" ist, mit derselben Effizienz ab wie für eine einseitig freie YSZ-Schicht. Die genaue Struktur der Grenz- bzw. Oberflächen spielt also für die Texturverbesserung eine untergeordnete Rolle.
- Die SiO<sub>2</sub>-Schicht unter dem YSZ ist im vorliegenden Fall mit ca. 6 nm um ein Vielfaches dünner als bei den Temperexperimenten ohne Siliziumdeckschicht. Entsprechend ist auch nur ein Bruchteil an Sauerstoff während des Temperns durch das sauerstoffionenleitende YSZ hindurchdiffundiert. Dies lässt den Schluss zu, dass dieser gerichtete Diffusionsstrom bei der Rekristallisation keine entscheidende Rolle spielt.

### 5.1.2.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden zwei Strategien vorgestellt, kubische YSZ-Schichten auf Si(001) mit minimaler Mosaizität als Pufferschichten zur nachfolgenden Abscheidung von Iridium bzw. Diamant herzustellen. Durch das Wachstum von mehreren 100 nm dicken YSZ-Schichten konnten Werte für Tilt und Twist von unter 0.3° erreicht werden. Für typische Prozessparameter (8 Hz, 850 mJ) beträgt die Herstellungsdauer aber dann mehrere Stunden. Als Alternative wurden die YSZ-Schichten bei 1200°C in Luft getempert. Dies führt zu massiven Rekristallisationsvorgängen in den Schichten, die mit einer drastischen Veränderung von Eigenspannungen, Mikrodehnungen und der Mosaizität verbunden sind. Aus dem isotropen Anteil des Spannungszustands nach dem Tempern ergibt sich eine Reduzierung der Gitterkonstanten um 0.2%, die einer Stöchiometrieänderung von 21 auf 15 mol% YO<sub>1.5</sub> entspricht. Bei der geringen Dicke der Schichten wurde zunächst eine Segregation an die beiden Grenzflächen erwartet. Obwohl die mittels RHEED beobachteten Rekonstruktionprozesse an der Oberfläche eine gewisse Segregation nahe legen, zeigten die SIMS-Messungen keine nennenswerten Stöchiometrieänderungen innerhalb der Schichten. Die naheliegendste Erklärung basiert deshalb auf der Annahme von Segregationsvorgängen innerhalb der Schichten.

Neben der Verringerung der Gitterkonstanten hat sich auch der biaxiale Anteil der Eigenspannungen verändert. Er erhöhte sich von -0.41 GPa auf 3.62 GPa. Dies lässt sich damit erklären dass beim Aufheizen von RT auf 1200°C zunächst sehr hohe zusätzliche kompressive thermische Spannungen von ca. -4.3 GPa aufgebaut werden. Bei 1200°C können diese allerdings durch plastische Prozesse zu einem großen Teil abgebaut werden. Beim nachfolgenden Abkühlen endet man deshalb bei Zugspannungen von ca. 3.6 GPa. Zu den plastischen Veränderungen sind im weiteren Sinne auch die für den Abbau der Mikrodehnungen/Mikrospannungen und die Reduzierung der Mosaizität verantwortlichen Prozesse zu zählen. Die Reduzierung der Mikrodehnungen um eine Größenordnung spricht für ein drastisches Ausheilen von Kristalldefekten. Die nahezu identische zeitliche Dynamik für die Reduzierung der Mosaizität legt nahe, dass dieselben Ausheilvorgänge auch für die Texturverbesserung verantwortlich sind. Aufgrund der Tatsache, dass sich bereits nach der Abscheidung eine dünne amorphe Siliziumoxidschicht zwischen Si-Substrat und YSZ-Schicht befindet und diese während des Temperns auf einige 100 nm anwächst, lässt sich ausschließen, dass die Umorientierung durch eine Minimierung der Grenzflächenenergie der Heterogrenzfläche getrieben wird.

Minimale Mosaizitätswerte von 0.19° (Tilt) und 0.16° (Twist) für getemperte YSZ-Schichten (470 nm) liegen um einen Faktor 3 bzw. 6 unter den Werten, die bisher für epitaktische YSZ-

Schichten in der Literatur berichtet wurden. Für YSZ mit einer Dicke von 30 nm, das typischerweise als Pufferschicht für die weitere Ir-Abscheidung verwendet wird, ergibt sich eine Mosaizität von etwa  $0.25\text{-}0.40^\circ$ . Solch niedrige Werte konnten mit ungetemperten Schichten erst ab Dicken von über 400 nm erreicht werden. Die vorliegenden Proben sind damit hochinteressant als Wachstums-substrate für die Abscheidung anderer einkristalliner Funktionsschichten. Eine wichtige Rolle bei dieser Anwendung spielt allerdings auch die Struktur der Oberfläche. Die auf der Oberfläche beobachteten Risse konnten durch Tempern sehr dünner YSZ-Schichten ( $< 10\text{ nm}$ ) und nachfolgendes Weiterwachsen auf die gewünschte Dicke vermieden werden. Damit stehen YSZ-Schichten mit einer bislang unerreichten Kristallqualität und glatten Oberfläche für die nachfolgende Abscheidung von einkristallinen Ir-Schichten zur Verfügung.

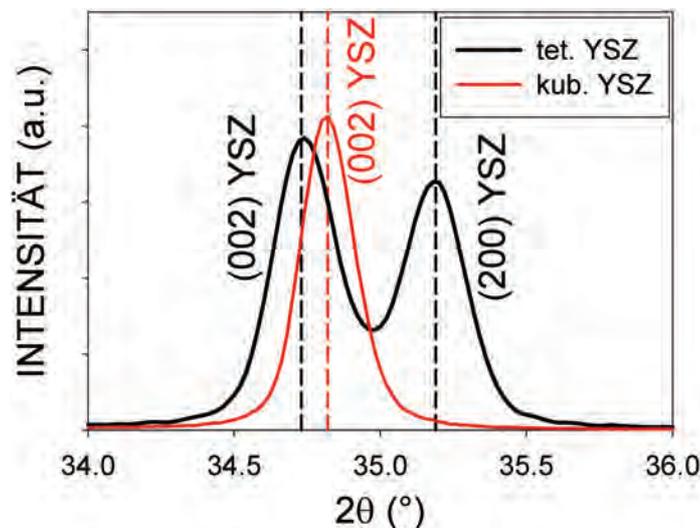
### 5.1.3 Tetragonales YSZ auf Si(001)

Im Hinblick auf eine Verwendung als Epitaxiesubstrat sind zunächst die kubischen Schichten aufgrund ihrer einfacheren Kristallstruktur YSZ-Schichten mit anderer Kristallstruktur vorzuziehen. In Kapitel 5.1.2.2.3 zeigte sich allerdings, dass nach dem Tempern in der Regel makroskopische Risse auftreten. Tatsächlich wird bei technischen Anwendungen als Beschichtungsmaterial von thermisch hochbelasteten Oberflächen tetragonales YSZ eingesetzt [Tay92]. Grund dafür ist die hohe Bruch-zähigkeit der teilstabilisierten YSZ-Phasen, die Stress viel effizienter abbauen können, ohne zu versagen und makroskopische Risse zu bilden [Gar75, Heu88]. Es liegt deshalb nahe, auch tetragonale YSZ-Epitaxieschichten als Alternative zu den kubischen zu untersuchen. In Kapitel 5.1.1 konnten tetragonale YSZ-Schichten mit dem Ablationstarget 1 (5.1 mol%  $\text{YO}_{1.5}$ ) epitaktisch auf Si(001) abgeschieden werden.

In diesem Kapitel wird nun das Verhalten dieser Schichten unter den Temperbedingungen ( $1200^\circ\text{C}$  an Luft) untersucht, bei denen für die kubischen YSZ-Schichten starke Veränderungen in den Mikrodehnungen und Texturbreiten festgestellt wurden. Zuerst wird aber noch kurz auf das Aufwachsverhalten der tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(001) eingegangen.

#### 5.1.3.1 Texturvarianten beim Wachstum von tetragonalen YSZ-Schichten

Abbildung 5.18 zeigt einen Ausschnitt eines  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans für eine tetragonale und eine kubische YSZ-Schicht. Während bei Letzterer nur ein einzelner Peak bei  $34.82^\circ$  zu erkennen ist, finden sich bei der tetragonalen YSZ-Schicht zwei Maxima.



**Abbildung 5.18:** Vergleich der  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans ( $\chi=0^\circ$ ) einer tetragonalen und einer kubischen YSZ-Schicht auf Si(001) im Bereich der (200)- und (002)- (tetragonal) bzw. des (002)-Reflexes (kubisch)

Der Grund liegt in der unterschiedlichen Kristallstruktur der beiden Phasen. Im kubischen Gitter sind die [100], [010] und [001] Achsen und die zugehörigen Netzebenen äquivalent. Im tetragonalen YSZ-Gitter gibt es dagegen einen Längenunterschied von ca. 1% zwischen der c-Achse ([001]) und den beiden a-Achsen ([100], [010]) [Kis98]. Das Auftreten von zwei Peaks belegt nun, dass das tetragonale YSZ sowohl mit der (100)- bzw. (010)-Netzebene als auch mit der (001)-Ebene parallel zur Oberfläche aufwachsen kann. Da niedrig indizierte Richtungen ([100], [010] und [001]) senkrecht auf den zugehörigen Ebenen stehen, spricht man auch von c-Achsen ((001)-Ebene || Oberfläche) bzw. a-Achsen ((100)-, (010)-Ebene || Oberfläche) orientierten Texturkomponenten. Die a-Achsen Variante selbst besteht wiederum aus zwei Texturkomponenten, da die c-Achse in der Ebene zwei Orientierungsmöglichkeiten hat, die um 90° verdreht sind.

Der experimentell gemessene Peak für das a-Achsen Material liegt bei 35.18°, der für das c-Achsen Material bei 34.7°. Aus dem Flächenverhältnis der beiden Peaks, lässt sich das c:a-Verhältnis abschätzen. Als Referenz dient dabei das Intensitätsverhältnis  $I(002)/I(200) = 0.62$  für eine rein statistische Verteilung von c- und a-Material. In diesen Wert gehen neben den unterschiedlichen Flächenhäufigkeiten (1:2) auch die leicht unterschiedlichen Strukturfaktoren von (002)- und (200)-Reflexen ein [Teu62]. Die in dieser Arbeit hergestellten Proben wiesen immer eine starke c-Achsen Orientierung auf. Je nach Prozessparametern und Schichtdicke variierte das c:a-Verhältnis zwischen 1.2 und rein c-Achsen orientierten Schichten.

### 5.1.3.2 Tempern von tetragonalem YSZ auf Si(001)

Die nachfolgenden Temperexperimente wurden analog zu denen an kubischen Schichten durchgeführt (1200°C an Luft). Ein besonderes Augenmerk wurde dabei auf die Veränderung des c:a-Verhältnisses mit der Temperzeit gelegt.

#### 5.1.3.2.1 c:a-Verhältnis, Spannungszustand und Mikrodehnung

**c:a-Verhältnis** Der  $\vartheta$ -2 $\vartheta$ -Scan einer rein c-Achsen orientierten YSZ-Schicht (100 nm) ist in Abbildung 5.19 (a) dargestellt. In der zugehörigen Polfigur der YSZ{112}-Reflexe erkennt man vier Maxima. Die {112}-Reflexe sind für die kubische Kristallstruktur aufgrund von Auslöschungsregeln verboten. Ihr Auftreten bei dem Polarwinkel 34.9° bestätigt noch einmal, dass es sich bei der Schicht um epitaktisches c-Material handelt.

Nach dem Tempern an Luft bei 1200°C beobachtet man im  $\vartheta$ -2 $\vartheta$ -Scan (Abb. 5.19 (c)) einen starken Anstieg des (200)-Reflexes, der einer großen Veränderung des c:a-Verhältnisses auf 0.64 entspricht. Dies liegt sehr nahe bei 0.62, dem Wert für eine rein statistische Verteilung von c- und a-Kristalliten. Ein Großteil des c-Materials hat sich also durch das Tempern in a-Material transformiert. Aus den zusätzlichen acht (211)-Polen bei  $\chi=66.1^\circ$  in Abb. 5.19 (d) ergeben sich die folgenden Epitaxiebeziehungen für die drei Texturkomponenten (Varianten):

**c-Variante:**

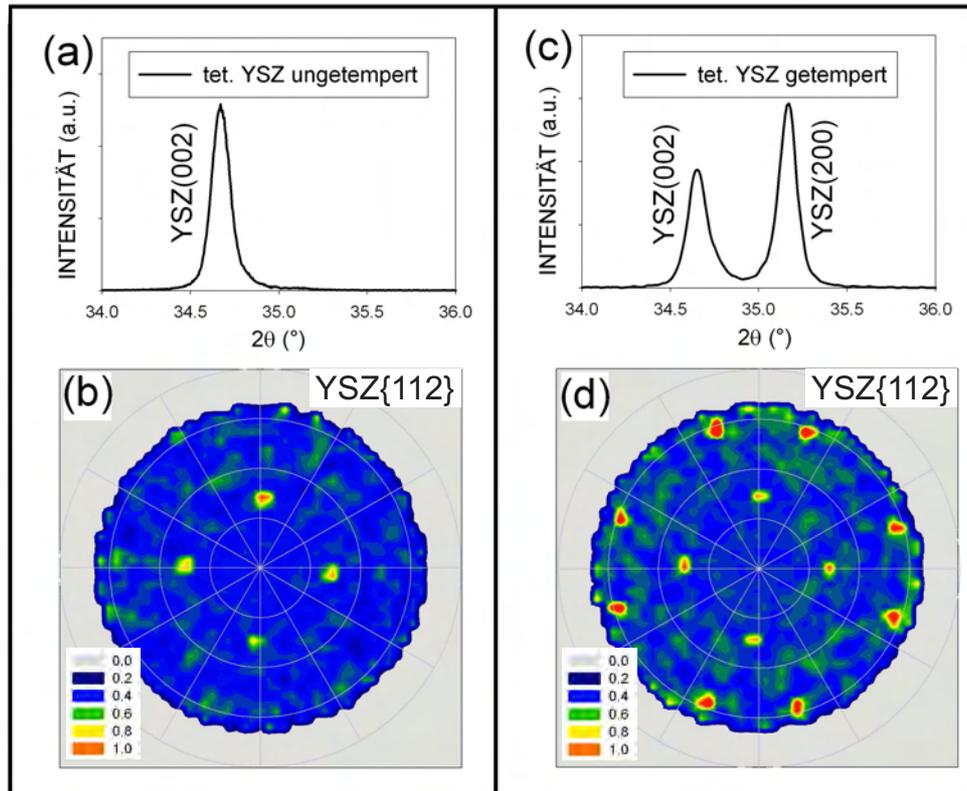


**a-Varianten:**



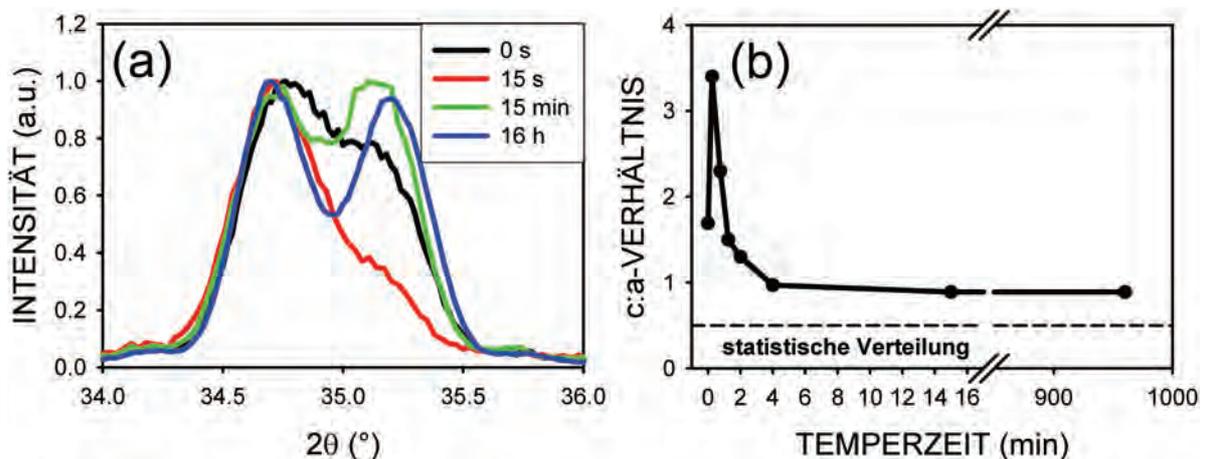
Aus den identischen Intensitäten der (211)-Pole ( $\chi=66.1^\circ$ ) folgt, dass die beiden a-Varianten ungefähr den gleichen Volumenanteil besitzen.

Für die Bestimmung des c:a-Verhältnisses als Funktion der Temperzeit wurde als Ausgangsmaterial ein 4-Zoll Si(001)-Wafer benutzt, auf dem 27 nm tetragonales YSZ (5.1 mol% YO<sub>1.5</sub>) abgeschieden wurde. Damit standen auch hier viele identische Proben als Startmaterial zur Verfügung. In Abbildung 5.20 (a) sind die  $\vartheta$ -2 $\vartheta$ -Scans der (002)- bzw. (200)-Reflexe nach verschiedenen Temperzeiten aufgetragen. Die ungetemperte Probe weist ein c:a-Verhältnis von 1.2:1 auf. Es fällt auf, dass bei



**Abbildung 5.19:** Rein c-Achsen orientierte YSZ-Schicht (100 nm) auf Si(001): (a)  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan ( $\chi=0^\circ$ ), (b)  $\{112\}$ -Polfigur ( $2\theta=42.9^\circ$ ); nach 16 h Tempern an Luft: (c)  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan ( $\chi=0^\circ$ ), (d)  $\{112\}$ -Polfigur ( $2\theta=42.9^\circ$ ); je vier, der acht zusätzlichen Pole bei  $\chi=66.1^\circ$  stammen von den beiden äquivalenten Texturkomponenten des a-Materials; in den  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans wurde die Cu  $K\alpha_2$ -Strahlung durch einen zweifach Ge(220)-Monochromator (primärseitig) unterdrückt

längeren Temperzeiten (15 bzw. 960 min) der Anteil der a-Variante zunimmt, jedoch bei kurzer Temperzeit von 15 s mehr c-Achsen orientiertes Material beobachtet wird.

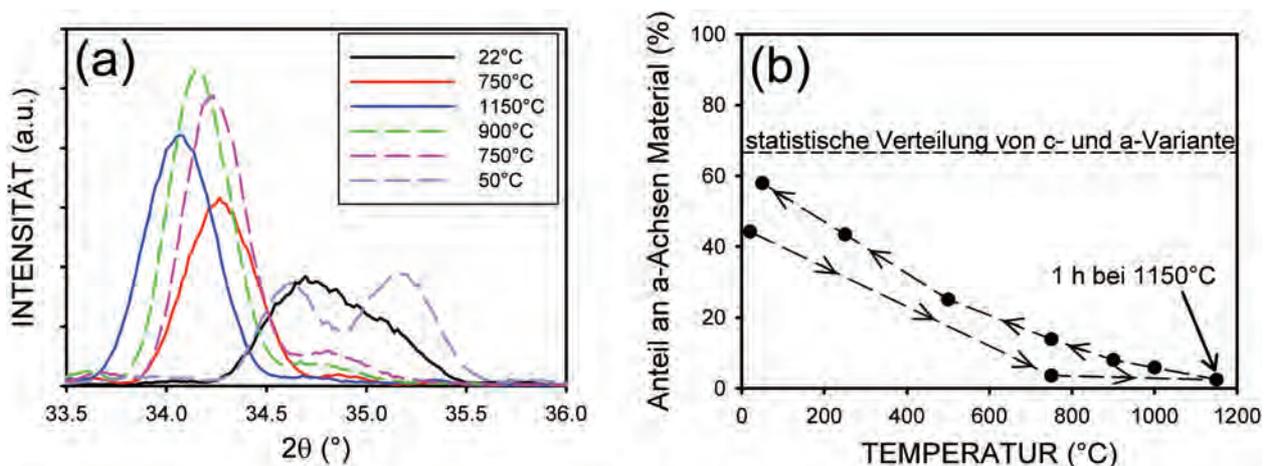


**Abbildung 5.20:** (a) Variation der  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans ( $\chi=0^\circ$ ) im Bereich der (002)- und (200)-Reflexe als Funktion der Temperzeit für eine 27 nm dicke tetragonale YSZ-Schicht auf Si(001); (b) c:a-Verhältnis berechnet aus den Intensitäten der (002)- und (200)-Reflexe für verschiedene Temperzeiten, andere Ausgangsprobe wie in (a)

Untersucht man das c:a-Verhältnis für kurze Temperzeiten genauer, so ergibt sich der in Abbildung 5.20 (b) dargestellte Verlauf (anderere Ausgangsprobe). Dieser bestätigt eindeutig, dass es sich bei dem scharfen Maximum nach 15 s um einen realen Effekt handelt. Durch kurzes Tempern erhöht sich also der Anteil der c-Variante (ca. Faktor 2). Durch langes Tempern hingegen bildet sich immer mehr a-Material. Allerdings scheint beim Verhältnis von ca. 1:1 eine Sättigung erreicht zu sein (keine Änderung zwischen 4 min und 16 h).

Die Veränderung des c:a-Verhältnisses beim Tempern wurde mit Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HTXRD) näher untersucht. Als Ausgangsmaterial diente wiederum eine YSZ-Schicht mit einem erhöhten c-Achsen Anteil, wie es typisch für Proben direkt nach der Deposition ist. Die Abb. 5.21 (a) zeigt einige  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans bei verschiedenen Temperaturen; die gestrichelten Kurven wurden beim Abkühlen nach 1 h bei 1150°C aufgenommen. Aus den Intensitäten der (200)- und (002)-Reflexe wurde der Anteil an a-Achsen Material berechnet; er ist in Teilbild (b) dargestellt. Man erkennt deutlich, dass schon bei 750°C fast kein a-Achsen mehr Material vorhanden ist. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass auch bei der Deposition ( $T = 700^\circ\text{C}$ ) fast ausschließlich nur die c-Variante vorliegt. Schichtdickenszillationen des zu der c-Variante gehörigen (002)-Reflexes verhindern eine genauere Abschätzung des a-Achsen Anteils auf unter 2%.

Zwischen Raumtemperatur und 750°C bauen sich biaxiale Zugspannungen von etwa 2.3 GPa auf. Durch das vollständige Umklappen in die c-Variante bei diesem Ausgangsmaterial können lediglich ca. 0.7 GPa abgebaut werden. Die Spannungen liegen also trotz des Umklappens noch weit über den Werten von etwa 0.6 GPa, die unter uniaxialem Zug bei 750°C notwendig sind, um a- in c-Varianten umzuklappen [Bai01]. Bei 1150°C ist der Anteil der c-Variante dementsprechend nahezu 100%.

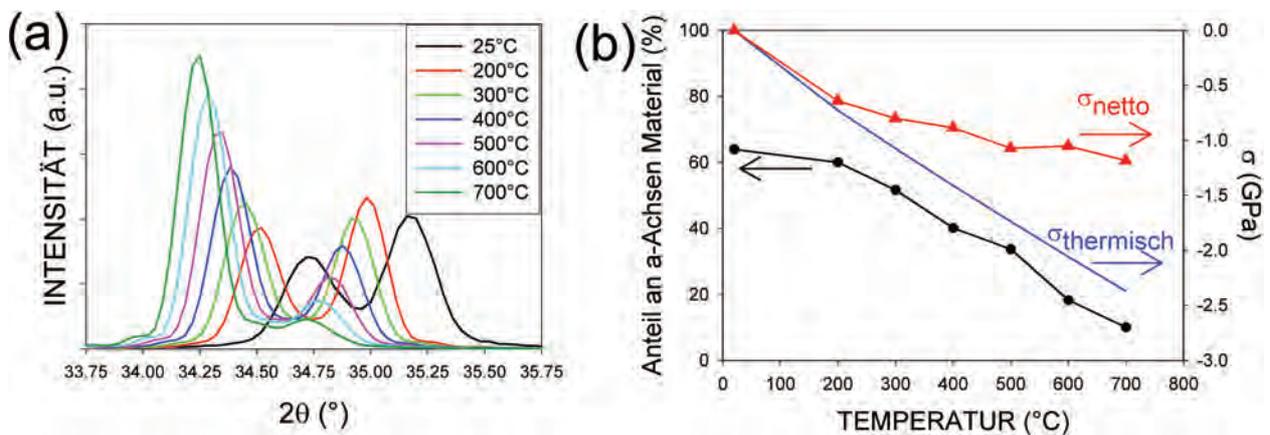


**Abbildung 5.21:** Hochtemperatur-Röntgenuntersuchungen an tetragonalen YSZ-Schichten (30 nm) auf Si(001): (a)  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans bei verschiedenen Temperaturen, Heiz- und Abkühlrate ca.  $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ; (b) Verlauf des a-Achsen Anteils als Funktion der Temperatur (berechnet aus dem Intensitätsverhältnis der YSZ (002)- und (200)-Reflexe unter Berücksichtigung von  $I(002)/I(200) = 0.62$  für eine statistische Verteilung der c- und a-Varianten); die Verschiebung der Maxima kommt teilweise durch die thermische Ausdehnung des Probenhalters und des Substrats bei der verwendeten fokussierenden Beugungsgeometrie zu Stande, daher ist keine genaue Spannungsanalyse möglich

Der a-Achsen Anteil ist in Abb. 5.21 (b) noch einmal gegen die Temperatur aufgetragen. Die Kurve zeigt eine deutliche Hysterese: beim Abkühlen von 1150°C stellt man bei 750°C mit ca. 14% einen höheren a-Achsen Anteil als beim Aufheizen fest. Dies kann dahingegen interpretiert werden, dass die hohen Druckspannungen (mehrere GPa) bei 1150°C durch plastische Prozesse teilweise abgebaut wurden und man nun schon bei 750°C in den Zugspannungsbereich kommt. Im weiteren Verlauf nehmen die Zugspannungen weiter zu und dementsprechend steigt der Anteil der a-Varianten. Nach [Bai01] nimmt die Spannung, die für den Umklappprozess notwendig ist, mit

abnehmender Temperatur zu. Dies erklärt, dass nicht das gesamte c-Material in der YSZ-Schicht umgewandelt wird, sondern man bei Raumtemperatur, wie im nächsten Kapitel beschrieben, geringe Zugspannungen beobachtet. Insgesamt ist aber der Anteil an a-Material deutlich höher als vor dem Temperprozess.

In einer zweiten HTXRD-Versuchsreihe wurde untersucht, ab welchen Temperaturen ein ferroelastisches Umklappen in den Schichten überhaupt auftritt. Die Experimente von Baither et al. [Bai01] zum ferroelastischen Verhalten von tetragonalen YSZ-Einkristallen unter uniaxialem kompressiven Stress wurden bei Temperaturen über 500°C durchgeführt; wie schon erwähnt wurde bei dieser Temperatur ferroelastisches Umklappen bei einer Spannung von etwa 0.6 GPa beobachtet. Im vorliegenden Fall wurde eine tetragonale YSZ-Schicht (30 nm) mit einem a-Achsen Anteil von etwa 64% als Ausgangsmaterial verwendet. Wieder wurde mit  $\vartheta$ -2 $\vartheta$ -Scans der Anteil der a-Varianten, aber nun bei geringeren Temperaturen, bestimmt (Abb. 5.22 (a)). Bei 200°C beginnend wurde die Temperatur in 100°C-Schritten bis 700°C erhöht. Die Probe wurde immer eine Stunde bei einer Temperatur gehalten, wobei keine Veränderungen im c:a-Verhältnis innerhalb dieser Zeitspanne mehr festgestellt wurden. Dies zeigt, dass die Umklappprozesse sehr schnell von Statten gehen. Wie in Abbildung 5.22 (b) dargestellt, stellt man schon bei 200°C eine signifikante Verringerung der a-Orientierung um 4% fest (schwarze Kurve). Zwischen Raumtemperatur und 200°C bauen sich thermische Druckspannungen von etwa 0.7 GPa in der YSZ-Schicht auf (blaue Kurve). Diese geringen biaxialen kompressiven Spannungen führen also bei 200°C schon zum ferroelastischen Umklappen der Varianten. Bei 700°C liegt, wie schon bei der ersten Versuchsreihe in Abb. 5.21, fast nur noch c-Orientierung vor. Die rote Kurve in Abb. 5.22 (b) zeigt den Verlauf der thermischen Druckspannungen unter Berücksichtigung des Anteils, der durch die Umklappprozesse bei der jeweiligen Temperatur abgebaut wurde. An dieser "Netto"-Kurve erkennt man, dass bis 700°C die kompressiven Spannungen durch das ferroelastische Verhalten auf etwa 1 GPa innerhalb der Schicht konstant gehalten werden.



**Abbildung 5.22:** Ferroelastische Prozesse bei niedrigen Temperaturen: (a)  $\vartheta$ -2 $\vartheta$ -Scans zwischen Raumtemperatur und 700°C, die Temperatur wurde jeweils eine Stunde konstant gehalten; (b) Verlauf des a-Achsen Anteils, der therm. Spannungen und unter Berücksichtigung der Relaxation durch die Umklappprozesse; eine signifikante Texturverbesserung tritt bei diesen Temperaturen noch nicht auf.

Die ferroelastischen Eigenschaften [Cha91] von tetragonalem YSZ sind also der Schlüssel zum Verständnis der Veränderungen im c:a-Verhältnis. Wird die Probe beim Tempern auf 1200°C erhitzt, bauen sich in der Schicht aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten Druckspannungen auf (4.3 GPa zwischen RT und 1200°C). Diesem Zwang kann das System z.T. dadurch ausweichen, dass sich a-Achsen orientierte Varianten in die c-Achsen orientierte Variante umwandeln (eine a x a Zelle in der Ebene besitzt eine kleinere Grundfläche als eine a x c Zelle). Die HTXRD-Experimente zeigen, dass diese Umklappprozesse schon bei 200°C auftreten. Wenn sich

bei einer rein a-Achsen orientierten Probe das gesamte Material in die c-Orientierung umwandeln würde, entspräche dies einem Spannungsabbau um ca. 2.2 GPa ( $\epsilon_{11}=0.5\%$ ). Hat man wie hier ein Ausgangsmaterial von c:a = 2.1:1, lassen sich durch Umwandeln von a- in c-Varianten Spannungen von ca. 0.7 GPa ( $\epsilon_{11} = 0.16\%$ ) abbauen. Heizt man also eine Probe auf 1200°C, so treten Umklappprozesse von den a- in die c-Variante unter dem hohen Druck auf. Kühlt man sie nach kurzer Temperzeit (15 s) wieder ab, so bildet sich nur sehr wenig a-Material zurück, wie der scharfe Peak in Abb. 5.20 (b) zeigt. Dies ist äquivalent zum Auftreten einer Hysterese bei ferromagnetischen Materialien: nach Ausrichten der ferromagnetischen Domänen muss die entgegengesetzt gerichtete Koerzitivfeldstärke ( $\neq 0$ ) angelegt werden, um eine Magnetisierung von Null (Gleichverteilung der Domänen) zu erreichen. Bezogen auf eine tetragonale YSZ-Schicht auf Si(001), die beinahe spannungsfrei bei Raumtemperatur ist (Kap. 5.1.3.2.1), befindet man sich bei erhöhten Temperaturen immer im Druckspannungsbereich (Voraussetzung: keine plastischen Prozesse).

Wenn die YSZ-Schicht hingegen längere Zeit ( $> 1$  min) getempert wird, finden plastische Prozesse statt, die die hohen kompressiven Spannungen abbauen können. Damit verbunden ist wie bei den kubischen Schichten eine drastische Texturverbesserung, die im Kap. 5.1.3.2.2 untersucht wird. Kühlt man nun das System ab, kommt man sehr schnell in den Zugspannungsbereich bei Temperaturen von etwa 1000°C. Wieder baut das System diese Spannungen durch ferroelastisches Umklappen, aber nun von c- in a-Varianten ab. Den HTXRD-Experimenten zu Folge, ist dieser Prozess auch noch effektiv bei geringen Temperaturen von etwa 200°C und Spannungen von unter 1 GPa.

**Spannungszustand** Bei der Bestimmung des Spannungstensors tritt das prinzipielle Problem auf, dass 3 Texturkomponenten vorliegen. Dazu sind nun einige sinnvolle Annahmen und Vereinfachungen notwendig. Zunächst geht es um den hydrostatischen Anteil, der die Stöchiometrie enthält. Hier nimmt man an, dass Stöchiometrieänderungen alle Orientierungsvarianten in gleicher Weise betreffen. Desweiteren legt man für die biaxialen Spannungen in der Ebene die Reuss'sche Annahme (gleiche Spannungen für alle Kristallite) zu Grunde. Wegen der geringen Abweichung von der kubischen Struktur (Unterschiede zwischen a- und c-Achsenlängen sowie der Anisotropie der elastischen Konstanten für die tetragonale Phase (Anhang B)) kann man in sehr guter Näherung auch die Querkontraktion  $\Delta d$  (senkrecht zur Oberfläche) für den biaxialen Spannungszustand als identisch für a- und c-Varianten ansetzen. Die Beziehung zwischen a und c Gitterparameter für unverspanntes Material als Funktion des Yttriumgehalts ist aus der Literatur bekannt [Kis98]. Die Aufgabe besteht nun darin das (a,c)-Wertepaar (und damit den YO<sub>1.5</sub>-Gehalt) zu finden, das eine identische Abweichung  $\Delta d$  von den Literaturwerten besitzt. Aus  $\Delta d$  ergibt sich dann direkt die Stöchiometrieänderung und im Weiteren der biaxiale Spannungsanteil. Man kann im vorliegenden Fall also aus der Messung der beiden Netzebenenabstände senkrecht zur Oberfläche sowohl die Stöchiometrie als auch die biaxialen Spannungen bestimmen.

Für die ungetemperte Schicht erhält man einen Yttriumgehalt von 9 mol% und einen biaxialen Spannungsanteil  $\vec{\sigma}_{0hT}$  von:

$$\vec{\sigma}_{0hT} = \begin{pmatrix} 0.64 & 0 & 0 \\ 0 & 0.64 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} 2.81 & 0 & 0 \\ 0 & 2.81 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\vec{\sigma}_{therm.}} + \underbrace{\begin{pmatrix} -2.17 & 0 & 0 \\ 0 & -2.17 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}}_{\vec{\sigma}_{Wachs.}} \quad \text{in GPa}$$

Will man diesen Spannungstensor wiederum wie in Gl. 5.1 zerlegen, um die Wachstumsspannungen bei der PLD-Schichtdeposition herauszurechnen, so tritt das prinzipielle Problem auf, dass man nicht ausschließen kann, dass ein gewisser Spannungsabbau durch Umklappen von YSZ-Varianten beim Abkühlen von der Depositionstemperatur stattgefunden hat. Desweiteren wäre es nun notwendig, die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten entlang der a- und c-Achse für die Berechnung zu verwenden. Da sie aber nur geringfügig von dem der kubischen Phase abweichen (Anhang C), wird mit Letzterem gearbeitet. Mit diesen Vereinfachungen liefert die Analyse wie bereits bei den

kubischen Schichten, dass das YSZ-Schichtwachstum mittels PLD mit dem Aufbau kompressiver Spannungen verbunden ist (etwa -2.2 GPa).

Nach 16 h Tempern bei 1200°C erhält man wiederum unter der Annahme gleicher Spannungen für a- und c-Varianten einen Yttriumgehalt von 7 mol%. Für den biaxialen Spannungstensor  $\vec{\sigma}_{16hT}$  ergibt sich damit:

$$\vec{\sigma}_{16hT} = \begin{pmatrix} 0.59 & 0 & 0 \\ 0 & 0.59 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ GPa}$$

Im Gegensatz zu den kubischen Schichten tritt hier durch den Temperschnitt keine Änderung der Spannungsverhältnisse und nur eine geringe Stöchiometrieänderung auf. Es liegt die Vermutung nahe, dass die ferroelastischen Eigenschaften des tetragonalen YSZ mit der Möglichkeit zwischen den verschiedenen Orientierungen hin und her zu schalten, und so von außen aufgeprägten Spannungszuständen auszuweichen, für diesen grundsätzlichen Unterschied verantwortlich sind. Ein detailliertes Modell für die Beschreibung des hier gefundenen Verhaltens findet sich in Kapitel 5.1.7.2.

**Mikrodehnung und Kristallitgröße** Analog zur Auswertung des kubischen Materials in Kapitel 5.1.2.2.1 wurde aus den Halbwertsbreiten der (002)- und (004)- bzw. (200)- und (400)-Reflexe im  $\vartheta$ -2 $\vartheta$ -Scan für die 27 nm dicken tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(001) die Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  und die Kristallitgröße  $L_z$  senkrecht zur Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperzeit bestimmt. Aus den um 54.7° verkippten (111)- und (222)-Reflexen erhält man die Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_{111}$  und die Kristallitgröße  $L_{111}$  in [111]-Richtung.

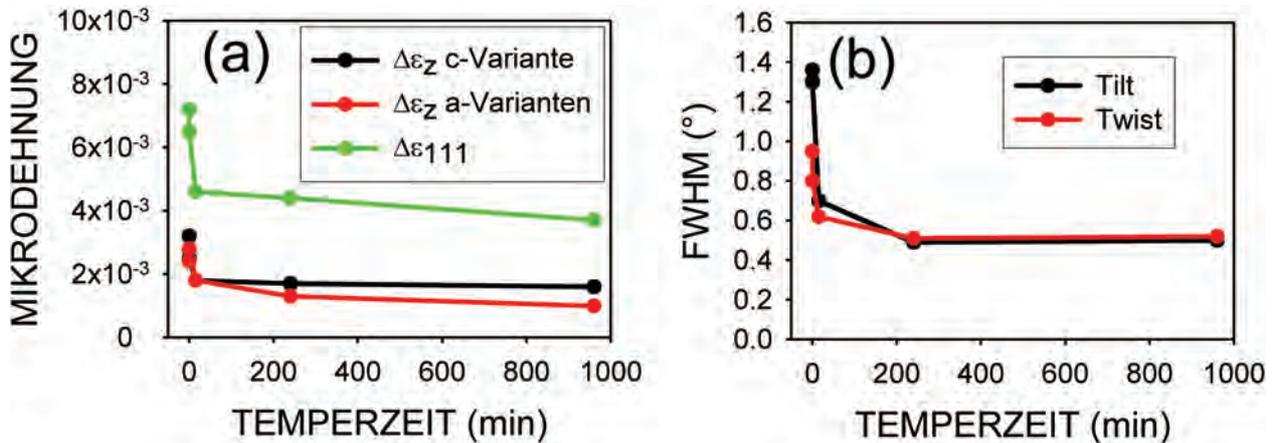
Temperzeit (min)	$\Delta 2\theta$ -FWHM (°)		Mikrodehnung $\Delta\epsilon_z$		$\Delta 2\theta$ -FWHM (°)	Mikrodehnung $\Delta\epsilon_{111}$
	(004)	(400)	c-Variante	a-Variante	(222)	
0	0.53	0.50	$3.2 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.57	$7.2 \cdot 10^{-3}$
0.25	0.50	0.50	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	0.54	$6.5 \cdot 10^{-3}$
15	0.46	0.44	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.38	$4.6 \cdot 10^{-3}$
240	0.40	0.42	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.37	$4.4 \cdot 10^{-3}$
960	0.41	0.40	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$9.9 \cdot 10^{-4}$	0.34	$3.7 \cdot 10^{-3}$

**Tabelle 5.6:** Gemessene  $\Delta 2\theta$ -Halbwertsbreiten der YSZ (004)-, (400)- und (222)-Reflexe einer 27 nm dicken tetragonalen YSZ-Schicht auf Si(001) bei verschiedenen Temperzeit (1200°C an Luft). Die unabhängig voneinander berechneten Mikrodehnungen  $\Delta\epsilon_z$  stimmen für die a- und c-Variante etwa überein; für die Berechnung von  $\Delta\epsilon_{111}$  wurden identische Mikrodehnungen in [111]-Richtung ( $\chi=54.7^\circ$ ) für die drei Varianten angenommen.

Stellvertretend sind in Tabelle 5.6 die Halbwertsbreiten der YSZ(004)-, (400)- und (222)-Reflexe für unterschiedliche Temperzeiten sowie daraus berechnete Werte für die Mikrodehnungen angegeben (Gl. 3.8). Die Halbwertsbreiten verringern sich mit steigender Temperzeit, wobei die c- und a-Varianten in etwa gleiche Halbwertsbreiten besitzen. Die Mikrodehnungen  $\Delta\epsilon_z$  und  $\Delta\epsilon_{111}$  nehmen durch das Tempern jeweils um den Faktor 2 ab. Der Sättigungswert ist nach 4 h erreicht. Die zusätzlich berechneten Kristallitgrößen  $L_z$  senkrecht zur Oberfläche und  $L_{111}$  in [111]-Richtung ( $\chi=54.7^\circ$ ) entsprechen etwa der Schichtdicke von 27 nm bzw. dem geometrischen Limit von ca. 47 nm. In Abbildung 5.23 (a) sind noch einmal die Werte für die Mikrodehnungen als Funktion der Temperzeit aufgetragen.

Zusammenfassend lässt sich also Folgendes festhalten: Durch den Temperschnitt verringern sich die Halbwertsbreiten aller gemessenen Röntgenreflexe. Die Kristallitgrößen verändern sich dabei nicht merklich und sind im Wesentlichen durch die Schichtdicke bestimmt. Für die Mikrodehnungen

findet man entlang der Oberflächennormalen und entlang der um  $54.7^\circ$  geneigten  $[111]$ -Richtung eine Verringerung um den Faktor 2. In Absolutwerten ist die Mikrodehnung entlang der Oberflächennormalen um einen Faktor 3 kleiner als entlang  $[111]$ . Die Verringerung der Mikrodehnungswerte in den Schichten durch die Temperprozesse weist auf Ausheilprozesse von Kristalldefekten hin. Verglichen mit dem kubischem YSZ auf Si(001) (Kap. 5.1.2.2.1) ist diese Abnahme aber deutlich geringer.

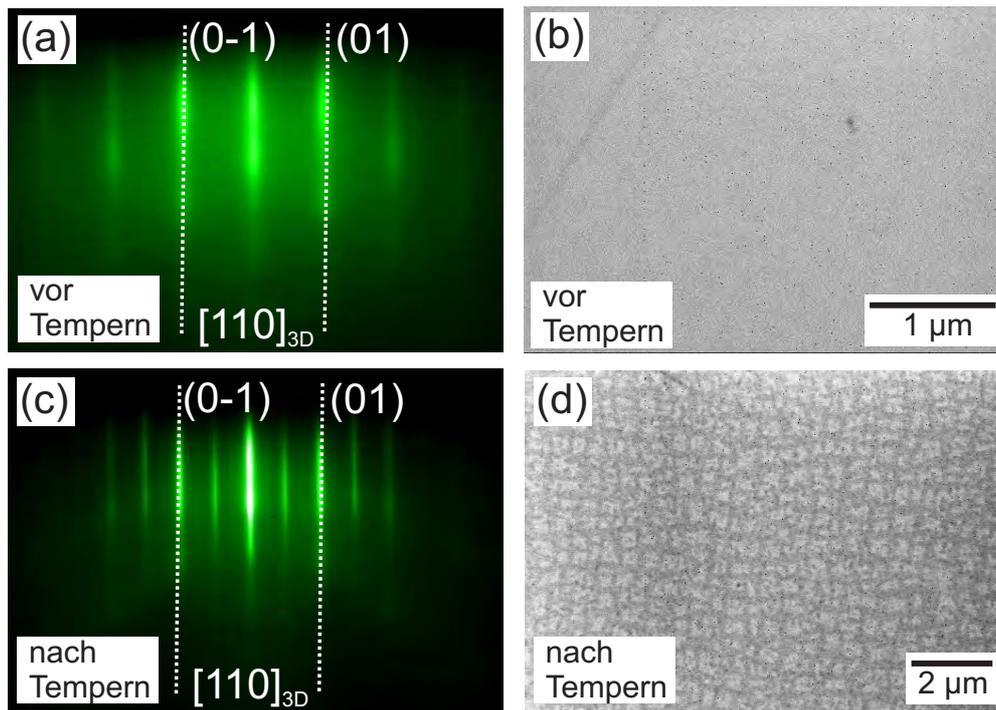


**Abbildung 5.23:** Tetragonales YSZ (27 nm) auf Si(001): Verlauf der (a) Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  senkrecht zur Oberfläche und  $\Delta\epsilon_{111}$  in  $[111]$ -Richtung ( $\chi=54.7^\circ$ ) und (b) von Tilt und Twist als Funktion der Temperzeit (1200°C in Luft); der Tilt stellt die FWHM der (002)- bzw. (200)-Reflexe dar und der Twist wurde aus  $\varphi$ -Scans der (202)-Reflexe ( $\chi=45^\circ$ ) mit Gl. 3.10 für berechnet; für alle drei Varianten ergaben sich immer identische Werte

**5.1.3.2.2 Veränderung der Mosaizität beim Tempern** Analog zum kubischen Material werden nun nach der Untersuchung der Mikrodehnung die Texturdaten der tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(001) vorgestellt. Für die c- und a-Varianten erhält man jeweils gleiche Werte für Tilt und Twist. Der zeitliche Verlauf ist in Abb. 5.23 (b) dargestellt. Sowohl der Tilt als auch der Twist werden durch das Tempern drastisch reduziert. Abhängigkeiten der Mosaizität vom c:a-Verhältnis konnten aus dem Vergleich einer Vielzahl von Proben nicht festgestellt werden. Wiederum finden die wesentlichen Veränderungen innerhalb der ersten Minuten statt. Aus dem Vergleich der Mikrodehnungen in Abb. 5.23 (a) und der Mosaizität in Teilbild (b) erhält man ein identisches Zeitverhalten. Dies lässt analog zu den kubischen Schichten auf identische Mechanismen (Verringerung der Versetzungsdichte Kap. 5.1.2.2.5) schließen.

**5.1.3.2.3 Veränderung der Schichtoberfläche beim Tempern** Im Folgenden wird die Oberfläche der tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(001) mit RHEED und REM/AFM vor und nach dem Tempern untersucht. Die RHEED-Aufnahme ( $[110]$ -Zonenachse) in Abb. 5.24 (a) einer ungetemperten Schicht sieht nahezu identisch wie die Aufnahme 5.10 (a) von kubischem YSZ aus. Die kleinen Abweichungen in der Gitterkonstante sind nicht aufzulösen. Die (01)-Streaks neben dem Hauptreflex lassen auf eine glatte Oberfläche schließen, wie sie auch mit dem REM beobachtet wird (Abb. 5.24 (b)). Nach Tempern bei 1200°C an Luft erkennt man einen weiteren Streak zwischen den Hauptreflexen (Abb. 5.24 (c)). Eine Überstruktur mit doppelter Periodenlänge bildet sich auch in der  $[100]$ -Zonenachse aus. Der Vergleich mit den Ergebnissen bei den kubischen Schichten (Periodenvervierfachung in  $[110]$ , keine Überstruktur in  $[100]$  Kap. 5.1.2.2.3) legt nahe, dass sich mit zunehmendem  $\text{YO}_{1.5}$ -Gehalt die Überstruktur verändert. Die sehr schwachen zusätzlichen Streaks in  $[110]$ -Richtung weisen darauf hin, dass die beim kubischen Material beobachteten Überstrukturreflexe mit vierfacher Periode hier bereits ansatzweise vorhanden sind. Im Vergleich zum ungetemperten Zustand sind die Streaks darüber hinaus deutlich schärfer, was auf eine perfektere

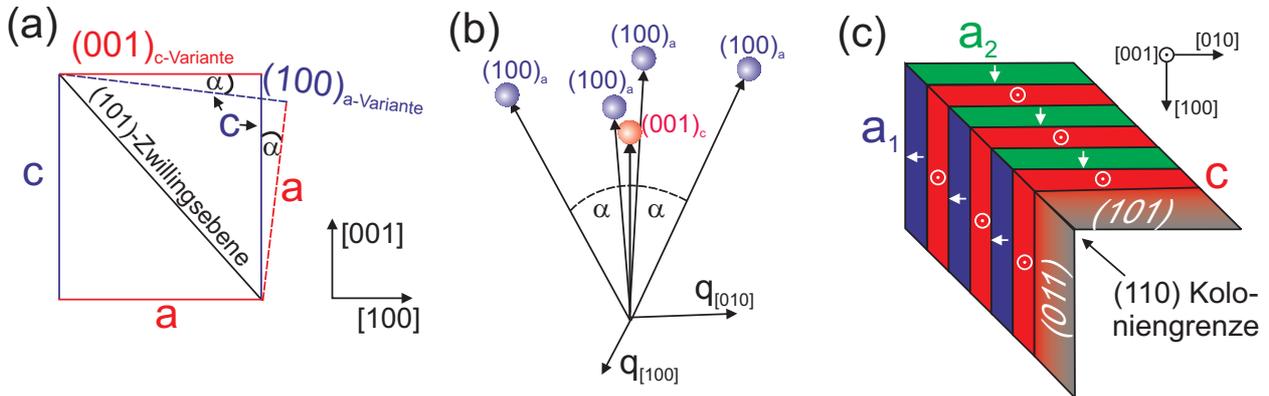
Oberfläche mit weniger Defekten hinweist. Wie bereits in Kap. 5.1.2.2.3 erwähnt, zeigten sich bei LEED-Aufnahmen an getemperten kubischen YSZ-Schichten extrem komplexe Pattern. Weitergehende Strukturvorschläge zu den Überstrukturen wären deshalb auch im vorliegenden Fall pure Spekulation. Es spricht allerdings sehr viel dafür, dass langreichweitige Ordnung im Yttrium- oder Sauerstoffuntergitter (zur Erinnerung: je 2 Yttriumatome führen zu einer Leerstelle im Sauerstoffuntergitter) Ursache für die beobachteten Überstrukturen sind. Mit XPS wurde eine Erhöhung der oberflächennahen Y-Konzentration um mehr als den Faktor 2 für tetragonale Schichten nach dem Tempern gemessen. Die Yttrium-Anreicherung an Korngrenzen und Oberflächen wird auch in der Literatur für polykristalline Proben vielfach berichtet [Rid02, Now05] und könnte in dem vorliegenden Fall für die beobachteten Überstrukturen verantwortlich sein.



**Abbildung 5.24:** Tetragonales YSZ (100 nm) auf Si(001): (a) RHEED-Pattern in der [110]-Zonenachse und (b) REM-Bild vor dem Tempern; (c) RHEED-Pattern in der [110]-Zonenachse nach 16 h Tempern und (d) REM-Bild der Oberfläche nach 4 h Tempern bei 1200°C an Luft

REM-Aufnahmen zeigen bei getemperten tetragonalen Schichten keine Rissbildung wie sie beim kubischen YSZ zu sehen war. Dort bildeten sich aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, verbunden mit einem Spannungsabbau bei Tempertemperatur, beim Abkühlen Risse. Das tetragonale Material bleibt vermutlich deshalb rissfrei, weil es die beim Abkühlen auftretenden Zugspannungen durch Umklappprozesse von *c*- in *a*-Achsen orientiertes Material teilweise kompensieren kann. Allerdings zeigt sich bei REM-Aufnahmen von getemperten YSZ-Schichten auf Si(001) ein anderer Effekt. Mit zunehmender Temperzeit bildet sich ein Muster aus hellen und dunklen Bereichen heraus (Abb. 5.24 (d)). Dieses Muster ist recht schwach und kann am besten mit dem In-Lens-Detektor beobachtet werden. Rasterkraftmikroskopische Messungen zeigen allerdings auch einen gewissen topographischen Kontrast, der mit der Schichtdicke und dem Unterschied von *a*- und *c*-Achsenlänge korreliert. Zusammen mit TEM-Untersuchungen lässt sich der Schluss ziehen, dass die *a*- und *c*-Varianten an der Oberfläche getrennt sichtbar sind und sich bis zur Grenzfläche erstrecken. Dabei entsprechen die helleren Bereiche den *c*-Varianten. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei ferroelektrischen Schichten an der Oberfläche beobachtet [Kim04].

**5.1.3.2.4 Orientierung der tetragonalen Varianten** In den vorigen Kapiteln konnten tetragonale YSZ-Schichten mit unterschiedlichem  $c:a$ -Verhältnis abgeschieden werden. Dabei dominierte nach dem Hochtemperatur-Temperschnitt immer der Anteil der  $a$ -Varianten. Es stellt sich nun die Frage, welche Orientierung die drei Texturkomponenten untereinander und gegenüber dem kubischen Si-Substrat besitzen. Im Hinblick auf einen Einsatz als Pufferschicht ist die genaue Ausrichtung der Varianten für die nachfolgende Abscheidung von einkristallinen Metallschichten von entscheidender Bedeutung.



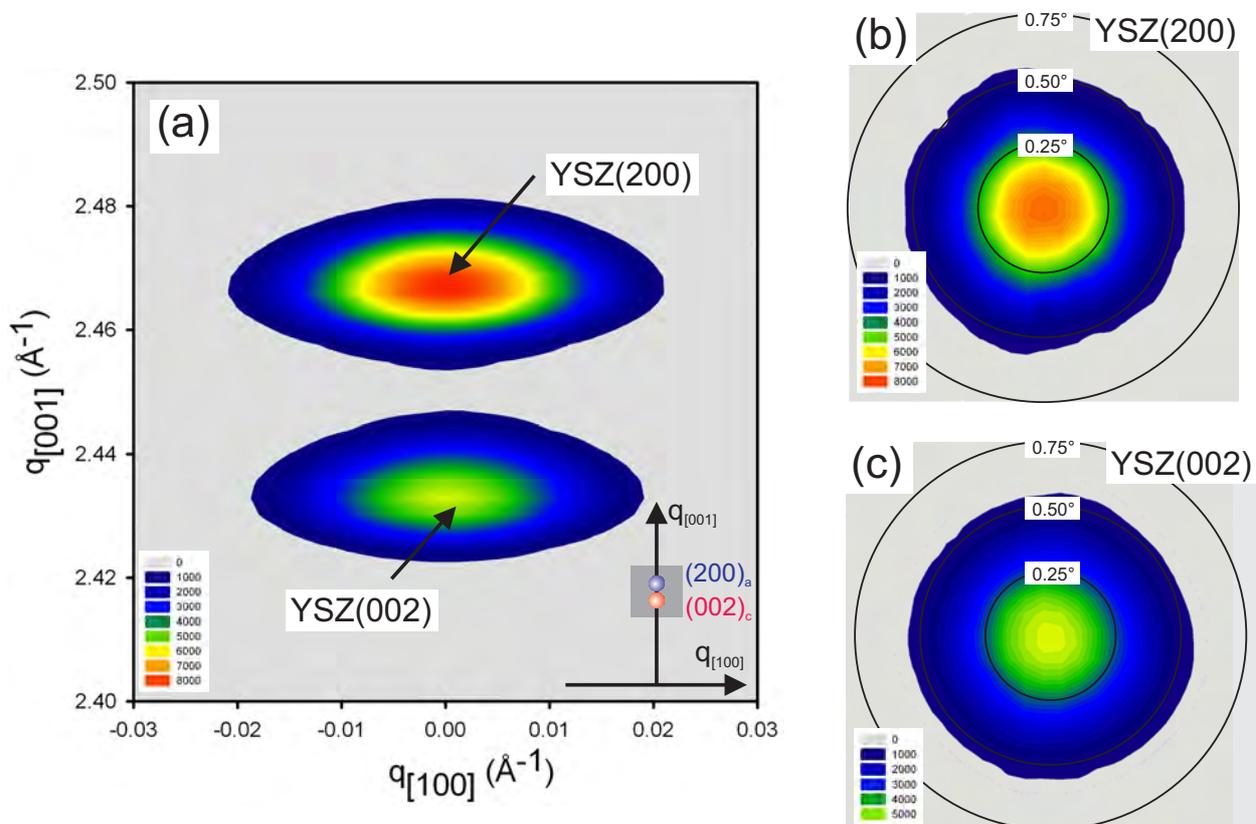
**Abbildung 5.25:** Zwillingsbeziehung der Texturkomponenten von epitaktischen ferroelektrischen Schichten mit tetragonaler Symmetrie auf (001)-Substraten (z.B.  $\text{PbTiO}_3$  auf  $\text{MgO}(001)$ ) [Lee00]: (a) Verzwillingung (Spiegelung) an einer (101)-Ebene im Realraum und (b) Aufspaltung im reziproken Gitter. (c) "Herringbone"-Struktur bei tetragonalen YSZ-Einkristallen, die  $c$ -Achsenrichtung ist für die Varianten jeweils eingezeichnet (nach [Bai97])

Zuerst soll die allgemeine Fragestellung der Ausrichtung von tetragonalen Domänen auf einem kubischen Substrat anhand des Modellsystems Bleititanat ( $\text{PbTiO}_3$ ) diskutiert werden. In den letzten Jahren wurde die Abscheidung von  $\text{PbTiO}_3$ -Schichten auf (001)-orientierten Substraten intensiv untersucht, da das Material unterhalb der Curietemperatur  $T_C$  (ca.  $490^\circ\text{C}$ ) interessante ferroelektrische Eigenschaften in  $c$ -Achsenrichtung aufweist [Tab94]. Strukturell tritt bei  $T_C$  ein Phasenübergang von der kubischen in die tetragonale Kristallstruktur auf. Dabei ist der Stress innerhalb der Schicht für den Anteil der (für Anwendungen erwünschten)  $c$ -Variante entscheidend, der durch den Gittermisfit bzgl. des Substrats, die thermischen Ausdehnungskoeffizienten und die Schichtdicke beeinflusst wird [Kim04b, Lee00, Pom93].

Mit Hilfe von in-situ Röntgenmessungen von  $\text{PbTiO}_3$ -Schichten auf  $\text{MgO}(001)$  konnte die Nukleation und Orientierung der verschiedenen tetragonalen Varianten bei Abkühlen unterhalb von  $T_C$  untersucht werden [Lee99]. Dabei steigt die Tetragonalität (Verhältnis der  $c$ - zu  $a$ -Achsenlänge) und der Anteil der  $c$ -Variante mit sinkender Temperatur (Mosaizität erhöht sich). Die verschiedenen Varianten besitzen untereinander eine Zwillingsbeziehung, die sich in einer Aufspaltung der Röntgenreflexe äußert. In Abbildung 5.25 (a) ist die Situation dargestellt. Die  $c$ -Achse der  $c$ -Variante steht dabei parallel zur Oberflächennormale ( $z$ -Richtung). Die  $a$ -Varianten erhält man aus Spiegelung (Verzwillingung) an den (101)-Ebenen der Elementarzelle des  $c$ -Materials. Die Elementarzelle der  $a$ -Variante ist aufgrund der Tetragonalität um den Winkel  $\alpha = \arctan(\frac{c}{a}) - \arctan(\frac{c}{c})$  gegen die Oberflächennormale geneigt ( $\alpha = 3.3^\circ$  für  $\text{PbTiO}_3$  mit  $\frac{c}{a} = 1.06$ ). Die Verzwillingung an den vier äquivalenten (101)-Ebenen führt zu einer Aufspaltung der reziproken Gitterpunkte, die mit XRD vermessen werden kann. Der (001)-Reflex der  $c$ -Variante ist parallel zu dem (001)-Substratreflex und die (100)-Reflexe der beiden  $a$ -Varianten (eigentlich vier, aber bei je zwei ist die Lage der  $c$ -Achse identisch) sind dann jeweils um  $\alpha$  gegen die Oberflächennormale verkippt (Abb. 5.25 (b)). In TEM-Aufnahmen beobachtet man an den Kontaktflächen der drei Texturkomponenten sog. kohärente  $90^\circ$ -Zwillingskorngrenzen (parallel  $\{110\}$ - bzw.  $\{101\}$ -Netzebenen) [Tsa92].

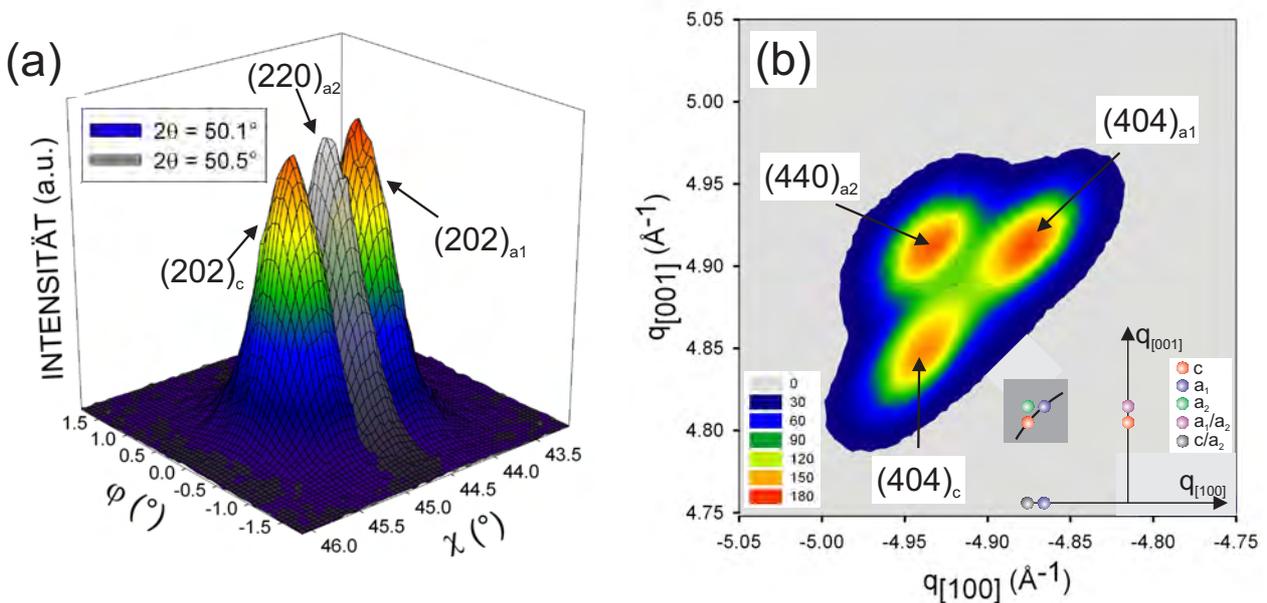
Wie bei den ferroelektrischen Schichten werden bei tetragonalen YSZ-Einkristallen (5.8 mol%  $\text{YO}_{1.5}$ ) drei tetragonale Varianten beobachtet, deren c-Achsen nahezu senkrecht stehen (Abweichung:  $\alpha = 0.6^\circ$  für  $\frac{c}{a} = 1.01$  [Bai97]). Wie in Abb. 5.25 (c) dargestellt formen jeweils zwei Varianten abwechselnd eine sog. Kolonie, die sich säulenartig in eine der  $\langle 111 \rangle$ -Richtungen erstreckt. Dabei haben je zwei Kolonien eine Variante gemeinsam. Sowohl zwischen den Varianten innerhalb der Kolonien als auch an deren Grenzen treten die schon erwähnten  $90^\circ$ -Korngrenzen ( $\{110\}$ -Zwillings Ebenen, jedoch hier mit einer zusätzlichen geringen Verdrehung der Gitter) auf. Diese komplexe sog. "Herringbone"-Struktur wird auch bei polykristallinen YSZ-Proben beobachtet [Han78, Hay86, Sak85].

In der Literatur findet man nur sehr wenige Berichte über die Abscheidung von epitaktischen tetragonalen YSZ-Schichten. Lei et al. untersuchten die Mikrostruktur von mehrere 100 nm dicken YSZ-Schichten (2.9 mol%  $\text{YO}_{1.5}$ ) auf Si(001) mit Transmissionselektronenmikroskopie [Lei01]. In plan-view Aufnahmen konnten die drei YSZ-Varianten, begrenzt durch  $\{110\}$ -Netzebenen eindeutig identifiziert werden. Aufgrund von Beugungsmustern und HRTEM-Aufnahmen wurde auf die gleiche Zwillingsbeziehung (Spiegelung an  $\{110\}$ -Ebenen) zwischen den Varianten wie bei den Einkristallen oder den ferroelektrischen Materialien geschlossen [Arl80]. Bei genauer Betrachtung können aber andere Strukturmodelle nur aufgrund dieser Studie nicht ausgeschlossen werden. Falls die postulierte Verzwilligung auch bei den in dieser Arbeit hergestellten tetragonalen YSZ-Schichten auftritt, wären sie nicht für den weiteren Einsatz als Pufferschicht für einkristallines Metallwachstum geeignet. Die verschiedenen Wachstumssektoren ( $(001)$ -Oberflächennetzebenen der a- und c-Varianten) würden nämlich bei einer Tetragonalität von 1% schon eine "intrinsische" gegenseitige Verkippung von ca.  $0.66^\circ$  aufweisen. Im Folgenden wird deshalb die tatsächliche Orientierung der drei YSZ-Texturkomponenten mit Röntgenbeugung bestimmt.



**Abbildung 5.26:** 100 nm getemperte tetragonale YSZ-Schicht auf Si(001) mit einem c:a-Verhältnis von 0.64: (a) Reciprocal Space Map der YSZ (002)- bzw. (200)-Reflexe ( $\chi=0^\circ$ ); (b) und (c) Polfiguren der (200)- bzw. (002)-Reflexe ( $2\theta=35.15^\circ$  bzw.  $34.72^\circ$ ) bei  $\chi=0^\circ$ ;  $q_{[100]} = q_{||}$ ,  $q_{[001]} = q_{\perp}$

In Abb. 5.26 (a) ist das Reciprocal Space Map (RSM) der YSZ(002)- bzw. (200)-Reflexe ( $\chi=0^\circ$ ) einer YSZ-Schicht mit hohem a-Achsen Anteil (nach dem Temperschritt) dargestellt. Da beide Maxima bei  $q_{\parallel} = 0 \text{ \AA}^{-1}$  auftreten, besitzen die (001)- und die (100)-Netzebenen der drei YSZ-Varianten die gleiche Orientierung wie die Si(001)-Oberfläche. Zusätzlich zeigen die identischen Halbwertsbreiten der (200)- und (002)-Reflexe in Richtung  $q_{\parallel}$  ( $0.50^\circ$ ), dass alle drei Varianten den gleichen Tiltwert besitzen. Betrachtet man sich die oben beschriebene Anordnung der Pole bei ferroelektrischen Schichten in Abb. 5.25 (b), so kann die gesamte Struktur nicht mit nur einer RSM-Messung bestimmt werden. Deshalb wurden auch Polfiguren um die (200)- und (002)-Pole aufgenommen (Abb. 5.26 (b) und (c)). Es ergeben sich in guter Näherung isotrope Verteilungen der jeweiligen Netzebenen mit einer mittleren Halbwertsbreite von  $0.50^\circ$ , die um den Nordpol der Polkugel zentriert sind. Eine gegenseitige Verkippung der (100)- und (001)-Netzebenen in der Größenordnung von  $0.6^\circ$ , wie sie nach dem Strukturmodell von Lei et al. [Lei01] auftreten müsste, kann also eindeutig ausgeschlossen werden.

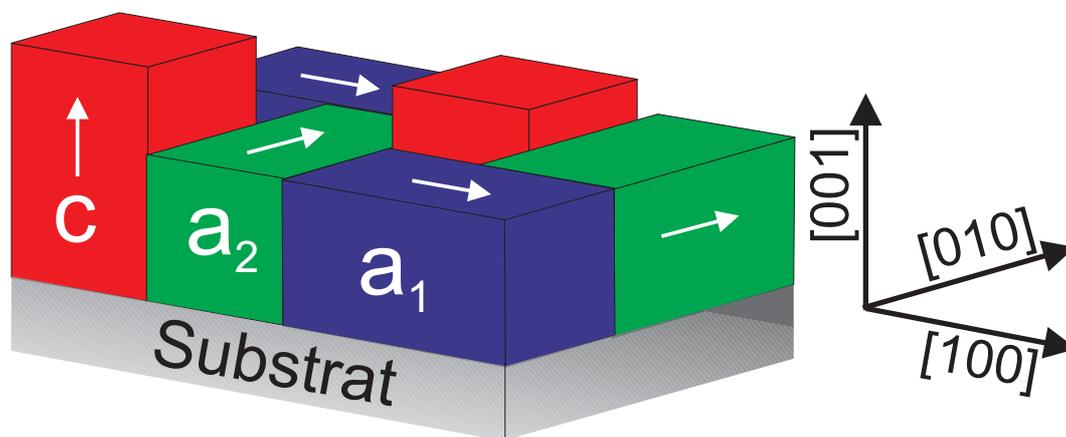


**Abbildung 5.27:** 100 nm getemperte tetragonale YSZ-Schicht auf Si(001) mit einem c:a-Verhältnis von 0.64: (a) Polfiguren der (220)- bzw. (202)-Reflexe ( $2\theta=50.5^\circ$  bzw.  $50.1^\circ$ ) im Bereich  $\chi \approx 45^\circ$ ; (b) zugehörige RS Map der (440)- bzw. (404)-Reflexe ( $2\theta=116.0^\circ$  bzw.  $117.5^\circ$ ); zusätzlich ist die Lage der Reflexe im reziproken Raum mit der jeweiligen Zuordnung zu den drei Texturkomponenten angegeben;  $q_{[100]} = q_{\parallel}$ ,  $q_{[001]} = q_{\perp}$

Die gegenseitige azimutale Ausrichtung der verschiedenen Varianten wurde mit Hilfe der {220}- bzw. {440}-Reflexe ( $\chi \approx 45^\circ$ ) untersucht. Aus den beiden Polfiguren in Abb. 5.27 (a) bei  $2\theta=50.1^\circ$  (YSZ(202)) und  $2\theta=50.5^\circ$  (YSZ(220)) erhält man drei Maxima, die jeweils von einer der drei Varianten herrühren. Der (220)-Pol tritt bei  $\chi=45^\circ$  auf, dem erwarteten Polarwinkel bei kubischer Symmetrie. Entscheidend ist nun, dass alle drei Pole beim gleichen Azimutalwinkel auftreten und die gleiche Halbwertsbreite von  $0.92^\circ$  aufweisen. Dies erlaubt die genaue Lage im reziproken Raum mit einer RSM-Messung weiter zu bestimmen. In Abb. 5.27 (b) treten für die entsprechenden {440}-Reflexe je zwei Pole bei gleichem  $q_{\parallel}$  (hier:  $q_{[100]}$ ) und  $q_{\perp}$  (hier:  $q_{[001]}$ ) auf. Dies entspricht jeweils identischen Gitterkonstanten in der Ebene und senkrecht zur Oberfläche.

Abschließend lässt sich nun mit Hilfe der Röntgendaten das folgende Strukturmodell für die gegenseitige Ausrichtung der drei tetragonalen YSZ-Texturkomponenten auf Si(001) angeben (Abb. 5.28): Die Kanten der tetragonal verzerrten Elementarzellen sind alle untereinander parallel ausgerichtet. Die Orientierung stimmt mit der des Si-Substrats überein, wobei jedoch zu beachten ist,

dass sich (speziell bei getemperten Proben) eine amorphe  $\text{SiO}_2$ -Schicht an der Grenzfläche befindet. Zwischen den Domänen treten keine  $90^\circ$ -Zwillingskorngrenzen wie bei ferroelektrischen Schichten (oder YSZ-Einkristallen) auf. Da die tetragonalen YSZ-Schichten keine intrinsische Verkippung der Texturvarianten besitzen, sind sie für die Abscheidung von (001)-orientierten Ir-Schichten geeignet (Kap. 5.2.1.2).



**Abbildung 5.28:** Schematische Anordnung der drei tetragonalen Texturkomponenten  $c$ ,  $a_1$  und  $a_2$  in den in dieser Arbeit hergestellten tetragonalen YSZ-Schichten auf  $\text{Si}(001)$ ; die Richtung der jeweiligen  $c$ -Achsen ist eingezeichnet; die Tetragonalität ist stark übertrieben dargestellt; die genaue Form der Korngrenzen und die Gestalt der Volumina für die drei Varianten ist bislang noch nicht vollständig geklärt

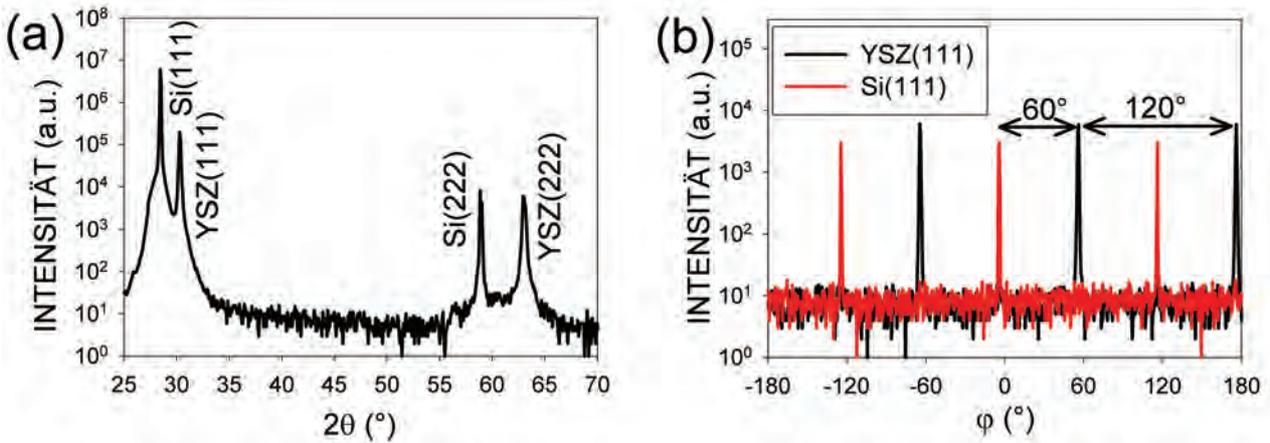
#### 5.1.4 Kubisches YSZ auf $\text{Si}(111)$

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Abscheidung von kubischen YSZ-Schichten auf der  $\text{Si}(111)$ -Wachstumsoberfläche beschrieben. Eine erste Motivation dafür ist die Tatsache, dass es sich bei der (111)-Oberfläche um die zweite technologisch interessante Orientierung handelt. In den Kapiteln 5.2.1.3, 5.2.2 und 5.2.3 wird gezeigt, dass auf letzterer (111)-orientierte Metalle mit fcc-Struktur (Iridium, Rhodium) oder (0001)-orientierte Metalle mit hcp-Struktur (Ruthenium) in quasi einkristalliner Qualität abgeschieden werden können. Diese Schichten stellen für aktuelle Forschungsaktivitäten wie z.B. das Wachstum des BN-Nanomech [Cor04] eine interessante Alternative zur Verwendung von metallischen Einkristallen dar. Desweiteren sind (111)-orientierte Ir-Schichten auf Silizium vielversprechende Wachstumssubstrate für die Deposition (111)-orientierter Diamantschichten. Eine weitere Motivation liegt in dem grundsätzlichen Verständnis der Wachstumsprozesse und der Vorgänge beim Tempern der epitaktischen Oxidschichten. Für beides sind zusätzliche Einsichten durch die Experimente auf einer anderen Kristallfläche zu erwarten.

##### 5.1.4.1 Wachstum von kubischen YSZ-Schichten auf $\text{Si}(111)$

Für die Abscheidung der kubischen YSZ-Schichten auf  $\text{Si}(111)$  mittels PLD wurde das Target 3 (21.4 mol%  $\text{YO}_{1.5}$ ) verwendet. Als Substrate dienten einerseits  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  Si-Stücke wie auch 4-Zoll Si-Wafer. Der  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan ( $\chi=0^\circ$ ) einer 100 nm dicken YSZ-Schicht in Abb. 5.29 (a) zeigt neben den beiden Substratpeaks,  $\text{Si}(111)$  bei  $28.4^\circ$  und  $\text{Si}(222)$  bei  $58.9^\circ$  (eigentlich verboten), nur die (111)- und (222)-Reflexe von YSZ ( $2\vartheta=30.0^\circ$  bzw.  $62.4^\circ$ ). Die Messung legt den Schluss nahe, dass eine phasenreine (111)-orientierte YSZ-Schicht auf Si vorliegt.

Die  $\varphi$ -Scans der (111)-Reflexe von YSZ und von Si in Abb. 5.29 (b) bestätigen dies. Es treten bei beiden Scans nur die für einen kubischen Einkristall erwarteten drei Poldichtemaxima auf. Dies lässt sofort den wichtigen Schluss zu, dass eine Doppelpositionierung bzw. Verzwilligung innerhalb der



**Abbildung 5.29:** Kubische YSZ-Schicht (100 nm) auf Si(111): (a)  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan ( $\chi=0^\circ$ ) und (b)  $\varphi$ -Scans ( $\chi=70.5^\circ$ ) der (111)-Reflexe von YSZ und Si ( $2\theta=30.0^\circ$  bzw.  $28.4^\circ$ )

YSZ-Schicht, wie sie auf (111)-Oberflächen sehr häufig vorkommt [Kan06], nicht zu beobachten ist. Damit ist sichergestellt, dass eine quasi einkristalline Schicht ohne Zwillingsdomänen vorliegt, was für das weitere einkristalline Wachstum von (111)-orientierten fcc-Metallen Grundvoraussetzung ist. Von der Position her wächst YSZ zu Silizium um  $60^\circ$  verdreht auf. Damit ergibt sich folgende Epitaxiebeziehung:

$$\text{YSZ}(111)[1-10] \parallel \text{Si}(111)[0-11]$$

Die Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  senkrecht zur Oberfläche erwies sich im Wesentlichen unabhängig von der Schichtdicke im Bereich zwischen 25 und 100 nm. Die Mosaizität der YSZ-Schichten verringerte sich hingegen kontinuierlich von ca.  $1.5^\circ$  (26 nm) auf  $0.8^\circ$  (100 nm) für Tilt und Twist. Verglichen mit kubischem YSZ auf Si(001) erhält man in diesem Dickenbereich ein analoges Verhalten und auch ähnlich gute Absolutwerte.

REM-Aufnahmen zeigen eine glatte Oberfläche ohne Risse und in RHEED-Aufnahmen treten typische Streakmuster ohne Überstrukturreflexe auf (Abb. 5.30 (a)).

#### 5.1.4.2 Tempern von kubischem YSZ auf Si(111)

Bei YSZ auf Si(001) zeigten sich durch das Tempern bei  $1200^\circ\text{C}$  an Luft einige drastische Effekte, wie eine starke Texturverbesserung korreliert mit einer Abnahme der Mikrodehnungen, Spannungsänderungen in der Schicht sowie Änderungen der Stöchiometrie und der Oberflächenstruktur. Für die epitaktischen YSZ-Schichten auf Si(111) wurden nun analoge Temperexperimente (16 h bei  $1200^\circ\text{C}$  an Luft) durchgeführt. Dazu wurden YSZ-Schichten mit einer Dicke von 26 bzw. 100 nm verwendet.

**5.1.4.2.1 Spannungszustand, Mikrodehnung und Kristallitgröße** Analog zur Auswertung von YSZ auf Si(001) lassen sich die Veränderungen der Makro- und Mikrospannungen anhand von  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans bestimmen.

**Spannungszustand** Bei der Berechnung des Spannungstensors für (111)-orientierte Proben gibt es einen grundlegenden Unterschied zur (001)-Orientierung. Die elastischen Konstanten (Anhang B) eines Materials, die zur Berechnung des Spannungstensors nötig sind, werden üblicherweise für die (001)-Orientierung angegeben. Im Prinzip wäre nun der Elastizitätstensor (hier  $6 \times 6$ -Matrix) ins neue Probenkoordinatensystem (mit der [111]-Richtung als z Achse) zu drehen. Hilfreich ist nun allerdings wiederum die Berücksichtigung der hohen 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 Dehnungs-Tensor (isotrope Dehnungen in der Ebene) mit Hilfe der Drehmatrix  $D$  (Anhang E) in (001)-Orientierung transformiert werden. Im vorliegenden Fall ist dies eine  $54.7^\circ$  Drehung um die  $[1-10]$  Achse. Mit Hilfe der elastischen Konstanten und Gleichung 2.12 lässt sich nun der Spannungstensor in (001)-Orientierung berechnen. Dieser wird mit der Matrix  $D^{-1}$  wieder in (111)-Orientierung zurücktransformiert.

Wie bereits bei den vorhergehenden Materialsystemen wird der makroskopische Spannungszustand wieder als Überlagerung eines hydrostatischen und eines biaxialen Anteils angenommen. Der hydrostatische Beitrag, der zu einer isotropen Kompression der Elementarzelle führt, wird auf Stöchiometrieänderungen zurückgeführt. Der biaxiale resultiert in einer rhomboedrischen Verzerrung der Elementarzelle.

Die untersuchte, 26 nm dicke YSZ-Schicht ist nach dem Wachstum frei von biaxialen Spannungen ( $2\theta_{111}$  bei  $\chi=0^\circ$  gleich  $2\theta_{111}$  bei  $\chi=70.5^\circ$ ). Das heisst, dass sich die thermischen Spannungen (Schichtwachstum bei  $800^\circ\text{C}$  ergibt bei RT: 2.98 GPa) mit kompressiven Wachstumsspannungen während der PLD-Abscheidung genau aufheben. Der Spannungstensor  $\vec{\sigma}_{0hT}$  ist rein hydrostatisch. Interpretiert man dies als Stöchiometrieabweichung vom Target (21.4 mol%), so ergibt sich ein Yttriumgehalt von 20.3 mol% in dieser Schicht.

$$\vec{\sigma}_{0hT} = \begin{pmatrix} -0.18 & 0 & 0 \\ 0 & -0.18 & 0 \\ 0 & 0 & -0.18 \end{pmatrix} \text{ GPa}$$

Berechnet man den Spannungstensor  $\vec{\sigma}_{16hT}$  nach 16 h Tempern, so erhält man für die dünne YSZ-Schicht:

$$\vec{\sigma}_{16hT} = \begin{pmatrix} 0.90 & 0 & 0 \\ 0 & 0.90 & 0 \\ 0 & 0 & -1.04 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1.04 & 0 & 0 \\ 0 & -1.04 & 0 \\ 0 & 0 & -1.04 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1.94 & 0 & 0 \\ 0 & 1.94 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ in GPa}$$

Sowohl der hydrostatische als auch der biaxiale Anteil der Spannungen haben sich beim Tempern deutlich verändert. Ersterer weist auf eine Änderung der Elementarzellenparameter hin, die mit einer Stöchiometrieänderung von 20.3 auf 15.1 mol%  $\text{YO}_{1.5}$  kompatibel ist. Bei den biaxialen Spannungen kommt es zu einer Zunahme um ca. 2 GPa. Für eine 100 nm dicke YSZ-Schicht ergibt sich nach dem Tempern ein analoges Verhalten mit ähnlichen Werten.

**Mikrodehnung** Mikrodehnungen und Kristallitgrößen wurden wieder gemäß Gleichung 3.8 aus den Halbwertsbreiten der Reflexe im  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan berechnet. Die Resultate berechnet aus den (111)-Netzebenen parallel zur Oberfläche sowie aus den um  $70.5^\circ$  verkippten (111)-Ebenen sind in Tabelle 5.7 zusammengefasst.

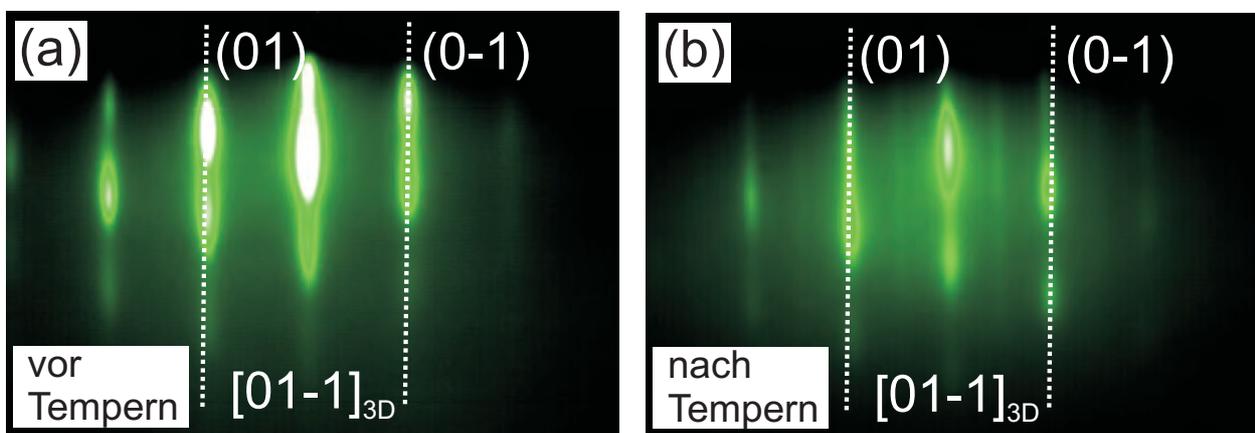
Probe	Temper- bedingungen	Mikrodehnung $\Delta\epsilon_z$ ( $\chi=0^\circ$ )	Mikrodehnung $\Delta\epsilon_{111}$ ( $\chi=70.5^\circ$ )	Tilt ( $^\circ$ )	Twist ( $^\circ$ )
26 nm	-	$7.7 \cdot 10^{-3}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$	1.41	1.60
26 nm	16 h bei $1200^\circ\text{C}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	0.59	0.90
100 nm	-	$6.7 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{-3}$	0.73	0.76
100 nm	16 h bei $1200^\circ\text{C}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.40	0.37

**Tabelle 5.7:** Kubische YSZ-Schichten auf Si(111) (26 bzw. 100 nm): berechnete Mikrodehnungen  $\Delta\epsilon_z$  senkrecht zur Oberfläche und  $\Delta\epsilon_{111}$  in  $[111]$ -Richtung ( $\chi=70.5^\circ$ ) sowie Tilt-/Twistwerte vor und nach dem Tempern; für den Tilt wurde die Rockingkurve des YSZ(111)-Reflexes bei  $\chi=0^\circ$  gemessen, für den Twist der  $\varphi$ -Scan des (111)-Reflexes bei  $\chi=70.5^\circ$  korrigiert nach Gl. 3.10

Die Halbwertsbreiten in den  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans nehmen auch hier durch den Temperschnitt sehr stark ab. Die Kristallitgrößen entlang der beiden Richtungen liegen sehr nahe bei den geometrischen Maximalwerten, die durch die Schichtdicke bestimmt sind. Die Mikrodehnungswerte sind vor und nach dem Tempern für die unterschiedlich dicken Schichten in etwa gleich groß. Durch den Temperschnitt verringern sie sich senkrecht zur Oberfläche und in der geneigten  $[111]$ -Richtung etwa um den Faktor 3. Die Verringerung der Mikrodehnungswerte in den Schichten durch die Temperprozesse zeigt, dass auch für die  $(111)$ -Orientierung effiziente Ausheil- und Rekristallisationsprozesse beim Tempern stattfinden.

**5.1.4.2.2 Veränderung der Mosaizität** In Tabelle 5.7 ist auch die Veränderung der Mosaizität der YSZ-Schichten auf Si(111) durch den Tempervorgang angegeben. Wie bei den Schichten auf Si(001) kommt es zu einer deutlichen Reduzierung der Texturbreiten. Vergleicht man die Absolutwerte der Mosaizität von YSZ auf Si(001) mit der auf Si(111), so findet man für Letztere etwas höhere Werte. Aufgrund der begrenzten Anzahl von Proben lässt sich daraus aber nicht abschließend auf ineffizientere Rekristallisationsprozesse für  $(111)$ -orientierte Schichten schließen (70 nm YSZ auf Si(001): Tilt/Twist =  $0.24^\circ/0.23^\circ$ ; 100 nm YSZ auf Si(111): Tilt/Twist =  $0.40^\circ/0.37^\circ$ ). In der Literatur findet sich zum Vergleich nur eine Texturangabe mit weitaus höherem Wert (150 nm, Tilt:  $1.47^\circ$  [For90]).

**5.1.4.2.3 Veränderung der Schichtoberfläche** In der RHEED-Aufnahme in Abb. 5.30 (b) beobachtet man in der  $[01-1]$ -Zonenachse zwischen den  $(01)$ -Streaks eine Zwischenlinie im Vergleich zu der Aufnahme vor dem Tempern (Teilbild (a)). In der um  $30^\circ$  gedrehten  $[11-2]$ -Richtung beobachtet man zwischen den  $(11)$ -Reflexen sogar drei dieser Linien. Sie sind äquidistant und besitzen im reziproken Raum einen kleineren Abstand als die normal vom YSZ zu erwartenden Reflexe und somit im Realraum einen größeren Gitterparameter. Durch das Tempern hat sich also wieder eine Überstruktur ähnlich wie bei YSZ auf Si(001) auf der Oberfläche ausgebildet.



**Abbildung 5.30:** Kubische YSZ-Schicht (100 nm) auf Si(111): RHEED-Pattern in  $[01-1]$ -Zonenachse (a) ungetempert und (b) nach 16 h Tempern bei  $1200^\circ\text{C}$  an Luft

### 5.1.5 Tetragonales YSZ auf Si(111): Texturvarianten und Temperexperimente

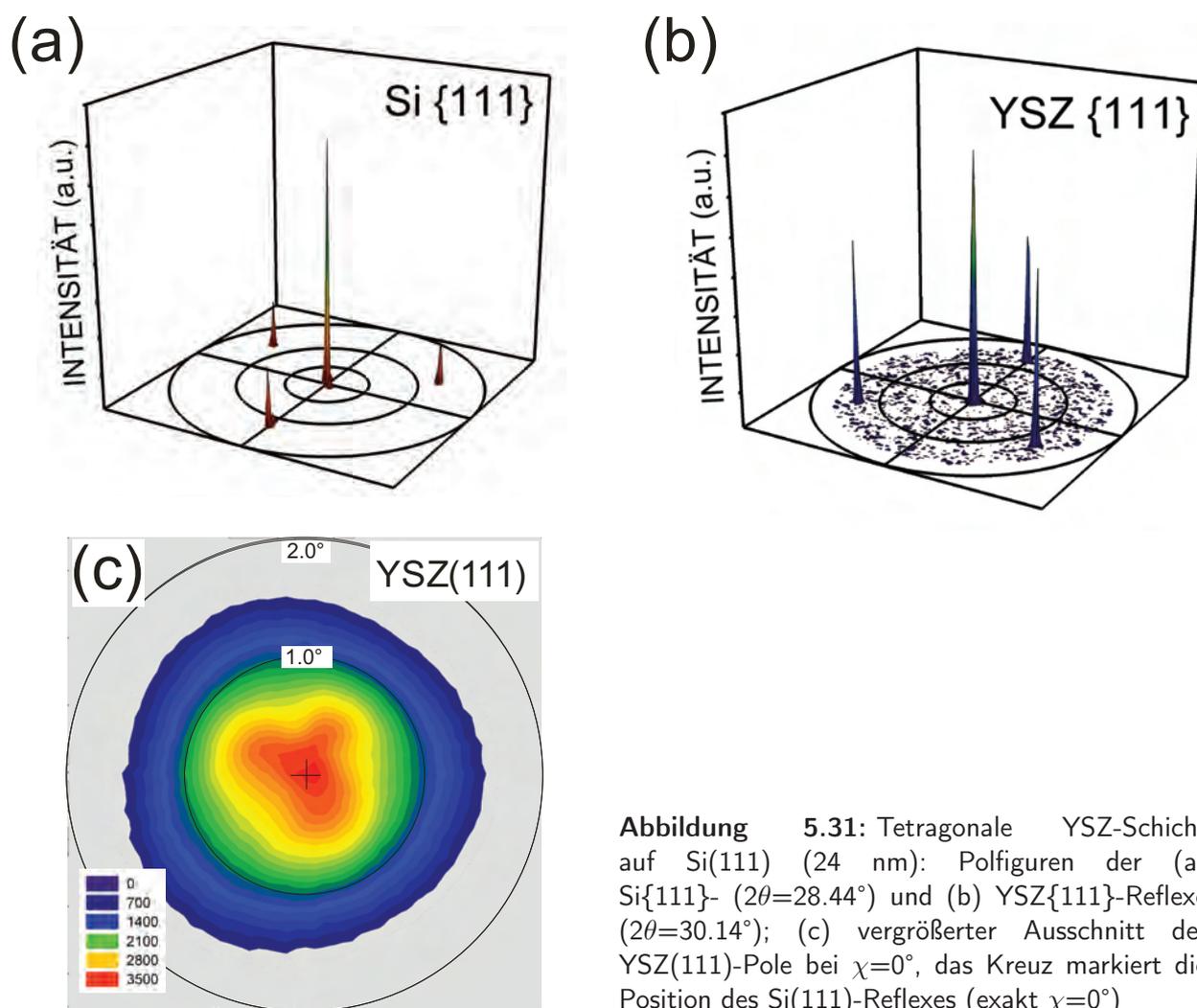
In Kap. 5.1.3 wurde gezeigt, dass durch ferroelastische Prozesse tetragonale YSZ-Schichten auf Si(001) den Stress abbauen können, der durch den Hochtemperaturprozess aufgebaut wird. Die auftretenden Texturkomponenten hatten dabei eine parallele gegenseitige Ausrichtung im Gegensatz zu bislang in der Literatur beschriebenen ferroelastischen bzw. ferroelektrischen Materialien. In diesem Kapitel wird nun noch kurz auf das Wachstum von tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(111)

und nachfolgende Temperexperimente eingegangen. Dabei wird speziell das Auftreten mehrerer Texturkomponenten und deren Ausrichtung zum Si-Substrat untersucht.

Für die Abscheidung der tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(111) mittels PLD wurde das Target 1 (5.1 mol%  $\text{YO}_{1.5}$ ) verwendet. Als Substrate dienten einerseits  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  Si-Stücke wie auch 4-Zoll Si-Wafer. Abbildung 5.31 (b) zeigt die YSZ{111}-Polfigur einer 24 nm dicken Schicht. Wie bei Verwendung des kubischen Targets im vorigen Kapitel ergeben sich auch hier (111)-orientierte YSZ-Schichten ohne Zwillingsorientierung. Aus dem Vergleich mit der Si{111}-Polfigur (Abb. 5.31 (a)) erhält man wieder eine Verdrehung des YSZ- bezüglich des Si-Gitters um  $60^\circ$  mit folgender Epitaxiebeziehung:

$$\text{YSZ}(111)[1-10] \parallel \text{Si}(111)[0-11]$$

Auf die Aufspaltung des (111)-Pols bei  $\chi=0^\circ$  in Abb. 5.31 (c) wird später eingegangen.



**Abbildung 5.31:** Tetragonale YSZ-Schicht auf Si(111) (24 nm): Polfiguren der (a) Si{111}- ( $2\theta=28.44^\circ$ ) und (b) YSZ{111}-Reflexe ( $2\theta=30.14^\circ$ ); (c) vergrößertes Ausschnitt der YSZ(111)-Pole bei  $\chi=0^\circ$ , das Kreuz markiert die Position des Si(111)-Reflexes (exakt  $\chi=0^\circ$ )

**Spannungszustand** Zur Berechnung des Spannungstensors werden wie bei kubischen YSZ-Schichten auf Si(111) (Kap. 5.1.4) die {111}- und {222}-Reflexe benutzt. Zusätzlich zu der Transformation des Dehnungstensors in (001)-Orientierung müssen nun auch die elastischen Konstanten von tetragonalem YSZ aus Anhang B verwendet werden. Berechnet man für die ungetemperte YSZ-Schicht (24 nm) den Spannungstensor und interpretiert den geringen hydrostatischen Anteil (-0.08 GPa)

als Stöchiometrieänderung zum Target (5.1 mol%), so erhält man einen Y-Gehalt von 4.6 mol% in der Schicht. Der verbleibende biaxiale Anteil beträgt:

$$\vec{\sigma}_{0hT} = \begin{pmatrix} -0.37 & 0 & 0 \\ 0 & -0.37 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ GPa}$$

Die negativen Werte zeigen, dass die kompressiven Wachstumsspannungen während der PLD-Abscheidung die thermischen Zugspannungen (2.98 GPa bei Abkühlen von 800°C auf RT) geringfügig übersteigen. Ein Umklappen der drei äquivalenten Texturvarianten, wie es bei (001)-orientierten tetragonalen YSZ-Schichten beobachtet wird, ist hierbei nicht mit einem Spannungsabbau verbunden und wird deshalb nicht berücksichtigt.

Nach 16 h Tempern bei 1200°C an Luft erhält man folgenden Spannungszustand:

$$\vec{\sigma}_{16hT} = \begin{pmatrix} 1.24 & 0 & 0 \\ 0 & 1.24 & 0 \\ 0 & 0 & -0.50 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0.50 & 0 & 0 \\ 0 & -0.50 & 0 \\ 0 & 0 & -0.50 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1.74 & 0 & 0 \\ 0 & 1.74 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \text{ in GPa}$$

Der hydrostatische und der biaxiale Anteil haben sich beim Tempern deutlich verändert. Ersterer entspricht einer Stöchiometrieänderung von 4.6 mol% auf 2.4 mol% YO<sub>1.5</sub>. Die biaxialen Spannungen erhöhen sich um ca. 2 GPa. Eine ähnliche Veränderung der Spannungen wurde in Kap. 5.1.4 für kubische YSZ-Schichten auf Si(111) beobachtet.

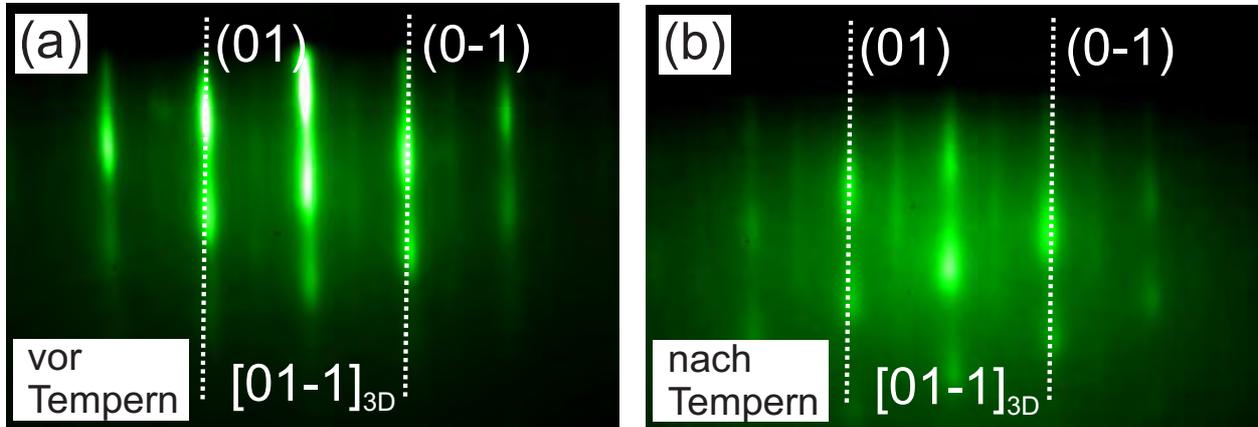
**Mikrodehnung** Für die Abschätzung der Mikrodehnungen wurden wieder die (111)-Netzebenen parallel zur Oberfläche sowie die um 70.5° verkippten benutzt. Die Mikrodehnungen bei dieser tetragonalen YSZ(111)-Schicht verringern sich durch den Tempersschritt nicht signifikant (Tab. 5.8). Die Kristallitgröße in z-Richtung wird durch die Schichtdicke begrenzt, in die geneigte [111]-Richtung erhöht sie sich von ca. 45 nm auf 64 nm (geometrisches Limit 80 nm). Auch wenn diese Werte mit einem großen Fehler behaftet sind, erkennt man hier einen Unterschied zu den kubischen YSZ-Schichten aus den vorigen Kapiteln. Bei Letzteren stellte man nach dem Tempern eine Reduzierung der Mikrodehnungen um einen Faktor 2-3 fest.

Probe	Temperbedingungen	Mikrodehnung $\Delta\epsilon_z$ ( $\chi=0^\circ$ )	Mikrodehnung $\Delta\epsilon_{111}$ ( $\chi=70.5^\circ$ )	Tilt (°)	Twist (°)
24 nm	-	$7.4 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-3}$	1.45	1.47
24 nm	16 h bei 1200°C	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$6.6 \cdot 10^{-3}$	1.40	0.74

**Tabelle 5.8:** Tetragonale YSZ-Schicht auf Si(111) (24 nm): berechnete Mikrodehnungen  $\Delta\epsilon_z$  senkrecht zur Oberfläche und  $\Delta\epsilon_{111}$  in [111]-Richtung ( $\chi=70.5^\circ$ ) sowie Tilt-/Twistwerte vor und nach dem Tempern; für den Tilt wurde die FWHM der  $\chi$ -Scans des YSZ(002)-Reflexes ( $\chi\approx 54.7^\circ$ ) gemessen, für den Twist der  $\varphi$ -Scan des (002)-Reflexes ( $\chi\approx 54.7^\circ$ ) korrigiert nach Gl. 3.10

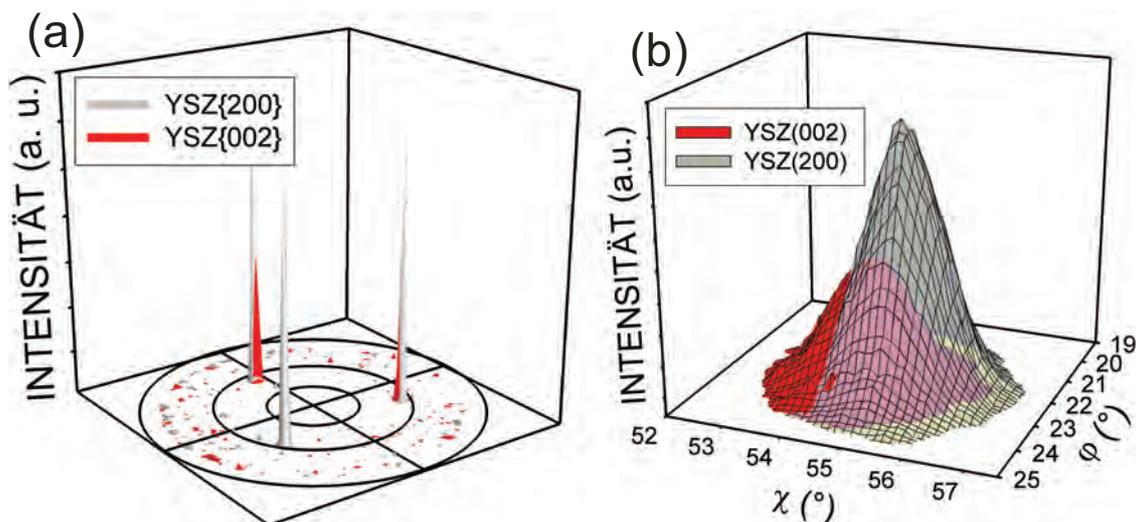
**Veränderung der Mosaizität** In Tabelle 5.8 ist auch die Veränderung der Mosaizität durch den Tempersschritt angegeben. Es wurden die drei YSZ(002)- bzw. (200)-Reflexe bei einem Polarwinkel  $\chi\approx 54.7^\circ$  verwendet, da diese Reflexe jeweils einer der drei Texturkomponenten zugeordnet werden konnten. Im Unterschied zu den kubischen Schichten reduziert sich der Tilt nur wenig, der Twist aber um ca. 0.7°. Der Absolutwert der azimuthalen Fehlorientierung ist dabei vergleichbar mit kubischen Schichten auf Si(111).

**Veränderung der Schichtoberfläche beim Tempern** Im Unterschied zu den ungetemperten kubischen Schichten beobachtet man schon bei den tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(111) in der [01-1]-Zonenachse ein Streakmuster, das einer Überstruktur mit doppelter Periodenlänge entspricht (Abb. 5.32 (a)). Nach dem Tempern erhält man wie im kubischen Fall drei zusätzliche Zwischenlinien in der [11-2]-Zonenachse.



**Abbildung 5.32:** Tetragonale YSZ-Schicht (100 nm) auf Si(111): RHEED-Pattern in [01-1]-Zonenachse (a) ungetempert und (b) nach 16 h Tempern bei 1200°C an Luft

**Texturvarianten** Die Aufspaltung des (111)-Reflexes in Abb. 5.31 (c) in drei Poldichtemaxima ist gleichbedeutend damit, dass die YSZ(111)-Oberflächennetzebenen gegen die Si(111)-Oberfläche um ca. 0.5° verkippt aufwachsen. Die Maxima besitzen die gleiche Intensität und die zugehörigen drei Texturvarianten sind daher äquivalent. Eine Unterscheidung in c- und a-Varianten wie bei (001)-orientierten tetragonalen YSZ-Schichten macht nun keinen Sinn mehr. Die Lage der c- und a-Achsen wurde mit Hilfe von Polfiguren der {002}- bzw. {200}-Pole untersucht. Dabei muss man jedoch beachten, dass i.a. die Achsen nicht senkrecht auf den Netzebenen stehen und damit nur indirekt die Lage der Achsen bestimmt werden kann.



**Abbildung 5.33:** Tetragonale YSZ-Schicht (24 nm) auf Si(111): (a) komplette Polfigur des YSZ(002)- bzw. (200)-Reflexes ( $2\theta=34.72^\circ$  bzw.  $35.14^\circ$ ) und (b) jeweils vergrößerter Ausschnitt um eines der drei Maxima (linear in  $\varphi$  und  $\chi$  aufgetragen)

In den beiden Polfiguren in Abb. 5.33 (a) findet man jeweils drei Maxima bei einem Polarwinkel  $\chi$  von ungefähr  $54.7^\circ$ . Betrachtet man sich aber die Pole genauer, so treten sie wohl bei gleichen Azimutalwinkeln  $\varphi$ , aber bei leicht unterschiedlichen Polarwinkeln  $\chi$  auf. Der Unterschied für die 24 nm dicke Schicht beträgt ca.  $\Delta\chi=0.5^\circ$ . Die (001)-Ebenen sind also um  $0.5^\circ$  gegen die (100)-Ebenen verkippt. Mit Hilfe von weiteren Messungen an (202)- bzw. (220)-Polen ( $\chi\approx 35^\circ$ ) kommt man schließlich zu folgender Ausrichtung einer der drei Texturvarianten: Die beiden a-Achsen treten wie die kubischen  $\langle 001 \rangle$  Achsen des Si-Substrats bei einem Polarwinkel  $\chi=54.7^\circ$  auf. Azimutal sind sie aber um ca.  $0.3^\circ$  gegen die Si-Achsen verdreht. Dagegen stimmt die  $\varphi$ -Position der c-Achse mit einer  $\langle 001 \rangle$  Si-Richtung überein, die Neigung gegen die Oberflächennormale beträgt aber nur  $\chi=54.4^\circ$ . Die c-Achse steht somit "steiler" als die a-Achsen der YSZ-Schicht. Insgesamt ergibt sich eine triklin verzerrte YSZ-Elementarzelle. Nach dem Tempern beträgt der Unterschied zwischen der Neigung der c- bzw. a-Achsen immer noch ca.  $0.3^\circ$ , jedoch besitzen beide als Folge der hohen Zugspannungen (1.74 GPa) größere Absolutwerte ( $\chi_{c-Achse}=55.01^\circ$ ,  $\chi_{a-Achse}=55.28^\circ$ ).

Insgesamt konnten epitaktische tetragonale YSZ-Schichten auf Si(111) ohne Doppelpositionierung abgeschieden werden. Man beobachtet drei äquivalente Texturkomponenten, deren (111)-Netzebenen um ca.  $0.5^\circ$  gegen die Oberfläche geneigt sind. Nach dem Hochtemperatur-Temperprozess beobachtet man große Zugspannungen, da das Material im Unterschied zu (001)-orientierten tetragonalen Schichten die Spannungen nicht durch ferroelastisches Umklappen von Texturvarianten abbauen kann. Weiterhin kommt es zu keiner nennenswerten Verringerung der Mikrodehnungen und des Tiltwerts. Der Twist nimmt dagegen um den Faktor 2 ab. Aufgrund der intrinsischen Verkipfung der (111)-Wachstumsflächen sind diese Schichten nicht zur weiteren Abscheidung einkristalliner Metallschichten geeignet.

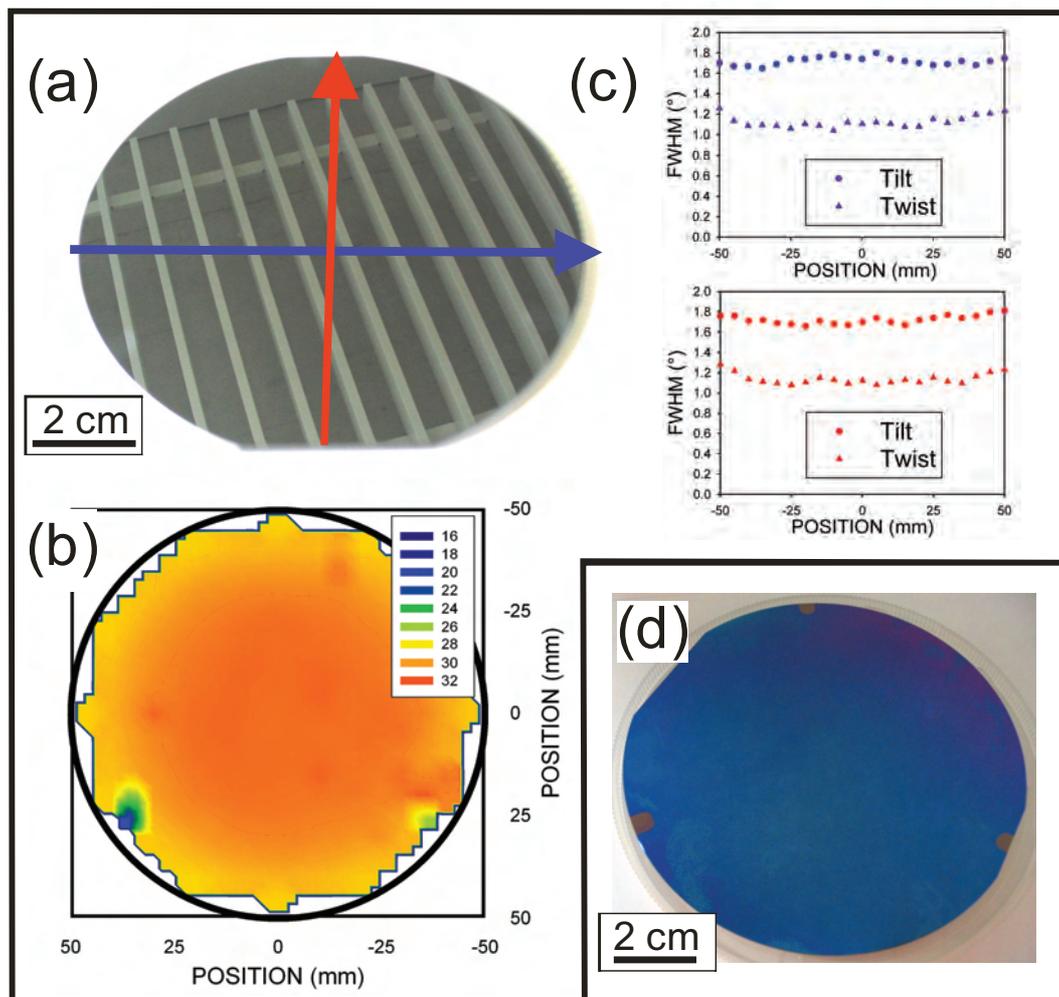
### 5.1.6 Großflächige Abscheidung von YSZ auf 4-Zoll Si-Wafern

Nachdem in den vorigen Kapiteln verschiedene Strategien vorgestellt wurden, (001)- bzw. (111)-orientierte YSZ-Schichten auf Silizium mit bislang nicht erreichter Kristallqualität abzuscheiden, wird in diesem Kapitel noch kurz auf die großflächige Abscheidung auf 4-Zoll Wafern eingegangen. Dabei wird ein besonderes Augenmerk auf eine homogene Beschichtung der Wafer mit YSZ gerichtet. Dies ist die Voraussetzung für die im Weiteren der Arbeit beschriebene großflächige Abscheidung von einkristallinen Metall- bzw. Diamantschichten.

In Abbildung 5.34 (a) ist eine 28 nm dicke YSZ-Schicht (kubisch) auf einem Silizium 4-Zoll Wafer abgebildet. Optisch sind keine Inhomogenitäten außer den Klammern am äußersten Rand zu erkennen. Letztere dienen der Halterung des Wafers während der Deposition. Durch die Wahl eines für PLD recht großen Abstands Target-Substrat ( $> 10$  cm), einer leichten Verkipfung des Probenhalters und Rotation des Substrats konnte eine Schichtdickenvariation unter 10% über den ganzen Wafer hinweg erreicht werden (Abb. 5.34 (b)). Ein Vorteil bei der großflächigen Beschichtung mit YSZ scheint zu sein, dass der Massenunterschied zwischen Yttrium und Zirkon relativ gering ist und sich damit im Plasmaplume auch bei längeren Flugbahnen kein allzu großer Stöchiometriegradient ausbildet.

Variationen in der Mosaizität wurden wie in Abb. 5.34 (c) dargestellt entlang zweier senkrechter Richtungen mit XRD vermessen. Mit  $0.1^\circ$  maximaler Abweichung in Tilt und Twist ergibt sich eine sehr gute Homogenität über die gesamte Fläche des Wafers. Eine ähnlich gute Homogenität bzgl. Dicke und Textur erhält man bei der Abscheidung mit den anderen YSZ-Targets auf Si(001) bzw. Si(111) Wafern. Schließlich konnten auch die Temperexperimente in einem größeren Ofen mit 4-Zoll Wafern durchgeführt werden. Ein guter Indikator für die Homogenität des Temperprozesses ist die gleichmäßige Färbung des Wafers aufgrund der  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke in Abb. 5.34 (d).

In der Literatur berichtet Tian über YSZ-Abscheidung auf 2-Zoll Si-Wafern. Dabei werden Schichtdickenabweichungen von unter 5% und ein Tiltwert von  $1^\circ$  bei 50 nm YSZ erreicht [Tia98, Tia98a]. Über die Abscheidung auf 4-Zoll Si-Wafern berichtet Prusseit [Pru94]. Er gibt jedoch keine Werte für Textur bzw. Homogenität an. In dieser Arbeit gelang es, sehr homogene 4-Zoll YSZ/Si-Wafer mittels Laserablation herzustellen. Mit Hilfe des Hochtemperatur-Temperschritts wird auch eine bislang



**Abbildung 5.34:** YSZ-Abscheidung auf 4-Zoll Si-Wafer: (a) 28 nm dicke kubische YSZ-Schicht auf Si(001); (b) Schichtdickenvariation unter 10% (Ellipsometer); (c) Die Variation der Mosaizität in zwei zueinander senkrechten Richtungen liegt unter  $0.1^\circ$  in Tilt und Twist; (d) kubische YSZ-Schicht auf Si(001) nach 1 h Tempern an Luft

unerreichte Kristallqualität der YSZ-Schichten auf großer Fläche erhalten. Diese YSZ-Schichten stellen die Grundlage für das großflächige Wachstum weiterer einkristalliner Schichten in den nächsten Kapiteln dar.

### 5.1.7 Zusammenfassung der Temperexperimente von YSZ auf Silizium

In Tabelle 5.9 sind noch einmal die Veränderungen in den Makrospannungen, der Stöchiometrie, der Mikrodehnungen bzw. Mosaizität für ca. 30 nm dicke YSZ-Schichten verschiedener Orientierung und Kristallsymmetrie zusammengefasst. Zuerst wird auf die Entwicklung der Schichtspannungen aufgrund des Temperaturzyklus und der verschiedenen Relaxationsprozesse eingegangen.

	kubisches YSZ/Si(001) (30 nm)	tetragonales YSZ/Si(001) (27 nm)	kubisches YSZ/Si(111) (26 nm)	tetragonales YSZ/Si(111) (24 nm)
$\overleftrightarrow{\sigma}_{0hT, \text{biaxial}}$	0.24 GPa	0.64 GPa	0.00 GPa	-0.37 GPa
$\overleftrightarrow{\sigma}_{16hT, \text{biaxial}}$	4.09 GPa	0.59 GPa	1.94 GPa	1.74 GPa
<b>Stöchiometrie- änderung</b>	- 6.0 mol%	- 2.0 mol%	- 5.2 mol%	- 2.4 mol%
$\overleftrightarrow{\sigma}_{\text{ferro, biaxial}}$	-	-0.7 GPa	-	-
$\overleftrightarrow{\sigma}_{\text{plastisch, biaxial}}$	3.85 GPa	0.65 GPa	1.94 GPa	2.11 GPa
$\Delta\epsilon_z$	$2.4 \cdot 10^{-3} \rightarrow 1.7 \cdot 10^{-3}$ : <b>1.4</b>	$2.8 \cdot 10^{-3} \rightarrow 1.3 \cdot 10^{-3}$ : <b>2.2</b>	$7.7 \cdot 10^{-3} \rightarrow 2.4 \cdot 10^{-3}$ : <b>3.2</b>	$7.4 \cdot 10^{-3} \rightarrow 5.0 \cdot 10^{-3}$ : <b>1.5</b>
$\Delta\epsilon_{111}$ $\chi = 54.7^\circ, 70.5^\circ$	$6.9 \cdot 10^{-3} \rightarrow 2.5 \cdot 10^{-3}$ : <b>2.8</b>	$7.2 \cdot 10^{-3} \rightarrow 3.7 \cdot 10^{-3}$ : <b>1.9</b>	$9.4 \cdot 10^{-3} \rightarrow 3.1 \cdot 10^{-3}$ : <b>3.0</b>	$6.4 \cdot 10^{-3} \rightarrow 6.6 \cdot 10^{-3}$ : <b>1.0</b>
<b>Tilt</b>	$1.33^\circ \rightarrow 0.40^\circ$ : <b>3.3</b>	$1.36^\circ \rightarrow 0.50^\circ$ : <b>2.7</b>	$1.41^\circ \rightarrow 0.59^\circ$ : <b>2.4</b>	$1.45^\circ \rightarrow 1.40^\circ$ : <b>1.0</b>
<b>Twist</b>	$0.83^\circ \rightarrow 0.41^\circ$ : <b>2</b>	$0.95^\circ \rightarrow 0.52^\circ$ : <b>1.8</b>	$1.50^\circ \rightarrow 0.72^\circ$ : <b>2.1</b>	$1.40^\circ \rightarrow 0.74^\circ$ : <b>1.9</b>
<b>Rissbildung</b>	Risse entlang $\langle 110 \rangle$	keine Risse im REM sichtbar	keine Risse im REM sichtbar	keine Risse im REM sichtbar

**Tabelle 5.9:** YSZ-Schichten (ca. 30 nm) auf Si: Veränderung der Makrospannungen (biaxialer Anteil), Stöchiometrie, Mikrodehnungen und der Mosaizität beim Tempern (16 h bei 1200°C); die Faktoren zwischen den Werten vor und nach dem Tempern sind dabei hervorgehoben

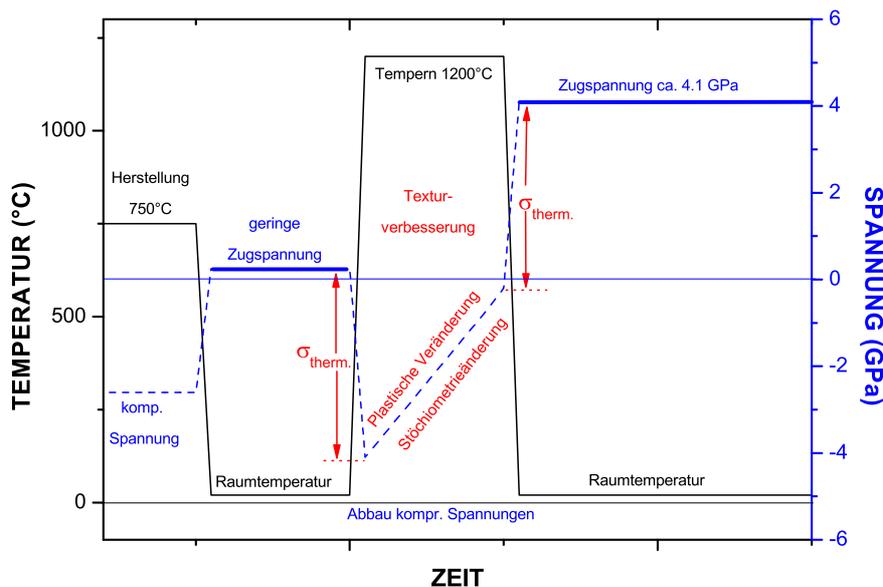
Im Einzelnen laufen für alle vier betrachteten Schichtsysteme die folgenden Prozesse ab:

- Die YSZ-Schichten wachsen mit kompressiven Wachstumsspannungen (schwacher Ionenbeschuss während der Ablation) bei der Herstellungstemperatur auf. Beim Abkühlen überlagern sich ihnen Zugspannungen aufgrund der Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von YSZ und Silizium (die Oxidschicht besitzt 2-3 mal so hohe Werte wie Si). Für die vier Schichten in Tab. 5.9 misst man geringe Zugspannungen für die (001)-orientierten Schichten und keine bzw. geringe kompressive Spannungen bei den (111)-orientierten kubischen bzw. tetragonalen Schichten. Umfangreiche Studien in [Fis06] haben gezeigt, dass die genauen Werte und das Vorzeichen von der Schichtdicke abhängig sind, der Absolutbetrag aber immer deutlich unter 1 GPa liegt.
- Beim Aufheizen im Temperofen bauen sich nun hohe thermische Druckspannungen auf. Dabei ergibt sich konkret ein Wert von 4.3 GPa zwischen Raumtemperatur und 1200°C.

#### 5.1.7.1 Spannungen - Kubische YSZ-Schichten

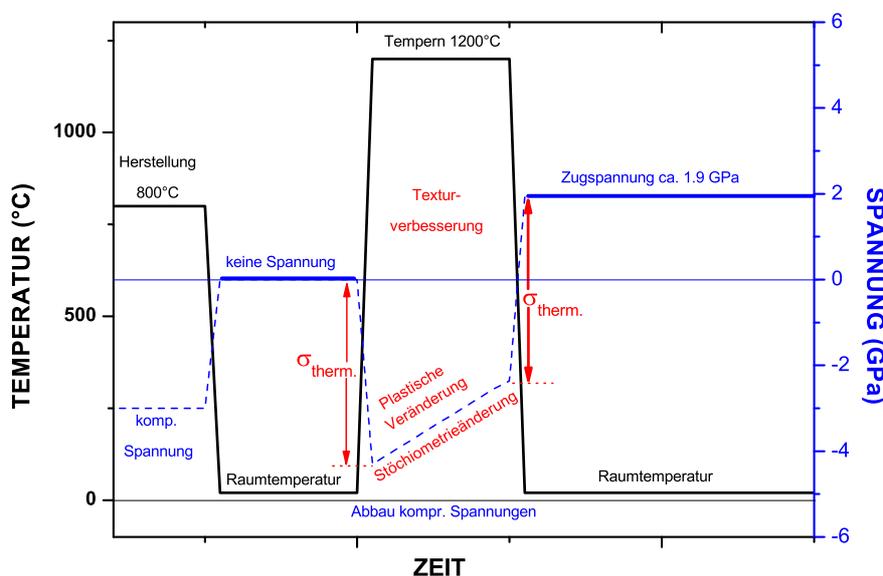
Die Abbildungen 5.35 und 5.36 zeigen den Spannungsverlauf bei dem verwendeten Temperprozess für kubische YSZ-Schichten mit (001)- bzw. (111)-Orientierung.

Die hohen Druckspannungen bei 1200°C baut das kubische Material auf zwei Wegen ab: Die Stöchiometrieänderung, die sich wie in den vorigen Kapiteln aufgezeigt aus dem hydrostatischen



**Abbildung 5.35:** Modellvorstellung der Vorgänge beim Tempern von kubischen YSZ-Schichten auf Si(001); der gestrichelt markierte Spannungsverlauf war experimentell nicht zugänglich

Spannungsanteil ergibt, bewirkt eine Verringerung der Volumengitterkonstante. Daraus resultieren geringe Zugspannungen (für YSZ auf Si(001) ca. 1.17 GPa und für YSZ auf Si(111) ca. 1.04 GPa), die einen Teil der kompressiven Spannungen abbauen. Diese Werte stellen jedoch nur eine Obergrenze unter der Annahme dar, dass sich keine Ausscheidungen (überschüssiges Yttrium) in der YSZ-Schicht bilden, die selbst ein gewisses Volumen besitzen. In XRD-Untersuchungen konnten bislang keine Anzeichen für solche Fremdphasen (z.B.  $Y_2O_3$ ) gefunden werden.



**Abbildung 5.36:** Modellvorstellung der Vorgänge beim Tempern von kubischen YSZ-Schichten auf Si(111); der gestrichelt markierte Spannungsverlauf war experimentell nicht zugänglich

Neben der Stöchiometrieänderung kann es nun aufgrund der hohen Temperaturen zum Gleiten von Versetzungen und damit zu plastischen Prozessen in den Schichten kommen. Bardal et al. [Bar94] beobachteten Versetzungsgleiten schon bei Temperaturen von 700 °C. Wie die Analyse der Mikrodehnungen und der Mosaizitätswerte belegt, finden dabei auch Rekristallisationsvorgänge

ge statt, die die Defektdichte massiv reduzieren und die Textur verbessern. Korngrenzen in einer Schicht besitzen üblicherweise eine geringere Dichte als die umgebende Matrix [Doe88]. Als Folge davon führt Kornwachstum, z.B. beim Annealen von Korngrenzen, zu einem Verschwinden von Regionen geringerer Dichte und damit zum Abbau kompressiver Spannungen.

Beim Abkühlen überlagern sich nun sukzessive thermisch bedingte Zugspannungen. Beim kubischen Material ist davon auszugehen, dass unterhalb einer kritischen Temperatur (ungefähr 700°C) kein Spannungsabbau durch plastische Prozesse mehr möglich sein wird. Die Spannungen bleiben dann in der Schicht eingefroren und/oder die Schicht reißt.

Analysiert man die Spannungen nach dem Abkühlen, zeigen die Schichten auf Si(001) wesentlich höhere Zugspannungen (ca. 3.6 GPa) als auf Si(111) (ca. 2 GPa). Dieser Unterschied kann durch die unterschiedliche Aktivierung der verschiedenen Gleitsysteme von YSZ erklärt werden. Die für das Abgleiten entscheidende Größe ist der sog. "resolved shear stress"  $\tau$ . Um ihn für das vorhandene Problem zu bestimmen ist es zunächst notwendig, aus dem biaxialen Spannungszustand  $\vec{\sigma}$  mit  $\sigma_{11} = \sigma_{22}$  und  $\sigma_{33} = 0$  die Kraftflächendichte auf eine bestimmte Gleitebene (gegeben durch den Normalenvektor  $\vec{N}$ ) zu berechnen. Sie ergibt sich zu  $\vec{F} = \vec{\sigma} \cdot \vec{N}$ . Die Projektion von  $\vec{F}$  auf den Burgersvektor  $\vec{b}$  liefert dann den resolved shear stress  $\tau$ . Äquivalent dazu kann  $\tau$  auch mit der für einachsigen Zug bekannten Formel berechnet werden:

$$\tau = |\vec{F}| \cdot \underbrace{\cos \beta \cdot \cos \kappa}_{\text{Schmidfaktor}} \quad (5.3)$$

Hierbei muss für  $|\vec{F}|$  der biaxiale Stress  $\sigma_{11}$  eingesetzt werden;  $\beta$  stellt den Winkel zwischen der Kraft, die parallel zur Projektion von  $\vec{N}$  in die Ebene des biaxialen Stresses ist, und  $\vec{N}$  dar;  $\kappa$  ist der Winkel zwischen der Kraft und dem Burgersvektor  $\vec{b}$ . Bei YSZ ist die Gleitrichtung immer in  $\langle 110 \rangle$ , wobei als Gleitebenen die  $\{111\}$ ,  $\{110\}$  und  $\{001\}$  Ebenen beobachtet wurden [Dom91]. Zudem setzt das Versetzungsgleiten für die sekundären Gleitsysteme  $\{110\}[1-10]$  bzw.  $\{111\}[1-10]$  bei ein Drittel höheren Kräften im Vergleich zum primären Gleitsystem  $\{001\}[110]$  ein (bei 1400°C) [Dom91]. In Tabelle 5.10 sind für die möglichen Gleitsysteme jeweils der rein geometrische Schmidfaktor für eine biaxiale Spannung als auch ein gewichteter Schmidfaktor (Multiplikation mit  $\frac{4}{3}$  für  $\{001\}[110]$  Gleitsysteme) angegeben.

(001)-Orientierung			(111)-Orientierung		
Gleitsystem	Schmidfaktor	gewichteter Schmidfaktor	Gleitsystem	Schmidfaktor	gewichteter Schmidfaktor
$\{001\} [110]$	0	0	$\{111\} [1-10]$	0	0
$\{100\} [011]$	0	0	$\{1-11\} [-1-10]$	0.27	0.27
$\{110\} [1-10]$	0	0	$\{001\} [110]$	0.47	0.63
$\{101\} [10-1]$	0.5	0.5	$\{001\} [1-10]$	0	0
$\{111\} [10-1]$	0.41	0.41	$\{110\} [1-10]$	0	0
$\{111\} [1-10]$	0	0	$\{101\} [10-1]$	0	0

**Tabelle 5.10:** Schmidfaktoren und gewichtete Schmidfaktoren für YSZ auf Si(001) und Si(111) für die verschiedenen Gleitsysteme von YSZ; die Werte für die primären Gleitsysteme  $\{001\}[110]$  wurden mit dem Faktor  $\frac{4}{3}$  gewichtet [Dom91]

Vergleicht man die maximalen Werte (0.5 bzw. 0.63) für beide Orientierungen, so ergibt sich für YSZ(111) ein um 25% höherer Schmidfaktor als für YSZ(001). Dies bedeutet, dass bei gleicher Kraft (hier biaxiale Spannung) Versetzungsgleiten für YSZ auf Si(111) leichter zustande kommt. Dies kann den effektiveren Abbau von kompressiven Spannungen beim Tempern und den Zugspannungen beim Abkühlen von YSZ auf Si(111) im Vergleich zu Si(001) erklären (Unterschied über 2 GPa). Dies

spiegelt sich dann in den deutlich niedrigeren Eigenspannungen der (111)-orientierten YSZ-Schichten bei Raumtemperatur wider.

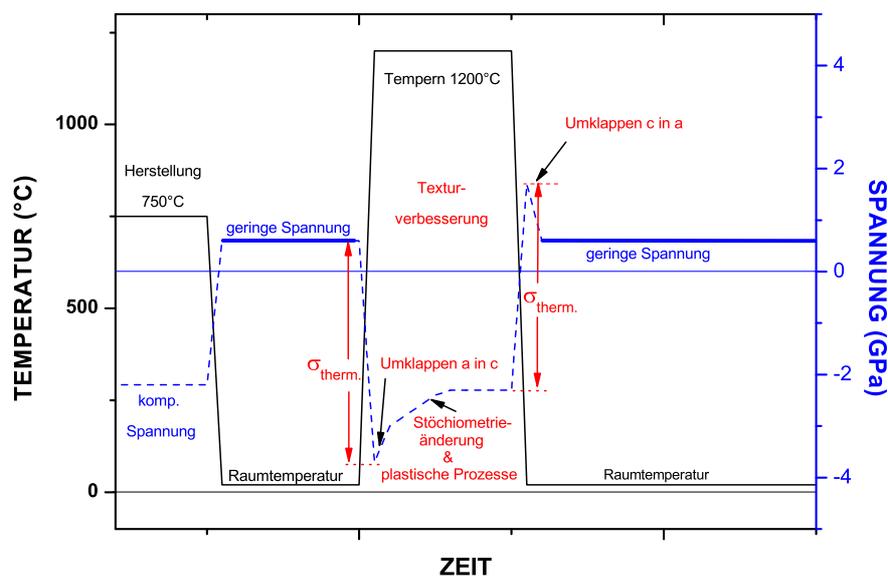
### 5.1.7.2 Spannungen - Tetragonale YSZ-Schichten

Grundsätzlich kann tetragonales YSZ, im Unterschied zur kubischen Phase, Spannungen durch Umklappprozesse der verschiedenen Varianten abbauen. Dieses Verhalten wurde sowohl bei poly- als auch bei einkristallinen Proben festgestellt, die uniaxialen Spannungen ausgesetzt wurden [Cai94, Cha91c]. Unter Zug (Druck) orientieren sich die c-Achsen der Varianten bevorzugt entlang (senkrecht) zur äußeren Krafrichtung.

Im vorliegenden Fall von epitaktischen Filmen, die unter biaxialer Spannung stehen, muss zwischen den (001)- und den (111)-orientierten Schichten unterschieden werden. Bei Letzteren sind die drei Varianten gegenüber biaxialen Spannungen äquivalent. Nur bei den (001)-orientierten Schichten können Umklappprozesse den Spannungszustand beeinflussen.

Die Abbildung 5.37 fasst diese Überlegungen über den Spannungsverlauf bei tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(001) noch einmal zusammen. Beim Hochheizen von tetragonalem Material kommt es durch die unterschiedlichen Längen von a- und c-Achsen zu ferroelastischen Umklappprozessen von den a-Varianten zur c-Variante; dadurch werden kompressive Spannungen abgebaut. Dieser Prozess setzt schon bei Temperaturen von 200°C ein und bei 750°C liegt fast ausschließlich die c-Orientierung vor. Auch bei diesen tetragonalen Schichten treten plastische Prozesse bei erhöhten Temperaturen auf, die u.a. für die drastische Texturverbesserung verantwortlich sind. Der entsprechende Spannungsbeitrag ist aber mit 0.65 GPa (Tab. 5.9) deutlich geringer als bei den kubischen YSZ-Schichten auf Si(001). Daneben bringt auch hier die Stöchiometrieänderung während des Tempens, ähnlich wie beim kubischen Material, einen leichten Abbau der kompressiven Spannungen (maximal 0.6 GPa) bei 1200°C.

Beim Abkühlen nehmen die verbleibenden Druckspannungen schnell ab und man beobachtet bei 900-1000°C ein Zurückklappen in die a-Varianten. Dies deutet darauf hin, dass bei diesen hohen Temperaturen nur mehr niedrige Druckspannungen bzw. schon Zugspannungen vorherrschen. Als Folge davon enden die tetragonalen Schichten auch bei einem hohen a-Achsen Anteil von über 60% bei Raumtemperatur. Aufgrund der Umklappprozesse stellt man auch generell viel niedrigere Absolutwerte für die Eigenspannungen im Vergleich zu den kubischen Schichten fest.



**Abbildung 5.37:** Modellvorstellung der Vorgänge beim Tempern von tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(001); der gestrichelt markierte Spannungsverlauf war experimentell nicht zugänglich

Bei den tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(111) sind die drei Texturvarianten äquivalent und Umklappprozesse haben deshalb keinen Einfluß auf den makroskopischen Spannungszustand. Dies äußert sich in deutlich höheren biaxialen Spannungen von 1.74 GPa nach dem Tempern (siehe Tab. 5.9). Es treten also ähnlich große Zugspannungen wie bei den kubischen (111)-orientierten Schichten auf (1.94 GPa).

### 5.1.7.3 Vergleich der Mikrodehnungen und Mosaizität

Für die vier repräsentativen YSZ-Schichten (24-30 nm) aus Tabelle 5.9 ergeben sich keine signifikanten Unterschiede in den Mikrodehnungen vor und nach dem Tempern. Lediglich bei der Mikrodehnung in die laterale [1-11]-Richtung ( $\chi=70.5^\circ$ ) bei den tetragonalen Schichten auf Si(111) hat sich keine Veränderung eingestellt.

Bei dieser Schicht ist auch keine Veränderung des Tiltwertes durch das Tempern eingetreten. Für die übrigen Mosaizitätswerte beobachtet man relative Verbesserungen um den Faktor 2 bis 3. Gleichwohl sind die Absolutwerte vor und nach dem Tempern für die kubischen YSZ-Schichten auf Si(001) am geringsten, da dieses Materialsystem hinsichtlich der weiteren Diamantabscheidung am intensivsten untersucht und optimiert wurde. Insgesamt besteht keine eindeutige Korrelation zwischen den auftretenden Spannungen nach dem Tempern (effizienter Abbau von Druckspannungen bei 1200°C durch plastische Prozesse, z.B. Versetzungsgleiten) und der Verbesserung der Mosaizität bzw. der Mikrodehnungen.

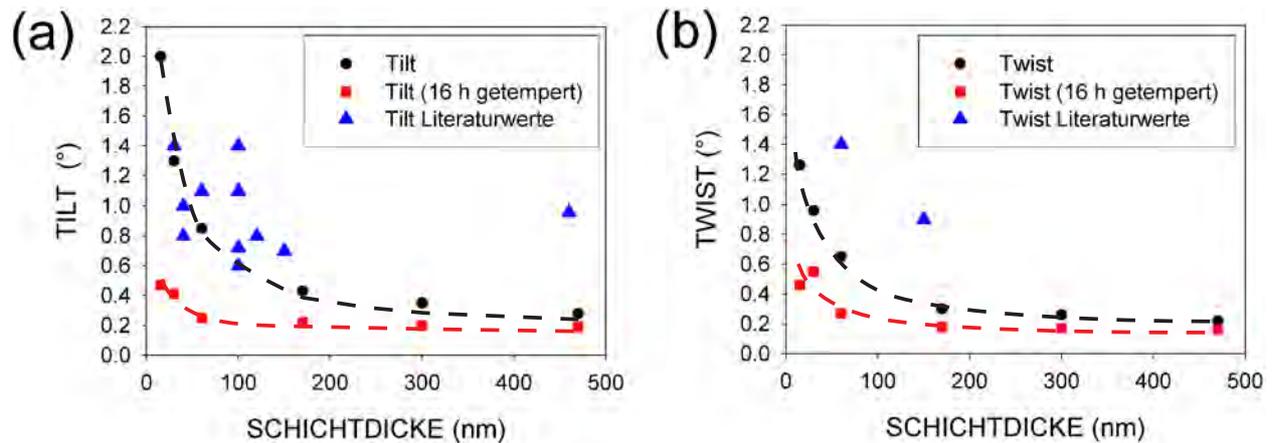
### 5.1.7.4 Vergleich der Mosaizität der YSZ-Schichten mit Literaturwerten

Zum Abschluss der Kapitel über YSZ-Schichten auf Silizium sollen die Texturdaten dieser Arbeit mit den Berichten in der Literatur verglichen werden. YSZ-Schichten (kubisch oder tetragonal), wurden meist mit einer der folgenden Methoden hergestellt: PLD [For90], MOCVD [Gar00], e-Beam [Fuk88] oder Magnetron-Sputtern [Hat98]

**Tetragonales YSZ** Für tetragonales YSZ auf Si(001) (ohne Tempern) ergaben sich in dieser Arbeit immer c:a-Verhältnisse zwischen 1.2 und reiner c-Achsen Orientierung. In der Literatur werden dagegen überwiegend Proben mit einem c:a-Verhältnis unter 1 beschrieben, wobei jedoch nicht auf die zugrundeliegenden Prozesse bzw. eine gezielte Veränderung eingegangen wird [Fuk88, Gar97, Gar00, Lei01]. Legt man die in dieser Arbeit diskutierten Mechanismen für die ferroelastische Umwandlung der verschieden orientierten Varianten zugrunde, so sprechen die niedrigen c:a-Verhältnisse in der Literatur für niedrigere kompressive Spannungen beim Wachstum und damit auch für einen schwächeren Ionenbeschuss. Für Vergleiche bzgl. der Mosaizität finden sich in der Literatur keine verlässlichen Röntgendaten. Über die Abscheidung von epitaktischen tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(111) existieren keine Angaben in der Literatur.

**Kubisches YSZ** Aufgrund ihres Einsatzes als Pufferschicht zur Abscheidung von Hochtemperatur-supraleitern findet man über kubische YSZ-Schichten auf Si(001) (ohne Tempern) mehrere Angaben zur Mosaizität in der Literatur. Diese sind in Abb. 5.38 gegenüber den in dieser Arbeit gemessenen Werten aufgetragen (nähere Angaben im Anhang D).

Deutlich zu erkennen ist, dass die Mosaizität der ungetemperten Schichten in dieser Arbeit fast durchweg niedriger ist als die der in der Literatur beschriebenen Proben. Dies gilt insbesondere für die dicken YSZ-Schichten. Im Vergleich dazu weisen die bei 1200°C getemperten Proben nochmal eine deutlich niedrigere Mosaizität auf, wobei die Abhängigkeit von der Schichtdicke geringer ausfällt. Hinsichtlich Temperexperimenten an deponierten Schichten findet sich in der Literatur nur eine Arbeit von Jia et al. [Jia95]. Die Autoren beobachteten ebenfalls eine Texturverbesserung. Allerdings liegen die Absolutwerte der Mosaizität mit  $0.64^\circ$  bzw.  $1.1^\circ$  für eine 50 nm dicke YSZ-Schicht deutlich über denen aus der vorliegenden Arbeit (60 nm:  $0.25^\circ/0.27^\circ$ ). Zu erinnern sei an dieser Stelle noch einmal an die getemperte 470 nm dicke kubische YSZ-Schicht auf Si(001), die mit  $0.19^\circ$  und  $0.16^\circ$  konkurrenzlos niedrige Werte für Tilt und Twist besitzt.



**Abbildung 5.38:** Kubische YSZ-Schichten auf Si(001): Vergleich der Mosaizitätswerte von ungetemperten und getemperten (16 h bei 1200°C an Luft) Schichten aus dieser Arbeit mit Literaturwerten [For90, Mat92, Del95, Hor96, Agu97, Mec98, Hat98, Hat00, Ish02, Cho04]; der Tilt entspricht der Halbwertsbreite der YSZ (002)-Rockingkurve; die Twistwerte wurden nach Gl. 3.10 aus den  $\varphi$ -Scans der YSZ (111)- bzw. (202)-Reflexe berechnet; nähere Angaben zu den Literaturdaten sind im Anhang D angegeben

Für kubisches YSZ auf Si(111) findet man zwei frühe Arbeiten. In [For90] und [Nag99] werden Tiltwerte von 1.47° (150 nm) bzw. 1.1° (100 nm) angegeben. Mehrere Texturkomponenten (Zwillinge) werden in [For90] nicht untersucht und in [Nag99] beobachtet. Die Mosaizitätswerte sind zu vergleichen mit 0.73° (100 nm) für eine ungetemperte YSZ-Schicht und 0.40° nach Tempern in der vorliegenden Arbeit. In einer neueren Arbeit konnten (111)-orientierte YSZ-Schichten ohne Doppelpositionierung abgeschlossen werden, wobei jedoch keine Texturwerte angegeben wurden [Kan06].

## 5.2 Metallwachstum auf Silizium mittels oxidischer Pufferschichten

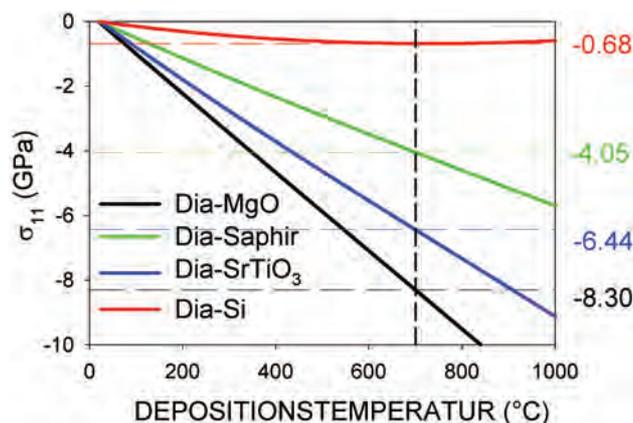
Im vorigen Kapitel konnten oxidische Pufferschichten, insbesondere YSZ, auf Silizium-Wafern mit hoher Kristallqualität großflächig abgeschieden werden. Sie dienen nun als Unterlage für das Wachstum von orientierten Iridiumschichten, die für die Diamantheroepitaxie benötigt werden. Es wird ein Depositionsprozess entwickelt, mit dem es möglich ist, einkristalline Ir-Schichten auch auf oxidischen Pufferschichten höherer Fehlorientierung abzuscheiden. Erst durch dieses ungewöhnliche Verhalten von Ir können die typischerweise bei der Diamantheroepitaxie eingesetzten Oxideinkristalle (Schichtpaket Ir/Oxid-Einkristall) durch Silizium ersetzt werden (Schichtpaket Ir/YSZ/Si).

Neben Diamant (Kap. 5.3) wird auch die Abscheidung von oxidischen Funktionsschichten wie  $\text{SrTiO}_3$  oder  $\text{ZnO}$  auf Iridium untersucht. Dabei stellt das Einfügen von Ir-Zwischenschichten ein neues Konzept zur Verbesserung der Kristallqualität dieser Oxide dar.

Mit dem vorgestellten Depositionsprozess lassen sich auch weitere hochschmelzende Metalle wie Rhodium, Ruthenium oder Platin mit hoher Kristallqualität abscheiden. Sie dienen z.B. als Substrate für das sog. h-BN Nanomesh [Ber07] oder als Alternativsubstrate für die Diamantheroepitaxie.

### 5.2.1 Iridium(001) und Iridium(111)

Die direkte Synthese von Diamant auf Silizium wurde im letzten Jahrzehnt intensiv untersucht [Jia93, Thu98]. Mit Hilfe des BEN-Prozesses auf Silizium wurde eine in-situ Bekeimungsmethode gefunden, die zu einer hohen Keimdichte ( $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ) führt [Yug91] und die Abscheidung von sog. hochorientierten Diamantschichten mit einer polaren und azimutalen Vorzugsorientierung ermöglicht [Jia93]. Jedoch scheiterten bislang alle Anstrengungen auf Silizium einkristallinen Diamant abzuscheiden. Die besten mittels BEN auf Si(001) hergestellten Schichten besitzen einen Twistwert von  $3.9^\circ$  [Thu98b]. Der entscheidende Schritt gelang durch Verwendung des Metalls Iridium als Wachstumsoberfläche [Oht96]. Erstmals wurden hierbei einkristalline Diamantschichten heteroepitaktisch mit einer polaren und azimutalen Fehlorientierung von  $0.17^\circ$  bzw.  $0.38^\circ$  an der Universität Augsburg abgeschieden [Sch01]. Für die Herstellung der Iridiumschichten (Mosaizität:  $0.15^\circ$  [Hoe00]) mittels Elektronenstrahlverdampfen wurden standardmäßig  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  große  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristalle verwendet.



**Abbildung 5.39:** Thermische Spannungen einer Diamantschicht auf Silizium bzw. den Oxideinkristallen  $\text{SrTiO}_3$ , c-Saphir und MgO in Abhängigkeit von der Depositionstemperatur beim Abkühlen auf Raumtemperatur (nach Gleichung 2.18 mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus Anhang C); die rechts angegebenen Werte beziehen sich auf eine Depositionstemperatur von  $700^\circ\text{C}$

Das Schichtpaket Ir/ $\text{SrTiO}_3$  besitzt jedoch mehrere Nachteile: wie in Abb. 5.39 dargestellt, resultiert der hohe thermische Misfit von  $\text{SrTiO}_3$  gegenüber Diamant in hohen Spannungen (ca. 6.5 GPa) bei Raumtemperatur, die zum Abplatzen der Diamantschichten bei Dicken von nur wenigen  $10 \mu\text{m}$  führen. Zudem sind die  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristalle in ihrer Größe auf wenige Quadratzentimeter begrenzt

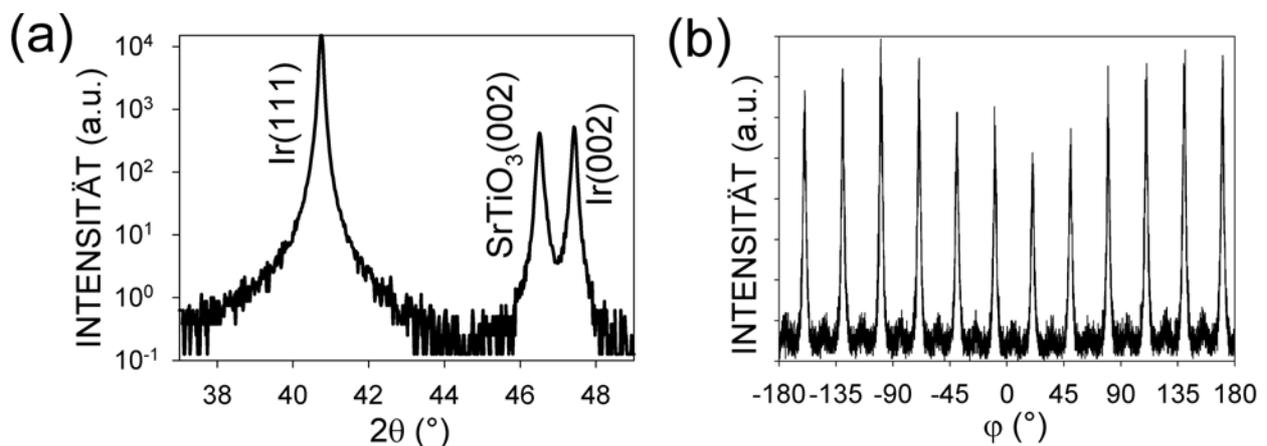
und sehr teuer (Stand 2007: ca. 40 €/Stück). Obwohl die in der Literatur aufgeführten Alternativsubstrate  $\alpha$ -Saphir [Dai03] und MgO [Saw02] als bis zu 2-Zoll Wafer kommerziell verfügbar sind, besitzen auch sie den Nachteil der schlechten thermischen Anpassung an Diamant ( $> 4$  GPa Spannungen zwischen  $700^\circ\text{C}$  und RT) und sind somit zur Herstellung freistehender Diamantwafer ungeeignet. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit Schichtpakete mit der Abfolge Iridium/oxidische Pufferschicht/Silizium als Substrate für die großflächige Abscheidung einkristalliner Diamantschichten entwickelt.

Die Abscheidung von Diamant auf Silizium besitzt viele Vorteile: Siliziumwafer von bis zu 12 Zoll werden derzeit bei der Produktion von Halbleiterbauelementen verwendet. Für die gesamte Elektronik und Halbleitertechnologie ist Silizium das Material der Wahl, wodurch auf Diamant basierende Bauelemente auf einem Siliziumsubstrat leichter in die bereits bestehende Technologie integriert werden könnten. Schließlich besitzt die Abscheidung von Diamant auf Silizium gegenüber der auf Oxid-Einkristallen noch einen weiteren entscheidenden Vorteil: der thermische Stress, der bei der Abscheidung von Diamant auf Silizium bei typischen Prozesstemperaturen von  $800^\circ\text{C}$  auftritt, ist mit maximal 0.7 GPa vergleichsweise gering und unproblematisch.

Die einkristalline Abscheidung von Iridium (und auch anderer hochschmelzender Metalle in Kap. 5.2.2-5.2.4) auf Silizium ist aufgrund der großen Anzahl und des geringen Schmelzpunktes der entstehenden Iridiumsilizide bislang nicht möglich [Mae95]. Deshalb wurden in der vorliegenden Arbeit verschiedene oxidische Pufferschichten verwendet um epitaktisches Iridium auf Siliziumwafern zu integrieren.

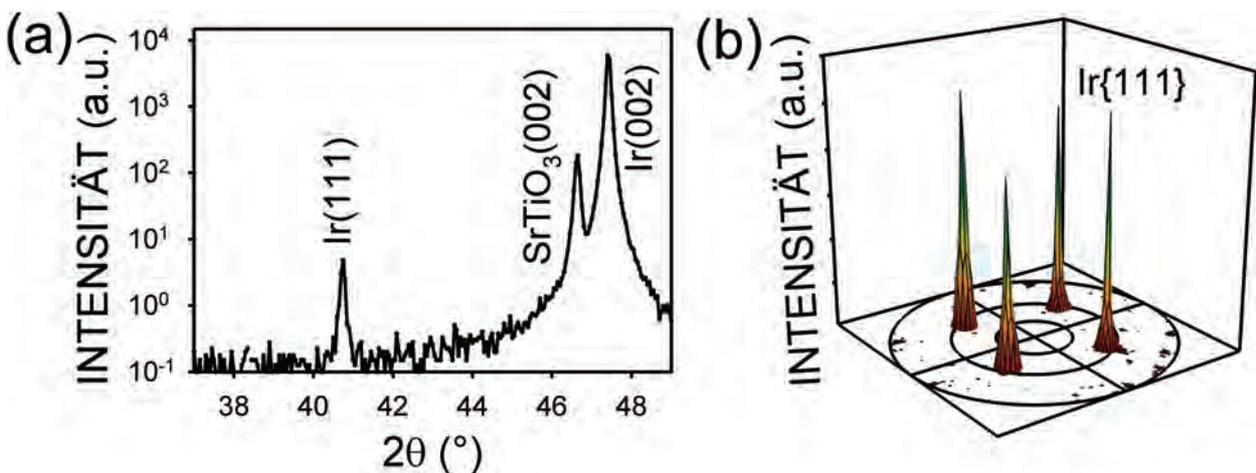
### 5.2.1.1 Ir auf $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$ : Abscheidung einkristalliner Schichten mit dem Zweistufenprozess

Für die Verwendung einer  $\text{SrTiO}_3$ -Pufferschicht auf Silizium spricht einerseits der geringe Gittermisfit zu Ir ( $a_{\text{SrTiO}_3} = 3.91 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Ir}} = 3.84 \text{ \AA}$ ) sowie die erfolgreiche Ir-Abscheidung auf den standardmäßig verwendeten  $\text{SrTiO}_3$ -Einkristallen. Deshalb wurden in einem ersten Schritt 100 nm dicke  $\text{SrTiO}_3$ -Schichten auf  $\text{Si}(001)$  ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) für die Ir-Abscheidung benutzt. Die (001)-orientierten Pufferschichten wurden von der Gruppe um Prof. Schlom (Pennsylvania State University, USA) mittels Molekularstrahl-Epitaxie (Molecular Beam Epitaxy, MBE) auf 2-Zoll  $\text{Si}(001)$ -Wafern aufgebracht [Let02]. Das  $\text{SrTiO}_3$ -Gitter wächst dabei mit einer azimuthalen Verdrehung von  $45^\circ$  bzgl. des Si-Gitters auf, was sich mit dem geringeren Misfit ( $< 1.8\%$ ) für diese Orientierung erklären lässt [Yan02]. Die Schichten besitzen vergleichsweise hohe Mosaizitätswerte von  $0.4\text{-}0.6^\circ$  im Tilt und  $1.2\text{-}1.4^\circ$  im Twist.



**Abbildung 5.40:** Ir-Schicht (150 nm) auf  $\text{SrTiO}_3/\text{Si}(001)$  mit einer Rate von 0.05 nm/s abgeschieden: (a)  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan ( $\chi=0^\circ$ ) und (b)  $\varphi$ -Scan der um  $\chi=70.5^\circ$  geneigten Ir{111} Netzebenen der (111)-Hauptkomponente

Zunächst wurde eine 150 nm dicke Iridiumschiicht mit der gleichen Aufdampftrate (0.05 nm/s) wie bei der Beschichtung der SrTiO<sub>3</sub>-Einkristalle hergestellt (T = 650°C). Aus dem  $\vartheta$ -2 $\vartheta$ -Scan in Abb. 5.40 (a) erkennt man, dass die Ir-Schiicht hauptsächlich (111)-orientiert ist. Der Ir(002)-Reflex besitzt nur eine sehr geringe Intensität. Die 12 Hauptmaxima im  $\varphi$ -Scan ( $\chi=70.5^\circ$ ) belegen, dass das (111)-orientierte Material aus vier symmetrieäquivalenten Orientierungen der Ir(111)-Netzebenen auf der vierzähligen SrTiO<sub>3</sub>(001)-Oberfläche besteht (Abb. 5.40 (b)). Die zwölf um 15° verdrehten Nebenmaxima repräsentieren Zwillinge erster Ordnung [Gei96]. Die Ir-Schiicht ist also polykristallin und damit nicht für die einkristalline Abscheidung von Diamant geeignet.

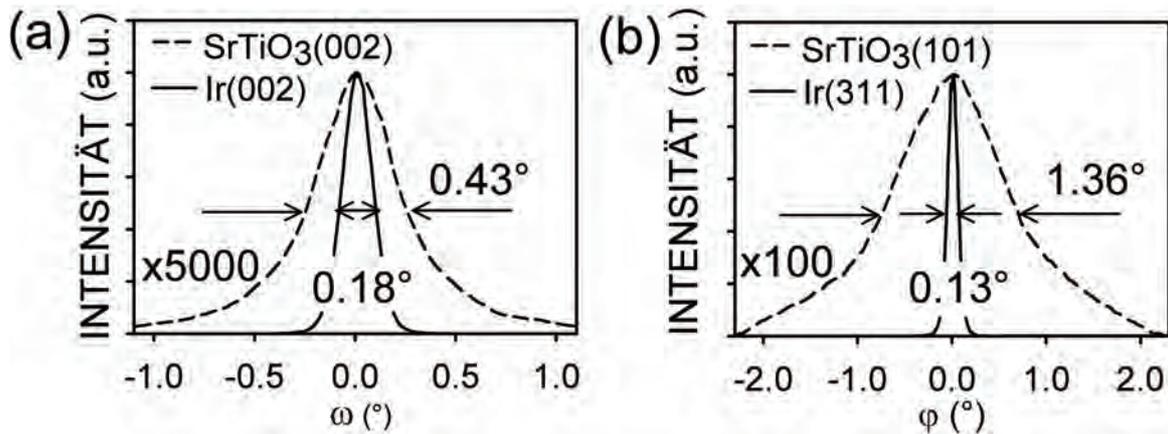


**Abbildung 5.41:** Ir-Schiicht (150 nm) auf SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) mit dem Zweistufenprozess abgeschieden: (a)  $\vartheta$ -2 $\vartheta$ -Scan ( $\chi=0^\circ$ ) und (b) Polfigur der Ir {111}-Reflexe

Für die epitaktische Abscheidung eines Materials auf einem kristallinen Fremds substrat spielen die beiden Prozessparameter Temperatur und Wachstumsrate die entscheidende Rolle [Wag01]. Dabei begünstigt eine hohe Temperatur und eine geringe Wachstumsrate die epitaktische Ausrichtung. Deshalb wurde in einem zweiten Versuch eine 15 nm dicke Ir-Schiicht bei einer stark verringerten Rate von 0.002 nm/s abgeschieden, bevor bis zur Endschiichtdicke von 150 nm auf die übliche Rate von 0.05 nm/s umgeschaltet wurde ("Zweistufenprozess"). Aus dem  $\vartheta$ -2 $\vartheta$ -Scan in Abb. 5.41 (a) ergibt sich, dass die Ir-Schiicht, die mit diesem Zweistufenprozess hergestellt wurde, eine fast komplette (001)-Orientierung aufweist. Die Ir-Polfigur (Abb. 5.41 (b)) belegt, dass die Schiicht auch azimuthal orientiert ist und man erhält die folgende Epitaxiebeziehung für das gesamte Schiichtpaket:

$$\text{Ir}(001) [100] \parallel \text{SrTiO}_3(001) [100] \parallel \text{Si}(001) [110]$$

Entscheidend für die weitere einkristalline Diamantabscheidung ist die Kristallqualität, d.h. Mosaizität der Ir-Schiichten. In Abb. 5.42 sind Rockingkurven und Azimutalscans von SrTiO<sub>3</sub>- und Ir-Reflexen dargestellt. Als Substrat wurde eine 10 nm dicke SrTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Si(001), die von der Firma Motorola mit MBE hergestellt wurde, verwendet. Überraschenderweise besitzt die 150 nm dicke Ir-Schiicht, die mit diesem Zweistufenprozess abgeschieden wurde, eine viel geringere Mosaizität als die darunterliegende SrTiO<sub>3</sub>-Pufferschiicht. Der Tilt (0.18°) ist um mehr als den Faktor 2 und der Twist (0.12°) um über eine Größenordnung kleiner als die Werte für die SrTiO<sub>3</sub>-Schicht (0.43°/1.29°). Die Absolutwerte der Mosaizität sind vergleichbar bzw. sogar geringfügig niedriger als die besten Werte bei direkter Abscheidung auf SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen (0.15°/0.15°) [Hoe00]. Somit besitzt die nur 150 nm dicke Ir-Schiicht eine weitaus bessere Textur als die oxidische Pufferschiicht. Dies ist ein sehr ungewöhnliches Verhalten bei der heteroepitaktischen Abscheidung. Typischerweise beobachtet man den gegenteiligen Effekt, nämlich dass die aufwachsende Schiicht schlechter orientiert ist als das Substrat (z.B. Diamant auf Ir [Sch99]).



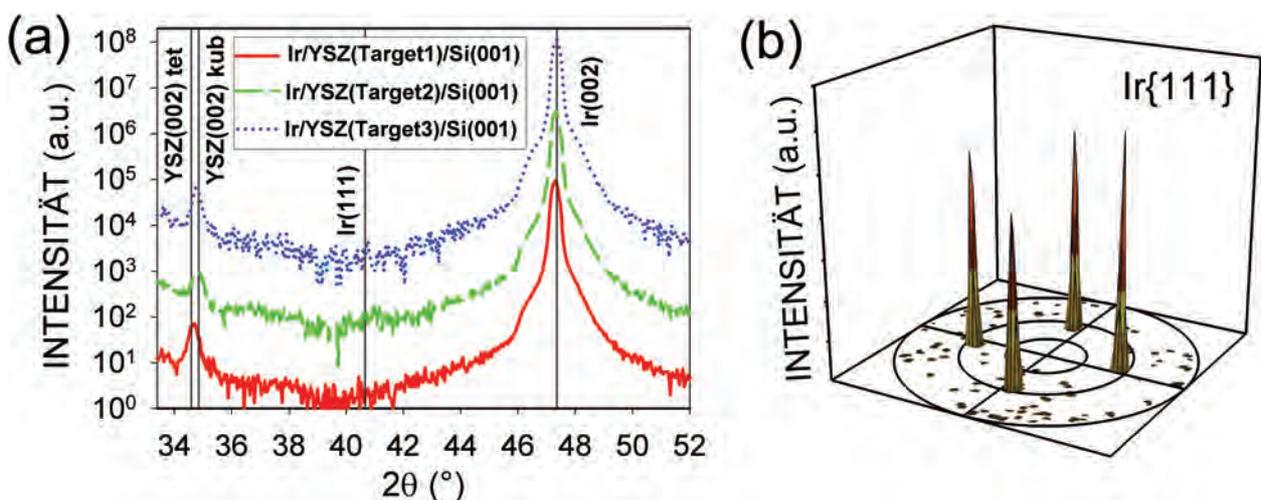
**Abbildung 5.42:** Ir-Schicht (150 nm) auf SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) mit dem Zweistufenprozess abgeschieden: (a)  $\omega$ -Scans des SrTiO<sub>3</sub> bzw. Ir(002)-Reflexes ( $\chi=0^\circ$ ) und (b)  $\varphi$ -Scans des SrTiO<sub>3</sub>(101)- ( $\chi=45^\circ$ ) bzw. Ir(311)-Reflexes ( $\chi=72.5^\circ$ ); die Twistwerte von  $1.29^\circ$  bzw.  $0.12^\circ$  wurden nach Gl. 3.10 berechnet

### 5.2.1.2 Ir auf YSZ/Si(001): Wachstumssubstrate für die Diamantheroepitaxie

Die Herstellung der bislang als Pufferschicht verwendeten SrTiO<sub>3</sub>-Schichten mittels MBE ist sehr komplex und aufwendig, da die verschiedenen Wachstumsspezies (TiO<sub>2</sub> und SrO) jeweils abwechselnd Lage für Lage abgeschieden werden [Let02]. Außerdem stellt der Prozess hohe Anforderungen an das Vakuumsystem ( $< 10^{-9}$  mbar) und benötigt eine aufwendige in-situ Analytik.

Als alternative Pufferschicht zu SrTiO<sub>3</sub> werden in diesem Kapitel die YSZ-Schichten, die im Kap. 5.1 beschrieben wurden, eingesetzt. In einer früheren Arbeit wurde bei einer Rate von ca. 0.05 nm/s Iridium auf YSZ(001)-Einkristallen abgeschieden [Sch00]. Diese Schichten wiesen jedoch eine annähernd (111)-Fasertextur mit nur einer geringen azimutalen Vorzugsorientierung auf.

Um (001)-orientiertes Iridium geringer Fehlorientierung auf den YSZ-Pufferschichten abzuscheiden, wurde der im vorigen Kapitel vorgestellte Zweistufenprozess verwendet. Als oxidische Wachstumsoberflächen auf Silizium dienten die tetragonale (5.5 mol% YO<sub>1.5</sub>) sowie die beiden kubischen (16.3 bzw. 21.4 mol% YO<sub>1.5</sub>) YSZ-Schichten aus Kapitel 5.1.1.

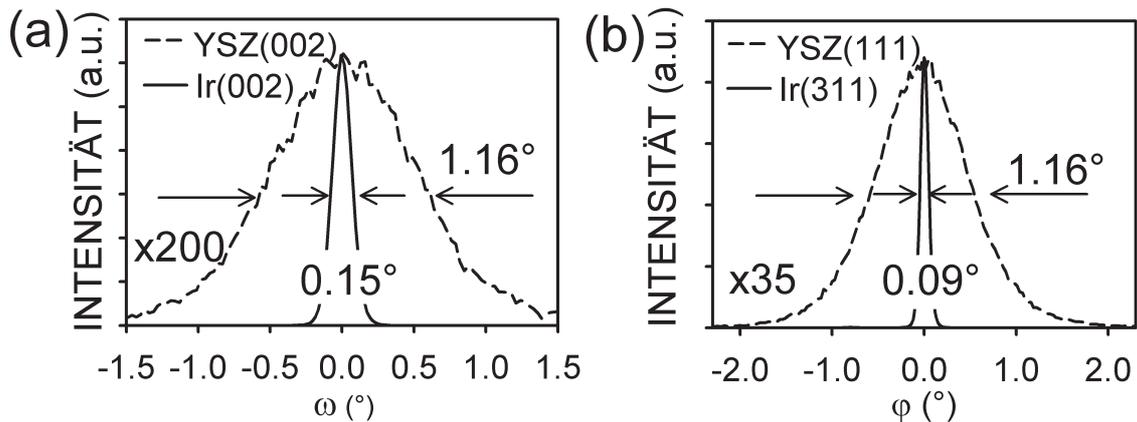


**Abbildung 5.43:** (a) Ir-Schichten (150 nm) auf YSZ/Si(001) (jeweils 100 nm ablatiert von den 3 Targets aus Kap. 5.1.1) mit dem Zweistufenprozess abgeschieden:  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans der YSZ bzw. Ir(002)-Reflexes ( $\chi=0^\circ$ ); (b) Ir-Schicht auf kubischem YSZ/Si(001) ablatiert mit dem Target 3: Polfigur des Ir{111}-Reflexes ( $2\theta=40.66^\circ$ )

In den  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans ( $\chi=0^\circ$ ) (Abb. 5.43 (a)) treten jeweils nur die Ir(002)-Reflexe der erwünschten (001)-Texturkomponente auf. Wie die für alle drei Schichtpakete repräsentative Polfigur in Abb. 5.43 (b) zeigt, besitzen die Ir-Schichten auch azimuthal eine Vorzugsorientierung mit der folgenden Epitaxiebeziehung:

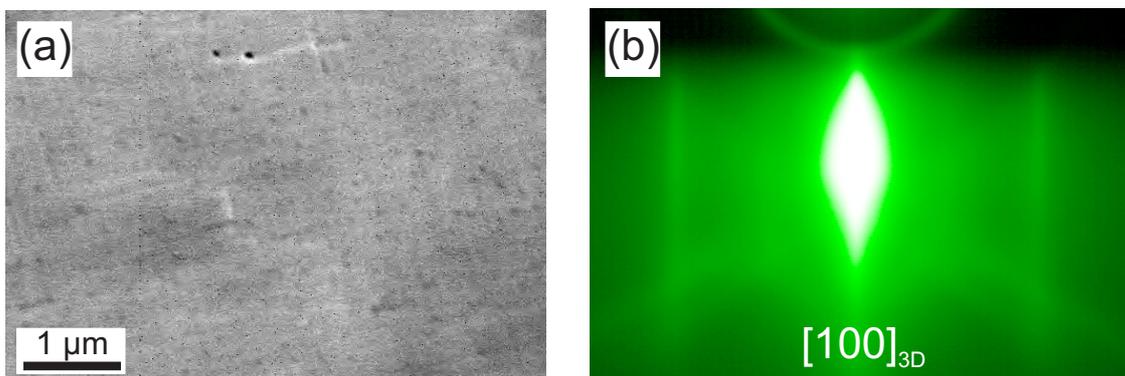


Trotz des hohen Gittermisfits von ca. 25% (Ir: 3.84 Å, YSZ: 5.10-5.19 Å je nach Stöchiometrie und Achse) wächst Iridium auf YSZ in einer cube-on-cube Orientierung auf. Die Ir-Schichten weisen wieder eine weitaus geringere Mosaizität als die YSZ-Schichten auf und die besten Absolutwerte liegen sogar noch geringfügig unter denen auf SrTiO<sub>3</sub>/Si(001). Unter optimierten Prozessbedingungen ergeben sich Werte für Tilt und Twist von 0.15° und 0.08° (Abb. 5.44).



**Abbildung 5.44:** Ir-Schicht (150 nm) auf kubischem YSZ/Si(001) (40 nm ablatiert von Target 3) mit dem Zweistufenprozess abgeschieden: (a)  $\omega$ -Scans des YSZ bzw. Ir(002)-Reflexes ( $\chi=0^\circ$ ) und (b)  $\varphi$ -Scans des YSZ(111)- ( $\chi=54.7^\circ$ ) bzw. Ir(311)-Reflexes ( $\chi=72.5^\circ$ ); die Twistwerte von 0.82° bzw. 0.08° wurden nach Gl. 3.10 berechnet

In der REM-Aufnahme in Abb. 5.45 (a) erkennt man große Wachstumsterrassen und nur sehr wenige Löcher. Der Großteil der Oberfläche ist sehr glatt mit einer geringen Rauigkeit (RMS < 0.4 nm). Dies belegt auch das Streakmuster in der RHEED-Aufnahme in Abb. 5.45 (b).



**Abbildung 5.45:** Ir-Schicht (150 nm) auf kubischem YSZ/Si(001) (40 nm ablatiert von Target 3) mit dem Zweistufenprozess abgeschieden: (a) REM-Aufnahme und (b) RHEED-Pattern in der [100]-Zonenachse

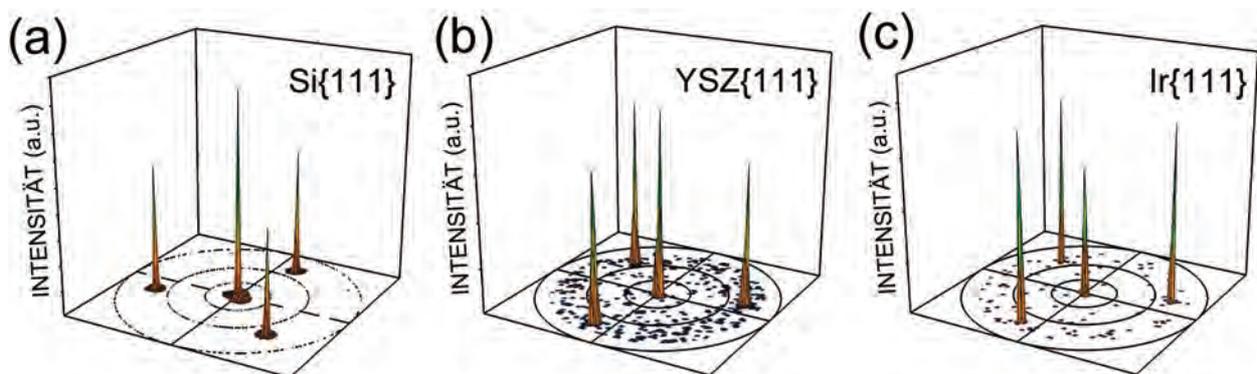
Vergleicht man die Fehlorientierung der (001)-orientierten Ir-Schichten auf YSZ/Si(001) mit Literaturangaben, so findet man nur Werte für den Tilt. Auf Oxideinkristallen besitzen die Ir-Schichten

(300-600 nm), die standardmäßig als Substrate für die Diamantabscheidung von anderen Gruppen verwendet werden, Tiltwerte von über  $0.2^\circ$  (a-Saphir [Dai03, Dai04, Gol04], MgO(001) [Saw02, Fuj02]). Wie schon erwähnt wurden an der Universität Augsburg standardmäßig SrTiO<sub>3</sub>(001)-Einkristalle eingesetzt, auf die 150 nm dicke Ir-Schichten mit einer Mosaizität von  $0.15^\circ$  abgeschieden werden konnten [Hoe00]. Zur Deposition von ferroelektrischen Schichten wie Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> auf Silizium wurde in [Hor01, Kho02] auch das Ir/YSZ-Pufferschichtsystem verwendet. Die Tiltwerte der Ir-Schichten liegen mit  $0.6^\circ$  deutlich über den Werten von  $0.15^\circ$  in dieser Arbeit. Neben YSZ wurden in [Che04, Che05] auch MgO-Pufferschichten auf Si(001) eingesetzt. Der erreichte Tilt von  $0.24^\circ$  für die Ir-Schichten liegt nur geringfügig über den Werten aus dieser Arbeit.

Insgesamt konnten also einkristalline Ir-Schichten mit bislang nicht erreichter Kristallqualität und glatter Oberfläche auf YSZ-Pufferschichten unterschiedlicher Stöchiometrie und Struktur deponiert werden. Diese Schichten werden in der Zwischenzeit an der Universität Augsburg als Standardsubstrate für Experimente zur Diamantnukleation bzw. zum Diamantwachstum eingesetzt. In [Gse04] konnten auf dem Schichtpaket Ir/YSZ/Si(001) bereits heteroepitaktische Diamantschichten mit einer Größenordnung geringeren Mosaizität ( $0.27^\circ/0.58^\circ$ ) als direkt auf Silizium hergestellt werden. In Kap. 5.2.1.4 wird auf die Abscheidung der Ir-Schichten auf 4-Zoll Si-Wafern eingegangen und schließlich werden Letztere als Substrate für die großflächige Abscheidung von Diamant in Kap. 5.3.6 benutzt.

### 5.2.1.3 Ir auf YSZ/Si(111)

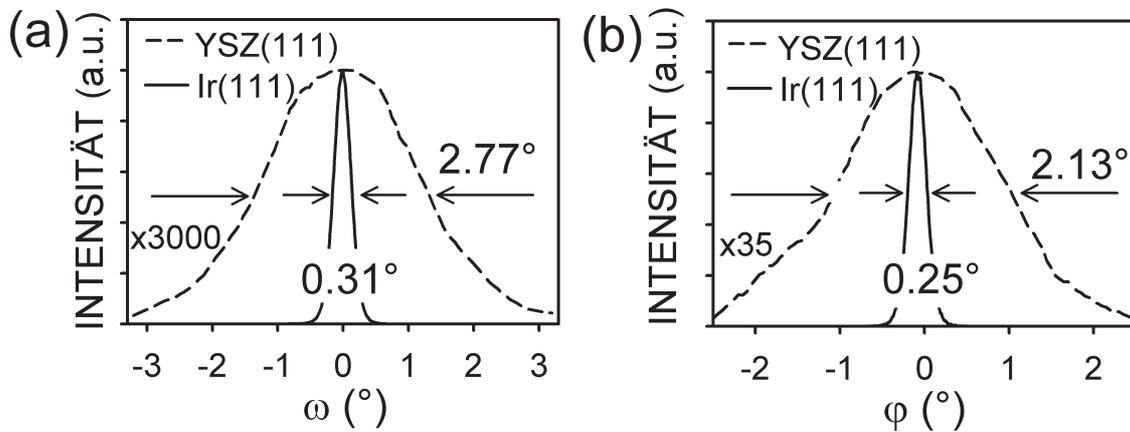
Wie schon zu Beginn von Kapitel 5.1.4 erwähnt, ist neben der (001)-Oberfläche auch die (111)-Oberfläche für die heteroepitaktische Diamantabscheidung auf Ir interessant. Es konnten sowohl tetragonale als auch kubische YSZ-Schichten ohne Anteil einer Zwillingsorientierung auf Si(111) ablatiert werden (Kap. 5.1.4 bzw. 5.1.5). Diese dienten anschließend als Ausgangsmaterial für die Abscheidung von 150 nm dicken Ir-Schichten mit dem Zweistufenprozess. In der Ir{111}-Polfigur in Abb. 5.46 (c) erkennt man drei Pole bei dem Polarwinkel  $\chi=70.5^\circ$ , die mit den entsprechenden Reflexen der YSZ-Schicht übereinstimmen. Es tritt also auch beim Iridium keine Verzwilligung auf. Das Ir-Gitter wächst unverdreht bzgl. des YSZ-Gitters mit folgender Epitaxiebeziehung auf:



**Abbildung 5.46:** Ir-Schicht (150 nm) auf kubischem YSZ/Si(111) mit dem Zweistufenprozess abgeschieden: Polfiguren der (a) Si{111}- (b) YSZ{111}- und (c) Ir{111}-Reflexe

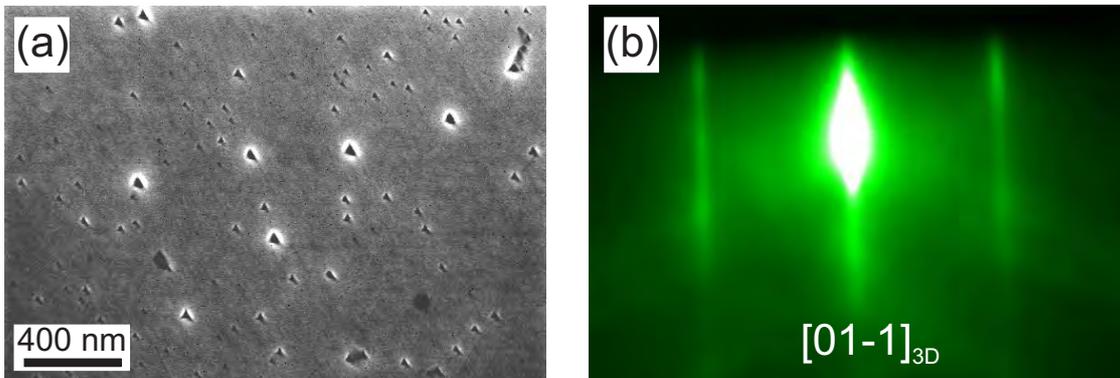
Auch bei der Abscheidung von heteroepitaktischen Ir-Schichten auf YSZ/Si(111) mit dem Zweistufenprozess beobachtet man eine drastische Texturverbesserung. In Abb. 5.47 sind Rockingkurven und Azimutalscans für die YSZ- und Ir-Reflexe dargestellt. Die Mosaizität der verwendeten YSZ-Schicht ist mit  $2.77^\circ$  und  $1.94^\circ$  vergleichsweise hoch. Die Werte für die Ir-Schicht sind jedoch mit

$0.31^\circ$  und  $0.23^\circ$  um fast eine Größenordnung geringer. Verwendet man 40 nm dicke YSZ-Schichten mit einer typischen Mosaizität zwischen  $1.3$ - $1.5^\circ$  (Kap. 5.1.4), so konnten für die Ir-Schichten Werte von  $0.19^\circ$  im Tilt und  $0.18^\circ$  im Twist erreicht werden.



**Abbildung 5.47:** Ir-Schicht (150 nm) auf kubischem YSZ/Si(111) (40 nm ablatiert von Target 3) mit dem Zweistufenprozess abgeschieden: (a)  $\omega$ -Scans des YSZ bzw. Ir(111)-Reflexes ( $\chi=0^\circ$ ) und (b)  $\varphi$ -Scans des YSZ bzw. Ir(111)-Reflexes ( $\chi=70.5^\circ$ ); die Twistwerte von  $1.94^\circ$  bzw.  $0.23^\circ$  wurden nach Gl. 3.10 berechnet

In der REM-Aufnahme in Abb. 5.48 (a) erkennt man auf der Oberfläche noch Löcher, die aufgrund der Symmetrie der (111)-Netzebenen als Dreiecke erscheinen. Der Großteil der Oberfläche ist aber glatt mit einer geringen Rauigkeit ( $\text{RMS} < 0.7 \text{ nm}$ ). Dies belegt auch das Streakmuster in RHEED-Aufnahmen (Abb. 5.48 (b)).



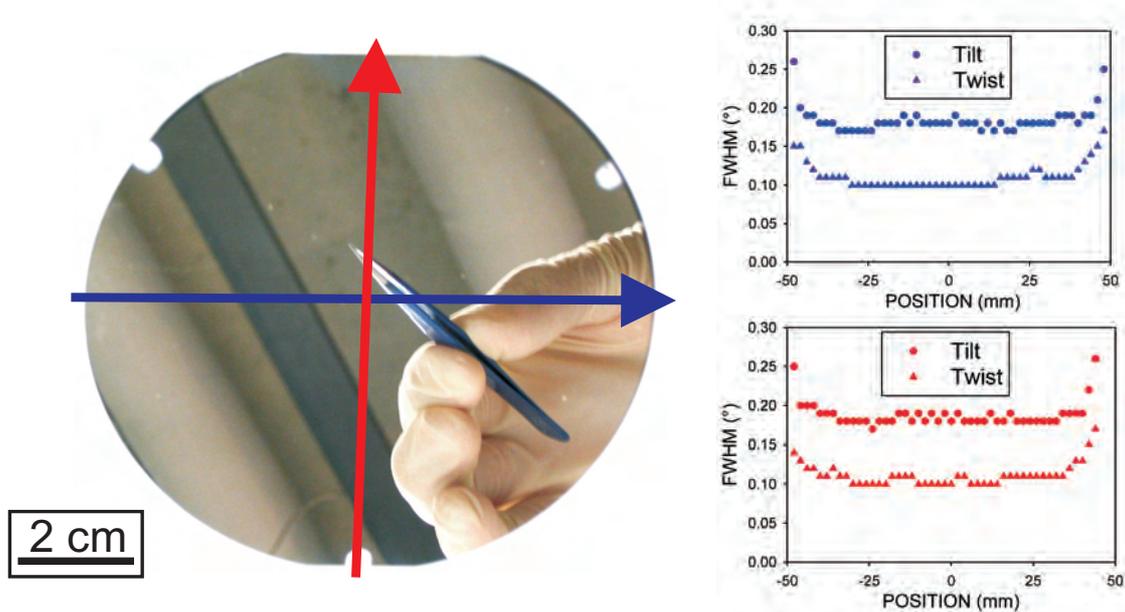
**Abbildung 5.48:** Ir-Schicht (150 nm) mit dem Zweistufenprozess auf kubischem YSZ/Si(111) abgeschieden: (a) REM-Aufnahme und (b) RHEED-Pattern in der  $[01-1]$ -Zonenachse

In der Literatur findet man nur zwei Berichte über die Abscheidung von (111)-orientierten Ir-Schichten auf Saphir-Substraten, wobei keine Texturdaten angegeben werden. Auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(01-12)$ -Einkristallen konnten Ir-Schichten ohne Zwillingskomponente abgeschieden werden [Var94]. Dagegen beobachtete man auf der gebräuchlicheren  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Wachstumsoberfläche immer einen hohen Anteil an Doppelpositionierung [Var94], was auch bei Verwendung einer Pt-Pufferschicht zutraf [Tac01]. Die in diesem Kapitel hergestellten Ir-Schichten ohne Zwillingsorientierung sind die Voraussetzung für die heteroepitaktische Abscheidung von (111)-orientierten einkristallinen Diamantschichten. Bislang beschäftigt sich nur die Gruppe um K.Kobashi (Kobe Steel) intensiv mit der

Herstellung von (111)-orientiertem Diamant [Tac97, Tac99]. Als Wachstumsoberfläche werden dabei (111)-orientierte Platinschichten auf Saphir(0001) benutzt. Aufgrund der Symmetrie der Saphir-Wachstumsoberfläche besitzen die Pt-Schichten aber zwei (äquivalente) Texturkomponenten, die zu Diamantschichten mit ebenfalls zwei Texturkomponenten führen. Die in diesem Kapitel vorgestellten einkristallinen Ir(111)-Schichten bieten zum ersten Mal die Möglichkeit (111)-orientierten Diamant ohne Zwillingskomponente abzuscheiden.

#### 5.2.1.4 Großflächige Abscheidung von Ir auf 4-Zoll Si-Wafern

Die in Kapitel 5.2.1.1 und 5.2.1.2 vorgestellten Schichtpakete Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) und Ir/YSZ/Si(001) (jeweils 1x1 cm<sup>2</sup>) erwiesen sich unter den Bedingungen bei der Diamantnukleation mit dem BEN-Prozess (Temperatur, Ionenbeschuss, Wasserstoffplasma,...) stabil [Gse04, Bau05b]. Beide Systeme stellen also vielversprechende Substrate für die Herstellung einkristalliner Diamantwafer dar. In diesem Kapitel wird die für dieses Ziel notwendige großflächige Abscheidung von epitaktischen Ir-Schichten auf 4-Zoll Si-Wafern beschrieben. Als Ausgangsmaterial dienten ca. 30 nm dicke kubische YSZ-Schichten (Kap. 5.1.6) auf 4-Zoll Si-Wafern, die eine Mosaizität zwischen 1.3° und 1.7° aufwiesen. 150 nm dicke Ir-Schichten wurden sowohl in der MBE-Kammer der kombinierten PLD/MBE-Kammer als auch in der separaten Aufdampfkammer (Kap. 4.2) mit dem Zweistufenprozess abgeschieden. Die Temperatur lag jeweils zwischen 650°C und 750°C. Der Abstand zwischen Verdampfergut und Substrat betrug mehr als 20 cm, wobei kein signifikanter Einfluss auf die resultierende Mosaizität der Ir-Schicht festgestellt wurde.



**Abbildung 5.49:** Ir-Schicht (150 nm) auf 4-Zoll YSZ/Si(001): Variation von Tilt und Twist entlang zweier senkrechter Richtungen; der Tilt entspricht der FWHM des  $\omega$ -Scans des Ir(002)-Reflexes ( $\chi=0^\circ$ ) und der Twist wurde nach Gl. 3.10 aus der FWHM des  $\varphi$ -Scans des Ir(311)-Reflexes ( $\chi=72.5^\circ$ ) berechnet

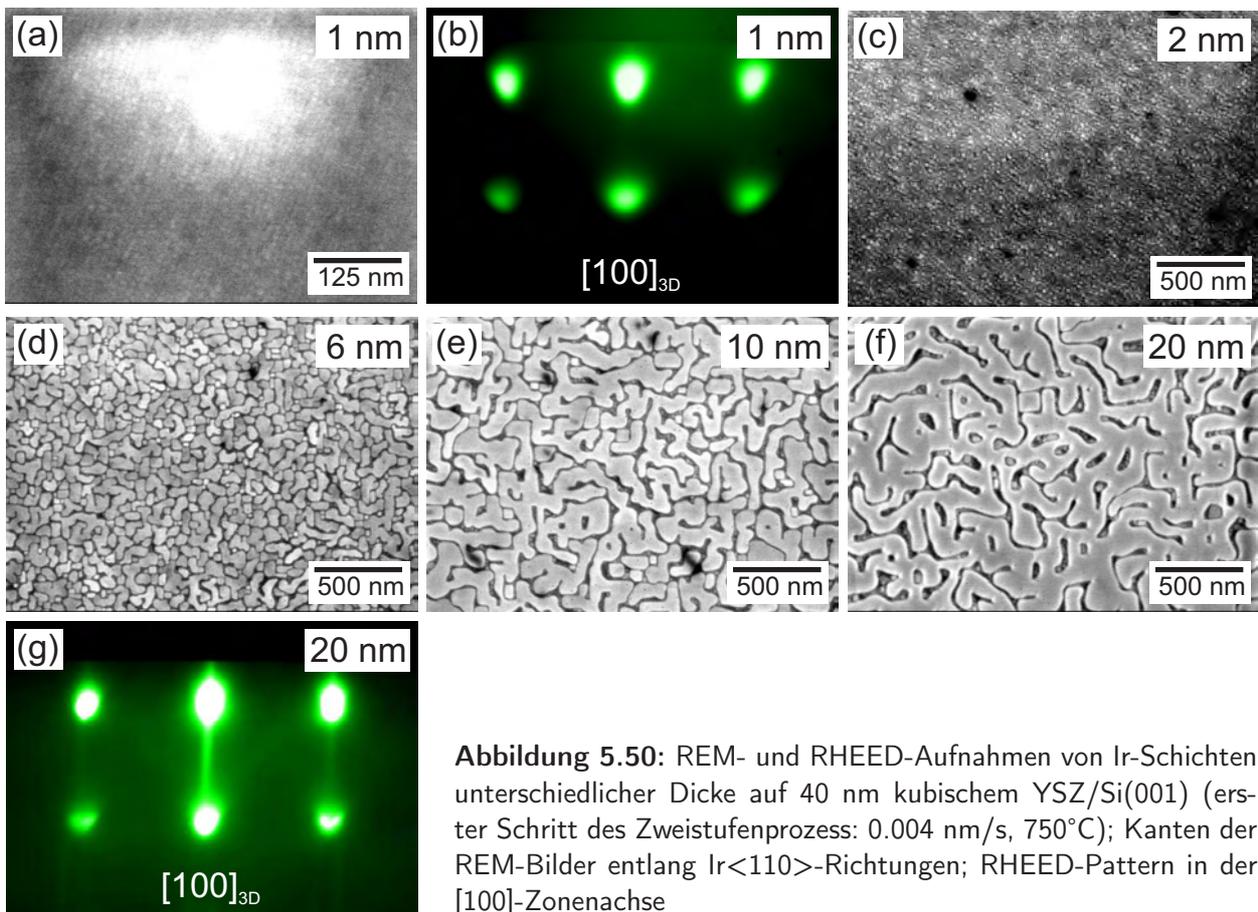
Die Variation der Ir-Schichtdicke bei einem Abstand von 30 cm über die Fläche des Wafers lag unter 5% (RBS). Betrachtet man sich die Mosaizität der Ir-Schichten, so konnte mit dem Zweistufenprozess auch auf großer Fläche eine Texturverbesserung von etwa einer Größenordnung verglichen mit der darunterliegenden YSZ-Schicht erreicht werden. In Abb. 5.49 ist die Variation von Tilt und Twist entlang zweier zueinander senkrechter Richtungen dargestellt. Über den ganzen Bereich hinweg liegt der Tilt unter 0.20° und der Twist unter 0.15°. In Kap. 5.3.6 wird auf die großflächige Abscheidung von Diamant auf diesen einkristallinen Ir-Schichten eingegangen. Auch (111)-orientiertes

Iridium konnte auf YSZ/Si(111) 4-Zoll Wafern gewachsen werden, wobei die Fehlorientierung wie auf 1x1 cm<sup>2</sup>-Stücken (Kap. 5.2.1.3) zwischen 0.2° und 0.3° lag.

### 5.2.1.5 Mechanismus der Texturverbesserung beim Zweistufenprozess

In den vorigen Kapiteln konnten Ir-Schichten mit geringer Mosaizität ( $< 0.3^\circ$ ) auf YSZ-Schichten mit vergleichsweise hoher Mosaizität von sogar über  $2^\circ$  mit dem beschriebenen Zweistufenprozess abgeschieden werden. Erst diese überraschende Tatsache ermöglicht die Bereitstellung von großflächigen einkristallinen Ir-Wachstumsflächen auf Si-Wafern und die Vermeidung von Oxideinkristallen mit all ihren Nachteilen als Substrat für die Diamantheroepitaxie. Der erste Prozessschritt, bei dem eine extrem geringe Rate (ca. 0.004 nm/s) für die ersten 20 nm verwendet wird, ist entscheidend für die Abscheidung von einkristallinen Ir-Schichten. Deshalb wird in diesem Kapitel das Aufwuchsverhalten im Anfangsstadium ( $\leq 20$  nm) genauer untersucht.

**Anfangsstadium des Ir-Wachstums: Oberfläche und Mosaizität** In der folgenden Studie wurden Ir-Schichten unterschiedlicher Dicke mit der geringen Wachstumsrate von 0.004 nm/s bei ca. 750°C abgeschieden. Als Substrate dienten 1x1 cm<sup>2</sup> große YSZ/Si(001) Stücke, die von einem 4-Zoll Wafer stammten. Damit standen viele nahezu identische Proben zur Verfügung.

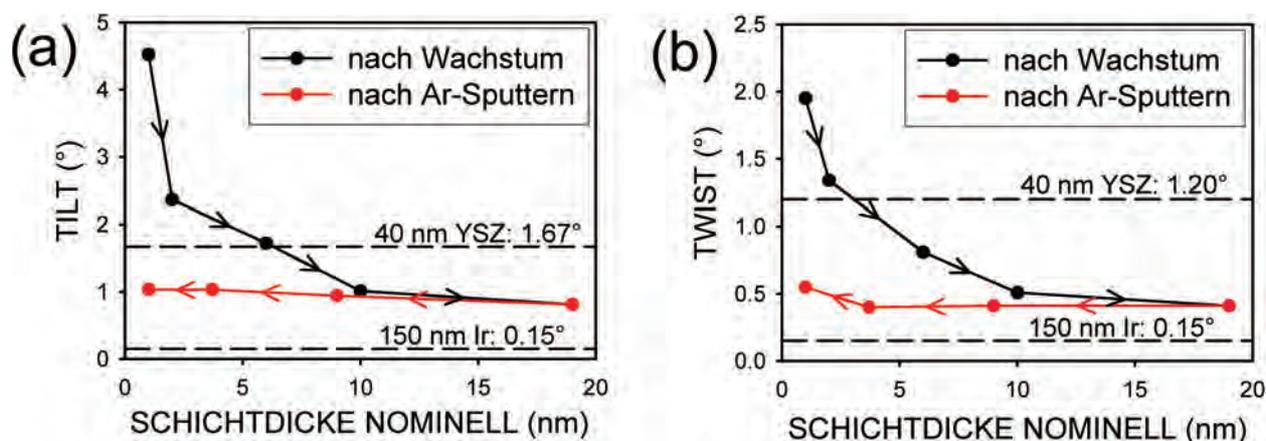


**Abbildung 5.50:** REM- und RHEED-Aufnahmen von Ir-Schichten unterschiedlicher Dicke auf 40 nm kubischem YSZ/Si(001) (erster Schritt des Zweistufenprozess: 0.004 nm/s, 750°C); Kanten der REM-Bilder entlang Ir<110>-Richtungen; RHEED-Pattern in der [100]-Zonenachse

In Abb. 5.50 sind REM-Bilder von Ir-Schichten unterschiedlicher Dicke dargestellt. Nach nominell 1 nm beobachtet man kleine Ir-Kristallite mit einer lateralen Ausdehnung von ca. 5 nm und einer Dichte von ca.  $10^{12}$  cm<sup>-2</sup>. Das Pattern in der zugehörigen RHEED-Aufnahme bestätigt, dass das Iridium in einem 3D-Wachstumsmodus aufwächst [Kos02]. Auch nach 2 nm findet man eine homogene Bedeckung mit Kristalliten, die eine laterale Größe von ca. 10 nm aufweisen. Es ist also schon zur Koaleszenz von benachbarten Kristalliten gekommen. Diese Kornvergrößerung ist deutlich nach

6 nm zu erkennen. Die Kanten der Kristallite sind entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen orientiert. Die Ausbildung von mehreren 10 nm großen Zwischenräumen lässt auf eine hohe Diffusion der Ir-Atome an der Oberfläche unter den Prozessbedingungen schließen. Nach 10 bzw. 20 nm hat sich ein zusammenhängendes Ir-Netzwerk gebildet. Nach AFM-Messungen besitzen die Zwischenräume bei 20 nm dicken Schichten eine Tiefe von bis zu 18 nm. In der RHEED-Aufnahme erkennt man neben dem 3D-Pattern schon Streaks, die vermutlich von den glatten Facetten der Ir-Kristallite verursacht werden.

Die Auswirkungen dieser Kornvergrößerung auf die Mosaizität und die Veränderung mit der Schichtdicke wurden mit Röntgenbeugung untersucht. Aufgrund des 3D-Wachstums wurde für die Bestimmung des Tilts der Beitrag der endlichen lateralen Kristallitgröße nach Kap. 3.1.4 berücksichtigt. Für die Bestimmung des Twists aus dem  $\varphi$ -Scan eines verkippten Reflexes erhält man somit neben dem Tiltbeitrag einen zweiten Korrekturterm. Die schwarzen Kurven in Abb. 5.51 (a) und (b) zeigen den Verlauf von Tilt und Twist mit zunehmender Ir-Schichtdicke. Beide Werte sind für die ersten Nanometer größer als die jeweiligen Werte der YSZ-Wachstumsoberfläche. Für die 1 nm Schicht ist der Tilt mit über  $4^\circ$  deutlich höher als der Twistwert von unter  $2^\circ$ . Jedoch besitzt die Ir-Schicht schon bei einer Schichtdicke von ca. 6 nm (Tilt) bzw. 4 nm (Twist) die gleiche Mosaizität wie die YSZ-Pufferschicht. Nach 19 nm Ir-Schichtdicke ist der Tilt mit  $0.81^\circ$  um den Faktor 2 und der Twist mit  $0.41^\circ$  um den Faktor 3 niedriger als die jeweiligen Werte für das YSZ. Es findet also eine drastische Texturverbesserung innerhalb der ersten 20 nm statt. Beim weiteren Wachstum bei erhöhter Rate (typ. 0.02 nm/s) bis zu der Endschichtdicke von 150 nm verbessert sich der Tilt und der Twist noch um den Faktor 4 bzw. 2 auf Werte unter  $0.2^\circ$ .



**Abbildung 5.51:** Mosaizität von Ir-Schichten auf 40 nm kubischem YSZ/Si(001) bei verschiedenen Schichtdicken (erster Schritt des Zweistufenprozesses); schwarze Kurve: nach dem Wachstum, rote Kurve: nach Sputtern mit Argon; die nominelle Schichtdicke wurde mit RBS bestimmt; Tilt- und Twistwerte wurden aus den Halbwertsbreiten von  $\omega$ -Scans der Ir(002)- ( $\chi=0^\circ$ ) und Azimutalscans der Ir(111)- bzw. Ir(311)-Reflexe ( $\chi=54.7^\circ$  bzw.  $72.5^\circ$ ) bestimmt; dabei wurden die Korrekturterme nach Gl. 3.12, 3.13 und 3.10 aufgrund der lateralen Kristallitgröße bzw. des Beitrags der Verkipfung zur Halbwertsbreite des  $\varphi$ -Scans berücksichtigt

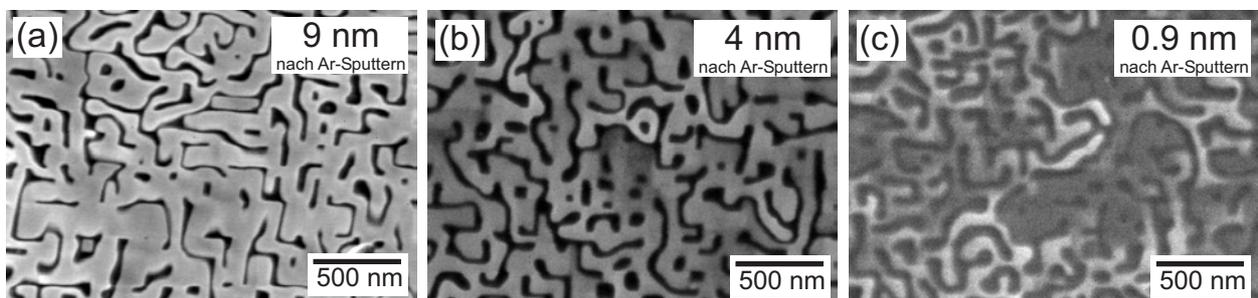
**Anfangsstadium des Ir-Wachstums: Spannungszustand, Mikrodehnung und Versetzungsdichte** Betrachtet man sich den makroskopischen Spannungszustand nach 5, 19 und 150 nm so stellt man fest, dass dieser nicht signifikant von der Ir-Dicke abhängt. Es ergibt sich immer ein geringer biaxialer Anteil von unter 0.5 GPa (Zugspannungen). Dieser Wert liegt weit unter dem thermischen Stress, den man beim Abkühlen der Ir-Schicht auf dem Si-Substrat von der Prozesstemperatur (ca.  $700^\circ\text{C}$ ) auf RT erwarten würde (ca. 1.5 GPa). Aus den Halbwertsbreiten in den  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans wurden wie bei den YSZ-Schichten (Kap. 5.1.2.1) die Mikrodehnungen in z-Richtung bzw. in [111]-Richtung

( $\chi=54.7^\circ$ ) abgeschätzt. Die Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  halbiert sich zwischen 5 und 150 nm und  $\Delta\epsilon_{111}$  nimmt sogar um eine Größenordnung ab. Wie in Kap. 5.1.2.2.5 bei den YSZ-Schichten beschrieben, wird die Verringerung der Mosaizität und der Mikrodehnung auf eine Verringerung der Versetzungsdichte innerhalb der Ir-Schichten zurückgeführt. Aus den Werten für den Tilt (Abb. 5.51 (a)) und der Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  kann im Grenzfall einer statistischen Verteilung die Versetzungsdichte abgeschätzt werden. Vergleicht man die so erhaltenen beiden Versetzungsdichten in Tabelle 5.11 stellt man bei den unterschiedlichen Schichtdicken fest, dass der Wert aus der Mikrodehnung um mindestens einen Faktor 3 unter dem Wert liegt, der sich aus der Halbwertsbreite in der Rockingkurve errechnet. Bei der 150 nm dicken Schicht macht der Unterschied fast eine Größenordnung aus. Wie schon bei den YSZ-Schichten spricht dies dafür, dass ein Großteil der Versetzungen nicht statistisch, sondern in geordneten Strukturen (z.B. Korngrenzen) vorliegt.

Dicke (nm)	$\Delta 2\theta$ -FWHM Ir(004) (°)	$\Delta 2\theta$ -FWHM Ir(222) (°)	$\Delta\epsilon_z$	$\Delta\epsilon_{111}$	$D$ (cm) <sup>-2</sup> aus Tilt	$D$ (cm) <sup>-2</sup> aus $\Delta\epsilon_z$
5	1.78	0.95	$5.6 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{11}$	$9.6 \cdot 10^{10}$
19	0.60	0.37	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$7.3 \cdot 10^{10}$	$3.8 \cdot 10^9$
150	0.19	0.13	$8.1 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$3.1 \cdot 10^9$	$4.1 \cdot 10^7$

**Tabelle 5.11:** Ir-Schichten unterschiedlicher Dicke auf YSZ/Si(001) (bis 19 nm: 0.004 nm/s, ab 19 nm: 0.02 nm/s):  $\Delta 2\theta$  des Ir(004)- und Ir(222)-Reflexes, Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  und  $\Delta\epsilon_{111}$  in [001]- bzw. [111]-Richtung ( $\chi=0^\circ$  bzw.  $54.7^\circ$ ), Versetzungsdichten  $D$  berechnet aus der FWHM der Rockingkurven (Gl. 3.22 mit Werten aus Abb. 5.51) und aus der Mikrodehnung  $\Delta\epsilon_z$  (Gl. 3.19)

**Rückspütern mit Argon** Es stellt sich nun die Frage, welche Prozesse für die drastische Reduzierung der Fehlorientierung, Mikrodehnungen bzw. Versetzungsdichten der Ir-Schichten verantwortlich sind. Bei ungetemperten YSZ-Schichten auf Silizium beobachtete man mit zunehmender Schichtdicke ein Überwachen von Defekten (Versetzungen,...), die für die Fehlorientierung verantwortlich sind (Kap. 5.1.2.2.5). Dies äußerte sich in identischen Werten für Tilt und Twist direkt nach dem Wachstum und nach Entfernen eines Teils der YSZ-Schicht bis zur entsprechenden Dicke. Auch für die Ir-Schichten wird dieses Konzept benutzt, um den Mechanismus der beobachteten Texturverbesserung zu untersuchen. Dazu wurde eine 19 nm dicke Ir-Schicht verwendet, die mittels eines Argonplasmas auf die gewünschte Dicke rückgesputtert wurde.



**Abbildung 5.52:** REM-Aufnahmen der Oberfläche nach mehrmaligem Ar-Sputtern der 19 nm dicken Ir-Schicht; Kanten entlang Ir- $\langle 110 \rangle$ -Richtungen

Die REM-Aufnahmen in Abb. 5.52 zeigen die Ir-Oberfläche nach mehrmaligem Sputtern der 19 nm dicken Ausgangsprobe. Für die noch 9 nm dicke Ir-Schicht (Abb. 5.52 (a)) ergeben sich keine gravierenden Unterschiede im Vergleich zu der 10 nm dicken Probe direkt nach dem Wachstum

(Abb. 5.50 (e)). Die Oberfläche ist gekennzeichnet durch ein zusammenhängendes Netzwerk von Ir-Kristalliten, deren Kanten entlang  $\langle 110 \rangle$  ausgerichtet sind. Überraschenderweise beobachtet man diese Strukturen auch bei nominell 4 nm und sogar noch bei 0.9 nm. Für letztere Probe misst man Vertiefungen von bis zu 4 nm. Der Vergleich mit der homogenen Bedeckung mit Ir-Kristalliten direkt nach 1 nm Wachstum (Abb. 5.50 (a)) zeigt, dass eine starke Umverteilung des Iridiums auch direkt an der Grenzfläche zum YSZ stattgefunden hat. Betrachtet man sich nun die Mosaizität dieser gesputterten Schichten (rote Kurve in Abb. 5.51) so stellt man fest, dass sich die Tilt- und Twistwerte kaum von denen der 19 nm dicken Ausgangsschicht unterscheiden. Es hat sich also während der ersten 19 nm ein zusammenhängendes Ir-Netzwerk gebildet, das in jeder Tiefe die gleiche, geringe Fehlorientierung besitzt.

**XTEM-Aufnahmen im Anfangsstadium des Ir-Wachstums** In Abb. 5.53 ist eine XTEM-Aufnahme einer 20 nm dicken Ir-Schicht auf YSZ/Si(001) dargestellt. Am linken Rand erkennt man die  $\{111\}$ -Facetten eines Ir-Kristallits. Wie schon in Kap. 5.1.2.2.5 erwähnt, befindet sich zwischen der YSZ-Schicht und dem Si-Substrat eine etwa 3 nm dicke amorphe  $\text{SiO}_2$ -Schicht, die sich während der YSZ-Deposition gebildet hat. Im Gegensatz dazu ist die Grenzfläche Ir-YSZ an jeder Stelle kristallin. Schätzt man die Versetzungsdichte aus den TEM-Aufnahmen ab, so ergibt sich für die Ir-Schicht ein um eine Größenordnung geringerer Wert verglichen mit dem YSZ-Gitter (Ir ca.  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , YSZ ca.  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Diese Werte stimmen in etwa mit den Versetzungsdichten in Tab. 5.11 überein. Weiterhin stellt man für das Iridium keine Erhöhung der Versetzungsdichte zur Grenzfläche hin fest und es ergibt sich keine Korrelation zwischen der Defektstruktur in der YSZ- und der Ir-Schicht. Auch eine ausgeprägte Kornstruktur, wie man sie aufgrund des 3D-Wachstums (REM-Aufnahmen in Abb. 5.50) erwarten würde, ist nach 20 nm nicht mehr festzustellen. Die TEM-Messungen bestätigen somit die XRD-Ergebnisse an den gesputterten Proben.

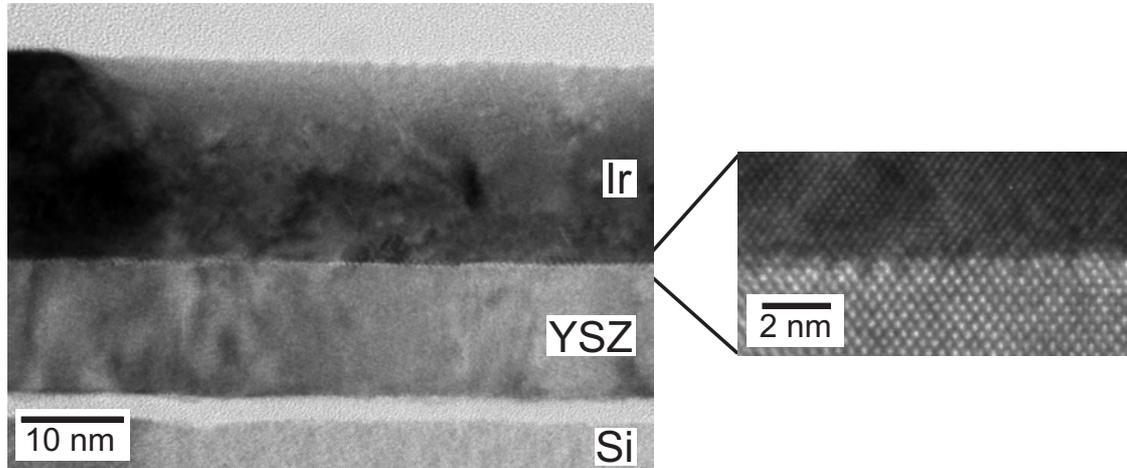
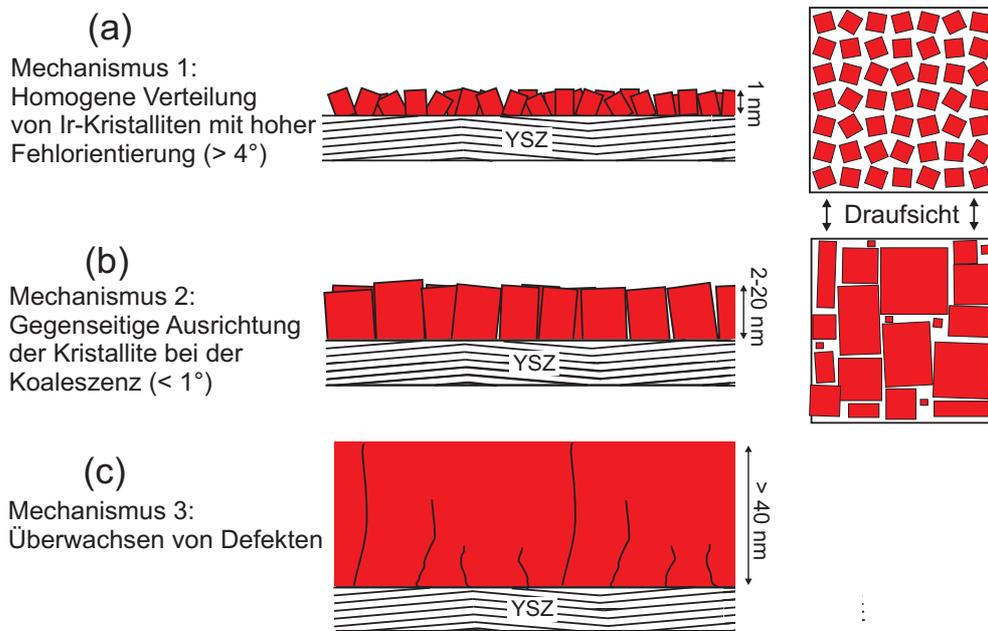


Abbildung 5.53: XTEM-Aufnahme einer 20 nm dicken Ir-Schicht auf kubischem YSZ/Si(001)

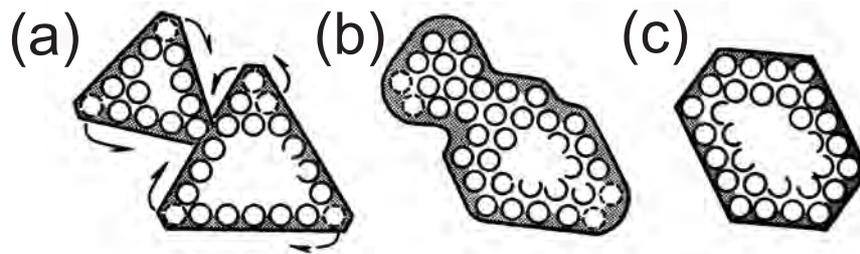
**Modell zur Texturverbesserung von Ir** Insgesamt ergibt sich aus den Untersuchungen in diesem Kapitel, dass das zusammenhängende Ir-Netzwerk schon nach wenigen Nanometern als Ganzes deutlich besser orientiert ist als die YSZ-Schicht. Dies legt nun folgendes Modell für die Texturverbesserung von Ir auf YSZ/Si(001) nahe: zu Beginn des Wachstums (1-2 nm) richten sich die Ir-Kristallite am YSZ-Gitter aus (Abb. 5.54 (a)); die hohe Mosaizität (nach 1 nm:  $4^\circ/2^\circ$ ) wird einerseits verursacht durch die des YSZ-Gitters ( $> 1.2^\circ$ ) und andererseits durch die Fehlorientierung der Ir-Kristallite gegenüber Letzterem. Der entscheidende Prozess für die bessere Orientierung beim weiteren Wachstums im Vergleich zum darunterliegenden YSZ ist, dass sich die Ir-Kristallite bei der Koaleszenz gegenseitig ausrichten können (Abb. 5.54 (b)). Ein einfaches mathematisches Modell für

die Texturverbesserung von Diamantschichten beim Dickenwachstum zeigt, dass durch sukzessives Mitteln der Orientierungen benachbarter Kristallite, die Textur schärfer wird [Sch00]. Experimentell beobachtet man beim Dickenwachstum von Diamantschichten die Ausbildung von sog. Disklinationen (Kap. 2.5.3). Im Fall von Iridium ist für diesen Mittelungsprozess nicht die Abscheidung von mehreren 10  $\mu\text{m}$  dicken Schichten notwendig. Die Röntgendaten nach dem Sputtern zeigen, dass sich die Ir-Kristallite bei der Koaleszenz nach wenigen Nanometern als Ganzes aneinander ausrichten. Zu diesem Zeitpunkt besitzen sie schon eine laterale Größe von mehreren 100 nm.



**Abbildung 5.54:** Verschiedene Mechanismen der Texturverbesserung beim Wachstum von Iridium mit dem Zweistufenprozess; bei den angegebenen Schichtdicken (grobe Werte) ist der jeweilige Mechanismus am effektivsten

Der in Abb. 5.50 beobachtete Übergang von einzelnen Ir-Kristalliten zu einem geschlossenem Netzwerk kann mit dem aus der Literatur beschriebenen "Liquid-Like-Coalescence" (LLC) Mechanismus beschrieben werden [Ick83, Rei86]. Getragen wird der LLC-Prozess von der Oberflächendiffusion auf den Inseln, die bei isolierten Kristalliten deren Form bestimmt. Berühren sich zwei Kristallite, so entsteht an der Kontaktstelle eine Konzentrationssenke und damit eine gerichtete Oberflächendiffusion (Abb. 5.55). Diese führt zu einem Auffüllen der entstehenden "Kerben" und damit zu einer Verrundung der Morphologie, die man auch in den REM-Aufnahmen (Abb. 5.50) beobachtet. Ist eine der Inseln deutlich kleiner, so wird sie wie in Abb. 5.55 angedeutet, völlig von diesem Umtransport erfasst. Bei diesem Verschmelzen können sich nun die Kristallite, wie oben beschrieben, aneinander ausrichten und eine mittlere Orientierung einnehmen. Ist ein Kristallit nicht völlig vom Umtransport erfasst worden, so entsteht eine Nahtstelle (Defekt), die ihrerseits ausheilen oder z.B. beim weiteren Dickenwachstum überwachsen werden kann. Auch hier besitzt der entstehende Kristallit eine andere Orientierung wie die beiden Inseln. Nach [Ick83] ist dieser Prozess am effektivsten bei Materialien mit einer geringen Anisotropie, einer hohen Koordination, einer dichtesten Packung der Atome im Kristallgitter und nicht-orientierten Bindungen. Iridium und allgemein Metalle (wie die in Kap. 5.2.2-5.2.4) stellen Prototypen einer Materialklasse mit diesen spezifischen Eigenschaften dar. Auch die bei der nachfolgenden Diamantabscheidung oftmals beobachtete limitierte Bindungsstärke zwischen dem Metall und der oxidischen Unterlage begünstigt die Ausrichtung der Wachstumsinseln.



**Abbildung 5.55:** LLC-Prozess (bei stark unterschiedlich großen Kristalliten): (a) Zwei Kristallite, die geringfügig gegeneinander verdreht sind, berühren sich; (b) bei der Koaleszenz verrunden die Ecken durch Diffusionsprozesse; der kleinere Kristallit wird vollständig vom Umtransport erfasst; der entstehende Kristallit besitzt eine andere Orientierung als die beiden ursprünglichen Inseln; (c) die endgültige Form des Kristalliten bildet sich durch Oberflächendiffusion aus

Sobald die Ir-Schicht geschlossen ist und eine bestimmte Dicke erreicht hat, ist eine Umorientierung auf dem Substrat nicht mehr möglich. Für die weitere signifikante Texturverbesserung (Abb. 5.51) zwischen 20 und 150 nm (ca. Faktor 4) sind dann Prozesse, bei denen die Defekte überwachsen werden (z.B. Disklinationsbildung in Kap. 2.5.3 und [Sch02]) verantwortlich. Bei diesen Prozessen betrifft die Texturverbesserung nur noch den Teil der Schicht der durch Anlagerung weiterer Atome entsteht (Abb. 5.54 (c)).

#### Einfluß der Fehlorientierung der oxidischen Wachstumsoberfläche auf die Texturverbesserung

Nachdem es zu einer starken gegenseitigen Ausrichtung der Ir-Inseln untereinander kommt, stellt sich die Frage, welchen Einfluß die Mosaizität des Substrats für die Fehlorientierung des Iridiums überhaupt besitzt. Um dies zu klären wurden 20 nm dicke Ir-Schichten auf verschiedenen YSZ-Wachstumsoberflächen im selben Prozess (0.004 nm/s) abgeschieden. Die jeweilige Fehlorientierung für die YSZ- und Ir-Schichten sind in Tabelle 5.12 zusammengestellt. In Kap. 5.1.2 konnten durch Wachstum dicker Schichten und durch einen Hochtemperaturtemperprozess YSZ-Schichten minimaler Mosaizität auf Silizium ( $< 0.5^\circ$ ) hergestellt werden. Im Vergleich dazu besitzt die ungetemperte, nur 30 nm dicke YSZ-Schicht eine deutlich höhere Fehlorientierung von über  $1.30^\circ$  im Tilt und  $0.85^\circ$  im Twist. Vergleicht man nun die Mosaizitätswerte der 20 nm dicken Ir-Schichten, die auf diesen drei YSZ-Pufferschichten im gleichen Prozess (0.004 nm/s) abgeschieden wurden, so stellt man keine signifikanten Unterschiede fest. Mit ca.  $0.75^\circ$  im Tilt und  $0.50^\circ$  im Twist stimmen diese Werte sehr gut mit der geringen Mosaizität der in diesem Kapitel schon untersuchten 19 nm dicken Ir-Schicht überein. Dies bestätigt noch einmal, dass der für die Texturverbesserung entscheidende Prozess die Selbstausrichtung der Ir-Inseln im Anfangsstadium des Wachstums ist. Die Fehlorientierung der Wachstumsoberfläche scheint zumindest im Bereich von unter  $2^\circ$  keine entscheidende Rolle zu spielen. Selbst auf einem YSZ(001)-Einkristall stellt man mit  $0.50^\circ$  und  $0.30^\circ$  nur geringfügig kleinere Werte für die Fehlorientierung der Ir-Schicht fest.

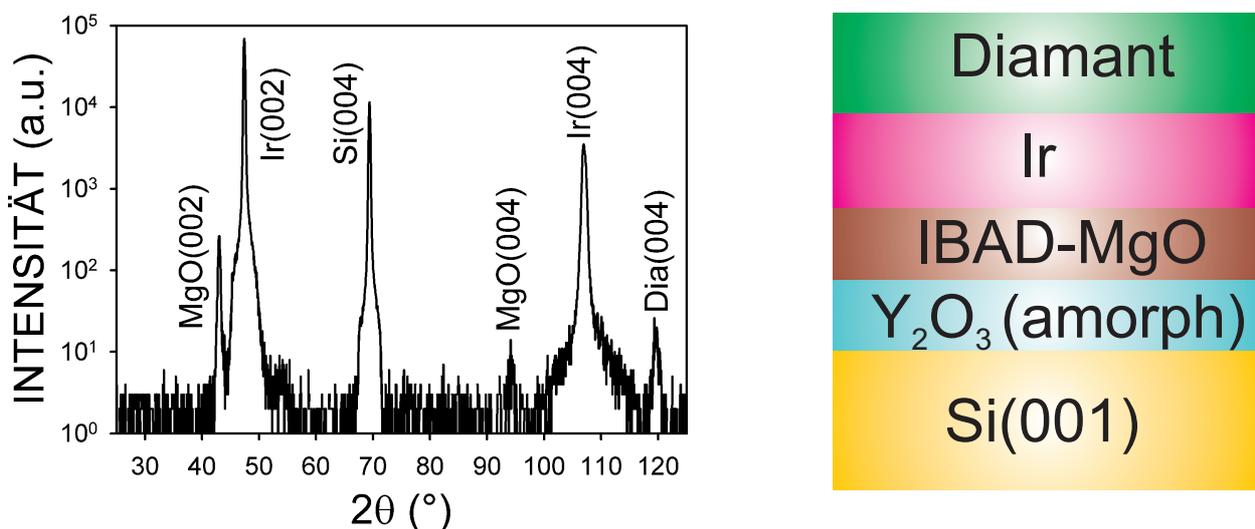
Substrat	YSZ Tilt ( $^\circ$ )	YSZ Twist ( $^\circ$ )	Ir Tilt ( $^\circ$ )	Ir Twist ( $^\circ$ )
30 nm YSZ/Si(001)	1.31	0.87	0.76	0.53
30 nm YSZ/Si(001) getempert	0.39	0.43	0.71	0.54
200 nm YSZ/Si(001)	0.40	0.34	0.78	0.48
YSZ(001) Einkristall	$< 0.03$	$< 0.03$	0.50	0.30

**Tabelle 5.12:** Mosaizitätswerte von 20 nm Ir (0.004 nm/s) auf verschiedenen YSZ-Wachstumsoberflächen; die Tilt- und Twistwerte wurden aus den Halbwertsbreiten von  $\omega$ -Scans der YSZ(002)- und Ir(002)-Reflexe ( $\chi=0^\circ$ ) bzw. Azimutalscans der YSZ(311)- und Ir(311)-Reflexe ( $\chi=72.5^\circ$ ) mit der Korrektur nach Gl. 3.10 bestimmt

### 5.2.1.6 Ir auf IBAD-texturierten Pufferschichten: Konzept zur Abscheidung einkristalliner Schichten auf amorphen/polykristallinen Substraten

In diesem Kapitel werden sog. IBAD-texturierte MgO-Schichten als Wachstumsoberfläche für die Ir-Abscheidung benutzt. Mittels ionenstrahlunterstützter Deposition (**I**on **B**eam **A**ssisted **D**eposition, IBAD) ist es möglich auf unorientierten Substraten (polykristallin, amorph,...) Schichten mit einer polaren und azimutalen Vorzugsorientierung zu wachsen [See85]. Insbesondere für die Herstellung supraleitender Stromkabel wird diese Methode eingesetzt ("Coated Conductors" [Izu03, Mal05]). Dabei wird zuerst eine dünne Oxidschicht (typischerweise YSZ oder MgO) mittels IBAD auf ein polykristallines metallisches Band abgeschieden, bevor dann eine Schicht eines Hochtemperatursupraleiters (YBCO, BSCCO) aufgebracht wird [Gro99, Dzi02, Hue02]. Letztere trägt dann unterhalb der Sprungtemperatur den Strom ohne Widerstandsverlust. Diese Kabel können schon in einer Länge von mehreren 10 m hergestellt werden und finden in Feldversuchen erste Anwendungen [Mal05]. Für die supraleitenden Eigenschaften ist entscheidend, dass die Körner innerhalb der Schicht eine möglichst geringe Fehlorientierung besitzen [Dim90]. Da die Fehlorientierung der IBAD-Wachstumsoberfläche entscheidenden Einfluß auf die Kristallqualität der supraleitenden Schicht besitzt, wird intensiv an der Optimierung der IBAD-Pufferschichten gearbeitet. Die bislang besten Mosaizitätswerte werden für MgO-Schichten von der Gruppe um P.Arendt am Los Alamos National Laboratory berichtet [Are04]. Typischerweise ist der Tilt mit ca.  $1.5^\circ$  deutlich niedriger als der Twist mit über  $3.2^\circ$  [Fin04, Kre04].

In Kap. 5.2.1.3 konnten Ir-Schichten mit einer Mosaizität unter  $0.3^\circ$  auf YSZ-Pufferschichten mit um eine Größenordnung höheren Fehlorientierung ( $2-3^\circ$ ) abgeschieden werden. Diese Werte liegen im Bereich der besten IBAD-texturierten Schichten. In diesem Kapitel wird untersucht, ob sich diese Texturverbesserung auch auf IBAD-texturierten Pufferschichten erzielen lässt und in einem nächsten Schritt, ob heteroepitaktisches Diamantwachstum auf diesem Schichtpaket möglich ist. Hintergrund dieses neuen Konzepts ist die Möglichkeit einkristalline Funktionsschichten (neben Diamant) auf ein Substrat aufzubringen, das bzgl. seiner Eigenschaften (Größe, thermische Ausdehnung, Leitfähigkeit,...) maßgeschneidert ist.

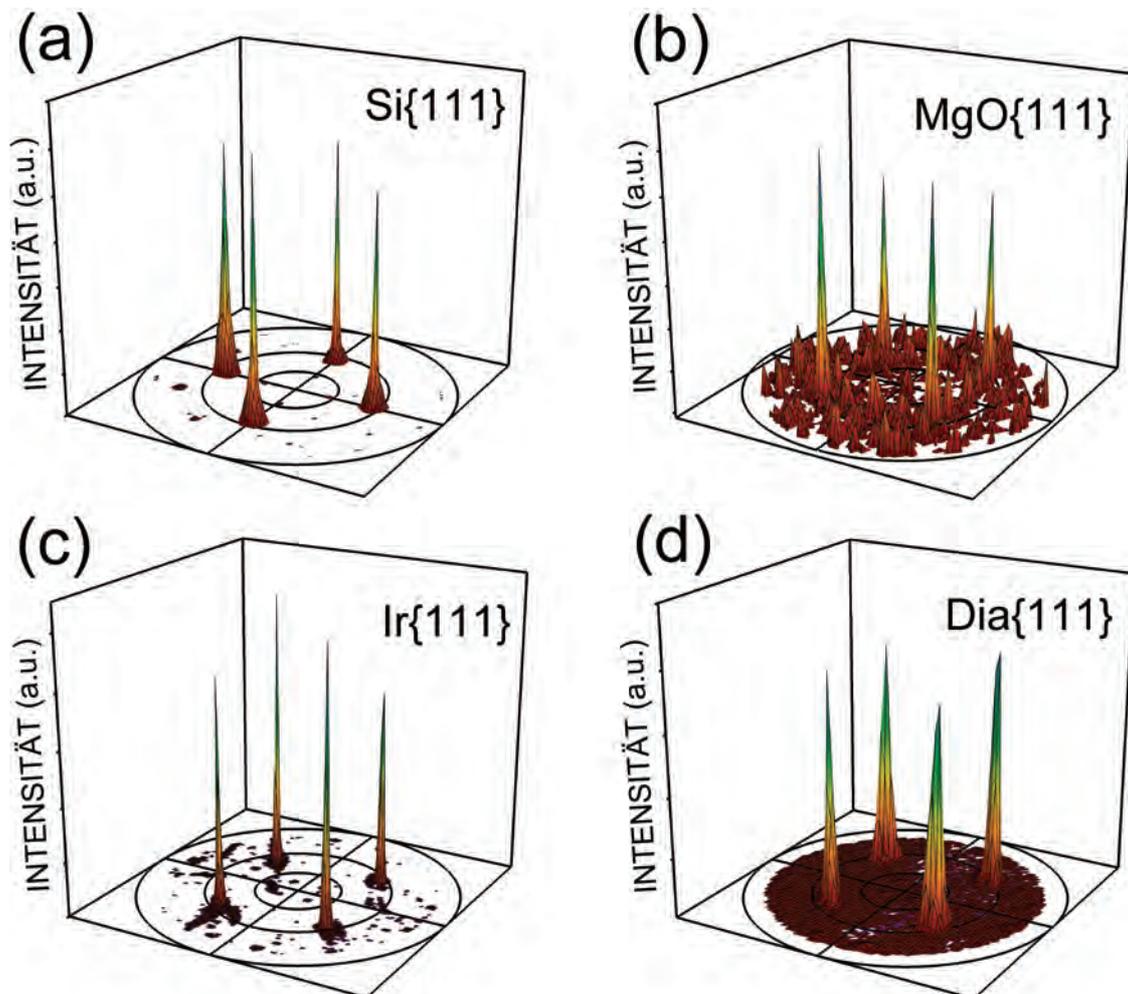
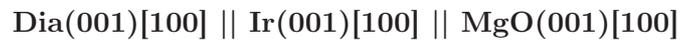


**Abbildung 5.56:**  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan von  $10\ \mu\text{m}$  Diamant /  $150\ \text{nm}$  Ir /  $100\ \text{nm}$  IBAD-MgO auf Siliziumträgermaterial ( $\chi=0^\circ$ )

Als Wachstumsoberfläche für die Ir-Abscheidung dienten im vorliegenden Fall  $100\ \text{nm}$  dicke IBAD-MgO-Schichten, die von der Gruppe um P.Arendt zur Verfügung gestellt wurden. Die Werte für Tilt und Twist variierten zwischen  $1.6-2.2^\circ$  bzw.  $4.1-5.5^\circ$ . Aus bisherigen Erfahrungen in der Diamantabscheidung erschien es in dieser ersten Versuchsreihe sinnvoll Silizium als Trägermaterial zu ver-

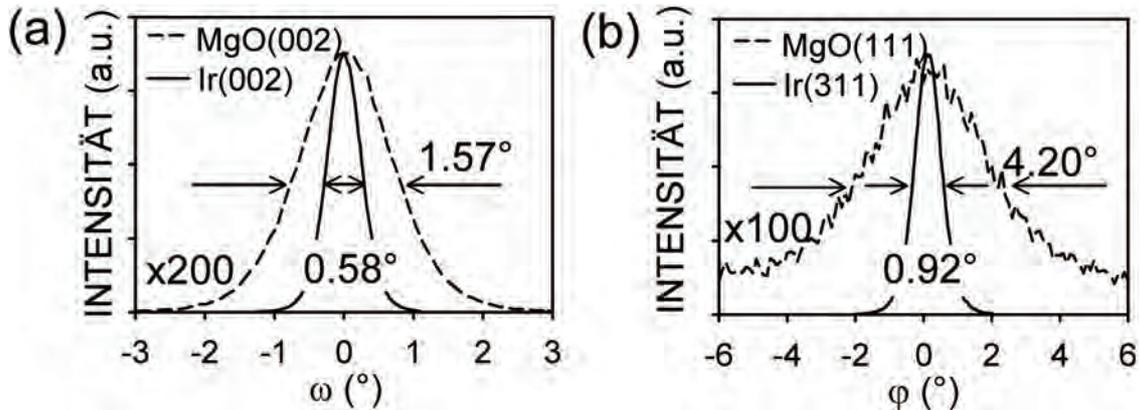
wenden. Die MgO-Schichten waren durch eine ca. 10 nm dicke amorphe  $Y_2O_3$ -Schicht vom Silizium getrennt. Nachfolgende Polfigurmessungen beweisen eindeutig, dass die Orientierungsinformation nicht vom Si-Substrat sondern durch den IBAD-Prozess auf die MgO-Schicht übertragen wurde. Anschließend wurden Ir-Schichten wieder mit dem Zweistufenprozess abgeschieden. Für die Diamantnukleation und das Wachstum wurden die in Kap. 4.3 angegebenen Standardparameter wie auf Ir/SrTiO<sub>3</sub>(001) verwendet.

Im  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan (Abb. 5.56) des gesamten Schichtpakets erkennt man lediglich die (00l)-Reflexe von Diamant, Iridium, MgO und des Siliziumträgermaterials. In den {111}-Polfiguren stellt man jeweils nur vier Pole bei einem Polarwinkel  $\chi=54.7^\circ$  fest (Abb. 5.57). Die Pole für die MgO-, Ir- und Diamantschicht treten bei identischen azimutalen Positionen auf. Die vier Si{111}-Pole sind dagegen um  $49^\circ$  um die Oberflächennormale gedreht. Dies beweist, dass die Vorzugsorientierung der MgO-Schicht während des IBAD-Prozesses aufgeprägt und nicht vom Si-Gitter übertragen wurde. Mit dem Zweistufenprozess gelingt es also epitaktische (001)-orientierte Ir-Schichten auch auf den MgO-Pufferschichten, die eine hohe Fehlorientierung besitzen, abzuschneiden. Ebenso konnte in weiteren Experimenten epitaktischer Diamant im Mikrowellenplasma auf diesem Schichtpaket gewachsen werden. Insgesamt ergibt sich folgende Epitaxiebeziehung für das gesamte Schichtpaket:



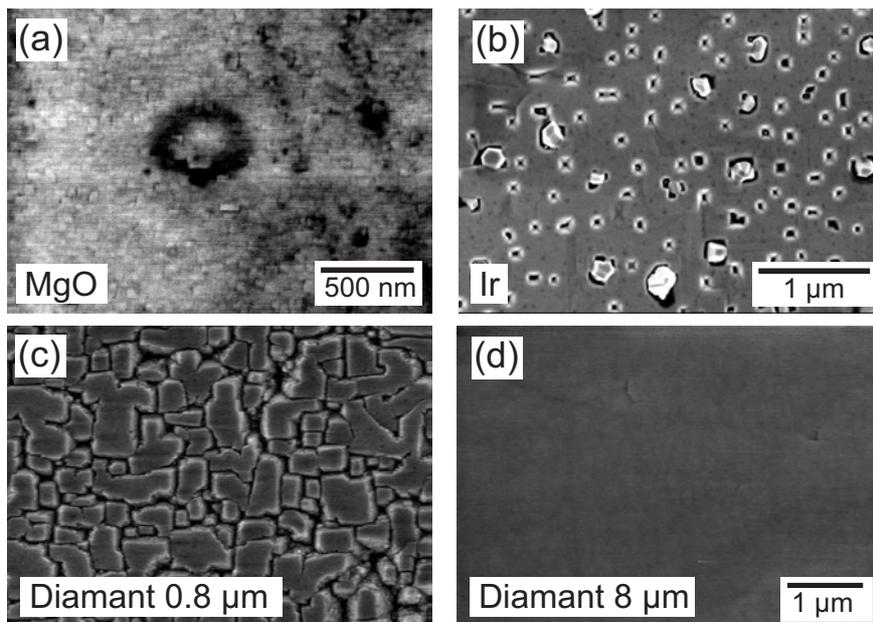
**Abbildung 5.57:** Diamant (10  $\mu\text{m}$ ) / Ir (150 nm) / IBAD-MgO (100 nm) auf Siliziumträgermaterial mit amorpher  $Y_2O_3$ -Zwischenschicht (10 nm): Polfiguren der (a) Si{111}- ( $2\theta=28.44^\circ$ ), (b) MgO{111}- ( $2\theta=36.94^\circ$ ), (c) Ir{111}- ( $2\theta=40.67^\circ$ ) und (d) Diamant{111}-Reflexe ( $2\theta=43.92^\circ$ )

Die Fehlorientierung der Schichten wurde wieder mit Rockingkurven und Azimutalscans bestimmt (Abb. 5.58). Für die 150 nm dicke Ir-Schicht ergibt sich ein Tilt von  $0.58^\circ$  und ein Twist von  $0.90^\circ$ . Damit tritt auch auf den IBAD-MgO-Schichten eine deutliche Texturverbesserung um den Faktor 3-4 verglichen mit den Ausgangswerten der MgO-Schicht durch den Zweistufenprozess auf.



**Abbildung 5.58:** Ir-Schicht (150 nm) auf IBAD-MgO-Pufferschicht (100 nm) mit dem Zweistufenprozess abgeschieden: (a)  $\omega$ -Scans der MgO- bzw. Ir(002)-Reflexe ( $\chi=0^\circ$ ) und (b)  $\phi$ -Scans der MgO(111)- bzw. Ir(311)-Reflexe ( $\chi=54.7^\circ$  bzw.  $72.5^\circ$ ); die Twistwerte von  $4.05^\circ$  bzw.  $0.90^\circ$  wurden nach Gl. 3.10 berechnet

In der REM-Aufnahme 5.59 (a) der IBAD-MgO Schicht beobachtet man noch einzelne Kristallite mit einer lateralen Größe von ca. 50 nm. An den Kanten, die entlang  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen verlaufen, erkennt man die mittels des IBAD-Prozess aufgeprägte Vorzugsorientierung. Verglichen mit den in den vorigen Kapiteln verwendeten YSZ-Schichten weisen die MgO-Schichten eine deutlich höhere Rauigkeit auf. Die Oberfläche der nachfolgend abgeschiedenen Ir-Schicht (150 nm) in Abb. 5.59 (b) ist noch nicht ganz geschlossen. Zwischen den Löchern erkennt man aber auch große glatte Bereiche.



**Abbildung 5.59:** REM-Aufnahmen: (a) IBAD-MgO Pufferschicht (100 nm), (b) Ir-Schicht (150 nm) mit dem Zweistufenprozess hergestellt, (c) 0.8  $\mu\text{m}$  Diamant auf Ir/IBAD-MgO(001) und (d) 8  $\mu\text{m}$  Diamant auf Ir/IBAD-MgO(001); die Kanten der Aufnahmen verlaufen parallel  $\langle 110 \rangle$

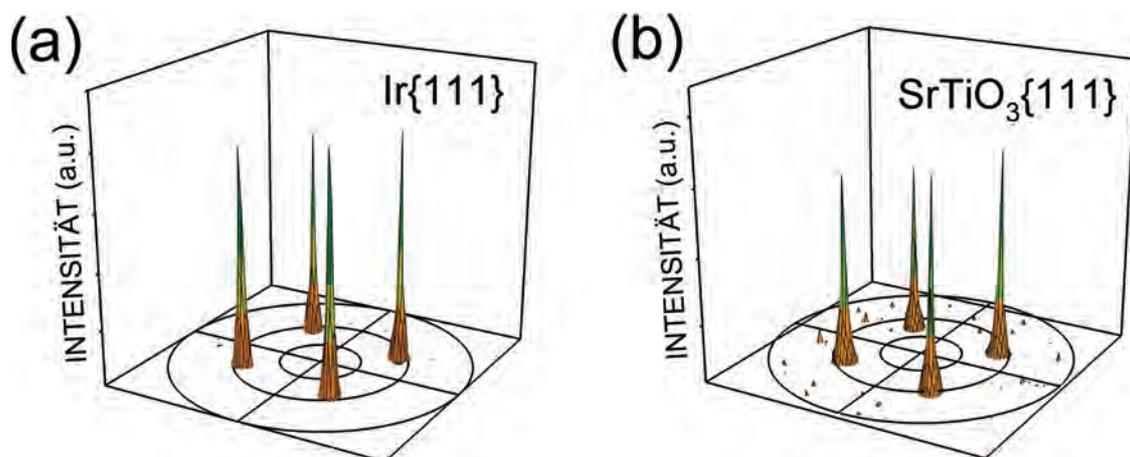
Wie schon erwähnt konnten epitaktische (001)-orientierte Diamantschichten auf diesen Ir-Wachstumsflächen abgeschieden werden. In der REM-Aufnahme 5.59 (c) einer ca.  $0.8 \mu\text{m}$  dicken Schicht erkennt man deutlich die orientierten Diamantkristallite. Nach 20 h Wachstum sind sie zu einer geschlossenen Diamantschicht (ca.  $8 \mu\text{m}$ ) zusammengewachsen (Abb. 5.59 (d)).

Für Letztere misst man einen Tilt von  $0.88^\circ$  und einen Twist von  $4.13^\circ$ . Diese Werte liegen im Bereich der besten Diamantschichten direkt auf Silizium [Thu98b]. Aufgrund der begrenzten Probenzahl und Problemen mit der Stabilität der MgO-Schichten unter den Diamantnukleationsbedingungen konnte die Fehlorientierung sowohl des Iridiums als auch des Diamants nicht weiter optimiert werden.

Zusammenfassend wurde in diesem Kapitel ein neues Konzept vorgestellt, wie Ir-Wachstumsflächen mit geringer Mosaizität mit Hilfe von IBAD-texturierten Pufferschichten auf amorphen bzw. polykristallinen Substraten abgeschieden werden können. Grundlage hierfür ist wieder, dass durch den Zweistufenprozess eine starke Texturverbesserung der Ir-Schichten verglichen mit der oxidischen Unterlage auftritt. Desweiteren konnten (001)-orientierte Diamantschichten mit geringer Mosaizität auf diesem Schichtpaket abgeschieden werden. In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, dass auf Iridium auch andere Funktionsschichten wie Zinkoxid mit hoher Kristallqualität hergestellt, sowie auch andere Metallschichten mit geringer Mosaizität auf oxidischen Pufferschichten aufgebracht werden können. Somit sollte es nun möglich sein, auch diese Materialien mit dem vorgestellten Konzept auf "beliebigen" Unterlagen/Substraten, die für Anwendungen maßgeschneidert sind, in einkristalliner Form bereitzustellen. Dieses Ziel wurde von der "Los Alamos Gruppe" in [Fin04] wie folgt formuliert: "IBAD technique could serve as a universal technological process to integrate amorphous and polycrystalline substrates with various oxide and semiconductor films that need to be grown with good biaxial texture". Die Ir-Schichten schließen diese "Lücke" zwischen den relativ schlecht orientierten IBAD-texturierten Schichten auf amorphen bzw. polykristallinen Substraten zu epitaktischen Funktionsschichten, die für Anwendungen nur eine sehr geringe Fehlorientierung besitzen dürfen.

### 5.2.1.7 Ir-Zwischenschichten: Konzept zur Texturverbesserung epitaktischer Schichten am Beispiel von $\text{SrTiO}_3$

In diesem Kapitel wird ein fundamental neues Konzept zur Texturverbesserung von epitaktischen Schichten am Beispiel von  $\text{SrTiO}_3$  vorgestellt. Im Gegensatz zur üblichen Strategie des Dickenwachstums wird hierbei durch Einfügen einer Ir-Zwischenschicht die Mosaizität in dem oberflächennahen Bereich verringert. Grundlegend ist hierfür die Tatsache, dass Ir-Schichten, die mit dem Zweistufenprozess abgeschieden werden, eine weitaus geringere Fehlorientierung als die darunterliegende Wachstumsoberfläche besitzen.

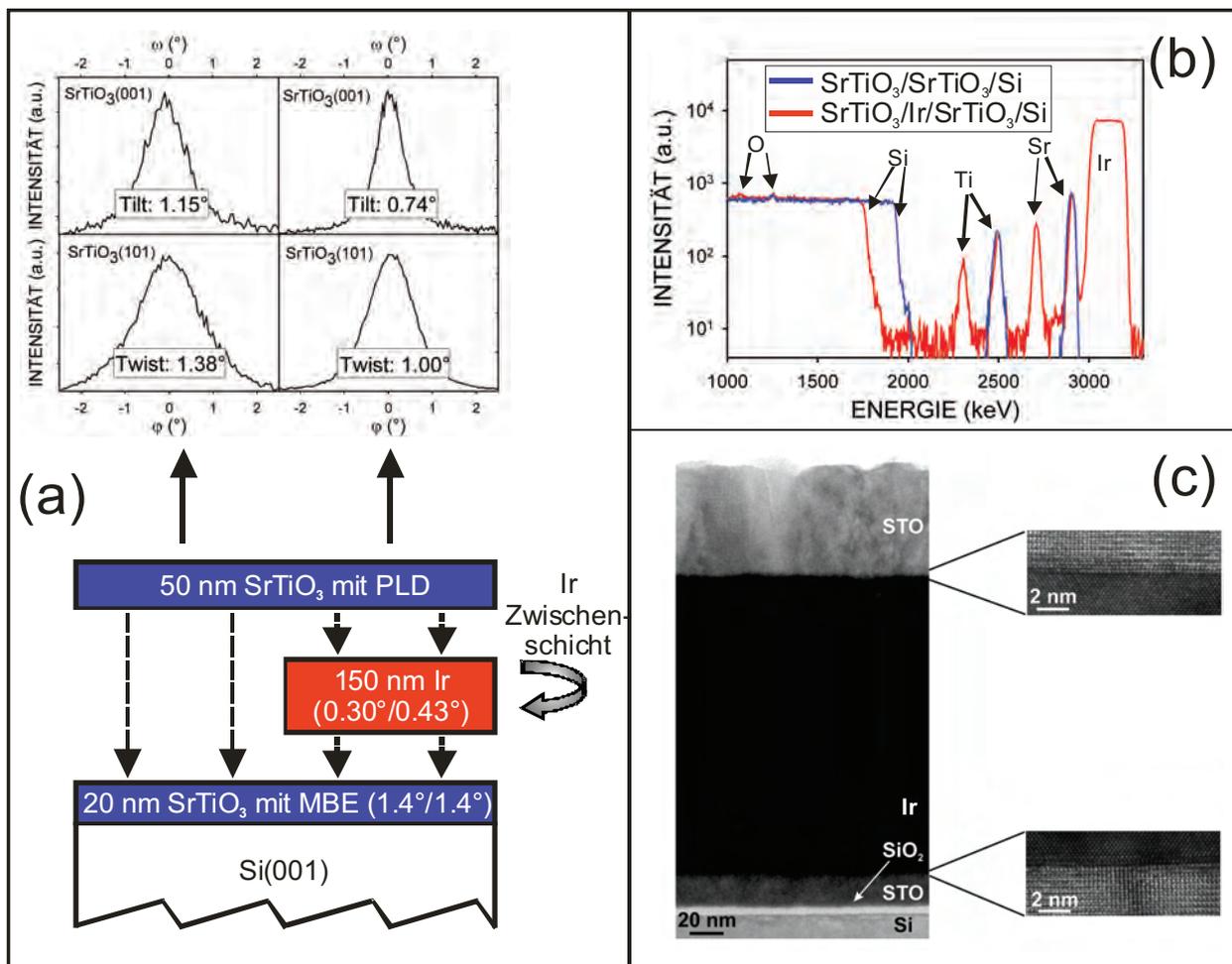


**Abbildung 5.60:** 50 nm  $\text{SrTiO}_3$  (PLD) / 150 nm Ir / 20 nm  $\text{SrTiO}_3$  (MBE) / Si(001): Polfiguren der (a)  $\text{Ir}\{111\}$ -Reflexe ( $2\theta=40.66^\circ$ ) und (b) der  $\text{SrTiO}_3\{111\}$ -Reflexe ( $2\theta=39.95^\circ$ )

Im vorliegenden Fall wurden als Ausgangsmaterial 20 nm dicke SrTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Si(001) benutzt, die mittels MBE von der Gruppe um Prof. Schlom an der Penn State University hergestellt wurden. Es wurden zwei Proben mit etwa der gleichen Mosaizität (1.4°/1.4°) ausgewählt und auf eine dieser Proben wurde eine 150 nm dicke Ir-Schicht mit dem Zweistufenprozess aufgebracht. Wie schon in Kap. 5.2.1.1 dargestellt, besitzt Letztere eine deutlich geringere Fehlorientierung von 0.30° bzw. 0.43°. Anschließend wurde in einem gemeinsamen Prozess 50 nm SrTiO<sub>3</sub> mittels PLD auf diese beiden Proben (SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) und Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si(001)) abgeschieden. Somit kann der Einfluß der Iridiumzwischen-schicht auf die Textur der oberen SrTiO<sub>3</sub>-Schicht untersucht werden. In Abb. 5.61 (a) ist die Schichtabfolge noch einmal schematisch dargestellt. Die Polfigurmessungen in Abb. 5.60 zeigen, dass die zweite SrTiO<sub>3</sub>-Schicht epitaktisch auf dem Iridium mit einer “cube-on-cube” Epitaxiebeziehung (also unverdreht) aufwächst:



Für das Konzept entscheidend ist nun, dass sich durch Einschieben der Ir-Zwischenschicht die Textur des weitergewachsenen SrTiO<sub>3</sub> deutlich verbessern lässt. Aus den Rockingkurven und Azimutalscans in Abb. 5.61 (a) ergibt sich, dass die SrTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) mit Texturwerten von 0.74°/1.00° um etwa 0.4° besser orientiert ist als die homoepitaktisch weitergewachsene SrTiO<sub>3</sub>-Schicht. Die eingeschobene Iridiumschicht wirkt offensichtlich als “Texturkompressor”.



**Abbildung 5.61:** (a) Mosaizität von 50 nm PLD-SrTiO<sub>3</sub> auf 20 nm MBE-SrTiO<sub>3</sub>/Si(001). Auf der linken Seite der Probe wurde die PLD-SrTiO<sub>3</sub>-Schicht direkt auf die MBE-SrTiO<sub>3</sub>-Pufferschicht abgeschieden und auf der rechten Seite auf eine Ir-Zwischenschicht (150 nm); die Twistwerte wurden mit der Korrektur nach Gl. 3.10 bestimmt; (b) RBS-Spektren der linken und rechten Probenhälfte; (c) XTEM-Aufnahme der rechten Probenhälfte: 50 nm PLD-SrTiO<sub>3</sub> / 150 nm Ir / 20 nm MBE-SrTiO<sub>3</sub>/ Si(001)

Da Iridiumsichten auf YSZ/Si(001) noch deutlich bessere Texturwerte aufweisen ( $0.15^\circ/0.15^\circ$ ) und sich YSZ auf Silizium wesentlich einfacher herstellen lässt, wurden SrTiO<sub>3</sub>-Schichten auch auf Ir/YSZ/Si(001) abgeschieden. Die Mosaizität liegt bei  $0.44^\circ$  und  $0.40^\circ$  für Tilt und Twist. Somit sind die Texturbreiten nochmals geringer als für die zuvor beschriebene SrTiO<sub>3</sub>-Schicht auf Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si(001), was vermutlich auf die geringere Fehlorientierung der Iridiumsicht zurückzuführen ist. Vergleicht man diese Werte mit denen von (20 nm) MBE SrTiO<sub>3</sub> auf Si(001) (zur Verfügung gestellt von Motorola) und mit den vorliegenden Literaturwerten von  $0.5^\circ$  [Yuz00], so weisen die Schichten auf Ir/YSZ/Si(001) einen vergleichbar geringen Tilt auf. Die Twistwerte sind mit  $0.4^\circ$  jedoch deutlich niedriger als die Werte der Schichten von Motorola mit ca.  $1^\circ$ . Nach Aussage von Prof. Schlom, einem Experten auf dem Gebiet der MBE-Abscheidung u.a. von SrTiO<sub>3</sub>, eröffnet die bislang direkt auf Silizium nicht erreichte Qualität der SrTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Ir/YSZ/Si(001) neue Anwendungsgebiete als Pufferschicht z.B. für Ferroelektrika [Kim06b].

Auch die großflächige Abscheidung von SrTiO<sub>3</sub> auf einem Ir/YSZ/Si(001) 4-Zoll-Wafer konnte inzwischen realisiert werden. Bei der ersten Probe lag dabei die Schichtdickenabweichung der SrTiO<sub>3</sub>-Schicht (40 nm) unter 20% bei einer Textur von  $0.79^\circ/0.43^\circ$ . An dieser Stelle können durch weitere Experimente die Ergebnisse sicherlich noch verbessert werden.

Neben dem Aspekt der Texturverbesserung zeigen die Experimente auch, dass nicht nur Iridium auf oxidischen Wachstumsoberflächen wie SrTiO<sub>3</sub> epitaktisch mit geringer Fehlorientierung abgeschieden werden kann, sondern umgekehrt auch SrTiO<sub>3</sub> auf Iridium. Bislang traten in der Literatur Metallschichten nicht als Wachstumsoberflächen für die SrTiO<sub>3</sub>-Abscheidung auf. Betrachtet man sich die Grenzfläche SrTiO<sub>3</sub>-Iridium genauer, so kann mit RBS (im Rahmen der Meßgenauigkeit) keine Interdiffusion festgestellt werden (Abb. 5.61 (b)). In HRTEM-Aufnahmen beobachtet man an der Grenzfläche einen abrupten Übergang vom Ir- zum SrTiO<sub>3</sub>-Gitter und die Grenzfläche ist über den ganzen Bereich kristallin (Abb. 5.61 (c)). In weiteren Experimenten wurden auch YSZ-Schichten mit PLD auf Ir-Wachstumsoberflächen unterschiedlicher Orientierung abgeschieden [Fis06]. Auch in diesem Fall erhält man epitaktische Schichten geringer Fehlorientierung, die jedoch aufgrund des großen Gittermisfits verdreht zum Ir-Gitter aufwachsen.

### 5.2.1.8 ZnO-Abscheidung auf der Ir(111)-Wachstumsoberfläche

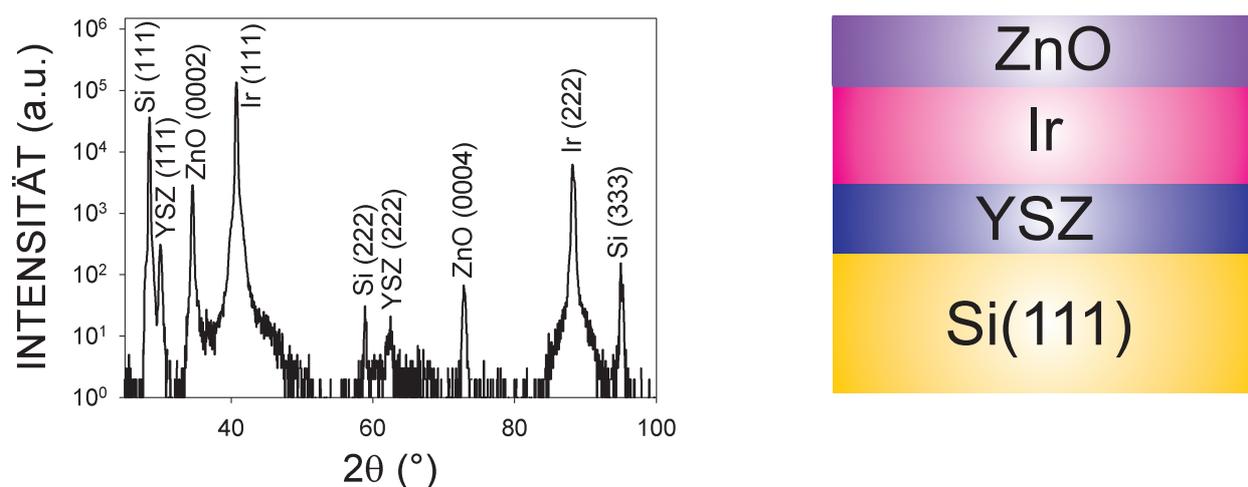


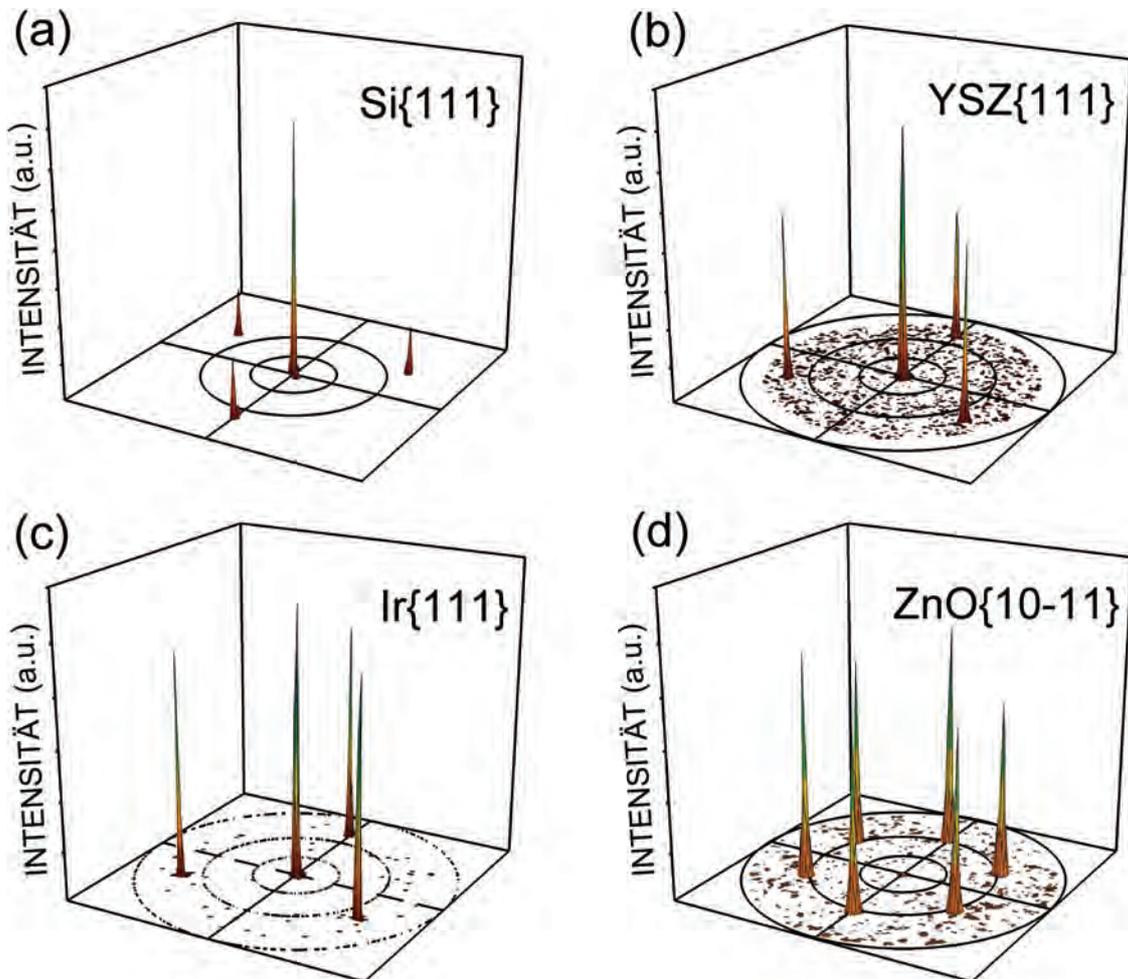
Abbildung 5.62:  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan von 70 nm ZnO / 150 nm Ir / 40 nm YSZ / Si(111) ( $\chi=0^\circ$ )

Im letzten Kapitel wurde gezeigt, dass SrTiO<sub>3</sub>-Schichten auf Ir-Wachstumsoberflächen epitaktisch mit sogar geringerer Fehlorientierung als bei homoepitaktischem Wachstum deponiert werden können. Jetzt wird die Abscheidung eines weiteren oxidischen Materials nämlich des II-VI-Halbleiters

Zinkoxid (ZnO) auf den in Kap. 5.2.1.3 beschriebenen (111)-orientierten Ir-Schichten untersucht. Als Halbleiter findet dotiertes ZnO eine Vielzahl von Anwendungen, z.B. in der Optoelektronik als Alternative zu GaN in Leuchtdioden, als piezoelektrisches Material oder in Dünnschichtsolarzellen [Kli06]. In letzter Zeit erregen auch ZnO-Strukturen reduzierter Dimensionalität wie Nanosäulen oder Quantenpunkte großes Interesse [Pau06]. ZnO kristallisiert in der hexagonalen Wurtzitstruktur ( $a_{\text{ZnO}}=3.26 \text{ \AA}$ ,  $c_{\text{ZnO}}=5.21 \text{ \AA}$ ). In dieser Arbeit wurde ZnO mittels PLD auf (111)-orientierten Ir-Schichten auf YSZ/Si(111) abgeschieden. Die genauen Prozessparameter sind in [Bay07] zu finden.

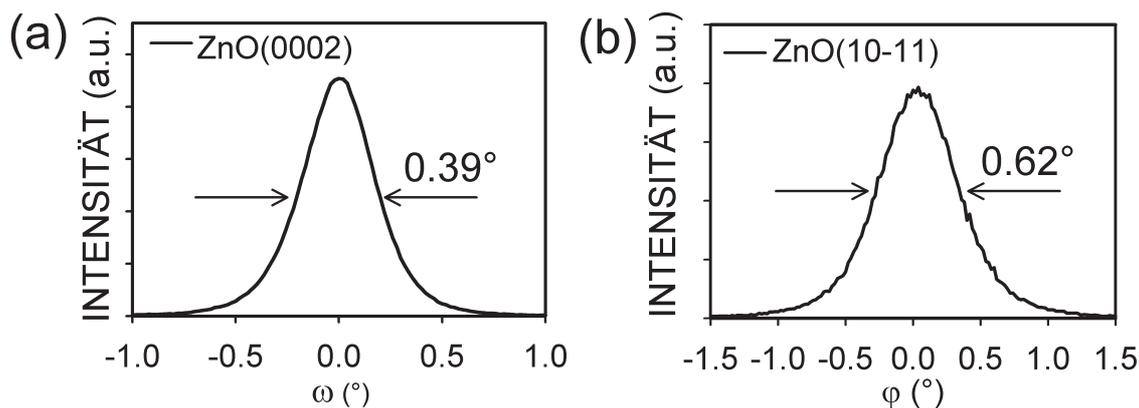
Im  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan 5.62 einer ca. 70 nm dicken ZnO-Schicht auf 150 nm Ir/YSZ/Si(111) erkennt man nur die (000h)-Reflexe des ZnO sowie die (hhh)-Reflexe der Pufferschichten und von Silizium. Desweiteren zeigen die Polfiguren in Abb. 5.63, dass nur eine ZnO-Texturkomponente mit folgender Epitaxiebeziehung vorliegt:

$$\text{ZnO}(0001)[100] \parallel \text{Ir}(111)[1-10] \parallel \text{YSZ}(111)[1-10] \parallel \text{Si}(111)[0-11]$$



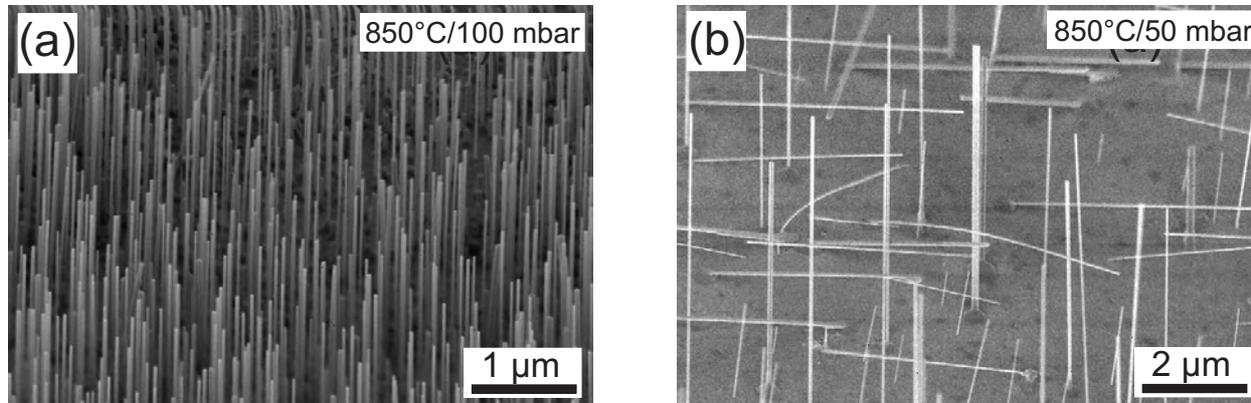
**Abbildung 5.63:** ZnO-Schicht (70 nm) auf Ir/YSZ/Si(111): Polfiguren der (a) Si{111}- ( $2\theta=28.44^\circ$ ) (b) YSZ{111}- ( $2\theta=29.97^\circ$ ) (c) Ir{111}- ( $2\theta=40.67^\circ$ ) und (d) ZnO{10-11}-Reflexe ( $2\theta=36.53^\circ$ )

Die als Wachstumsoberfläche verwendeten Ir-Schichten, die mit dem Zweistufenprozess hergestellt wurden, besitzen eine geringe Mosaizität von  $0.26^\circ$  bzw.  $0.29^\circ$ . Die darauf mittels PLD hergestellten ZnO-Schichten (70 nm) weisen eine etwas höhere Fehlorientierung von  $0.39^\circ$  im Tilt und  $0.58^\circ$  im Twist auf (Abb. 5.64).



**Abbildung 5.64:** ZnO-Schicht (70 nm) auf Ir/YSZ/Si(111): (a)  $\omega$ -Scan des ZnO(0002)-Reflexes ( $\chi=0^\circ$ ) und (b)  $\varphi$ -Scan des ZnO(10-11)-Reflexes ( $\chi=60.7^\circ$ ); der Twistwert von  $0.58^\circ$  wurde nach Gl. 3.10 berechnet

Neben ZnO-Schichten konnten auf den (111)-orientierten Ir-Schichten auch ZnO-Nanosäulen von Mitarbeitern am Lehrstuhl von Prof. Sauer (Universität Ulm) mit einem CVD Verfahren hergestellt werden [Pri07]. Wie in den REM-Abbildungen 5.65 gezeigt, erhält man je nach Prozessparametern (Temperatur, Druck) aufrechte oder eher horizontal liegende Säulen. Für optoelektronische Anwendungen besitzt die Verwendung einer metallischen Unterlage einen großen Vorteil. Das Iridium wirkt wie ein Spiegel und zusammen mit dem Brechungsindexsprung am anderen Ende der Säule ist damit ohne weiteres Zutun eine Resonatorstruktur gebildet. Erste Laseraktivität konnte schon beobachtet werden.

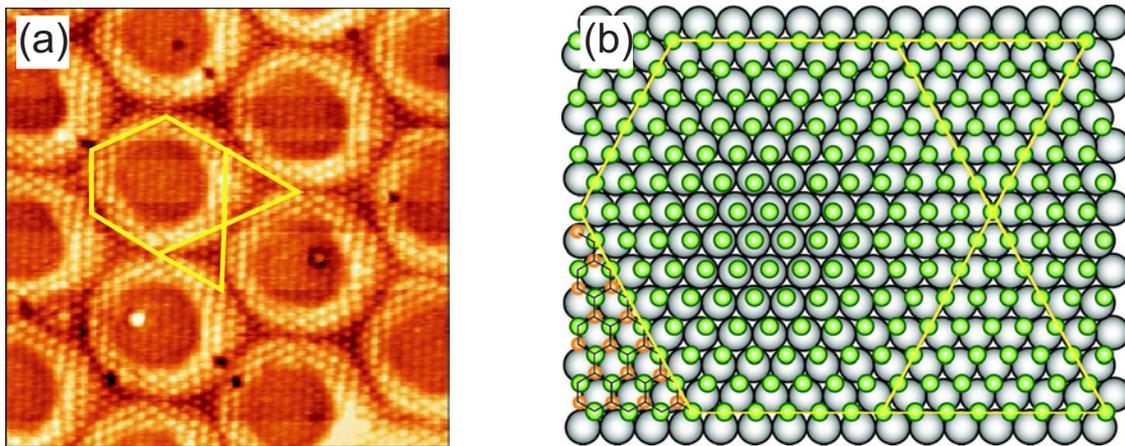


**Abbildung 5.65:** REM-Abbildungen von ZnO-Nanosäulen auf Ir/YSZ/Si(111) hergestellt mit einem CVD-Verfahren an der Universität Ulm [Pri07]

### 5.2.2 Rhodium(111): Substrate für das h-BN Nanomesh

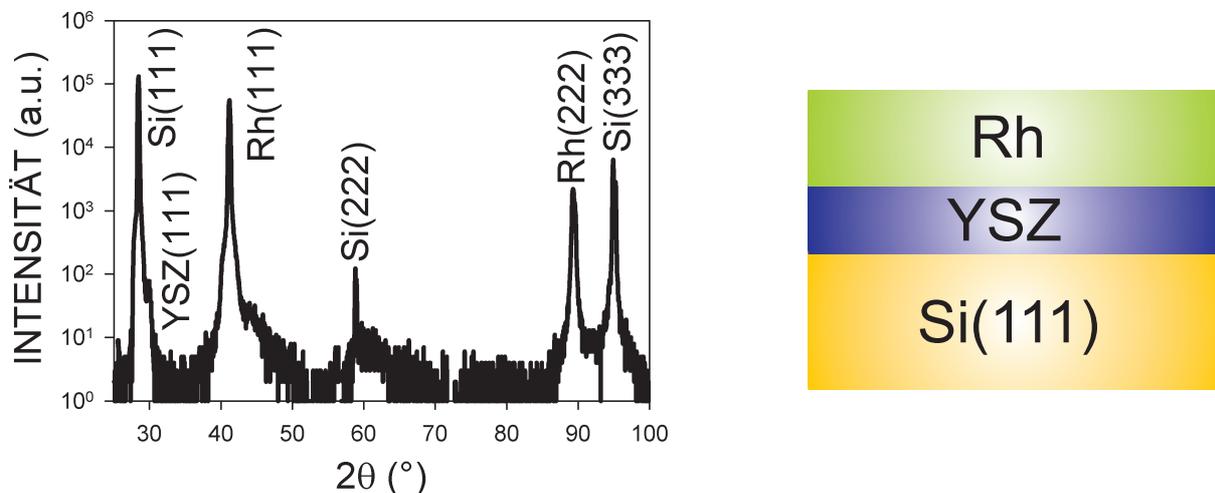
Im Rahmen des EU-Projekts “NANOMESH” wurden in dieser Arbeit Rhodium-Filme als Substrate für die Abscheidung des sog. h-BN Nanomesh hergestellt [Cor04]. Das Nanomesh besteht aus einer Atomlage von hexagonalem Bornitrid und wurde bislang auf der Rhodium(111)- und der Ruthenium(0001)-Wachstumsoberfläche durch thermische Zersetzung von Borazin hergestellt [Ber07, Gor07]. Grundlage für die selbstorganisierte Ausbildung dieser Nanostruktur ist der Gittermisfit und die Bindungsstärke zu den darunterliegenden Metallatomen [Las07]. Das Nanomesh besitzt eine komplexe hexagonale Struktur mit annähernd 400 Atomen in der Elementarzelle [Bun07]. Dabei treten “Poren” mit einem Durchmesser von ca. 2 nm und einer Periodizität von 3.2 nm auf

(Abb. 5.66). Innerhalb der Poren besitzen die B- und N-Atome eine starke Bindung zum darunterliegenden Metall. Im Gegensatz dazu sind die Randbereiche weniger ans Substrat gebunden, sondern weisen eine Korrugation von ca.  $0.6 \text{ \AA}$  auf. Interessant ist das Nanomesh unter anderem deshalb, weil es einen periodischen, stark modulierten Potentialverlauf für die selektive Adsorption von Makromolekülen darstellt. Es konnten schon periodische Strukturen von Makromolekülen hergestellt werden, an denen anschließend weitere funktionelle Gruppen adsorbiert werden können (z.B. Naphthalocyanine oder  $C_{60}$  [Cor04, Ber07]).



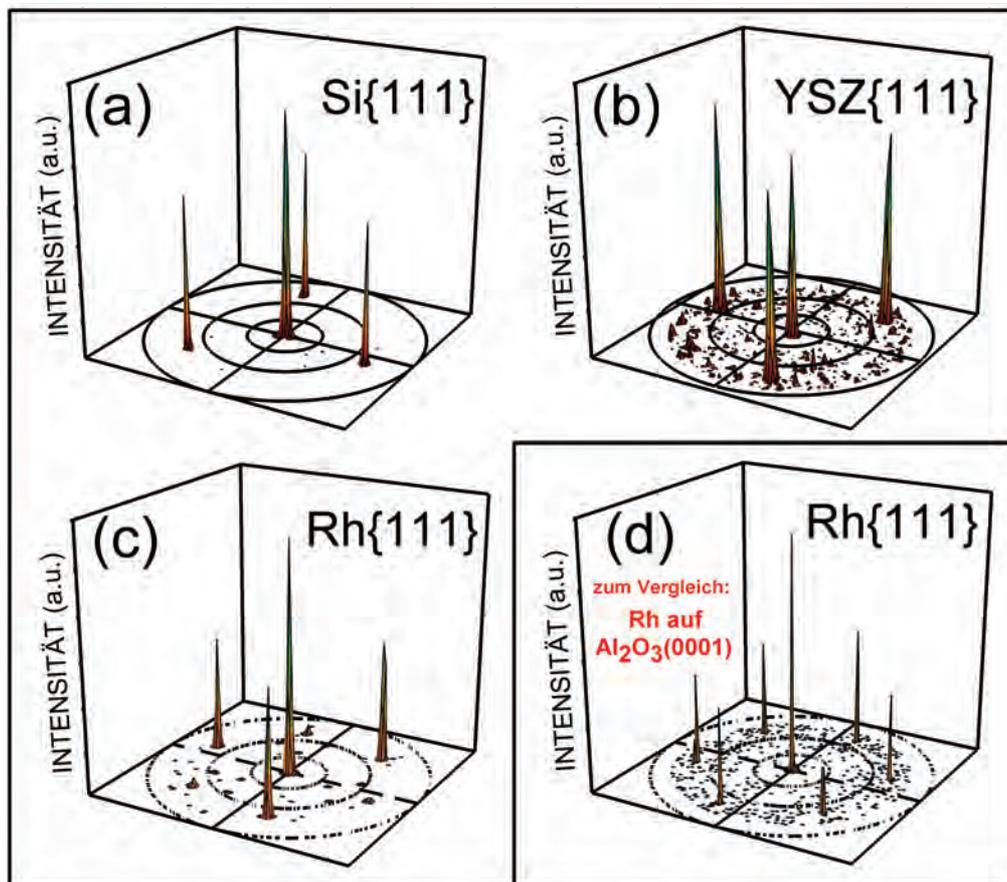
**Abbildung 5.66:** h-BN Nanomesh auf Rh/ $Al_2O_3(0001)$ : (a) STM-Aufnahme (konstanter Strom) bei 77 K ( $9.4 \times 9.4 \text{ nm}^2$ ,  $I=1 \text{ nA}$ ,  $V=-2 \text{ mV}$ ), nur eine atomare Spezies (wahrscheinlich N) ist sichtbar; (b) Atomistisches Modell für die Anordnung der N-Atome (grün) auf der Rh(111)-Oberfläche (grau); mehrere komplette h-BN Einheiten sind am unteren linken Ende gezeigt [Ber07]

Für die Nanomesh-Abscheidung wurde zu Beginn in der Gruppe um J.Osterwalder (Universität Zürich) ein Rhodium-Einkristall (ca. 8 mm Durchmesser) verwendet [Cor04]. Diese Einkristalle sind aber aufgrund der hohen Materialkosten (220 \$/g, Stand Oktober 2007) nur in geringer Größe verfügbar. Deshalb wurde an der Universität Augsburg im Rahmen des EU-Projekts "NANOMESH" ein Verfahren entwickelt, Rh(111)-Wachstumsflächen mit Hilfe von dünnen Filmen auf großflächigen und preisgünstigen Substraten bereitzustellen.



**Abbildung 5.67:**  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan von 150 nm Rh / 40 nm YSZ / Si(111) ( $\chi=0^\circ$ ); die Rhodium-Schicht wurde mit dem Zweistufenprozess abgeschieden

Die Kristallstruktur von Rhodium ist wie bei Iridium kubisch flächenzentriert mit einer ähnlich großen Gitterkonstanten ( $a_{Rh} = 3.83 \text{ \AA}$ ,  $a_{Ir} = 3.84 \text{ \AA}$ ). In einem ersten Schritt konnten epitaktische Rh-Filme auf Saphir(0001)-Substraten ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) hergestellt werden, die jedoch aufgrund der Symmetrie der Saphir-Wachstumsoberfläche aus zwei äquivalenten Texturkomponenten bestehen (Abb. 5.68 (d)). Aufgrund der bekannten Vorteile von Silizium als Substrat wurden als Nächstes Rh-Filme auf Silizium abgeschieden. Als Ausgangsmaterial dienten dabei 4-Zoll Si(111)-Wafer, auf die mittels PLD eine ca. 40 nm dicke kubische YSZ-Pufferschicht aufgebracht wurde. Wie in Kap. 5.1.4 beschrieben, besitzen die (111)-orientierten YSZ-Schichten nur eine Texturkomponente mit vernachlässigbarem Anteil an Zwillingsorientierung. Dies ist die Voraussetzung um einkristalline Rh-Filme auf diesen Pufferschichten abzuscheiden. Die Fehlorientierung der verwendeten YSZ-Schichten lag zwischen  $1.0\text{-}1.5^\circ$ . Mit Hilfe des in Kap. 5.2.1.1 für Iridium vorgestellten Zweistufenprozesses wurden darauf 150 nm dicke Rh-Schichten gewachsen. Im  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scan in Abb. 5.67 beobachtet man nur den Rh(111)-Peak und die (hhh)-Reflexe der YSZ-Schicht bzw. des Si-Substrats. Es liegt also eine (111)-orientierte Rh-Schicht vor.



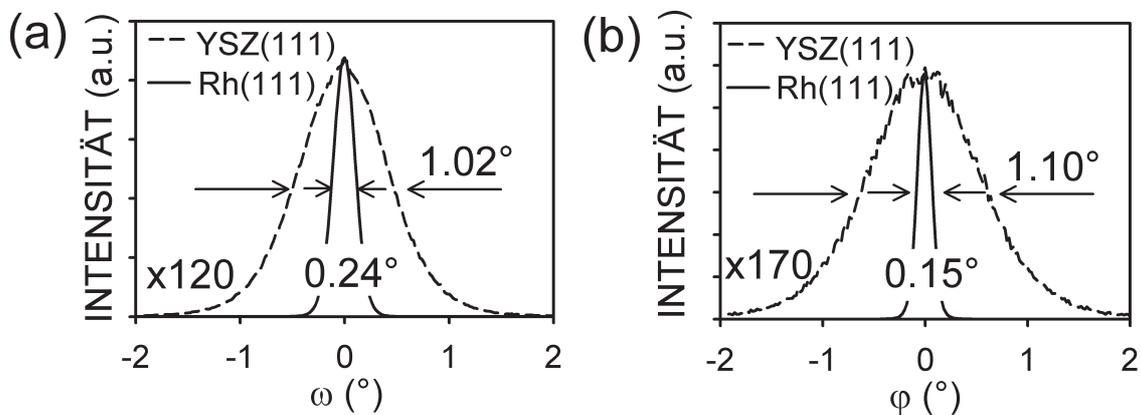
**Abbildung 5.68:** Rh-Schicht (150 nm) auf YSZ/Si(111): Polfiguren der (a) Si{111}- ( $2\theta=28.44^\circ$ ), (b) YSZ{111}- ( $2\theta=29.97^\circ$ ) und (c) Rh{111}-Reflexe ( $2\theta=41.07^\circ$ ); die untersuchte Rh-Schicht weist noch einen Anteil von ca. 1% Zwillingsorientierung auf. (d) Rh-Schicht (150 nm) auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): Polfigur des Rh{111}-Reflexes ( $2\theta=41.07^\circ$ )

Mit Hilfe von Polfiguren wurde die azimutale Ausrichtung bestimmt. In Abb. 5.68 (c) treten für den Rh{111}-Reflex lediglich drei Maxima bei einem Polarwinkel von  $\chi=70.5^\circ$  auf. Es liegt also nur eine Texturkomponente mit folgender Epitaxiebeziehung vor:

$$\text{Rh}(111)[1-10] \parallel \text{YSZ}(111)[1-10] \parallel \text{Si}(111)[0-11]$$

Wie Iridium wächst Rhodium unverdreht auf der YSZ-Schicht auf. Der Anteil der Zwillingsorientierung ( $60^\circ$ -Rotation um Oberflächennormale) für optimierte Schichten kann aus  $\varphi$ -Scans mit höherer Auflösung auf unter 0.5% abgeschätzt werden.

Für die Abscheidung des h-BN Nanomesh ist es von Vorteil, wenn die Rhodium-Schichten auf YSZ/Si(111) eine geringe Fehlorientierung besitzen. Nach den ersten 20 nm, die bei der extrem geringen Aufwachsrate (0.004 nm/s) des Zweistufenprozesses abgeschieden wurden, besitzt die Rh-Schicht typische Tilt- und Twistwerte von  $0.70^\circ$  bzw.  $0.55^\circ$ . Verglichen mit den deutlich höheren Werten der darunterliegenden YSZ-Schicht ( $1.02^\circ/1.10^\circ$ ) hat also auch hier eine deutliche Texturverbesserung mit Hilfe einer langsamen Wachstumsrate stattgefunden. Die Fehlorientierung der Rh-Schicht liegt im Bereich der in Kap. 5.2.1.5 untersuchten 19 nm dicken Ir-Schicht auf YSZ/Si(001) ( $0.81^\circ/0.41^\circ$ ), die ebenfalls bei sehr geringer Rate abgeschieden wurde. Nach weiterem Wachstum auf 150 nm ergibt sich für die Rh-Schicht eine Mosaizität von  $0.24^\circ$  im Tilt und  $0.13^\circ$  im Twist (Abb. 5.69). Diese sehr geringen Werte liegen sogar noch unter denen, die man typischerweise auf den Saphireinkristallen erhält (ca.  $0.3$ - $0.5^\circ$ ). Es können also mit dem für Iridium entwickelten Zweistufenprozess (Kap. 5.2.1.1) auch einkristalline Rh-Schichten auf Silizium abgeschieden werden.

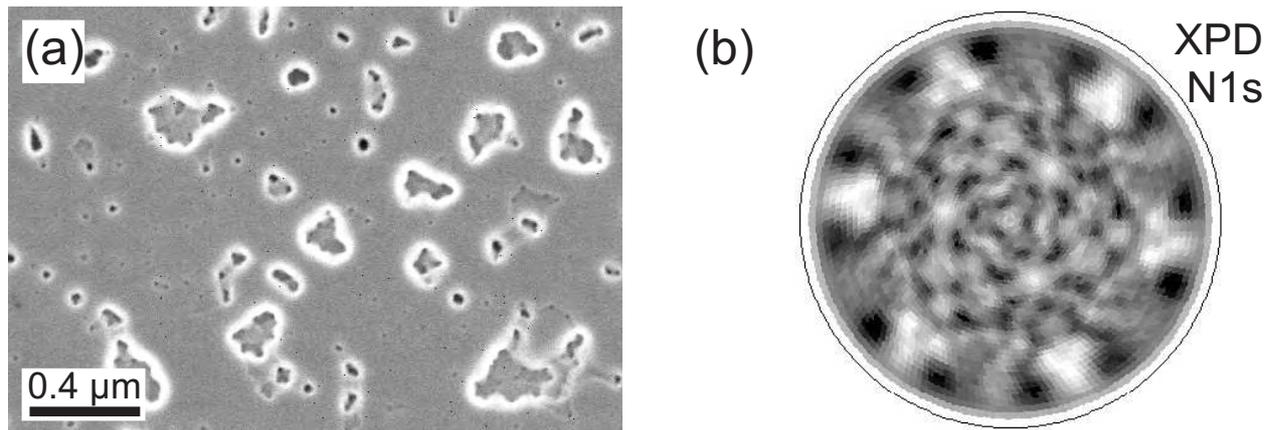


**Abbildung 5.69:** Rh-Schicht (150 nm) auf YSZ/Si(111): (a)  $\omega$ -Scans des YSZ bzw. Rh(111)-Reflexes ( $\chi=0^\circ$ ) und (b)  $\varphi$ -Scans des YSZ bzw. Rh(111)-Reflexes ( $\chi=70.5^\circ$ ); die Twistwerte von  $1.04^\circ$  bzw.  $0.13^\circ$  wurden nach Gl. 3.10 berechnet

Wie in der REM-Aufnahme 5.70 (a) zu sehen, weisen die Oberflächen der Rh-Schichten noch größere Löcher auf. In dem glatten Zwischenbereichen konnte jedoch das BN-Nanomesh von der Gruppe um J.Osterwalder in Zürich schon erfolgreich abgeschieden werden. Das XPD-Pattern des N 1s-Niveaus weist eine 3-zählige Symmetrie auf (Abb. 5.70 (b)). Verwendet man dagegen Rh-Schichten auf Saphir mit den zwei Texturkomponenten als Substrate, so weist auch das Nanomesh zwei verschiedene Orientierungen auf, was sich in einer 6-zähligen Symmetrie der entsprechenden XPD-Pattern äußert.

Zusammenfassend wurden in diesem Kapitel einkristalline Rh-Schichten (Fehlorientierung  $< 0.25^\circ$ ) mit dem für Iridium entwickelten Zweistufenprozess auf YSZ/Si(111) 4-Zoll Wafern hergestellt. In der Literatur findet man nur wenige Berichte über epitaktische Rh-Schichten auf (001)-orientierten Einkristallen (MgO [Del93], Cu/MgO [Del86], NaCl,Ag [Mil74], Cu,Ag,Au [Luk86]). Die einzige Angabe zur Mosaizität wird in [Har96] mit  $2.6^\circ$  für den Tilt auf MgO(001) angegeben und liegt weit über den in dieser Arbeit erreichten Werten.

Als Substrat für die Abscheidung des BN-Nanomesh besitzen diese Schichten auf einem großflächigen Substrat entscheidende Vorteile gegenüber der anfänglichen Verwendung von Rh-Einkristallen. Der sehr hohe Materialpreis und die limitierte Größe dieser Einkristalle lässt nur eine begrenzte Anzahl von Experimenten zu. Desweiteren dauert die Präparation der Rh-Oberfläche (wiederholtes Annealing-Sputtern) vor der Nanomesh-Abscheidung aufgrund von Verunreinigungen im Einkristall mehrere Tage im Gegensatz zu den Rh-Schichten mit ihrem begrenzten Volumen (typ. Sputterzeit:

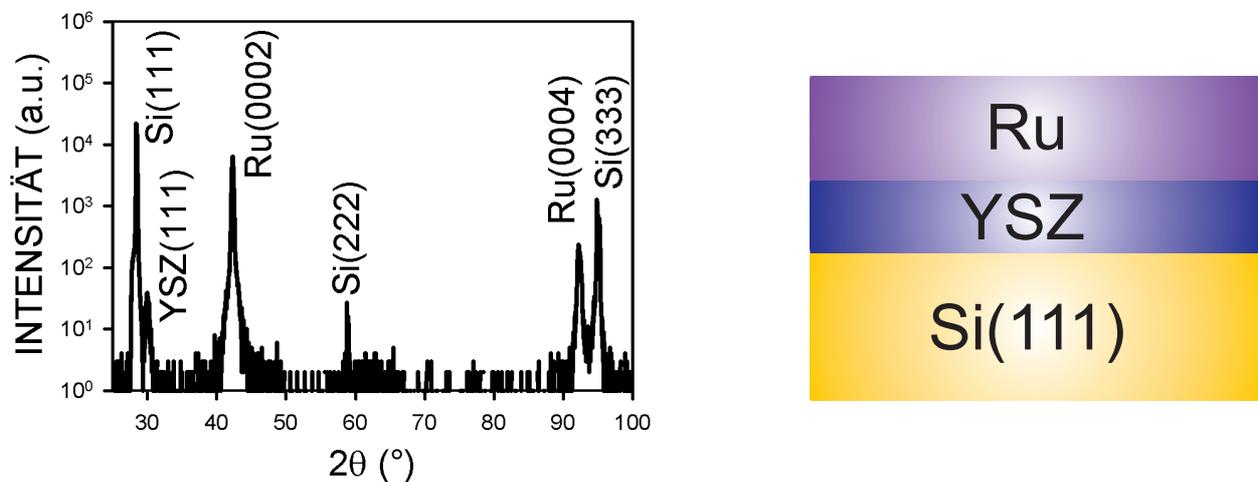


**Abbildung 5.70:** (a) REM-Aufnahme einer Rh-Schicht (150 nm) auf YSZ/Si(111); (b) h-BN Nanomesh auf Rh/YSZ/Si(111): XPD-Pattern des N 1s-Niveaus

wenige Stunden). Das Nanomesh wurde in jüngster Vergangenheit auf den an der Universität Augsburg hergestellten Rh-Schichten von mehreren internationalen Gruppen reproduziert. Somit können in Zukunft eine Vielzahl weiterführender Experimente (z.B. in Flüssigkeiten) mit diesen Substraten durchgeführt werden, um das Potential des Nanomesh als “Template” zur Funktionalisierung von Oberflächen weiter zu untersuchen.

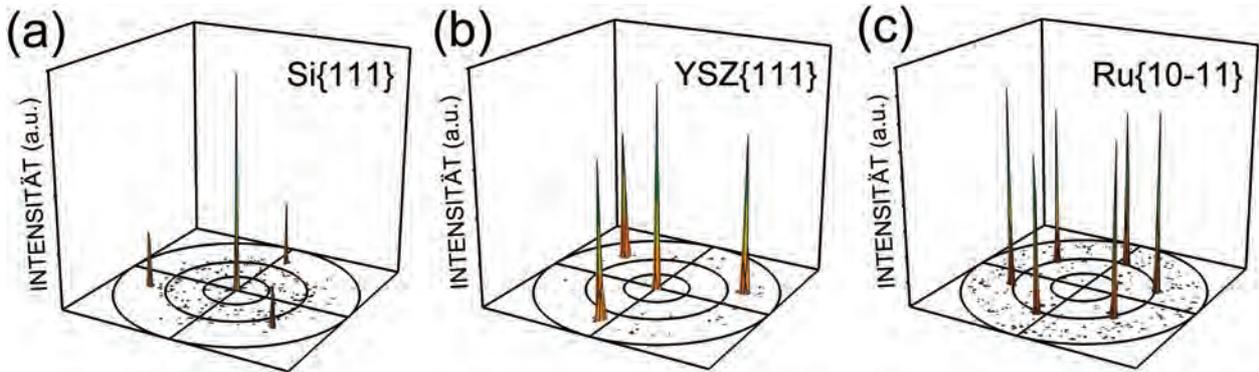
### 5.2.3 Ruthenium(0001): Substrate für das h-BN Nanomesh

Auch auf Ruthenium(0001)-Einkristallen konnte ein h-BN Nanomesh abgeschieden werden, das die gleiche Periodizität (3.2 nm) der Poren (Durchmesser 2 nm) zeigt wie auf der Rh(111)-Oberfläche [Gor07]. Beide Wachstumsoberflächen besitzen einen ähnlichen Gittermisfit von ca. 7% gegenüber der h-BN Basalebene und es bildet sich eine starke Bindung zwischen den Stickstoff- und den Metallatomen aus [Las07]. Die Kristallstruktur von Ruthenium ist hexagonal ( $a_{Ru} = 2.71 \text{ \AA}$ ,  $c_{Ru} = 4.28 \text{ \AA}$ ), wodurch das h-BN Nanomesh aus zwei Domänen besteht, die sich um eine Drehung von  $60^\circ$  um die Oberflächennormale unterscheiden. Eine zusätzliche Anwendung finden die in diesem Kapitel hergestellten Ru-Schichten als Wachstumsoberfläche für die Diamantabscheidung alternativ zu Iridium.



**Abbildung 5.71:**  $\theta$ - $2\theta$ -Scan von 150 nm Ru / 40 nm YSZ / Si(111) ( $\chi=0^\circ$ ); die Ruthenium-Schicht wurde mit dem Zweistufenprozess abgeschieden

Als Ausgangsmaterial dienen wieder 4-Zoll Si(111)-Wafer, auf denen sich eine ca. 40 nm dicke kubische YSZ-Pufferschicht befand. Die Fehlorientierung der verwendeten YSZ-Schichten lag zwischen 1-3°. Mit Hilfe des Zweistufenprozesses wurden darauf 150 nm dicke Ru-Schichten gewachsen. Im  $\vartheta$ -2 $\vartheta$ -Scan in Abb. 5.71 beobachtet man nur die Ru(0002)- bzw. Ru(0004)-Reflexe und die (hhh)-Reflexe der YSZ-Schicht bzw. des Si-Substrats. Die Ruthenium-Schicht besitzt also die gewünschte (0001)-Orientierung ( $c_{Ru} \parallel$  Oberflächennormale).

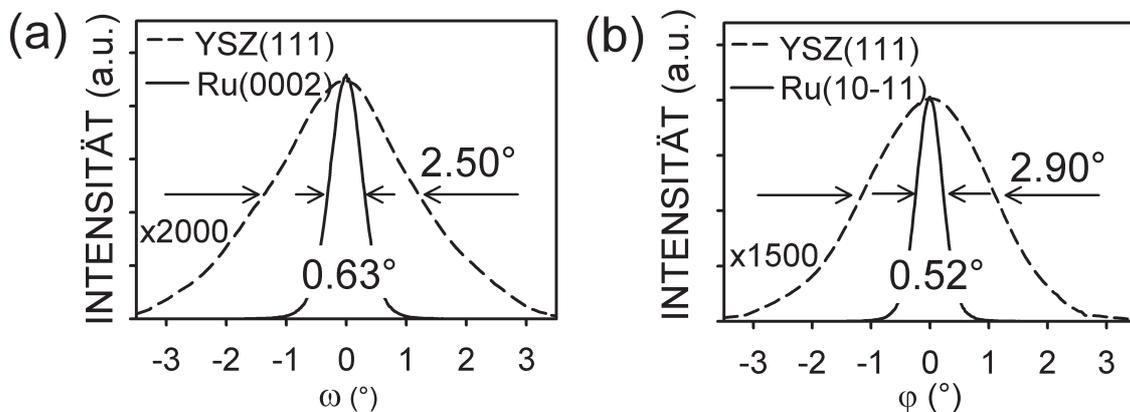


**Abbildung 5.72:** Ru-Schicht (150 nm) auf kubischem YSZ/Si(111) mit dem Zweistufenprozess abgeschieden: Polfiguren der (a) Si{111}- (b) YSZ{111}- und (c) Ru{10-11}-Reflexe

In der Polfigur des Ru{10-11}-Reflexes in Abb. 5.72 (c) treten sechs Maxima bei einem Polarwinkel von  $\chi=60.7^\circ$  auf. Diese werden auch bei einem (0001)-orientierten Einkristall beobachtet und somit besitzt die Ruthenium-Schicht auf YSZ/Si(111) nur eine Texturkomponente mit folgender Epitaxiebeziehung:

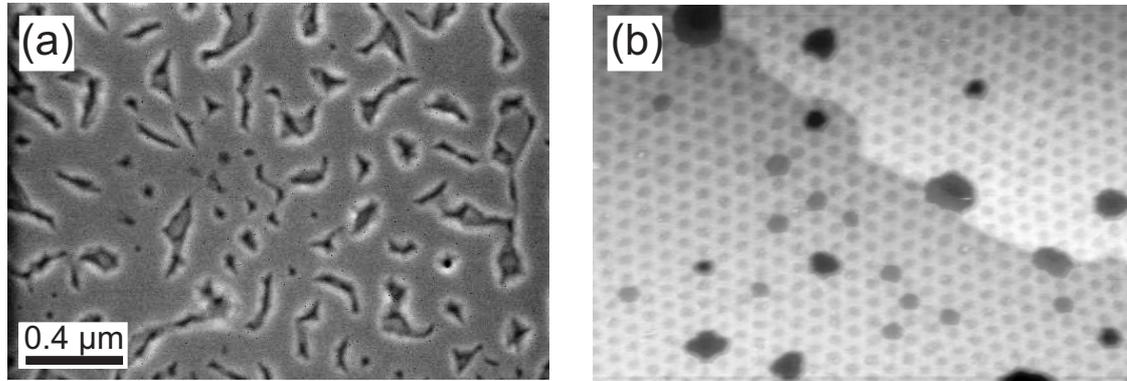


Wie schon in den vorigen Kapiteln für Iridium und Rhodium beobachtet, weisen die Ru-Schichten, die mit dem Zweistufenprozess abgeschieden wurden, eine deutlich geringere Fehlorientierung als die YSZ-Pufferschicht auf. Unter optimierten Prozessbedingungen erhält man minimale Werte von  $0.63^\circ$  im Tilt und  $0.37^\circ$  im Twist (Abb. 5.73). Diese Werte sind um den Faktor 4 bzw. 6 geringer als die hohe Mosaizität der verwendeten YSZ-Schicht von über  $2^\circ$ .



**Abbildung 5.73:** Ru-Schicht (150 nm) auf YSZ/Si(111): (a)  $\omega$ -Scans des YSZ(111) bzw. Ru(0002)-Reflexes ( $\chi=0^\circ$ ) und (b)  $\varphi$ -Scans des YSZ(111)- bzw. Ru(10-11)-Reflexes ( $\chi=70.5^\circ$  bzw.  $60.7^\circ$ ); die Twistwerte von  $2.29^\circ$  bzw.  $0.37^\circ$  wurden nach Gl. 3.10 berechnet

In der REM-Aufnahme 5.74 (a) der Ruthenium-Oberfläche erkennt man noch viele Löcher, die aber nicht bis zur Grenzfläche zum YSZ reichen. Dazwischen erstrecken sich glatte Bereiche mit sehr geringer Rauigkeit ( $RMS < 0.5 \text{ nm}$ ). An der Universität Giessen (Prof. Over) konnte das BN-Nanomesh auf diesen Ru-Schichten erfolgreich abgeschieden werden. Die Abbildung 5.74 (b) zeigt eine STM-Aufnahme, auf der deutlich die Poren zu erkennen sind. Die genaue Natur der größeren dunklen Bereiche ist noch nicht verstanden.



**Abbildung 5.74:** (a) REM-Aufnahme einer Ru-Schicht (150 nm) auf YSZ/Si(111); (b) STM-Aufnahme (74 nm × 52 nm) des BN-Nanomeshs auf Ru/YSZ/Si(111) (aufgenommen von A.Goriachko / Universität Giessen)

Insgesamt konnten epitaktische (0001)-orientierte Ruthenium-Filme mit einer geringen Mosaizität ( $< 0.63^\circ$ ) auf YSZ/Si(111) abgeschieden werden. Wie schon beim Wachstum der Ir- und Rh-Schichten in Kap. 5.2.1 bzw. 5.2.2 ist für die epitaktische Ausrichtung und die weitaus geringere Fehlorientierung verglichen mit der YSZ-Pufferschicht eine extrem langsame Rate während der ersten 20 nm entscheidend. Durch das Wachstum auf 4-Zoll Wafern stehen damit sehr viele Substrate für die nachfolgende Abscheidung des h-BN Nanomesh zur Verfügung. In der Literatur konnten keine Berichte einer epitaktischen Abscheidung von Ruthenium weder auf Oxideinkristallen noch auf Silizium gefunden werden.

#### 5.2.4 Platin(001) und Platin(111)

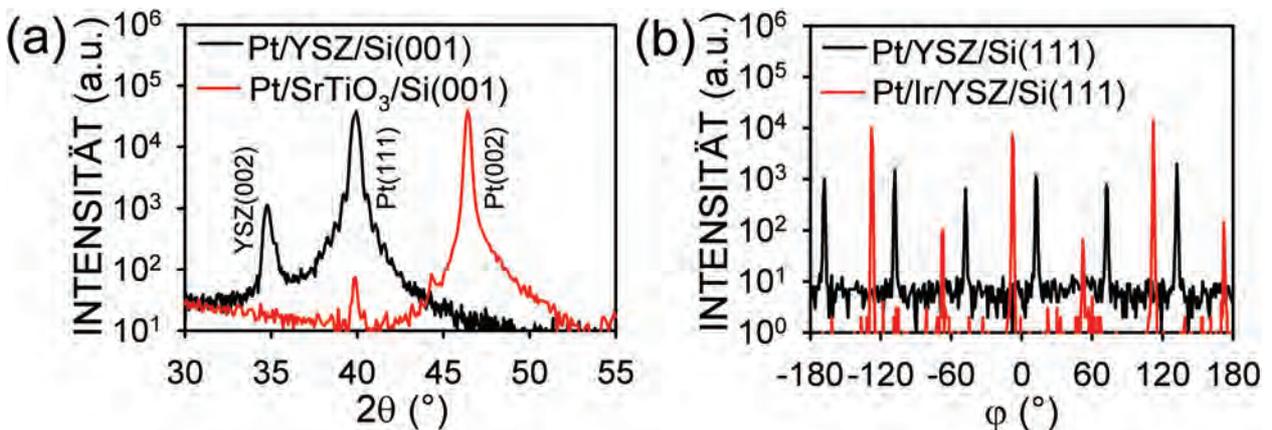
Als letztes Metall wird in diesem Kapitel die Abscheidung von epitaktischen Platinschichten auf Silizium betrachtet. Wie Iridium besitzt Platin eine fcc-Kristallstruktur mit einer ähnlich großen Gitterkonstante ( $a_{Pt} = 3.92 \text{ \AA}$ ,  $a_{Ir} = 3.84 \text{ \AA}$ ). (111)-orientierte Platinschichten werden von der Gruppe um K.Kobashi (Kobe Steel, Japan) als Wachstumsoberfläche für die epitaktische Diamantabscheidung benutzt [Tac97]. Die Platinschichten besitzen aufgrund der Symmetrie der verwendeten Saphir(0001)-Wachstumsoberfläche zwei Texturkomponenten ( $60^\circ$ -Rotation um Oberflächennormale); diese beiden Orientierungen finden sich dann auch in den Diamantschichten wieder. Dieser Ansatz ist somit ungeeignet, einkristallinen (111)-orientierten Diamant abzuscheiden. Zudem entsteht ein hoher thermischer Stress ( $> 4 \text{ GPa}$ ) zwischen Diamant und dem Saphir-Substrat beim Abkühlen von typischen Prozesstemperaturen ( $700^\circ\text{C}$ ) (Kap. 5.2.1). In diesem Kapitel wurden deshalb Si-Substrate zur Abscheidung von Platin verwendet, die thermisch viel besser zu Diamant passen ( $< 0.7 \text{ GPa}$  thermischer Stress).

**(001)-orientierte Pt-Schichten auf Silizium** Für das Wachstum von (001)-orientiertem Platin wurden Si(001)-Stücke ( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ) mit einer 40 nm dicken kubischen YSZ-Pufferschicht (Tilt/Twist:  $1.3^\circ/1.1^\circ$ ) verwendet. Darauf wurden 20 nm Pt bei extrem niedriger Rate von  $0.004 \text{ nm/s}$  (1. Schritt des Zweistufenprozesses) bei Temperaturen zwischen  $400^\circ\text{C}$  bis  $800^\circ\text{C}$  aufgedampft. Im Unterschied

zur Abscheidung von Iridium (Kap. 5.2.1.2) wurden bei diesen Prozessbedingungen nur (111)-orientierte Pt-Schichten mit einem hohen Grad an Verzwilligung (12 äquivalente Texturkomponenten) erhalten [Fis06] (Abb. 5.75 (a)). Um zu überprüfen, ob die relativ hohe Fehlorientierung ( $> 1^\circ$ ) der YSZ-Pufferschichten für das nicht-epitaktische Wachstum verantwortlich ist, wurde eine Pt-Schicht auf einen YSZ(001)-Einkristall abgeschieden (0.004 nm/s, 800°C). Jedoch auch hier wächst das Platin in der (111)-Orientierung mit Verzwilligung auf. In [Oka05] konnte mit Hilfe einer zusätzlichen (001)-orientierten Ir-Schicht auf YSZ/Si(001) die epitaktische Orientierung auf die Pt-Schicht übertragen werden.

Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit mit SrTiO<sub>3</sub> eine alternative Pufferschicht auf Si(001) als Substrat gewählt (vgl. Kap. 5.2.1.1). Der Gittermisfit zwischen Pt und SrTiO<sub>3</sub> ist sehr viel geringer als bei YSZ ( $a_{\text{SrTiO}_3} = 3.91 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{Pt}} = 3.92 \text{ \AA}$ ,  $a_{\text{YSZ}} = 5.15 \text{ \AA}$ ). Wiederum wurde eine 20 nm dicke Pt-Schicht auf SrTiO<sub>3</sub>(20 nm)/Si(001)-Substraten (Tilt/Twist: 0.5°/1.8°) bei Temperaturen zwischen 600-750°C bei niedriger Aufdampftrate (0.004 nm/s) abgeschieden. Auf diesen SrTiO<sub>3</sub>-Pufferschichten gelang es nun (001)-orientierte Pt-Schichten herzustellen (cube-on-cube Epitaxiebeziehung). Nach 50 nm ergaben sich minimale Texturwerte von 0.48° im Tilt und 0.28° im Twist. Auch für Pt-Schichten beobachtet man also eine drastische Texturverbesserung im Vergleich zur darunterliegenden oxidischen Pufferschicht (hier: SrTiO<sub>3</sub>), wenn zu Beginn eine extrem niedrige Wachstumsrate benutzt wird. Bislang konnten jedoch keine dickeren Schichten ( $> 50 \text{ nm}$ ) mit befriedigender Oberflächenqualität hergestellt werden.

Vergleicht man die Mosaizität der hergestellten Pt-Schichten mit Werten in der Literatur, so finden sich nur Angaben zum Tilt. Auf MgO-Einkristallen wird als bester Wert mit 0.2° ein niedrigerer und auf SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen mit 0.6° ein höherer Wert verglichen mit 0.48° berichtet. Auf Si(001) wurde epitaktisches Platin bislang mit Hilfe von mehreren Pufferschichten abgeschieden (Pd,Fe [Cha91b], CaF<sub>2</sub> [Hun93], TiN [Tiw94], MgO [Lee97, Che05], YSZ [Hor02, Tok00], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Aka04]). Man findet jedoch mit 0.81° (CaF<sub>2</sub>), 0.54° (TiN) und 0.35° (MgO) nur drei Angaben zum Tilt. Die ersten beiden Werte sind größer und der Wert für 130 nm Pt auf MgO/Si(001) [Che05] geringfügig kleiner als für die in dieser Arbeit hergestellten Pt-Schichten (maximale Schichtdicke 50 nm).



**Abbildung 5.75:** (a)  $\vartheta$ - $2\vartheta$ -Scans einer 20 nm dicken Pt-Schicht auf YSZ/Si(001) und SrTiO<sub>3</sub>/Si(001) ( $\chi=0^\circ$ ). (b)  $\varphi$ -Scans der Pt{111}-Reflexe ( $\chi=70.5^\circ$ ) von 20 nm dickem Pt auf YSZ/Si(111) und Ir/YSZ/Si(111); der Anteil der Zwillingsorientierung beträgt ca. 40% bzw. 0.9%

**(111)-orientierte Pt-Schichten auf Silizium** Für die Abscheidung von (111)-orientiertem Platin wurden als Substrate 40 nm dicke YSZ-Schichten (Mosaizität  $> 1^\circ$ ) auf Si(111) verwendet (Kap. 5.1.4). Bei niedriger Rate (0.004 nm/s) wurde wieder 20 nm Pt bei verschiedenen Temperaturen (200-800°C) aufgedampft. Man erhält jeweils (111)-orientierte Pt-Schichten. Im  $\varphi$ -Scan des Pt{111}-Reflexes ( $\chi=70.5^\circ$ ) beobachtet man neben den erwarteten drei Maxima drei weitere Peaks (Abb.

5.75 (b)). Die Pt-Schichten bestehen also aus zwei Texturkomponenten, die um  $60^\circ$  gegeneinander verdreht sind. Die Hauptkomponente wächst unverdreht auf der YSZ-Schicht auf. Der Anteil der Zwillingskomponente ist stets größer als 10% und es ließ sich keine Abhängigkeit von der Temperatur feststellen. Die besten Texturwerte wurden bei  $750^\circ\text{C}$  erreicht (Tilt/Twist:  $0.94^\circ/0.49^\circ$ ). Um zu überprüfen, ob die relativ hohe Mosaizität ( $> 1^\circ$ ) der YSZ-Pufferschichten für die Verzwilligung der Pt-Schichten verantwortlich ist, wurde eine 20 nm dicke Pt-Schicht auf einem YSZ(111)-Einkristall abgeschieden ( $750^\circ\text{C}$ ,  $0.004\text{ nm/s}$ ). Auch hier zeigt die Platinschicht mit 57% einen hohen Grad an Verzwilligung.

Wie in Kap. 5.2.1.3 gezeigt, verzwilligt Iridium auf den YSZ/Si(111)-Substraten nur sehr schwach. Deshalb wurde im Folgenden versucht, mit Hilfe einer Ir-Zwischenschicht die Verzwilligung des darauf abgeschiedenen Platins zu reduzieren. Dazu wurde eine 30 nm dicke Pt-Schicht auf eine 25 nm dicke Ir-Schicht auf YSZ/Si(111) (Verzwilligung 0.4%) bei  $650^\circ\text{C}$  und  $0.004\text{ nm/s}$  aufgedampft. Die Pt-Schicht besitzt mit  $0.68^\circ$  im Tilt und  $0.44^\circ$  im Twist die gleiche geringe Fehlorientierung wie die Ir-Schicht. Entscheidend ist nun, dass der Anteil der Zwillingsorientierung für die Pt-Schicht nur noch 0.9% beträgt (Abb. 5.75 (b)). Nach 50 nm ergaben sich minimale Texturwerte von  $0.60^\circ$  im Tilt und  $0.40^\circ$  im Twist, die weit unter denen der YSZ-Pufferschicht liegen.

Für (111)-orientiertes Platin wurden in der Literatur nur zwei Angaben über die Mosaizität einer Pt-Schicht mit Verzwilligung auf einem Saphir(0001)-Einkristall gefunden (Tilt:  $0.06^\circ$ , Twist:  $0.5^\circ$  [Zho02],  $1\ \mu\text{m}$ :  $0.16^\circ$  [Tac01]). Diese Werte werden in dieser Arbeit nicht erreicht. Laut [Var94] scheint es auf (0001)- und (01-12)-Saphir auch möglich zu sein, Pt-Schichten mit nur einer in-plane Orientierung aufzuwachsen. Berichte über (111)-orientierte Pt-Schichten auf Silizium konnten nicht gefunden werden.

### 5.3 Diamantabscheidung auf Ir(001)

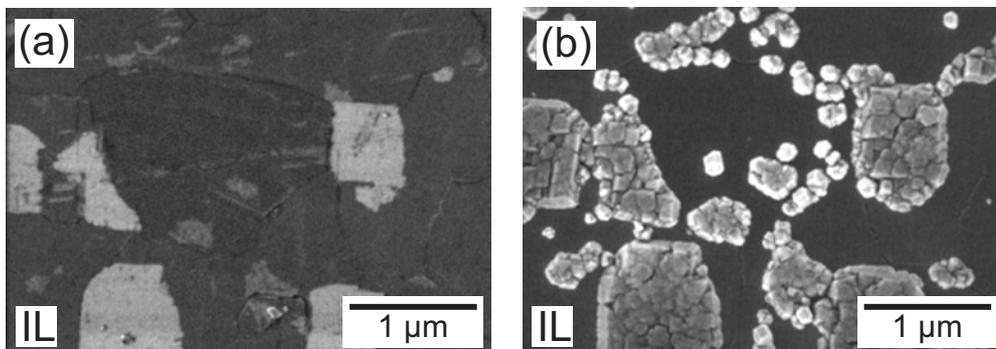
Die im vorigen Kapitel hergestellten Ir-Schichten dienten als Substrate für die heteroepitaktische Diamantabscheidung. Ein Großteil dieses Kapitels beschäftigt sich mit den Strukturen und Phänomenen, die man nach der Diamantnukleation mit dem BEN-Prozess auf der Ir-Oberfläche beobachtet. Über viele Jahre hinweg wurden schon Untersuchungen zur Diamantnukleation an der Universität Augsburg durchgeführt. Deshalb werden zu Beginn wichtige Ergebnisse früherer Arbeiten zum Verständnis des Keimbildungsprozesses auf Iridium(001) zusammengefasst.

In dieser Arbeit wurde die Diamantnukleation mittels BEN sowohl in einem Mikrowellenplasma als auch in einer reinen DC-Entladung durchgeführt. Im Unterschied zur intensiv untersuchten Nukleation auf Silizium entstehen auf Iridium keine mehrere 10 nm großen Diamantkristallite während des BEN-Prozesses. Die Keimbildung findet stattdessen in einer etwa 1-2 nm dicken Kohlenstoffschicht auf der Ir-Oberfläche statt. Die C-Belegung erwies sich dabei als recht unabhängig von den genauen Prozessparametern bzw. der Nukleationsmethode. Deshalb wird im Folgenden auf die Angabe der Prozessparameter verzichtet und auf Tabelle 4.2 verwiesen, in der typische Werte angegeben sind. Die Analyse der Bindungsstruktur einer nur 1 nm dicken C-Schicht auf der Ir-Oberfläche machte es notwendig, ausgefeilte Methoden (XANES, small spot AES, XPD) bei externen Partnern zu verwenden. Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wird schließlich ein Modell zur Diamantnukleation auf Ir(001) vorgestellt.

Ein Hauptziel dieser Arbeit bestand darin, epitaktische Diamantschichten großflächig auf Ir(001) abzuscheiden. Erste Ergebnisse werden am Ende dieses Kapitels beschrieben.

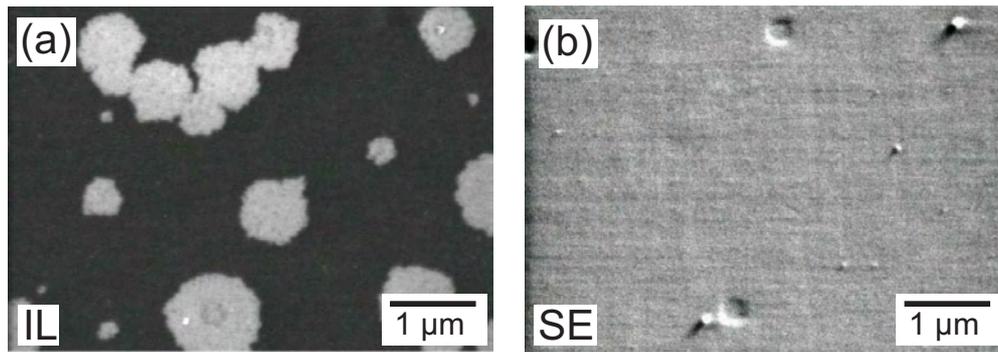
#### 5.3.1 Wichtige Ergebnisse zur Diamantnukleation aus früheren Arbeiten

Als Ausgangspunkt für die Untersuchung der Strukturen, die man bei der Diamantnukleation auf Ir(001) beobachtet, sind in diesem Kapitel wichtige Ergebnisse früherer Arbeiten zusammengefasst:



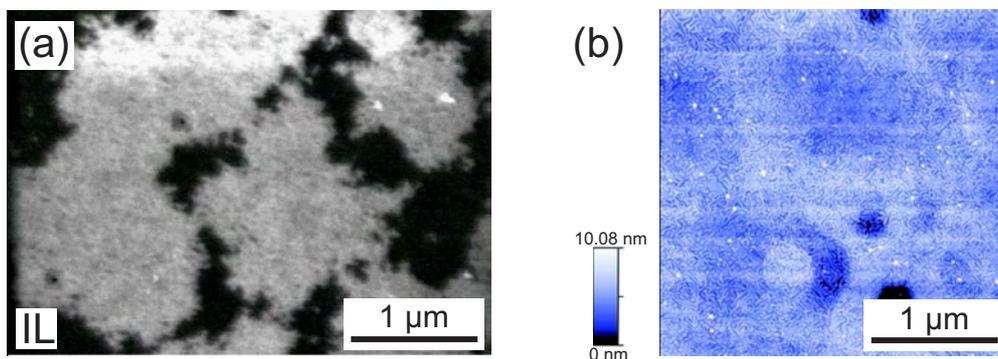
**Abbildung 5.76:** REM-Aufnahmen (IL-Detektor) der Domänen nach dem BEN-Prozess (a) und identische Stelle nach 30 min Wachstum (b) [Sch03]; Kanten parallel Ir<110>

- Die auffälligste Veränderung nach einer erfolgreichen Nukleation ist das Auftreten von sog. Domänen auf der Ir-Oberfläche. In der REM-Aufnahme Abb. 5.76 (a) erscheinen sie als helle Bereiche nach einem 45-minütigen BEN-Prozess. Die besondere Bedeutung der Domänen für die Diamantnukleation wird aus Teilbild (b) deutlich, das die identische Stelle nach 30 min Wachstum zeigt [Sch03]. Man erkennt eine eindeutige Korrelation zwischen dem Auftreten der Domänen und dem orientierten Wachstum von Diamant: Nur an den Stellen auf der Ir-Oberfläche, an denen nach dem BEN-Prozess Domänen auftraten, sind nach dem Wachstumsschritt eine große Zahl orientierter Diamantkristallite vorhanden. An Stellen, an denen keine Domänen sichtbar waren, sind keine bzw. nur wenige, unorientierte Kristallite gewachsen. Bemerkenswert ist auch, dass zwischen dem BEN-Prozess und dem Wachstumsschritt ca. ein Jahr lag und in dieser Zeit die Probe an Luft gelagert wurde.



**Abbildung 5.77:** REM-Bilder der Domänen aufgenommen mit dem (a) axialen IL-Detektor und (b) seitlich angebrachten SE-Detektor (identische Stelle); Kanten parallel Ir<110>

Die epitaktischen Diamantkeime befinden sich also innerhalb der Domänenbereiche und diese Strukturen sind somit entscheidend für die weitere Abscheidung einkristalliner Schichten. Die laterale Ausdehnung variiert zwischen wenigen Nano- bis zu mehreren Mikrometern. Der schon erwähnte, deutlich hellere Kontrast im Vergleich zur glatten Ir-Oberfläche in den REM-Aufnahmen, die mit dem axialen Detektor (IL) aufgenommen wurden (Abb. 5.77 (a)), deutet auf eine erniedrigte Austrittsarbeit und damit eine erhöhte Sekundärelektronenausbeute hin. Nimmt man die identische Stelle mit dem seitlichen Detektor auf, der besonders empfindlich auf Topographieunterschiede ist, so ergeben sich jedoch keinerlei Kontraste, die einem Höhenunterschied der Domänen zuzuordnen wären (Abb. 5.77 (b)).

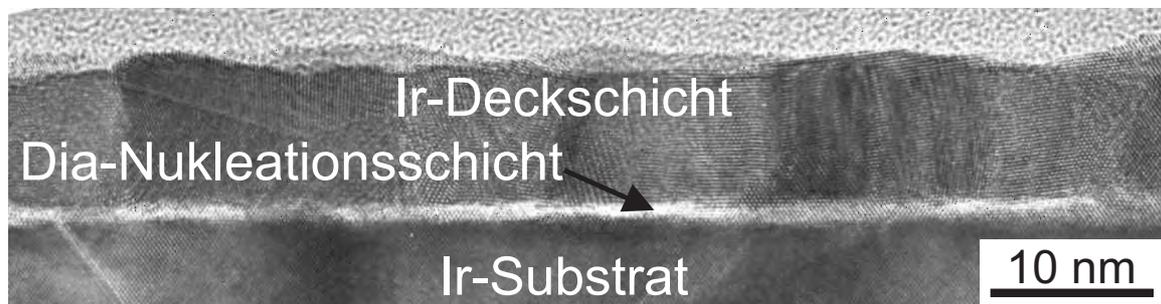


**Abbildung 5.78:** (a) REM-Aufnahme (IL-Detektor) einer Probe mit einem hohen Bedeckungsgrad an Domänen; (b) AFM-Aufnahme im Zentrum dieser Probe (andere Stelle als in der REM-Aufnahme); Kanten jeweils parallel Ir<110> [Gse03]

- Die Topographie der Domänen wurde deshalb in früheren Arbeiten intensiv mit Rasterkraftmikroskopie untersucht. Abbildung 5.78 (b) zeigt eine AFM-Aufnahme einer Probe, die nach dem BEN-Prozess einen hohen Bedeckungsgrad mit Domänen aufwies (Teilbild (a)). Man erkennt eine charakteristische, rillenförmige Aufrauung von ca. 3 nm Tiefe. Sie stellt neben den Domänen eine weitere Modifizierung der Ir-Oberfläche durch den BEN-Prozess dar, die häufig auftritt [Bau04]. Die Domänenbereiche können aber in der AFM-Aufnahme nicht eindeutig identifiziert werden. Für eine Vielzahl von Proben an verschiedenen Stellen wurde in der Vergangenheit vergeblich versucht, die Domänenbereiche anhand der Topographie mit dem AFM zu erkennen.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit behandelt deshalb die Fragestellungen: “Welche topographische Signatur besitzen die Domänen?” (Kap. 5.3.3.2) und “Welche Ausdehnung besitzen die Domänen senkrecht zur Oberfläche?” (Kap. 5.3.2.2)

- Die Kohlenstoffmenge, die während des BEN-Prozesses auf der Ir-Oberfläche deponiert wird, wurde in einer früheren Studie mit elastischer Vorwärtsstreuung (ERD) untersucht [Bau02]. Durch Verwendung von  $^{13}\text{C}$ -Methan als kohlenstoffhaltige Gasspezies im Prozessgas konnten Fehler bei der Quantifizierung der mittels BEN deponierten Kohlenstoffmenge aufgrund von Kontaminationen vermieden werden. Unter typischen Prozessbedingungen findet man Oberflächenbelegungen an atomarem Kohlenstoff, die einer homogenen Diamantschichtdicke von 0.6 bis 1 nm entsprechen. Dieser Wert passt sehr gut zu TEM-Untersuchungen an der Diamant-Nukleationsschicht [Sch06b]. Abbildung 5.79 zeigt eine solche XTEM-Aufnahme nach dem BEN-Prozess, wobei zur Kontrastverbesserung noch eine ca. 10 nm dicke Ir-Deckschicht aufgebracht wurde. Die kohlenstoffhaltige Nukleationsschicht erscheint hierbei als heller, homogener Spalt. Die mittlere Dicke wurde im sog. "HAADF"-Mode ("High Angle Annular Dark Field") zu 0.75 nm bestimmt [Sch06b]. In einer Vielzahl von weiteren TEM-Aufnahmen unterschiedlicher Proben konnte jedoch nie eine kristalline Diamantstruktur innerhalb des Spaltes nachgewiesen werden.



**Abbildung 5.79:** XTEM-Aufnahme nach dem BEN-Prozess ([110]-Zonenachse); zur Kontrastverbesserung wurde eine 10 nm dicke Ir-Deckschicht mittels Elektronenstrahlverdampfen aufgebracht [Sch06b]

Daraus ergeben sich mehrere Fragestellungen, die in dieser Arbeit aufgegriffen werden: "Wie ist der Kohlenstoff auf der Oberfläche verteilt, d.h. gibt es Unterschiede zwischen den Bereichen innerhalb und außerhalb der Domänen?" (Kap. 5.3.3.3, 5.3.3.4) und besonders "Wie ist die genaue Bindungsstruktur des Kohlenstoffs innerhalb und außerhalb der Domänen?" (Kap. 5.3.3.4, 5.3.3.6)

Weitere wichtige Ergebnisse früherer Arbeiten:

- In [Hoe01] wurde gezeigt, dass unter den typischen Bedingungen während der gleichspannungsunterstützten Bekeimung auf Iridium schon mehrere Mikrometer große Diamantkristallite geätzt werden. Dieses Ergebnis ist sehr überraschend, da Nukleation typischerweise unter Bedingungen stattfindet, bei denen eine Übersättigung an Wachstumsspezies vorliegt. Für den Fall der Diamantnukleation auf Iridium mittels BEN kann gefolgert werden, dass die 1-2 nm dicke BEN-Schicht in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Ätzen und Deposition steht und dadurch in z-Richtung nicht weiterwachsen kann. Die Frage ist nun: "Welcher Parameter bestimmt die kritische Schichtdicke der BEN-Schicht?" (Kap. 5.3.4.2)
- Nach der Diamantnukleation im Mikrowellenplasma beobachtet man typischerweise die schon erwähnte rillenartige Aufräumung von ca. 3 nm Tiefe (Abb. 5.78 (b)). Dagegen blieben die Ir-Oberflächen bei der Nukleation mit der reinen DC-Entladung glatt. Bei der jahrelangen Untersuchung der Diamantnukleation auf Iridium an der Universität Augsburg konnte keine Korrelation zwischen dem Auftreten der Aufräumung und dem der Domänen beobachtet werden.

### 5.3.2 Stabilität der Diamantkeime

Die im vorigen Kapitel vorgestellten Domänen stellen die entscheidenden Nukleationsstrukturen von epitaktischem Diamant auf Ir(001) dar. Sie sind lediglich in REM-Aufnahmen als Bereiche mit hellem Kontrast zu identifizieren und weisen in AFM-Aufnahmen keinen eindeutigen Höhenunterschied zur restlichen Ir-Oberfläche auf. In diesem Kapitel wird die Stabilität der Domänen unter Hochtemperaturbedingungen im Hochvakuum (HV), Ionenbombardment und chemischen Ätzen untersucht. Der Vergleich mit dem bekannten Verhalten von kristallinem Diamant bzw. amorphem Kohlenstoff liefert dann indirekt erste Rückschlüsse auf die Bindungsstruktur sowie die Ausdehnung der Domänen in das Iridium.

#### 5.3.2.1 Hochtemperaturrexperimente unter HV-Bedingungen

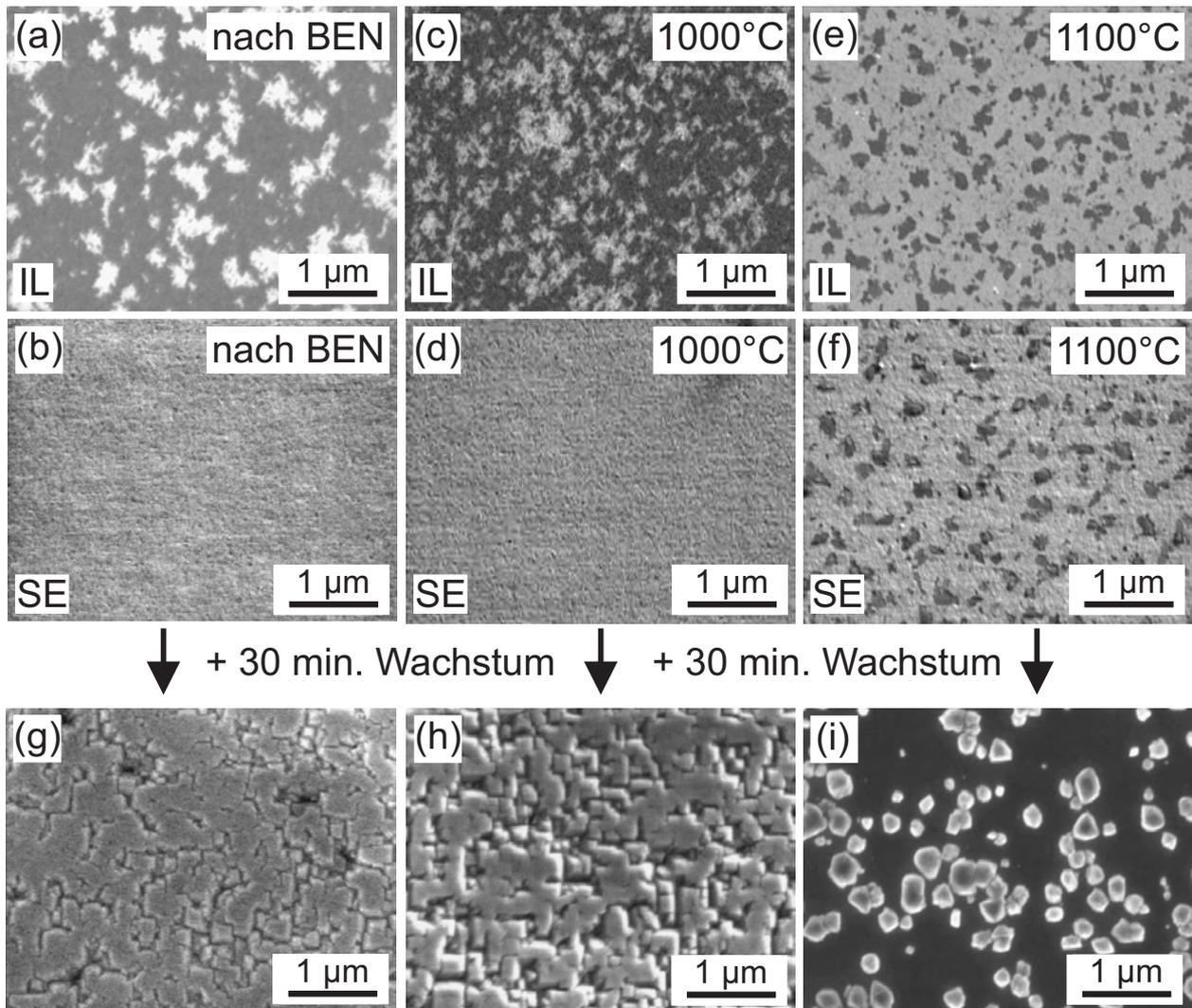
Als Ausgangsmaterial diente eine  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  große Probe, die die typische Domänenstruktur aufwies (Abb. 5.80 (a)) und in vier Stücke gebrochen wurde. Damit standen mehrere, nahezu identische Proben des gleichen Ausgangsmaterials zur Verfügung. Für die Temperexperimente befanden sich die Probenstücke in einem einseitig verschlossenen Quarzrohr, das mit Hilfe einer angeschlossenen HV-Kammer auf  $10^{-6}$  mbar abgepumpt wurde. Ein vorgeheizter Ofen mit zylindrischer Öffnung wurde anschließend über das Quarzrohr geschoben. Die Ausheizzeit betrug 10 min und Referenzexperimente zeigten, dass die Probe innerhalb einer Minute die Temperatur des Ofens erreicht. Die Temperatur wurde zwischen  $500\text{--}1100^\circ\text{C}$  variiert. Um die Stabilität der Diamantkeime zu untersuchen, wurden die Probenstücke in einem gemeinsamen Prozess 30 min weitergewachsen und anschließend mit dem REM untersucht.

Wie bereits in Kap. 5.3.1 erwähnt, erkennt man direkt nach dem BEN-Prozess die Domänen als Bereiche mit hellem Kontrast in der IL-Aufnahme 5.80 (a); mit dem SE-Detektor zeigen sich an der identischen Position jedoch keine topographischen Kontraste (Teilbild (b)). Auch nach Tempern bei  $1000^\circ\text{C}$  für 10 min unter HV-Bedingungen lassen sich keine Veränderungen in der Dichte oder Form der Domänen in den REM-Aufnahmen 5.80 (c) und (d) feststellen (gilt auch für alle niedrigeren Temperaturen).

Dagegen beobachtet man nach dem Tempern bei  $1100^\circ\text{C}$  für 10 min dunkle Bereiche in der IL-Aufnahme (Abb. 5.80 (e)), die aufgrund ihrer Form den Domänen entsprechen, die jedoch nun einen invertierten Kontrast aufweisen. Diese Gebiete besitzen nun auch einen dunklen Kontrast in der SE-Aufnahme (Abb. 5.80 (f)), was auf einen Höhenunterschied hindeutet. Deshalb wurden AFM-Messungen an dieser Probe durchgeführt. In der Aufnahme 5.81 erkennt man, dass die Ir-Oberfläche nach dem Tempersschritt bei  $1100^\circ\text{C}$  sehr rau ist (RMS ca. 4.8 nm). Wieder beobachtet man dunkle Bereiche, die den ehemaligen Domänenbereichen entsprechen. Sie weisen eine Tiefe von ca. 5 nm auf.

Mit Hilfe eines 30-minütigen Wachstumsschritts wurde anschließend überprüft, ob die epitaktischen Diamantkeime nach den Hochtemperaturrexperimenten noch vorhanden sind. Aus den jeweiligen REM-Aufnahmen erhält man bis zu einer Ausheiztemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  keine gravierenden Unterschiede. Die Abbildungen 5.80 (g) und (h) zeigen eine hohe Dichte an orientierten Diamantkristalliten, die sich schon im Stadium der Koaleszenz befinden. Dagegen ist die epitaktische Keimbildung nach Annealen bei  $1100^\circ\text{C}$  komplett unterdrückt und man stellt auf der Oberfläche nur eine geringe Zahl an unorientierten Kristalliten fest (Abb. 5.80 (i)). Die Keime, die sich in den Bereichen mit 5 nm Tiefe befanden, wurden also durch den Temperprozess bei  $1100^\circ\text{C}$  zerstört.

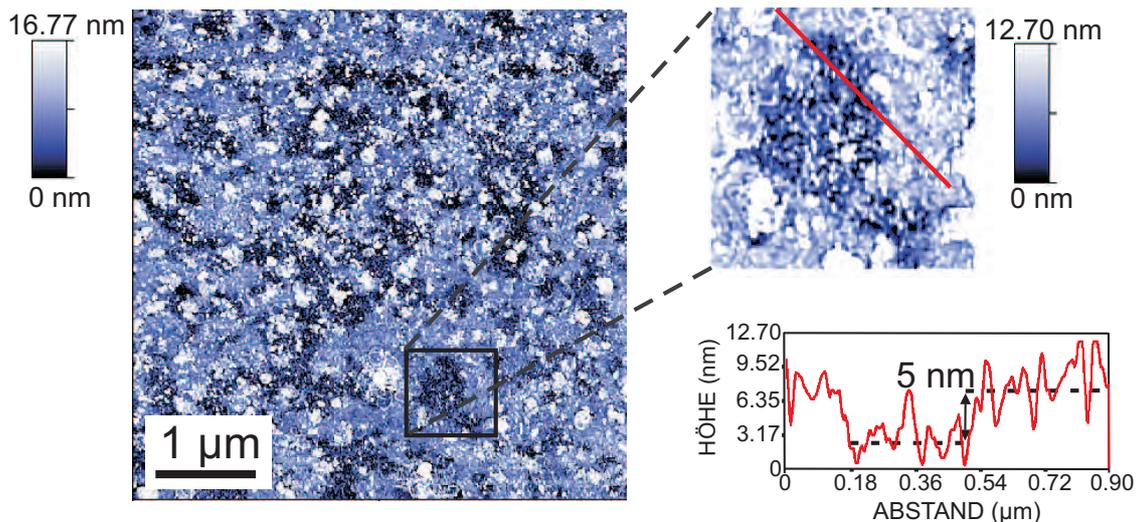
Grundsätzlich existieren zwei Szenarien für den Verlust der Diamantkeime und das Auftreten der Vertiefungen an den Domänenbereichen nach dem Tempern bei  $1100^\circ\text{C}$ . Das erste Szenario beruht auf einer Oxidation des Iridiums außerhalb der Domänen durch den in der Gasphase noch vorhandenen Sauerstoff; dadurch würden diese Bereiche aufgrund der geringeren Dichte von  $\text{IrO}_2$  anschwellen. Die beobachtete Höhendifferenz entspricht einer  $\text{IrO}_2$ -Schichtdicke von 9 nm und einer Belegung von atomaren Sauerstoff von  $56 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  an der Oberfläche. Bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-6}$  mbar ergibt sich eine Auftreffrate an Sauerstoffmolekülen von  $2.7 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , die ausreicht um die nötige Sauerstoffmenge während der Temperzeit von 10 min bereitzustellen.



**Abbildung 5.80:** REM-Aufnahmen der Ir-Oberfläche: (a) und (b) direkt nach dem BEN-Prozess und (c)-(f) nach zusätzlichen Temperaturschritten von 10 min unter HV-Bedingungen; die identische Stelle wurde jeweils unter Verwendung des IL- bzw. SE-Detektors abgebildet; REM-Aufnahmen (g)-(i) nach einem 30-minütigem gemeinsamen Wachstumsschritt der drei Proben; Kanten parallel Ir<110>

Mehrere Argumente sprechen aber gegen dieses Szenario. ERD-Messungen an Ir-Referenzproben, die den gleichen Temperbedingungen unterzogen wurden, lieferten eine Sauerstoff-Belegung von unter  $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  an der Oberfläche. Dieser Wert ist um über eine Größenordnung zu klein, um eine 9 nm dicke  $\text{IrO}_2$ -Schicht zu erklären. Desweiteren ist der Zersetzungsdruck von festem  $\text{IrO}_2$  für alle verwendeten Temperaturen größer als  $10^{-3} \text{ mbar}$  [Fro76]. Somit bildet sich bei  $10^{-6} \text{ mbar}$  kein  $\text{IrO}_2$  bzw. geht sofort in die Gasphase über.

Das zweite Szenario geht von einem Materialverlust innerhalb der Domänenbereiche aus. Jedoch kann die Oxidation des Kohlenstoffs innerhalb der Domänen nur einen sehr geringen Teil erklären. Die in Kap. 5.3.1 erwähnten TEM-Untersuchungen und ERD-Messungen zeigen, dass sich nach dem BEN-Prozess eine C-Belegung von ungerechnet 1-2 nm auf der Ir-Oberfläche befindet. Oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  treten Ir-Verluste als flüchtiges  $\text{IrO}_3$  auf. Der Gleichgewichtsdampfdruck von  $\text{IrO}_3$  über einer Ir-Oberfläche beträgt bei einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-6} \text{ mbar}$  und Temperaturen um  $1000^\circ\text{C}$  jedoch nur  $10^{-14} \text{ mbar}$  [Fro76]. Auch wenn in dem Quarzrohr keine Gleichgewichtsbedingungen vorliegen, kann der Anteil des Iridiums, der als  $\text{IrO}_3$  in die Gasphase übergeht, vernachlässigt werden. Das reine Iridium sollte somit von dem Temperprozess bei  $1100^\circ\text{C}$  unbeeinflusst bleiben. Die bislang wahrscheinlichste Erklärung für die Bildung der mehrere Nanometer tiefen Krater an den Stellen



**Abbildung 5.81:** AFM-Aufnahme der Ir-Oberfläche nach Tempern bei 1100°C für 10 min im Hochvakuum ( $10^{-6}$  mbar); Kanten parallel Ir<110>

der Domänen ist, dass ein Teil des Iridiums bei der Oxidation des Kohlenstoffs mit in die Gasphase überging. Der Kohlenstoff könnte also die Oxidation und das Abdampfen des darunterliegenden Iridiums begünstigt (“katalysiert”) haben .

Zusammenfassend folgt, dass die Domänen bis zu einer Temperatur von 1000°C bei  $10^{-6}$  mbar stabil sind und im REM beobachtet werden. Die so getemperten Domänen enthalten noch die Diamantkeime und es findet anschließend epitaktisches Diamantwachstum statt. Dagegen verschwinden die Domänen nach 10 min Tempern bei 1100°C und es entstehen mehrere Nanometer tiefe Krater. Da sich nur aus den Domänen orientierte Kristallite bilden können, findet bei dieser Probe kein epitaktisches Diamantwachstum mehr statt.

### 5.3.2.2 Stabilität unter Ionenbeschuss

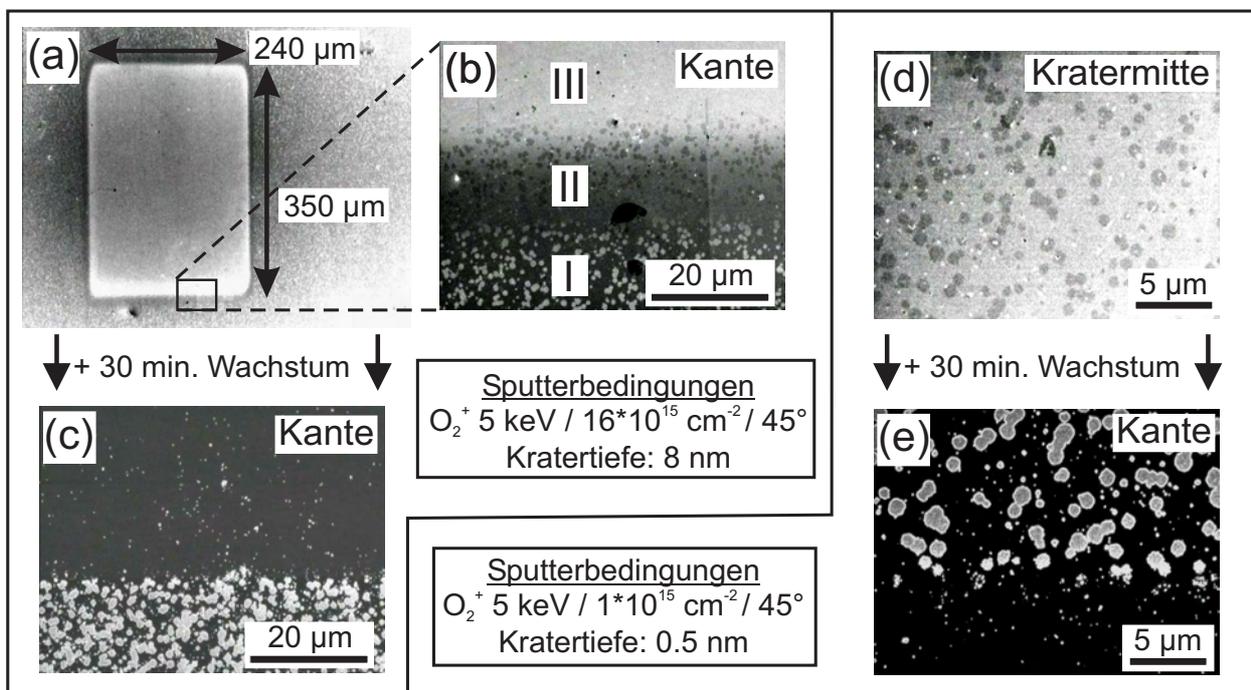
Einen Schwerpunkt in diesem Kapitel stellt die Frage dar: “Welche Ausdehnung besitzen die Diamantkeime in z-Richtung?” Mit Hilfe der Ionenkanone eines SIMS Spektrometers wurde dazu die Stabilität der Diamantkeime innerhalb der Domänen unter Ionenbombardment untersucht. Hierbei wurden mehrere Hundert Mikrometer große Bereiche mit Ionen beschossen; die Sputterkrater wiesen Tiefen von deutlich unter 0.5 nm bis über 8 nm auf. Durch einen Wachstumsprozess wurde anschließend getestet, ob die Diamantkeime innerhalb der Domänen das jeweilige Ionenbombardment überlebt haben. Daraus lassen sich dann wichtige Schlüsse über deren Tiefenverteilung ziehen.

**Beschuss mit  $O_2^+$ -Ionen** In einem ersten Experiment wurden mit Sauerstoffionen ( $O_2^+$ , 5 keV Energie, 45° Einfallswinkel) fünf Sputterkrater ( $240 \times 350 \mu m^2$ ) mit Hilfe von fünf unterschiedlichen Dosen ( $1, 2, 4, 8, 16 \cdot 10^{15} cm^{-2}$ ) auf einer Probe mit einem hohen Bedeckungsgrad an Domänen erzeugt. Der Sputterkrater bei der höchsten Dosis von  $16 \cdot 10^{15} cm^{-2}$  besaß eine Tiefe von 8 nm. Für Simulationen mit dem Computerprogramm SRIM2003 [Zie85] wurde ein äquivalenter Ionenbeschuss von  $O^+$ -Ionen mit einer Energie von 2.5 keV und doppelter Dosis benutzt. Hiermit ergibt sich eine erwartete Sputtertiefe von 9 nm in Iridium, die recht gut mit dem gemessenen Wert übereinstimmt.

Die REM-Aufnahme 5.82 (a) zeigt den Sputterkrater, der von der höchsten Dosis erzeugt wurde und in Teilbild (b) ist der Bereich der unteren Kante vergrößert dargestellt. Man erkennt drei unterschiedliche Bereiche: Im Bereich I zeigen die Domänen wie gewohnt einen hellen Kontrast unter Verwendung des IL-Detektors. Im Übergangsbereich II sind die Domänen immer noch sichtbar, jedoch nun mit einem invertierten, dunklen Kontrast. Dies deutet auf strukturelle Modifikationen oder Sputtern dieser Bereiche hin. Im Bereich III und im Zentrum des 8 nm tiefen Sputterkraters

sind keine Domänen mehr zu erkennen. Die Abbildung 5.82 (c) zeigt einen Ausschnitt an der unteren Kante nach 30 min Wachstum. Nur im Bereich I ist epitaktischer Diamant gewachsen. Besonders auffallend ist die scharfe Grenzlinie zu dem Übergangsbereich II, innerhalb dessen, wie im Bereich III, keine bzw. nur wenige, unorientierte Kristallite erkennbar sind. Es konnte also nur aus den hellen Domänen orientierter Diamant wachsen. Innerhalb der Domänen mit invertiertem Kontrast wurden die Diamantkeime durch den Ionenbeschuss zerstört.

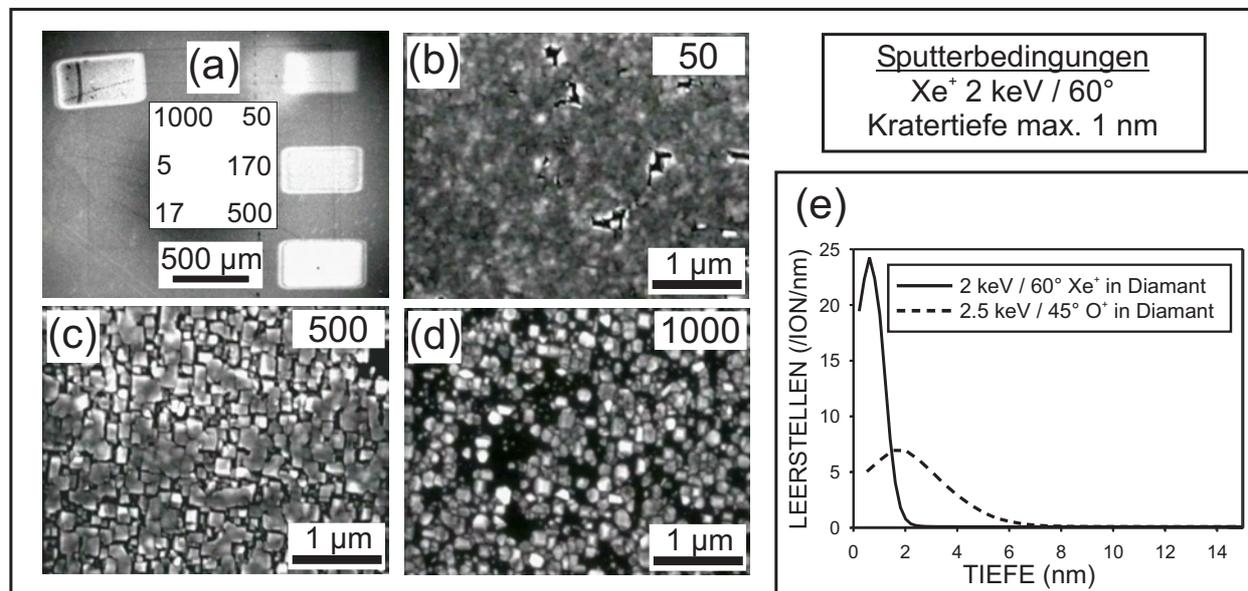
Bei der Untersuchung der Sputterkrater für geringere Dosen fällt auf, dass bis zu  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (entspricht 1 nm Tiefe in Ir) dunkle Domänen innerhalb des gesamten Sputterkraters auftreten (z.B. Abb. 5.82 (d) für  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ). Dagegen stellt man für die doppelte Dosis keinen Kontrast mehr fest. Dies grenzt die Tiefenverteilung der Diamantkeime innerhalb der Domänen auf unter 2 nm ein. Desweiteren ist die epitaktische Diamantnukleation auch für die niedrigste Dosis von  $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  (entspricht 0.5 nm Tiefe in Ir) im Zentrum des Kraters vollständig unterdrückt. Nach 30 min Wachstum erhält man an der Kante wieder einen sehr scharfen Übergang, der dem Übergang von hellen zu dunklen Domänen entspricht.



**Abbildung 5.82:** REM-Aufnahmen der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess und  $\text{O}_2^+$ -Ionenbombardment. Höchste Dosis ( $16 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ): (a) Übersichtsaufnahme des Sputterkraters und (b) IL-Aufnahme an der Kante; (c) Ausschnitt an der unteren Kante nach 30 min Wachstum. Geringste Dosis ( $1 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ): (d) Mitte des Sputterkraters und (e) Kante nach 30 min Wachstum; Kanten parallel Ir<110>

**Beschuss mit  $\text{Xe}^+$ -Ionen - erhöhte Oberflächenempfindlichkeit** In einer zweiten Versuchsreihe wurde eine geringere Energie (2 keV), viel schwerere Ionen ( $\text{Xe}^+$ ) und ein flacherer Einfallswinkel ( $60^\circ$ ) verwendet. All diese Faktoren erhöhen die Oberflächenempfindlichkeit. Zudem wurden viel geringere Dosen ( $5 - 1000 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) benutzt, wobei die höchste Dosis an  $\text{Xe}^+$ -Ionen genauso groß war, wie die geringste Dosis beim Beschuss mit den  $\text{O}_2^+$ -Ionen. Aufgrund der resultierenden geringen Sputtertiefe war eine experimentelle Messung nicht möglich und deshalb wird sie im Folgenden mit SRIM2003 abgeschätzt. Für die höchste Dosis ergibt sich dann 0.24 nm in Diamant und 1 nm in Iridium. Die REM-Aufnahme 5.83 (a) zeigt eine Übersicht über die sechs Xe-Sputterbereiche nach einem 30-minütigen Wachstumsschritt. Die vier Bereiche mit den höchsten Dosen ab  $50 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

sind deutlich sichtbar. Teilbild (b) zeigt, dass in diesem Bereich kein geschlossener Diamantfilm mehr auftritt (erhöhte Rauigkeit verursacht Kontrast im REM). Dies kann auf eine teilweise Zerstörung von Diamantkeimen durch das Ionenbombardment zurückgeführt werden. Bei einer um eine Größenordnung höheren Dosis ( $500 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ) tritt dieser Effekt noch deutlicher auf (Teilbild (c)) und eine weitere Verdopplung verursacht eine vollständige Unterdrückung des epitaktischen Diamantwachstums (Teilbild (d)).



**Abbildung 5.83:** REM-Aufnahmen der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess gefolgt von Xe<sup>+</sup>-Ionenbombardment und 30 min Wachstum: (a) Übersichtsaufnahme der 6 Sputterbereiche, die Zahlen geben die Dosis in Einheiten von  $10^{12} \text{ cm}^{-2}$  an; (b-d) unterschiedliche Dichte an Diamantkristalliten nach Beschuss mit  $50, 500$  und  $1000 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  Xe<sup>+</sup>-Ionen; Kanten parallel Ir<110>; (e) Schädigungsprofile (Leerstellen pro Ion und nm) für die verwendeten Ionenbeschussbedingungen in Diamant mit SRIM2003 simuliert; für die Simulationen wurde eine Versetzungsenergie von 35 eV [Ban97] angenommen

**Interpretation der Ergebnisse** Für eine Interpretation der Ergebnisse müssen grundsätzlich zwei Effekte berücksichtigt werden: Sputtern der Diamantkeime und Zerstörung der kristallinen Diamantstruktur.

Zuerst wird der Extremfall betrachtet, bei dem der Effekt des Ionenbeschusses lediglich im Sputtern der Diamantkeime aber nicht in der Schädigung der Struktur besteht. Aus den in Tabelle 5.13 aufgeführten Werten erkennt man, dass unter den in dieser Arbeit verwendeten Bedingungen die Sputtertiefe für Dosen, bei denen eine Veränderung in der Nukleationsdichte auftritt, sehr gering ist ( $< 0.05 \text{ nm}$ ). Diese sehr geringen Sputtertiefen wurden mit dem Computerprogramm SRIM simuliert und konnten aus prinzipiellen Gründen nicht mit Rasterkraftmikroskopie verifiziert werden.

Einen experimentellen Nachweis über den Sputtereinfluss liefert jedoch die Untersuchung der Domänen mit dunklem Kontrast im NanoESCA. Abbildung 5.91 (a) (Kap. 5.3.3.3) zeigt eine X-PEEM Aufnahme am Rand des Sputterkraters mit einer Tiefe von 0.5 nm (Xe<sup>+</sup>-Ionen mit einer Dosis von  $500 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ). Wie nach dem Beschuss mit O<sup>+</sup>-Ionen in Abb. 5.82 sind die Domänen mit dunklem Kontrast deutlich im Übergangsbereich in der rechten Bildhälfte zu erkennen. Teilbild 5.91 (b) zeigt die identische Stelle aufgenommen im NanoESCA-Modus auf der Ir 4f<sub>7/2</sub> Linie. In dieser energiegefilterten Aufnahme entspricht ein höherer Graustufenwert einer höheren Intensität der Ir 4f Linie im zugehörigen XPS-Spektrum. Der Kontrast kommt durch die ortsabhängige Abschwächung des Ir-Signals durch unterschiedlich dicke Deckschichten zustande. Auch in dieser Aufnahme erscheinen die markierten Domänenbereiche dunkler. An diesen Stellen befindet sich also noch eindeutig

Kohlenstoff. Dennoch beobachtet man nach einem kurzen Wachstumsschritt keine orientierten Kristallite an den Stellen der dunklen Domänen mehr. Ein reiner Sputtereffekt kann deshalb nicht für die Unterdrückung des epitaktischen Diamantwachstums an diesen Stellen verantwortlich sein.

Deshalb wird im Weiteren nur die Schädigung der Diamantkeime durch den Ionenbeschuss betrachtet. In [Cha96] wurde die Unterdrückung des polykristallinen Diamantwachstums auf Silizium durch Ionenbombardment mit  $\text{Xe}^+$  (300 keV /  $0^\circ$ ) für verschiedene Dosen untersucht. Daraus lassen sich wichtige Schlüsse bzgl. der Stabilität der Diamantkeime auf Iridium ziehen. Erste Effekte wurden für eine Dosis von  $3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  und eine vollständige Unterdrückung für  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  beobachtet. Dieses Verhalten wurde mit der zunehmenden strukturellen Schädigung der Diamantpartikel erklärt, wobei auch hier ein vernachlässigbarer Sputtereinfluss angenommen wurde.

	Auswirkung auf Dia-Wachstum	Leerstellen pro C-Atom an einer Dia-Oberfläche	Sputtertiefe in Ir (nm)
<b><math>\text{Xe}^+</math> 300 keV/<math>0^\circ</math> [Cha96]</b>			
$3 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$	schrittweise Abnahme der Dia-Kristallitdichte	0.15	
$2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	vollständige Unterdrückung des Dia-Wachstums	1	
<b><math>\text{O}^+</math> 2.5 keV/<math>45^\circ</math></b>			
$2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	kein orientiertes Dia-Wachstum	0.56	0.57
$32 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$	kein orientiertes Dia-Wachstum	9.04	9.1
<b><math>\text{Xe}^+</math> 2 keV/<math>60^\circ</math></b>			
$5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	kein messbarer Effekt auf Dia-Wachstum	0.0056	0.005
$50 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	erste Effekte im REM-Kontrast	0.056	0.05
$500 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	verringerte Kristallitdichte	0.56	0.5
$1000 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	kein orientiertes Dia-Wachstum	1.1	1

**Tabelle 5.13:** Zusammenfassung der Simulationen mit SRIM2003 für die unterschiedlichen Ionenbeschussbedingungen und die jeweils beobachteten Auswirkungen auf das Diamantwachstum; die Simulationsergebnisse für das Sauerstoff-Ionenbombardment entsprechen  $\text{O}_2^+$ -Ionen mit doppelter Energie und halb so großer Dosis

Um die Resultate des  $\text{O}_2^+$ - und  $\text{Xe}^+$ -Bombardments untereinander und mit den Literaturdaten zu vergleichen, wurde mit SRIM2003 ein Maß für die Schädigung, nämlich die Anzahl der Leerstellen pro C-Atom an der Oberfläche für verschiedene Dosen berechnet (Tab. 5.13). Dabei wurden keine Effekte wie die Akkumulation bzw. das Ausheilen von Defekten berücksichtigt; dementsprechend steigt die Leerstellenanzahl linear mit der Dosis an. Für die Simulationen befinden sich die C-Atome in einem Diamantgitter mit einer Versetzungsenergie von 35 eV [Ban97]. Nach den Ergebnissen in [Cha96] erhält man bei einem Wert von 0.15 Leerstellen/C-Atom eine signifikante Abnahme

der Kristallitdichte und bei Werten um 1 Leerstelle/C-Atom eine vollständige Unterdrückung des Diamantwachstums.

Auf der Basis dieser Zahlenwerte werden nun auch die Ergebnisse beim Beschuss mit den  $O_2^+$ -Ionen verständlich. Die geringste verwendete Dosis produziert bereits 0.56 Leerstellen/C-Atom an der Oberfläche. Dies stellt eine starke Störung des Diamantgitters dar, da bei Raumtemperatur Relaxationseffekte, die ein Ausheilen der Defekte bewirken, vernachlässigbar sein dürften. Zudem erkennt man in Abb. 5.83 (e), dass das Maximum des simulierten Schädigungsprofils bei 2 nm auftritt und sich über mehrere Nanometer erstreckt. Daher kann man erwarten, dass innerhalb der ersten Nanometer die kristalline Struktur der Diamantkeime durch den  $O_2^+$ -Ionenbeschuss zerstört wurde.

Bei den  $Xe^+$ -Experimenten werden erste Modifikationen der Kristallitdichte bei 0.056 und sehr starke Effekte bei über 0.1 Leerstellen/C-Atom beobachtet. Die komplette Unterdrückung des epitaktischen Diamantwachstums tritt dann ähnlich wie in [Cha96] bei noch größeren Leerstellen/C-Atom Verhältnissen auf. Zusätzliche Information liefert das scharfe Maximum bei 0.6 nm im Schädigungsprofil für den Beschuss mit  $Xe^+$ -Ionen und der starke Abfall bis auf einen vernachlässigbaren Wert bei 2 nm. Dies schränkt den möglichen Ausdehnungsbereich der Diamantkeime auf unter 2 nm ein.

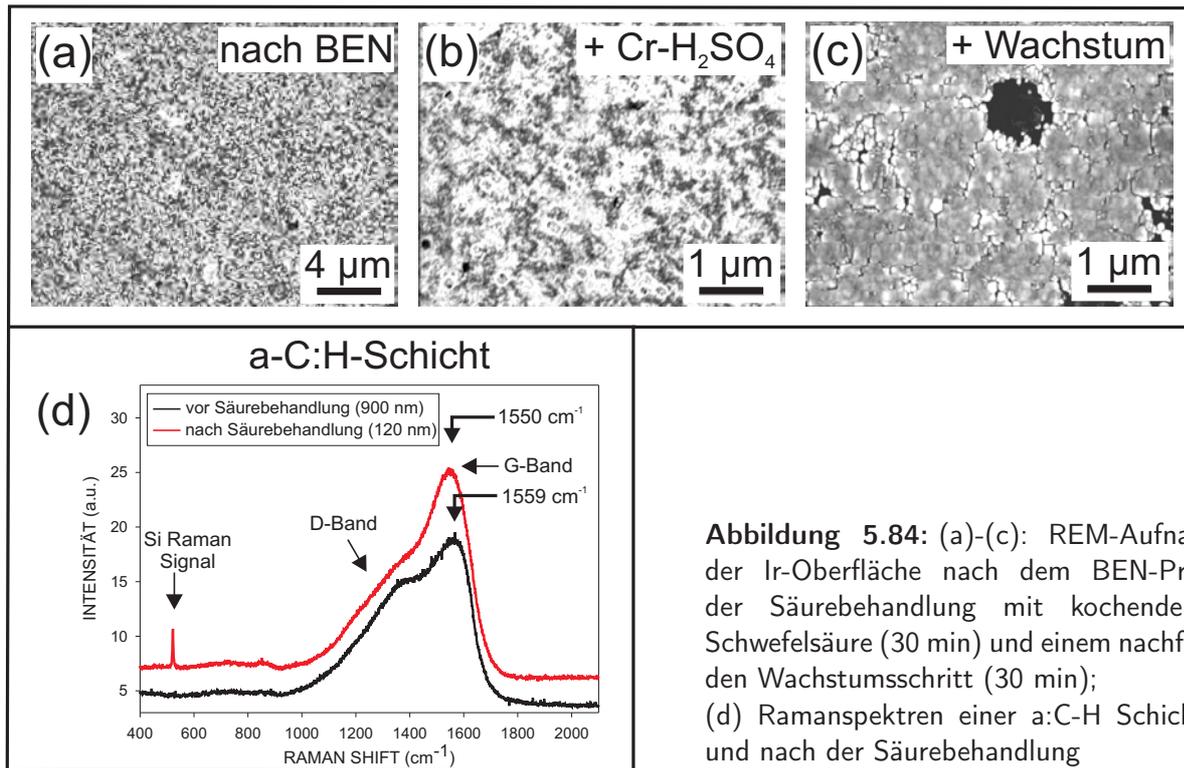
In diesem Kapitel wurde die Stabilität der Diamantkeime innerhalb der Domänen unter verschiedenen Ionenbeschussbedingungen untersucht. Die Zerstörung der Diamantkeime kann dabei nicht mit einem reinen Sputtereffekt erklärt werden, denn eine nennenswerte Veränderung der Nukleationsdichte trat auch schon bei Bedingungen auf, bei denen Sputtern vernachlässigbar ist. Vielmehr verursacht das Ionenbombardment unter diesen Bedingungen eine strukturelle Schädigung der Diamantkeime. Bei ca. 0.5 Leerstellen/C-Atom ist die kristalline Struktur so stark gestört, dass nachfolgend kein epitaktisches Wachstum mehr stattfindet. Eine deutliche Abnahme der Nukleationsdichte ist aber auch schon bei geringeren Werten zu beobachten. Desweiteren konnte die Tiefenverteilung der Diamantkeime auf unter 2 nm eingeschränkt werden.

### 5.3.2.3 Stabilität gegen chemisches Ätzen

Für die Natur und Struktur der ca. 1 nm dicken kohlenstoffhaltigen Schicht innerhalb der Domänen gibt es mehrere Möglichkeiten: von einer reinen Diamantschicht über kleine Diamantkeime, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind, bis zu einer teilweisen Durchmischung der C-Phasen mit Iridium an der Grenzfläche. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine gesättigte Lösung von  $CrO_3$  in Schwefelsäure (Chromschwefelsäure) selektiv amorphen Kohlenstoff ätzt (oxidiert) und deshalb z.B. zur Entfernung von geschädigten Bereichen an der Diamantoberfläche nach Ionenimplantation eingesetzt wird [Gil91]. Daraus resultiert die Idee hinter den folgenden Experimenten: die Proben werden kochender Chromschwefelsäure ausgesetzt und anschließend deren Stabilität untersucht, um daraus Rückschlüsse auf die Natur des Kohlenstoffs zu gewinnen. Als Referenz wurde auch eine amorphe, 900 nm dicke Kohlenstoffschicht (a-C:H) auf Silizium dem gleichen Ätzprozess unterzogen.

Die REM-Aufnahme 5.84 (a) zeigt die Domänen auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess. Durch den 30-minütigen Ätzvorgang wurde das Ir/SrTiO<sub>3</sub>-Substrat zum Großteil aufgelöst. Das Teilbild (b) zeigt, dass die Domänen mit ihrem hellen Kontrast (IL-Detektor) auf dem verbleibenden Probenstück immer noch vorhanden sind und dementsprechend stellt man nach 30 min Wachstum eine große Anzahl orientierter Diamantkristallite fest (Teilbild (c)). Die Diamantkeime haben also den chemischen Ätzvorgang überlebt.

Im Vergleich dazu wurde die a-C:H Schicht nahezu vollständig geätzt, wobei die Dicke von 900 auf 120 nm abnahm (Profilometer). RBS-Messungen belegen, dass die Schicht nahezu die gleiche Dichte ( $1 \cdot 10^{23}$  C-Atome/cm<sup>-3</sup>) wie vor der Säurebehandlung aufweist und somit kontinuierlich (Lage für Lage) abgetragen wurde. Auch in den zugehörigen Ramanspektren stellt man eine Veränderung fest (Abb. 5.84 (d)). Das Auftreten des Signals vom Si-Substrat nach der Säurebehandlung ist in Übereinstimmung mit der stark verringerten Dicke. Zudem verändert das Kohlenstoff-Profil seine Form: der Anteil des D-Bandes verringert sich. Dies kann mit dem speziellen Aufwachsmechanismus solcher sog. "diamond like carbon" (DLC)-Schichten erklärt werden. Die Oberfläche ist aufgrund des



**Abbildung 5.84:** (a)-(c): REM-Aufnahmen der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess, der Säurebehandlung mit kochender Cr-Schwefelsäure (30 min) und einem nachfolgenden Wachstumsschritt (30 min); (d) Ramanspektren einer a-C:H Schicht vor und nach der Säurebehandlung

verwendeten Ionenbeschusses defektreicher (höherer Beitrag des D-Bandes) mit einem geringeren sp<sup>3</sup>-Anteil; der Abtrag während der Säurebehandlung verbessert somit das Ramanspektrum.

### 5.3.2.4 Diskussion der Ergebnisse zur Stabilität der Domänen

Im Folgenden werden die Ergebnisse zur Stabilität der Domänen mit Literaturdaten von verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen verglichen und daraus Rückschlüsse auf die Natur der Diamantkeime gezogen. In den Hochtemperaturexperimenten unter HV-Bedingungen beobachtet man einen nahezu unveränderten Kontrast (IL-Detektor) der Domänenbereiche bis zu einer Temperatur von 1000°C. Aus der Literatur ist bekannt, dass Wasserstoff auf einer Diamantoberfläche eine negative Elektronenaffinität von bis zu -1.3 eV [Rez03] induziert. Als direkte Konsequenz steigt dadurch die Sekundärelektronenausbeute. Unter der Annahme, dass die Domänen vollständig aus Diamant bestehen, lässt sich die H-Desorptionsrate bei den unterschiedlichen Temperbedingen mit Hilfe von sog. Thermodesorptionsmessungen abschätzen: i.a. erhält man bei der Desorption von Adsorbaten (hier: H) von einer Oberfläche folgenden funktionalen Zusammenhang zwischen Rate  $d\theta/dt$  von Oberflächenbelegung  $\theta$ , "Anklopftrate"  $\nu$ , Aktivierungsenergie  $E$  und Temperatur  $T$  [Su98]:

$$d\theta/dt = \nu \cdot \theta \cdot e^{-E/k_B T} \quad (\text{Desorption erster Ordnung}) \quad (5.4)$$

Nimmt man typische Werte für  $E$  und  $\nu$  (80 kcal/mol,  $1.4 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  [Su98]) an, so ist bei 900°C fast der gesamte Wasserstoff von der Oberfläche nach 10 min desorbiert. Andere Autoren berichten Werte von bis zu 95 kcal/mol [Sch95]. Verwendet man diese Aktivierungsenergie bei der entsprechenden Anklopftrate ( $5 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ), so findet man selbst bei diesem recht hohen Wert, dass 80% des Wasserstoffs nach 10 min bei 1000°C desorbiert ist. Dies lässt den Schluss zu, dass Wasserstoff, der an einer kristallinen Diamantoberfläche adsorbiert ist, nicht für den hellen Kontrast der Domänen verantwortlich sein kann.

Betrachtet man die Domänen als amorphe Kohlenstoffmatrix, in die die orientierten Diamantkeime eingebettet sind, so gibt der Vergleich mit anderen kohlenstoffhaltigen Schichten Aufschluss über die Natur dieser Matrix. Für wasserstoffhaltige amorphe C-Schichten (a-C:H) wurde in [Wil87] die Effusion von C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Spezies bei Temperaturen zwischen 300°C und 700°C beobachtet. Bei sog.

ta-C:H-Schichten, die einen im Vergleich dazu höheren  $sp^3$ -Gehalt ( $> 60\%$ ) aufweisen, desorbieren die  $C_xH_y$ -Spezies bei Temperaturen unter  $1000^\circ\text{C}$  [Con00]. Dagegen treten bei sog. ta-C-Schichten ("tetrahedral amorphous carbon") strukturelle Modifikationen (Graphitisierung) erst bei Temperaturen über  $1100^\circ\text{C}$  auf [Fer99]. Somit passt die beobachtete thermische Stabilität der Domänen bis  $1000^\circ\text{C}$  am besten zu ta-C bzw. Diamant.

Die Ergebnisse beim Ionenbeschuss der Domänen können mit der strukturellen Schädigung der Diamantkeime erklärt werden. Desweiteren konnte der Tiefenbereich der Diamantkeime auf die obersten 2 nm eingeschränkt werden. Dies schließt insbesondere Keimbildungsmodelle aus, bei denen sich die Keime mehrere Nanometer unterhalb der Oberfläche befinden bzw. schon eine Ausdehnung in z-Richtung von mehreren Nanometern besitzen (wie z.B. 7 nm in [Gol04]).

Lifshitz et al. [Lif02] schlagen ein Modell vor, bei der die Diamantnukleation innerhalb einer amorphen Kohlenstoffmatrix unter Ionenbeschuss stattfindet. Die Stabilität der Domänen in kochender Chromschwefelsäure schließt Szenarien aus, bei denen die Diamantkeime sich innerhalb einer mehrere Nanometer dicken Kohlenstoffschicht befinden. Die Stabilität der Domänen unter dem chemischen Ätzen, die ähnlich der von reinem Diamant ist [Fie79], kann dabei nur erklärt werden, wenn die Diamantkeime in direktem Kontakt mit dem Ir-Substrat stehen. Möglicherweise sind sie aber von einer amorphen C-Matrix umgeben (lateral und in z-Richtung). Ein direkter Kontakt ist dabei auch unabdingbar für die Übertragung der Orientierungsinformation vom Iridium auf die Diamantkeime.

Insgesamt lässt sich mit den in diesem Kapitel gewonnenen Ergebnissen die Struktur der Domänen grob auf zwei mögliche Modelle eingrenzen: die Domänen bestehen aus einer ultradünnen geschlossenen Diamantschicht oder aus epitaktischen Diamantnanokristalliten innerhalb einer amorphen Kohlenstoff-Matrix.

### 5.3.3 Untersuchung der Kohlenstoff-Schichten auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess

Ausgehend von den Ergebnissen früherer Arbeiten (Kap. 5.3.1) werden in diesem Kapitel die Diamantkeime näher untersucht. Die Domänen beinhalten die Diamantkeime, die für das epitaktische Wachstum verantwortlich sind. Im ersten Unterkapitel steht die langreichweitige Ordnung an der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess im Fokus, die mit Elektronenbeugungsmethoden (RHEED und LEED) untersucht wird. Durch Kombination von REM- und AFM-Aufnahmen wird die Topographie der Domänen im Kapitel 5.3.3.2 bestimmt. Die mit einer reinen DC-Entladung hergestellten Proben besitzen eine glattere Oberfläche und keine 3 nm tiefe Aufrauung im Vergleich zu typischen Proben, die im Mikrowellenplasma bekeimt wurden. Aufgrund der geringeren Rauigkeit können an ihnen im Rasterkraftmikroskop weitere Eigenschaften der Oberfläche wie Leitfähigkeit und Reibung bestimmt werden (C-AFM in Kap. 5.3.3.3 bzw. LFM in Kap. 5.3.3.7). Es ergibt sich das wichtige Ergebnis, dass sich auch außerhalb der Domänen eine Kohlenstoffschicht nach dem BEN-Prozess befindet. Die Verteilung des Kohlenstoffs an der Oberfläche wird näher mit X-PEEM und ortsaufgelösten Auger-Messungen untersucht. Bei Letzteren kann anhand der Profilform des  $C_{KLL}$ -Übergangs eindeutig auf das Vorliegen von Kohlenstoff in einer Diamantumgebung innerhalb der Domänen geschlossen werden (Kap. 5.3.3.4). Auch ortsaufgelöste XANES-Messungen zeigen einen eindeutigen Unterschied im Bindungszustand des Kohlenstoffs innerhalb und außerhalb der Domänen (Kap. 5.3.3.4). Schließlich kann mit Hilfe von Photoelektronenbeugung (XPD) die Menge an Kohlenstoff, die sich in einer Diamantumgebung befindet, näher quantifiziert werden (Kap. 5.3.3.6). Auf der Basis dieser Ergebnisse wird im letzten Teil ein Modell zur Keimbildung von Diamant auf Iridium vorgestellt.

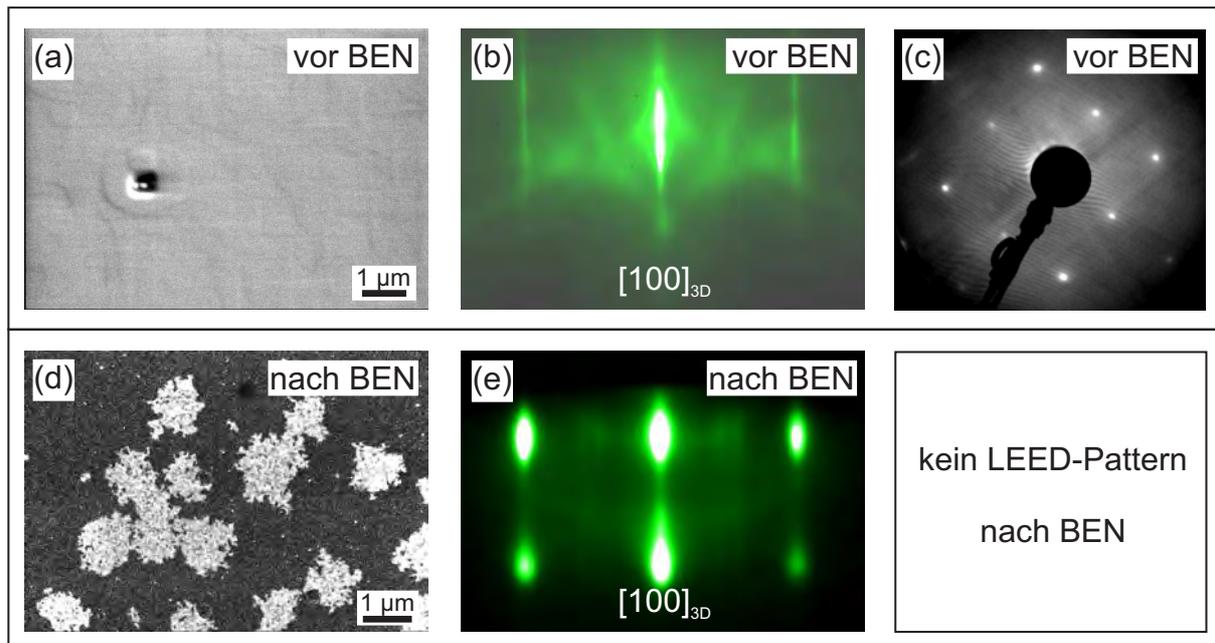
#### 5.3.3.1 Kristalline Struktur I: Langreichweitige Ordnung (RHEED und LEED)

In diesem Kapitel wird mit den Elektronenbeugungsmethoden RHEED und LEED Veränderungen in der langreichweitigen Ordnung durch den BEN-Prozess an der Ir-Oberfläche untersucht. Dabei zeichnen sich beide Methoden durch eine sehr hohe Oberflächenempfindlichkeit aus (wenige Nanometer). In der REM-Aufnahme 5.85 (a) der Ir-Oberfläche vor dem BEN-Prozess erkennt man große Wachstumsterrassen und vereinzelt Vertiefungen mit einer geringen Dichte. Aus AFM-Messungen erhält man eine sehr geringe Rauigkeit von unter 0.3 nm (RMS). Dies spiegelt sich in der Ausbildung von Streaks und Kikuchilinen in der RHEED-Aufnahme (Teilbild (b)) wider. Auch in der LEED-Aufnahme 5.85 (c) erkennt man deutliche Reflexe des Ir-Gitters, wobei eine  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur, wie sie auch in [Kon04] beschrieben wird, auftritt.

Nach einem 45-minütigen BEN-Prozess stellt man auf der Ir-Oberfläche Domänen mit ihrem hellen Kontrast in der IL-Aufnahme 5.85 (d) fest; zusätzlich erkennt man die typische rillenartige Aufrauung (ca. 3 nm tief). Diese Aufrauung ist für das Auftreten von zu Iridium gehörigen Spots in der RHEED-Aufnahme Abb. 5.85 (e) verantwortlich. Es erfolgt also ein Übergang von der Beugung an einem 2D-Ir-Gitter vor dem BEN-Prozess zu Beugung an 3D-Ir-Strukturen nach dem BEN-Prozess. Entscheidend ist nun, dass man keine Reflexe beobachtet, die einem Diamantgitter zugeordnet werden können. Desweiteren wurden LEED-Messungen an dieser Probe durchgeführt. Trotz Ausheizen bei ca. 500°C für eine Stunde und Variation der Energie über einen großen Bereich (60-250 eV) konnte hierbei kein Beugungsbild von Diamant oder Iridium beobachtet werden. Man erhielt immer nur ein strukturloses Untergrundsignal auf dem LEED-Schirm.

Diese Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden:

- Neben den LEED-Untersuchungen wurden in der gleichen Analysekammer zusätzlich XPS-Messungen durchgeführt ohne das Vakuum zu brechen. Auf diese wird in Kap. 5.3.3.3 näher eingegangen. Aus diesen Messungen ergibt sich für die Ir-Schicht vor dem BEN-Prozess eine Kohlenstoffbelegung von etwa 4.3 Monolagen (ML). Hierbei ist eine Monolage als die 2D-Belegung einer einzelnen Lage der Diamant(001)  $1 \times 1$  Struktur definiert (Dia-Elementarzelle  $\hat{=} 4$  ML). Nach dem BEN-Prozess erhält man eine C-Belegung von 10.8 ML ( $\hat{=} 0.96$  nm Dia-



**Abbildung 5.85:** Untersuchung der langreichweitigen Ordnung mit RHEED und LEED.

Vor dem BEN-Prozess: (a) REM-Aufnahme der Ir-Oberfläche (IL-Detektor), (b) RHEED-Beugungsmuster in der  $[100]$ -Zonenachse und (c) LEED-Beugungsmuster (180 eV,  $T = 150^\circ\text{C}$ )

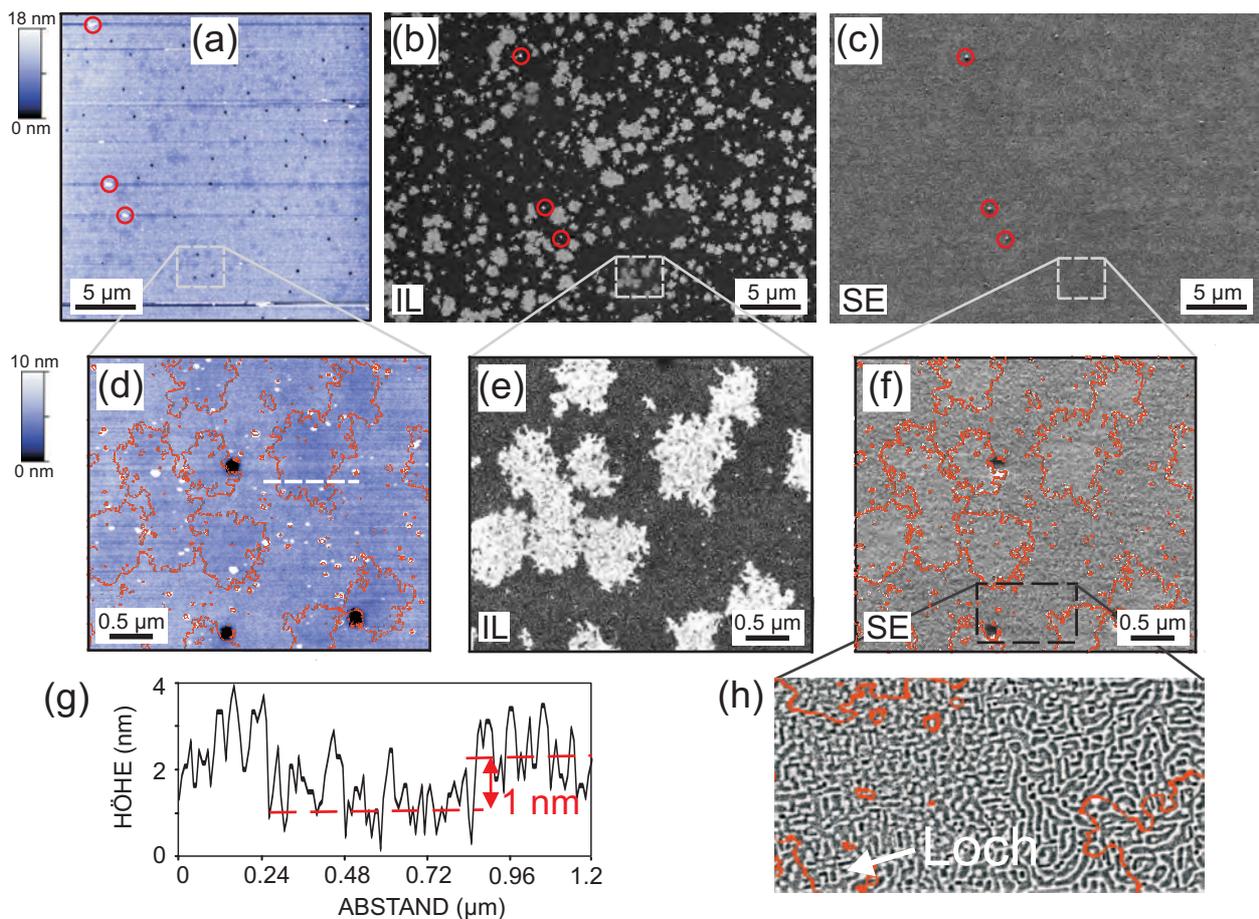
Nach dem BEN-Prozess: (d) REM-Aufnahme (IL-Detektor) von Domänen im Randbereich, der Bedeckungsgrad lag im Zentrum bei ca. 65%; (e) RHEED-Beugungsmuster in der  $[100]$ -Zonenachse

mant). Nachfolgende Untersuchungen in Kap. 5.3.3.3 zeigen weiterhin, dass dieser Kohlenstoff nahezu homogen auf der Oberfläche verteilt ist, also auch außerhalb der Domänenbereiche. Die Eindringtiefe der bei LEED verwendeten Elektronen liegt bei unter 1 nm [Sea79]. Durch die ca. 1 nm dicke C-Deckschicht kann also das Fehlen von zu Iridium gehörenden Reflexen in den LEED-Aufnahmen nach dem BEN-Prozess erklärt werden. Dagegen ist die mittlere freie Weglänge für die bei RHEED verwendeten 30 kV Elektronen deutlich größer ( $> 3$  nm, Abb. 3.9 (b)). Aufgrund der rillenförmigen Aufrauung können daher 3D-Ir-Strukturen an der Oberfläche durchstrahlt werden, was zu dem beobachteten RHEED-Pattern führt. Eine langreichweitige Ordnung ist also im Ir-Gitter auch nach dem BEN-Prozess vorhanden.

- Das Fehlen von zu Diamant gehörenden Reflexen in den Elektronenbeugungsaufnahmen nach dem BEN-Prozess schliesst aus, dass es sich bei den Domänen um eine perfekte, ultradünne Diamantschicht handelt. Weiterhin liegt kein Diamantgitter mit langreichweitiger Ordnung vor. Das schon in Kapitel 5.3.2.4 angesprochene Alternativmodell geht dagegen von kleinen Diamantnanokristalliten aus, die sich innerhalb der Domänenbereiche befinden. Mehrere Effekte können für das Fehlen von zugehörigen Spots in RHEED- und LEED-Aufnahmen verantwortlich sein. Bei beiden Methoden ist eine konstruktive Interferenz von Teilwellen über mehrere Nanometer hinweg notwendig; typische Kohärenzlängen liegen im Bereich von mehr als 10 nm [Bra99]. Die Beugungsreflexe von sehr kleinen Kristalliten sind verbreitert und weniger intensiv. Hinzu kommt, dass Kohlenstoff aufgrund der geringen Kernladungszahl ein sehr schwacher Streuer für Elektronen ist. Zudem kann die kristalline Struktur der Diamantkeime durch den Ionenbeschuss während des BEN-Prozesses stark gestört sein. Auch Diamantkristallite, die in einer amorphen Matrix eingebettet sind, wären mit dem Fehlen von Spots in LEED konsistent. Dagegen spricht aber die Beobachtung eines deutlichen RHEED-Patterns des darunterliegenden Iridiums. Nur sehr kleine Bereiche mit kristalliner Ordnung können auch dafür verantwortlich sein, dass bislang die Diamantkeime noch nicht eindeutig mit dem Transmissionselektronenmikroskop identifiziert werden konnten [Sch06b].

### 5.3.3.2 Topographie der Domänen I: Kombinierte AFM- und REM-Messungen

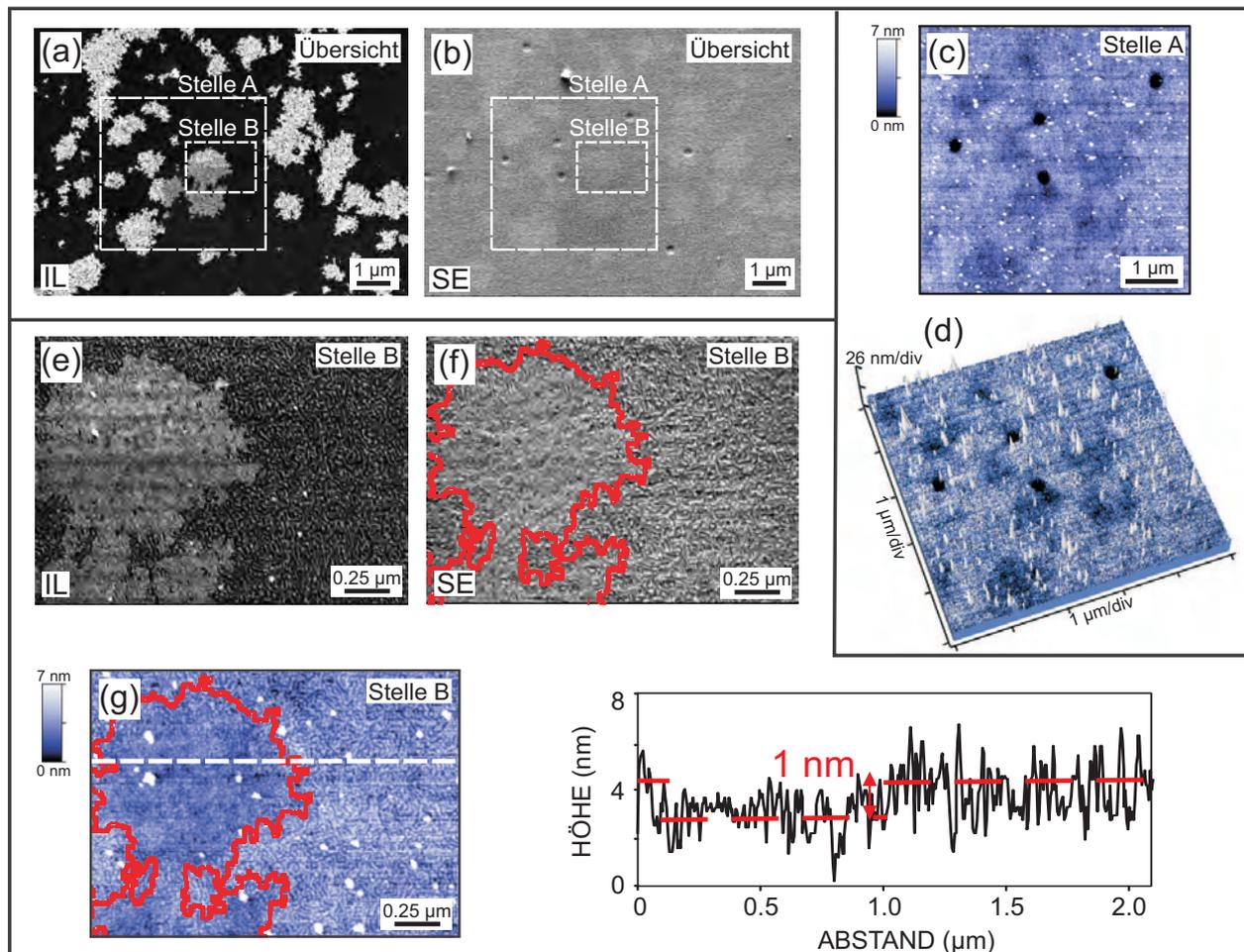
Zur Aufklärung der internen Struktur und der Entstehung der Domänen ist der topographische Unterschied zur restlichen Ir-Oberfläche von großer Bedeutung. Wie in Kapitel 5.3.1 dargestellt, konnten weder die Domänenbereiche noch ein eventueller Höhenunterschied bezüglich der restlichen Ir-Oberfläche mit Rasterkraftmikroskopie in früheren Arbeiten eindeutig bestimmt werden. Für die Messung geringer Höhendifferenzen stellt die typische, 3 nm tiefe Aufrauung der Oberfläche nach dem BEN-Prozess ein großes Hindernis dar. Deshalb werden in diesem Kapitel rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen, in denen die Domänen eindeutig identifizierbar sind, mit rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen zur Quantifizierung der Höhe kombiniert.



**Abbildung 5.86:** Ir-Oberfläche nach 60 min BEN im Mikrowellenplasma: (a) AFM-Übersichtsaufnahme und (b),(c) REM-Aufnahmen (IL- bzw. SE-Detektor) an der identischen Stelle, wie man anhand der drei markierten Schmutzpartikel erkennt. (d-f) AFM- bzw. REM-Aufnahmen des markierten Bereichs mit höherer Auflösung; die Konturlinien entsprechen den Domänenbereichen aus Teilbild (e). (g) Linienscan über eine Domäne hinweg an der in (d) markierten Stelle; (h) SE-Aufnahme der rillenförmigen Aufrauung des markierten Bereichs aus Teilbild (f). Kanten parallel Ir<110>

In einem ersten Schritt wurde ein Übersichtsscan ( $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ ) mit dem AFM aufgenommen (Abb. 5.86 (a)). Die Aufgabe bestand nun darin die identische Stelle mit dem Rasterelektronenmikroskop abzubilden. Glücklicherweise ist ein Abscannen der Probe mit dem REM in begrenztem Maße möglich. Dabei wurde der SE-Detektor benutzt, da mit ihm besonders deutlich Schmutzpartikel und Löcher im Iridium, deren Kanten entlang  $\langle 110 \rangle$  verlaufen, sichtbar sind. Anhand der drei markierten Schmutzpartikel in den REM-Aufnahmen 5.86 (b) und (c) erkennt man, dass man sich an der gleichen Position wie in der AFM-Aufnahme in Teilbild (a) befindet. In der IL-Aufnahme besit-

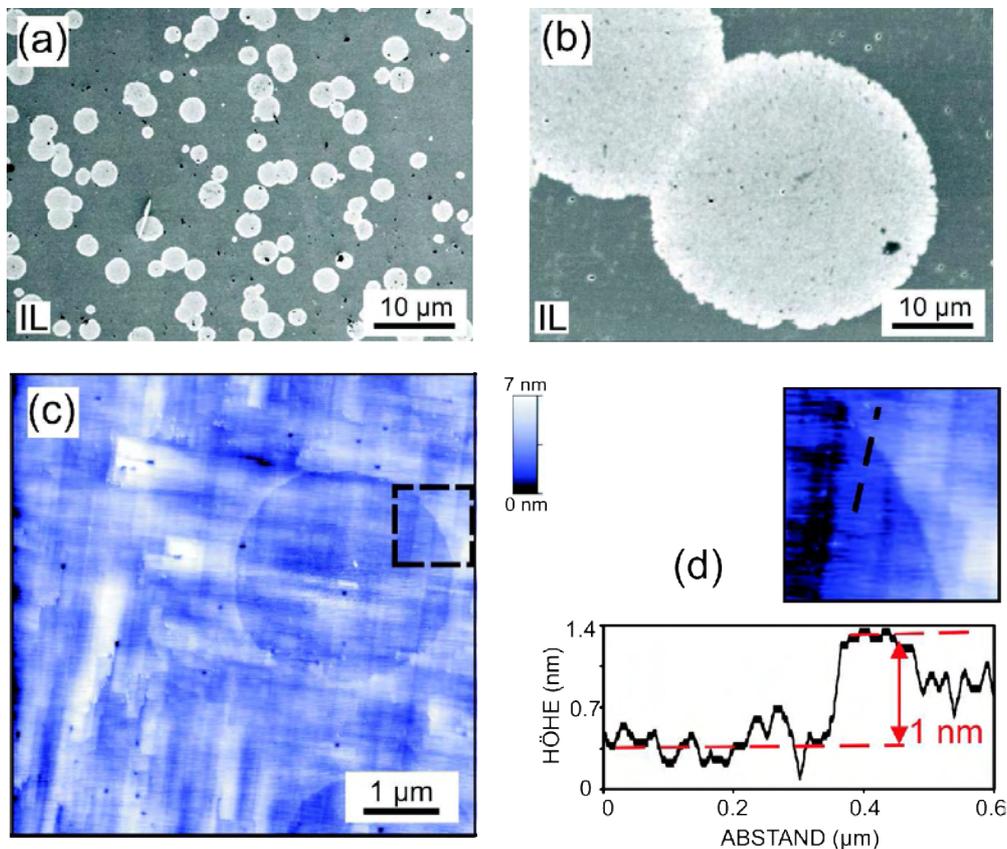
zen die Domänen einen Bedeckungsgrad von ca. 20% (Außenbereich der Probe). Die Abbildungen 5.86 (d-f) stellen den grau markierten Bereich mit höherer Auflösung dar. Die drei in der AFM- und SE-Aufnahme deutlich sichtbaren Löcher belegen noch einmal, dass in der Tat die identische Stelle abgebildet wird. Auf den ersten Blick erkennt man keine ausgeprägte Topographie im AFM-Bild (d). Mit Hilfe der roten Konturlinien, die den Domänenbereichen in der IL-Aufnahme (e) entsprechen, erhält man jedoch ein überraschendes Ergebnis: die Domänen besitzen einen geringfügig dunkleren Kontrast und liegen damit tiefer als die restliche aufgeraute Ir-Oberfläche. Aus dem Linienscan in Teilbild (g) liest man einen Höhenunterschied von ca. 1 nm ab. Die SE-Aufnahme (h) zeigt vergrößert den unteren Bereich von Teilbild (f). Deutlich ist die rillenförmige Aufrauung zu erkennen, die entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen orientiert ist; sie setzt sich sogar innerhalb der Löcher (Pfeil) fort.



**Abbildung 5.87:** Ir-Oberfläche nach 60 min BEN im Mikrowellenplasma: (a) und (b) Übersichts-REM-Aufnahmen (IL und SE). AFM-Aufnahme der Stelle A in 2D- (c) und 3D-Darstellung (d). (e-g) AFM- und REM-Bilder von Stelle B; die Konturlinie stellt die Domänengrenze aus der IL-Aufnahme (e) dar; Linienscan an der gestrichelten Markierung in (g). Kanten parallel Ir $\langle 110 \rangle$

Die Abbildungen 5.87 (a) und (b) zeigen Übersichtsaufnahmen an einer weiteren Position. Interessanterweise erkennt man im IL-Bild den Bereich der Oberfläche ( $\approx$  Mitte), an dem schon mehrere AFM-Messungen durchgeführt wurden. Die Domänenbereiche können mit der Kenntnis, dass sie einen “negativen” Höhenkontrast besitzen, in den AFM-Aufnahmen (c) und (d) (Stelle A) auch ohne die Konturlinien erahnt werden. Den vergrößerten Teilbereich “Stelle B” zeigen die Abbildungen (e-g). Wieder erhält man aus dem Linienscan eine Stufe von ca. 1 nm nach unten. Daneben zeigt sich sowohl in der AFM- als auch in der SE-Aufnahme, dass die Aufrauung innerhalb der Domäne geringer ist: der RMS-Wert sinkt von etwa 1.2 nm im Außenbereich auf 0.8 nm innerhalb. Die

verminderte Aufrauung äußert sich in einem geringfügig helleren Kontrast im SE-Bild und somit können die Domänen bei dieser Probe im Nachhinein auch in der SE-Aufnahme (b) erahnt werden.



**Abbildung 5.88:** Ir-Oberfläche nach 10 min Nukleation mit einer reinen DC-Entladung: (a) und (b) IL-Aufnahmen und (c) AFM-Aufnahme (andere Stelle); (d) vergrößerter Bereich von Teilbild (c) mit Linienscan; Kanten parallel Ir<110>

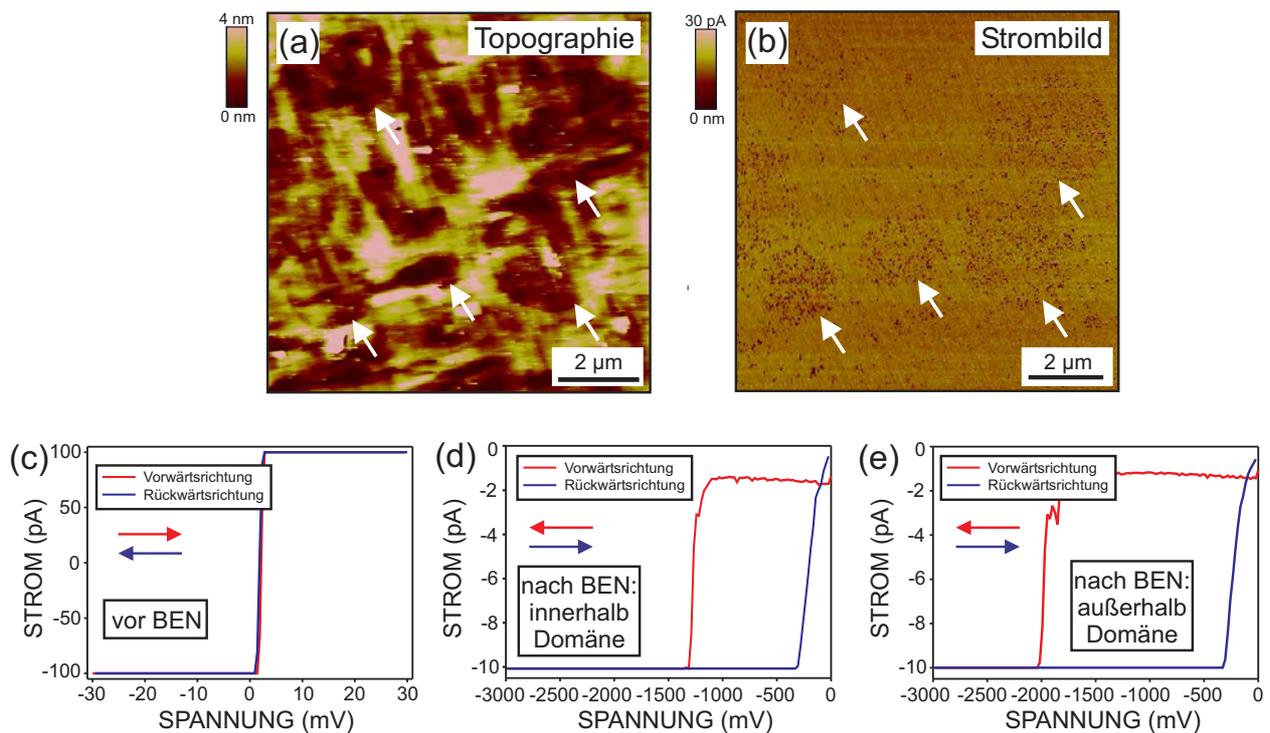
Wie schon erwähnt tritt bei der Diamantnukleation mit der reinen DC-Entladung die rillenförmige Aufrauung nicht auf. Die IL-Aufnahmen 5.88 (a) und (b) zeigen runde Domänen mit mehreren Mikrometern Durchmesser nach der DC-Nukleation in einem Bereich mit geringerer Dichte; man stellt keine ausgeprägte Aufrauung fest. In der AFM-Aufnahme (c) in diesem Bereich der Probe erkennt man große Wachstumsterrassen mit einer geringen Rauigkeit, wie sie auch direkt nach der Ir-Abscheidung beobachtet werden. Aufgrund der fehlenden Rauigkeit sind die Domänen nun deutlich sichtbar. Wie bei den Proben, die im Mikrowellenplasma nukleiert wurden, zeigen die Domänen einen negativen Höhenkontrast im Vergleich zur restlichen Ir-Oberfläche. Durch Mittelung an 10 verschiedenen Positionen erhält man eine Stufenhöhe von  $1.1 \pm 0.1$  nm (Abb. 5.88 (d)); dabei bewegen sich die Werte zwischen 0.5-1.7 nm.

Zusammenfassend ergibt sich sowohl bei der Nukleation im Mikrowellenplasma als auch mit der reinen DC-Entladung, dass die Domänen etwa 1 nm tiefer als die restliche Ir-Oberfläche liegen. Dies ist besonders bemerkenswert, da sich die Prozessbedingungen wie Druck (30 bzw. 100 mbar) oder Mikrowellenanregung bei den beiden Methoden stark unterscheiden. Bei den Proben, die die typische rillenförmige Aufrauung zeigen (MW-Plasma), stellt man eine verringerte Rauigkeit innerhalb der Domänenbereiche fest. Besonders bei den glatt gebliebenen Proben nach der Nukleation im DC-Plasma ist deutlich sichtbar, dass sich die terrassenförmige Struktur der Ir-Oberfläche innerhalb der Domänen weiter fortsetzt.

### 5.3.3.3 Verteilung des Kohlenstoffs auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess (C-AFM, XPS, XTEM, NanoESCA)

**C-AFM** Die Proben mit glatt gebliebener Oberfläche und einer hohen Domänen-Belegung aus Abb. 5.88 sind besonders geeignet um die Domänen mit weiteren rasterkraftmikroskopischen Methoden zu charakterisieren. Bei "Conductive-AFM" (C-AFM) wird neben der Topographie (Kontakt-Modus) auch gleichzeitig die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche mit hoher Ortsauflösung untersucht. Als Messgröße dient dabei der Stromfluss bei der jeweils angelegten Spannungsdifferenz zwischen Spitze und Probe. Mit dieser Methode konnten beispielsweise sehr genau die Schichtdickenvariationen von dielektrischen Schichten ( $\text{SiO}_2$  oder ta-C) auf metallischen bzw. halbleitenden Substraten bestimmt werden [Fra06, Liu05]. Die Elektronen tunneln dabei durch die dünne dielektrische Schicht von der Probe in die Spitze. Grundsätzlich könnte man sich im vorliegenden Fall einen deutlichen Kontrast in der elektrischen Leitfähigkeit zwischen den Domänenbereichen mit ihrer Kohlenstoff-Schicht, in der sich die Diamantkristallite befinden, und der restlichen Ir-Oberfläche erwarten.

In einem Vorversuch wurde zuerst eine Ir-Schicht auf YSZ/Si(001), die nach der Abscheidung mehrere Wochen an Luft gelagert wurde, untersucht. Dabei sollte der Effekt einer möglichen Kontamination der Oberfläche auf die Strom-Spannungscharakteristik bestimmt werden. Die Abbildung 5.89 (c) zeigt eine U-I-Kennlinie, die für die 50 untersuchten Stellen charakteristisch ist: schon bei einer Spannung von wenigen Millivolt befindet sich der Messaufbau in der Strombegrenzung (100 pA im Hochstrommodus). Dieses Verhalten wird bei einer C-AFM-Messung an einer hochleitfähigen Metalloberfläche erwartet. Desweiteren kann die Existenz einer Verunreinigungsschicht mit hohem Widerstand auf der Ir-Oberfläche aufgrund der Lagerung an Umgebungsbedingungen ausgeschlossen werden.



**Abbildung 5.89:** Ir-Oberfläche nach 10 min Nukleation mit einer reinen DC-Entladung: (a) Topographie (Kontaktmodus) und (b) Stromverteilung bei einer angelegten Spannung von -4 V (Probe auf negativem Potential), die Domänen sind mit Pfeilen markiert; (d) und (e) typische U-I-Kennlinien innerhalb und außerhalb der Domänenbereiche; (c) Kennlinie vor dem BEN-Prozess

Die Abbildung 5.89 (a) zeigt eine Topographie-Aufnahme (Kontaktmodus) der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess mit der reinen DC-Entladung. Wie im vorigen Kapitel vorgestellt, bleibt die Ir-

Oberfläche bei diesem Prozess glatt und man erkennt die Domänenbereiche, die ca. 1 nm tiefer liegen als die restliche Ir-Oberfläche. Diese Bereiche sind aber in der zugehörigen Stromverteilung ( $U = -4$  V) in Teilbild (b) fast nicht mehr zu identifizieren. Lediglich die Ansammlung von Punkten mit erniedrigtem Stromfluss deutet auf die Domänen hin. Entscheidend ist nun, dass sich kein signifikanter Unterschied in der Leitfähigkeit zwischen den Domänenbereichen und ihrer Umgebung feststellen lässt.

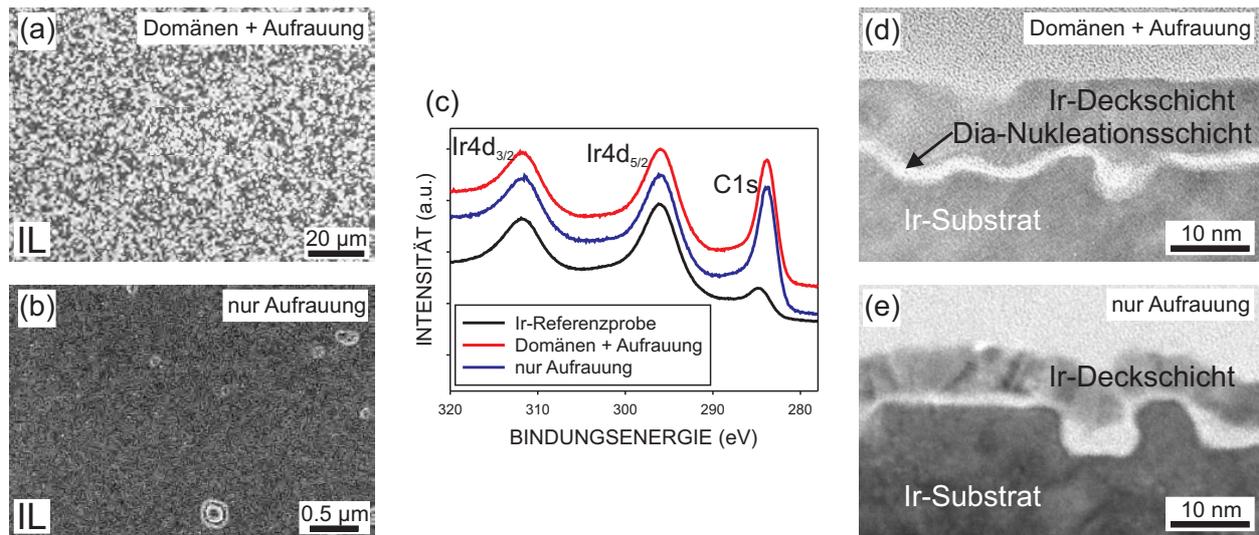
Dies wurde näher mit U-I-Kennlinien untersucht, wobei der Verlauf in Abb. 5.89 (d) charakteristisch für die Domänenbereiche ist: erhöht man die Spannung von 0 V auf negative Werte (rote Kurve), so misst man zuerst einen geringen Strom ( $\approx 2$  pA), dessen Ursprung in der Aufladung des gesamten Messaufbaus mit endlicher Kapazität liegt. Bei ungefähr 1100 mV setzt das sog. "Fowler-Nordheim-Tunneln" ein, das schließlich im elektrischen Durchbruch endet; der Messaufbau befindet sich dann in der Strombegrenzung (10 pA im Niederstrommodus). Beim Rückscan (blaue Kurve) bleibt das System in der Strombegrenzung bis zu viel geringeren Spannungen. Dies deutet auf die Schädigung der isolierenden Schicht und die Erzeugung eines leitfähigen Pfades an dieser Stelle hin. Insgesamt ist der beobachtete Verlauf typisch für das Durchbruchverhalten einer dielektrischen Schicht mit hohem Widerstand ( $1100 \text{ mV}/2 \text{ pA} \hat{=} 5 \cdot 10^{11} \Omega$ ). Die U-I-Kennlinie in Abb. 5.89 (e), die außerhalb der Domänenbereiche aufgenommen wurde, zeigt ein ähnliches Durchbruchverhalten. Bei zehn weiteren Messungen ergab sich eine große Streuung in den Absolutwerten der Einsatzspannung, jedoch kein fundamentaler Unterschied in den elektrischen Kennlinien innerhalb und außerhalb der Domänen. Die C-AFM-Messungen lassen also den wichtigen Schluss zu, dass es sich sowohl innerhalb als auch außerhalb der Domänen um eine sehr hochohmige Kohlenstoffschicht (Dielektrikum) handelt.

Es stellt sich nun die Frage nach der genauen Verteilung und Menge des Kohlenstoffs auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess. Ein integraler Wert für die C-Belegung der Oberfläche wurde in einer früheren Arbeit unter Verwendung von  $^{13}\text{C}$ -Methan als Prozessgas mit ERD bestimmt [Bau02]. Es ergab sich ein Wert von ca.  $1.2 \cdot 10^{16}$  C-Atome/cm<sup>2</sup> nach dem BEN-Prozess; dies entspricht einer Diamantschichtdicke von etwa 1 nm.

**XPS und XTEM** Die integrale Belegung von Kohlenstoff wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Photoelektronenspektroskopie bestimmt. Die Abbildung 5.90 (a) zeigt eine Übersichts REM-Aufnahme (IL-Detektor) einer Probe mit einem hohen Bedeckungsgrad an Domänen (ca. 65%) nach 60 min BEN. In Aufnahmen bei höherer Vergrößerung beobachtet man wieder die rillenförmige Aufrauung. Das zugehörige XPS-Spektrum der C 1s und Ir 4d Niveaus ist in Abb. 5.90 (b) rot dargestellt. Unter Annahme einer homogenen Bedeckung der Ir-Oberfläche mit Kohlenstoff kann die Belegung mit Hilfe der Flächen unter den Peaks (linearer Untergrundabzug) abgeschätzt werden: für die Oberfläche mit einem Bedeckungsgrad von 65% an Domänen erhält man 10.8 ML (Definition siehe Kap. 5.3.3.1). Dies entspricht einer Diamantschichtdicke von ca. 1 nm, einem Wert, der recht gut zu den Ergebnissen aus früheren ERD-Untersuchungen passt [Bau02]. Die Kohlenstoff-Kontamination einer unbehandelten Ir-Schicht aufgrund von Lagerung an Luft kann mit Hilfe des schwarzen Spektrums auf unter 0.4 nm abgeschätzt werden.

Zum Vergleich wurde die C-Belegung an einer Probe gemessen, bei der trotz nahezu identischer Prozessbedingungen keine erfolgreiche Diamantnukleation auftrat. In der IL-Aufnahme 5.90 (b) erkennt man die rillenförmige Ir-Aufrauung entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtungen, aber keine Domänenbildung. Überraschenderweise erhält man ein nahezu identisches XPS-Spektrum (blaue Kurve in Teilbild (c)), und dementsprechend wieder eine Kohlenstoff-Belegung von etwa 1 nm. Insbesondere gibt es keinen messbaren Unterschied in den Positionen der C 1s und Ir 4d Niveaus bei erfolgreicher bzw. nicht erfolgreicher Diamantnukleation. Die C 1s Linie aufgrund von Kohlenstoffkontaminationen auf der Ir-Referenzprobe liegt bei 0.6 eV höherer Bindungsenergie.

Die Abbildungen 5.90 (d) und (e) zeigen XTEM-Aufnahmen dieser beiden Proben mit hoher bzw. keiner Domänenbelegung. Man erkennt jeweils eine Schlitzstruktur bestehend aus dem Ir-Substrat, einer kohlenstoffhaltigen Schicht, die während des BEN-Prozess abgeschieden wurde und der Ir-Deckschicht. Wie schon erwähnt wird Letztere zur besseren Identifizierung der C-Schicht nach dem

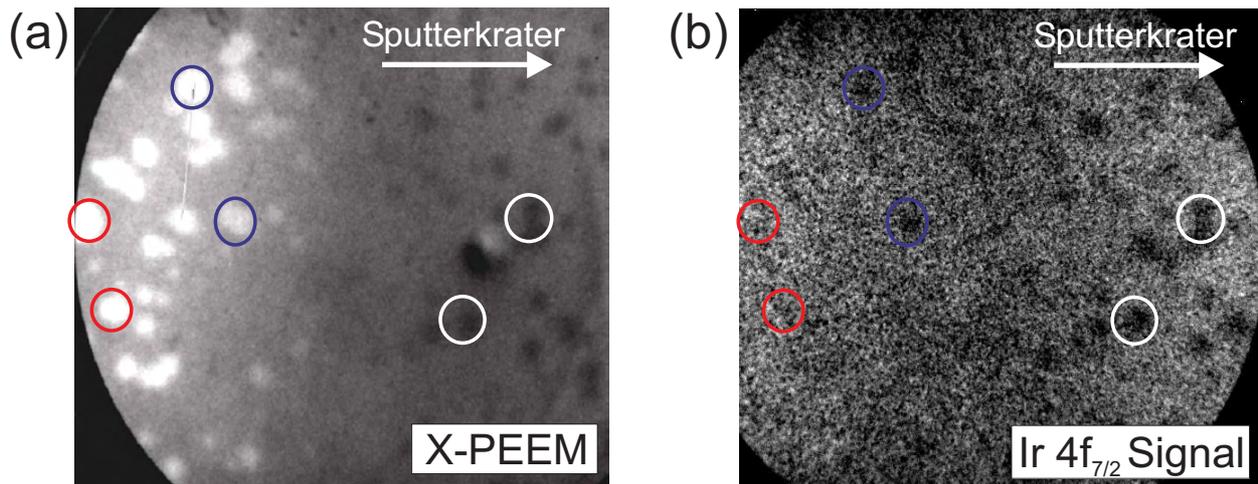


**Abbildung 5.90:** IL-Aufnahme der Ir-Oberfläche nach (a) erfolgreicher Dia-Nukleation (hoher Bedeckungsgrad an Domänen und Aufrauung) und (b) nicht erfolgreicher Dia-Nukleation (nur Aufrauung ohne Domänen); (c) zugehörige XPS-Spektren der C 1s und Ir 4d Niveaus; (d) und (e) XTEM-Aufnahmen der entsprechenden Proben (jeweils mit etwa 10 nm dicker Ir-Deckschicht zur leichteren Identifizierung der C-Schicht)

BEN-Prozess mittels Elektronenstrahlverdampfen aufgedampft. Bei XTEM-Aufnahmen an unbehandelten Ir-Schichten mit analog aufgebracht Ir-Deckschicht trat keine Schlitzstruktur auf, d.h. die Ir-Deckschicht ist ohne Unterbrechung epitaktisch weitergewachsen. In den beiden Aufnahmen der BEN-Proben erkennt man dagegen deutlich die ausgeprägte Aufrauung des Ir-Substrats. Die C-Schichten folgen dieser Topographie und die ganze Ir-Oberfläche ist mit einer etwa 1 nm an manchen Stellen bis zu 3 nm dicken C-Schicht quasi überzogen. Vermutlich besitzt die C-Matrix auf der Probe ohne Domänen eine ähnliche Struktur wie die C-Matrix, die sich auf Domänenproben außerhalb der hellen Bereiche befindet: beide werden unter einem starken Ionenbeschuss abgeschieden und sie beherbergen jeweils nicht die Diamantkeime.

Die Tatsache, dass sich auf der nur aufgerauten Probe ohne Domänen (nicht erfolgreiche Diamantnukleation) die gleiche C-Menge befindet und man jeweils die gleiche Schlitzstruktur im TEM beobachtet, lässt den folgenden Schluss zu: innerhalb und außerhalb der Domänen liegt in etwa die gleiche Belegung mit Kohlenstoff vor, die sich während des BEN-Prozesses in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Ätzen und Deposition befindet und daher nicht weiter ansteigt.

**NanoESCA / Ortsaufgelöste XPS-Messungen** Diese Vermutung wird bestätigt durch NanoESCA Untersuchungen, die von P. Bernhard im Rahmen seiner Promotion am Synchrotron BESSY durchgeführt wurden. Die Messungen wurden u.a. an der in Kap. 5.3.2.2 schon vorgestellten Probe durchgeführt, auf deren Oberfläche mehrere verschieden tiefe Sputterkrater durch Bombardment mit Xe-Ionen erzeugt wurden (siehe auch Abb. 5.83). Abbildung 5.91 (a) zeigt eine X-PEEM Aufnahme am Rand des Sputterkraters mit einer Tiefe von ca. 0,5 nm. Die dunklen Bereiche in der rechten Bildhälfte entsprechen Domänen, deren Struktur durch den Ionenbeschuss stark geschädigt und die epitaktischen Diamantkeime zerstört wurden. Dagegen erkennt man außerhalb des Sputterkraters (rote Markierungen) Domänen mit hellem Kontrast. Teilbild (b) zeigt die identische Stelle aufgenommen im NanoESCA-Modus auf der Ir 4f<sub>7/2</sub> XPS-Linie. In dieser energiegefilterten Aufnahme entspricht ein höherer Graustufenwert einer höheren Intensität der Ir 4f Linie im zugehörigen XPS-Spektrum. Der Kontrast kommt durch die inhomogene Abschwächung des Ir-Signals durch unterschiedlich dicke Deckschichten zustande. Entscheidend ist nun, dass man im linken Bereich des Teilbilds (b) keine signifikant veränderte Helligkeit an den Stellen der Domänen feststellt. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass sich auf der Oberfläche eine nahezu homogene C-Belegung befindet.



**Abbildung 5.91:** (a) X-PEEM Aufnahme mit dem NanoESCA am Rand eines Sputterkraters ( $2 \text{ keV Xe}^+ / 60^\circ / 500 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ , ca.  $0.5 \text{ nm}$  Sputtertiefe); (b) identische Stelle aufgenommen auf der Iridium  $4f_{7/2}$  XPS-Linie; weiß markierte Bereiche innerhalb des Übergangsbereiches (siehe Kap. 5.3.2.2); rot markierte Bereiche außerhalb des Sputterkraters; Photonenenergie  $200 \text{ eV}$

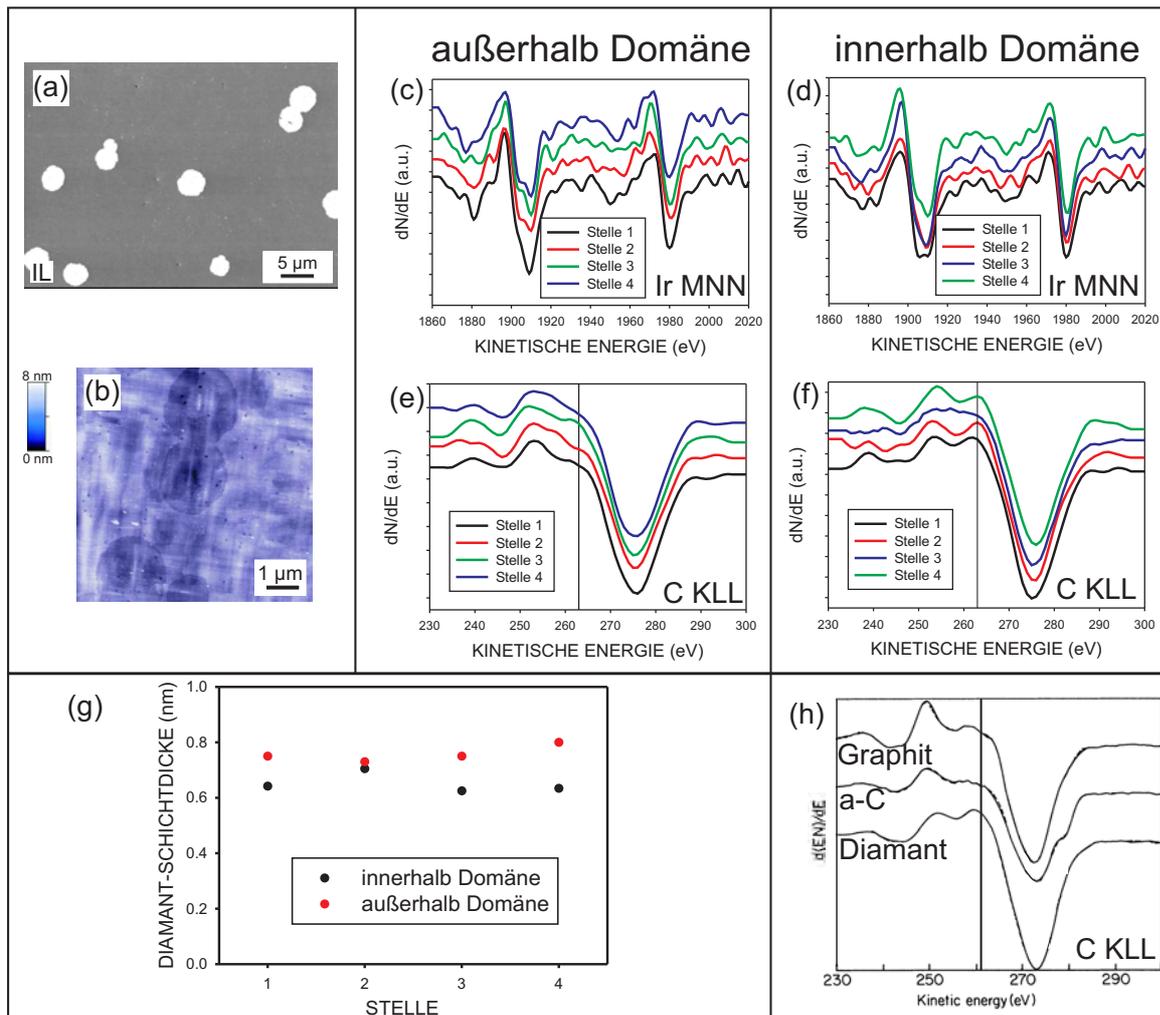
Weitere Versuche die C-Belegung mit dem NanoESCA näher zu quantifizieren scheiterten u.a. an der begrenzten Messzeit am Synchrotron. Zudem mussten sehr lange Belichtungszeiten von über 20 Minuten gewählt werden, um eine sinnvolle Graustufen-Dynamik zu erhalten. Dies stellt extrem hohe Anforderungen an die Elektronenoptik mit Energieanalysator bezüglich Fokussierung und Abbildungsfehlern.

#### 5.3.3.4 Elektronische Struktur: Ortsaufgelöste AES- und XANES-Messungen

Nachdem im vorigen Kapitel eine im Rahmen der Messgenauigkeit homogene Verteilung des Kohlenstoffs auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess festgestellt wurde, stellt sich nun die Frage, inwieweit sich der Kohlenstoff innerhalb und außerhalb der Domänenbereiche unterscheidet. In diesem Kapitel wird deshalb die Bindungsstruktur des Kohlenstoffs auf der Oberfläche mit Augerelektronenspektroskopie (AES) und Röntgenabsorptionsmessungen (XANES) analysiert. Dabei ist für AES hauptsächlich die Energie und Zustandsdichte der besetzten und für XANES die Zustandsdichte der unbesetzten Niveaus entscheidend. Aufgrund der Musterbildung auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess in mehrere Mikrometer große Domänenbereiche sind jeweils ortsaufgelöste Messungen notwendig.

**Ortsaufgelöste AES-Messungen** “Small Spot” Augeruntersuchungen wurden im Rahmen von Applikationsmessungen an dem sog. “Multiscan Lab” der Firma Omicron Nanotechnology, durchgeführt. Durch die Kombination einer rasterelektronenmikroskopischen Säule mit einem Energieanalysator wurden an ausgewählten Probenpositionen Augerspektren aufgenommen.

Die Messungen wurden an den Proben mit glatten Domänen durchgeführt, die mit einer reinen DC-Entladung hergestellt und schon in Kap. 5.3.3.2 und 5.3.3.3 mit Rasterkraftmikroskopie untersucht wurden. Die REM- und AFM-Aufnahmen in Abb. 5.92 (a) und (b) zeigen noch einmal die kreisförmigen Domänen, die etwa  $1 \text{ nm}$  tiefer liegen als die restliche Ir-Oberfläche. Augerspektren des C KLL- und des Ir MNN-Übergangs wurden an jeweils 4 Positionen außerhalb (Teilbilder (c) und (e)) und innerhalb ((d) und (f)) der Domänenbereiche aufgenommen. Zur Quantifizierung der C-Belegung wurden die Spektren zuerst differenziert und anschliessend die Fläche unter den Kurven nach Untergrundabzug, wie in [Ber07b] beschrieben, bestimmt. Die daraus errechneten C-Belegungen angegeben in äquivalenter Diamantschichtdicke sind in Teilbild (g) zusammengefasst. Im Rahmen der Messgenauigkeit und der statistischen Streuung (wenige Zehntel  $\text{nm}$ ) liegt nach dem



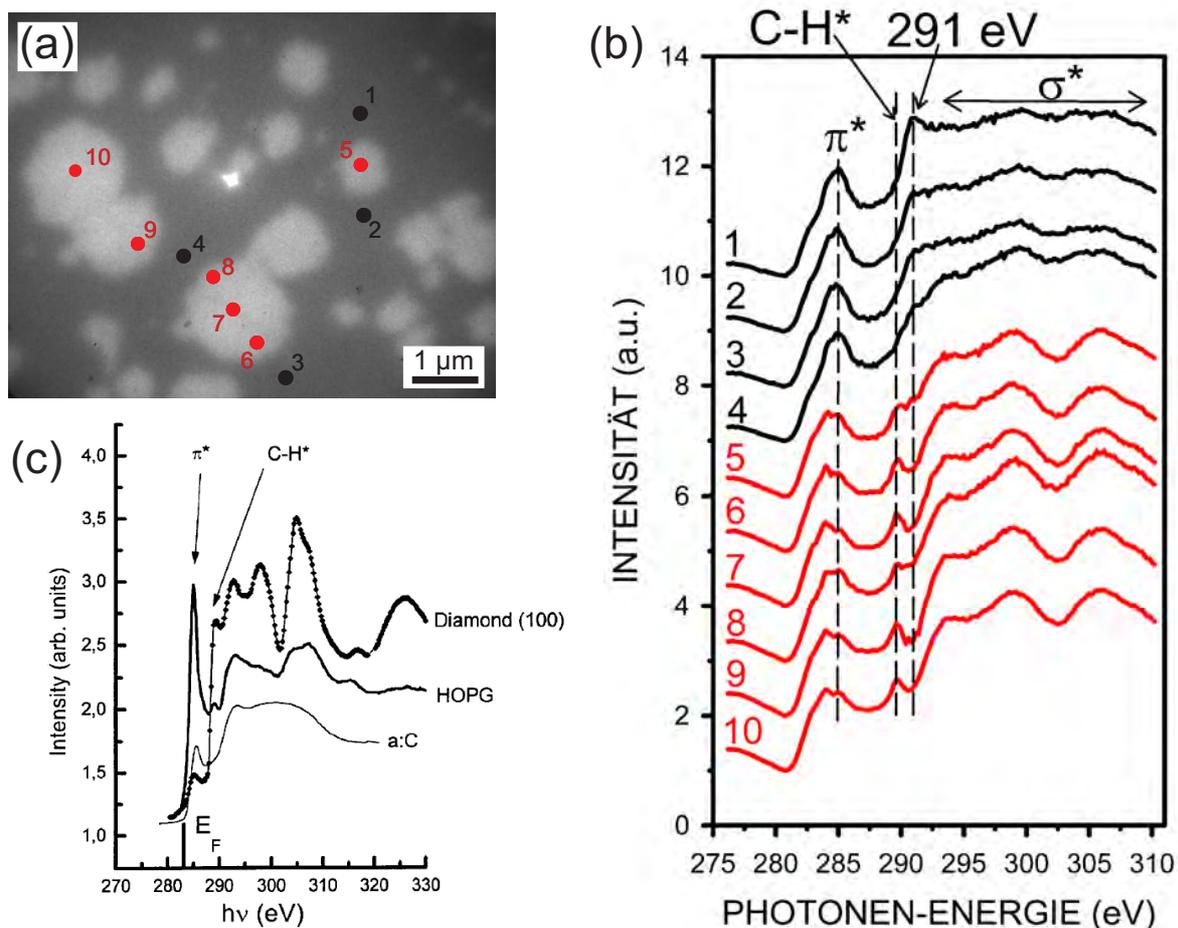
**Abbildung 5.92:** Ortsaufgelöste AES-Messungen (Energie 15 keV, Strom 8 nA): (a) REM-Abbildung (IL-Detektor) und (b) AFM-Aufnahme der glatten Ir-Oberfläche nach Diamantnukleation mit der reinen DC-Entladung. (c)-(f) Differenzierte Augerspektren der Ir MNN und C KLL Augerübergänge an je vier Probenstellen außerhalb und innerhalb der Domänenbereiche, die vertikale Linie markiert dabei die Position der charakteristischen Diamantsignatur; (g) Kohlenstoffbelegung angegeben in äquivalenter Diamantschichtdicke an den vier Stellen; (h) C KLL Augerspektren von wohldefinierten C-Modifikationen nach [Ste91]

BEN-Prozess eine homogene Kohlenstoff-Belegung auf der Ir-Oberfläche vor. Dies ist im Einklang mit den Untersuchungen des vorigen Kapitels.

Betrachtet man sich die Kohlenstoff-Augerspektren genauer, so findet man deutliche Unterschiede in der Linienform innerhalb und außerhalb der Domänen. Nach [Mar90] ist die Linienform eines Augerübergangs ein "spektroskopischer Fingerabdruck" der chemischen Bindungsstruktur. Zum Vergleich sind deshalb in Abb. 5.92 (h) Referenzspektren von Diamant, amorphem Kohlenstoff und Graphit dargestellt [Ste91]. Besonders das markierte Maximum bei ca. 262 eV ist geeignet um die unterschiedlichen Modifikationen zu unterscheiden [Gut97, Lur77]. Man findet es nur im Spektrum von kristallinem Diamant. Dieses Maximum tritt deutlich bei allen C-Augerspektren innerhalb der Domänenbereiche auf, wohingegen die C-Spektren außerhalb der Domänen den Referenzspektren von Graphit bzw. a-C ähneln. Dies ist nun ein erster wichtiger Beleg dafür, dass die Kohlenstoffatome innerhalb der Domänen zumindest teilweise in einer Diamantstruktur vorliegen.

**Ortsaufgelöste XANES-Messungen** Neben der Augerelektronenspektroskopie kann die chemische Bindungsstruktur des Kohlenstoffs noch empfindlicher mit Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie (XANES) bestimmt werden. Wie in Kap. 3.10.1 beschrieben bietet die Kombination mit einem Röntgen-Photoelektronenmikroskop (X-PEEM) die Möglichkeit die XANES-Spektren mit hoher Ortsauflösung ( $\approx 100$  nm) aufzunehmen. Die Messungen wurden wieder von P. Bernhard am Synchrotron BESSY II in Berlin durchgeführt.

Die Abb. 5.93 (a) zeigt eine X-PEEM Aufnahme bei einer Photonenenergie von 275 eV. Man erkennt helle Bereiche von ca. 0.2 bis 1.2  $\mu\text{m}$  Größe, die aufgrund ihrer Form und Dichte eindeutig den Domänenbereichen zugeordnet werden können. Der helle Punkt in der Bildmitte ist ein Messartefakt von hochenergetischen Elektronen ( $> 100$  eV), die aufgrund der Abbildungseigenschaften des Elektronenmikroskops fokussiert werden. An den markierten Stellen in Teilbild (a) wurden XANES-Spektren an der C 1s Kante von vier Positionen außerhalb (Spektren 1-4) und sechs innerhalb der Nukleationsdomänen (Spektren 5-10) extrahiert. Sie sind in Teilbild (b) dargestellt, wobei die Größe der betrachteten Bereiche von 0.2  $\mu\text{m}$  etwa der Größe der Markierungen in (a) entspricht. Die Spektren aus den beiden Bereichen weisen deutliche Unterschiede auf. Untereinander besitzen sie einen ähnlichen Verlauf, der jeweils einer homogenen Bindungsumgebung der C-Atome zuzuordnen ist. Insgesamt belegen diese XANES-Messungen aber eindeutig, dass der Kohlenstoff in sehr unterschiedlichen Bindungsumgebungen innerhalb und außerhalb der Domänen vorliegt.



**Abbildung 5.93:** XANES-PEEM Untersuchungen an Domänenproben: (a) X-PEEM Aufnahme bei einer Photonenenergie von 275 eV vor der C 1s Kante; (b) XANES-Spektren von den in (a) markierten Bereichen, wobei die Größe der Markierungen mit den untersuchten Flächen übereinstimmt; (c) Referenzspektren von wohldefinierten Kohlenstoffmodifikationen [Zie00]

Betrachtet man sich die Kurven innerhalb der Domänen genauer, so findet man einen ersten Peak, der in zwei Maxima bei 284 und 285 eV aufgespalten ist. Desweiteren tritt bei 289.6 eV ein deutlicher Peak auf, und schließlich bei 293, 298 und 307 eV drei weitere Maxima zusammen mit einem charakteristischen Minimum bei 302.5 eV.

Im Vergleich dazu tritt bei den Spektren 1-4 außerhalb der Domänen der erste Peak bei 285 eV ohne Aufspaltung auf. Auch ein deutliches Maximum bei 289.6 eV wird nicht mehr beobachtet, sondern man findet für die Bereiche außerhalb der Domänen eine Schulter bei 291 eV. Zu höheren Energien schließt sich daran ein breites Plateau an, und insbesondere die zusätzlichen Maxima und das Minimum wie in den Spektren innerhalb der Domänen sind nun fast vollständig verschwunden. Die unterschiedlichen spektralen Merkmale sind in Tab. 5.14 zusammengefasst.

Für eine Interpretation der XANES-Messungen sind in Abb. 5.93 (c) Referenzspektren von verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen (Diamant, hochorientierter pyrolytischer Graphit (HOPG) und wasserstofffreier amorpher Kohlenstoff (a-C)) dargestellt [Zie00]. Der Peak bei der geringsten Energie von etwa 285 eV ist der sog.  $\pi^*$ -Resonanz zugeordnet (Referenzspektrum für Graphit). Aus dem Blickwinkel der Molekülphysik entspricht diese Resonanz der Anregung von Elektronen aus dem C 1s Rumpfniveau in das antibindende  $\pi^*$ -Molekülorbital, das durch den Überlapp von zwei  $p_z$ -Orbitalen bei  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff entsteht [Sto96]. Das starke Auftreten in allen Spektren belegt, dass  $sp^2$ -gebundener Kohlenstoff überall auf der Ir-Oberfläche vorhanden ist. Innerhalb der Domänen ist die Intensität der  $\pi^*$ -Resonanz nur geringfügig kleiner und es tritt eine Aufspaltung auf. Dies zeigt, dass sogar für den  $sp^2$ -gebundenen Kohlenstoff eine andere Bindungsumgebung innerhalb der Domänenbereiche vorliegt.

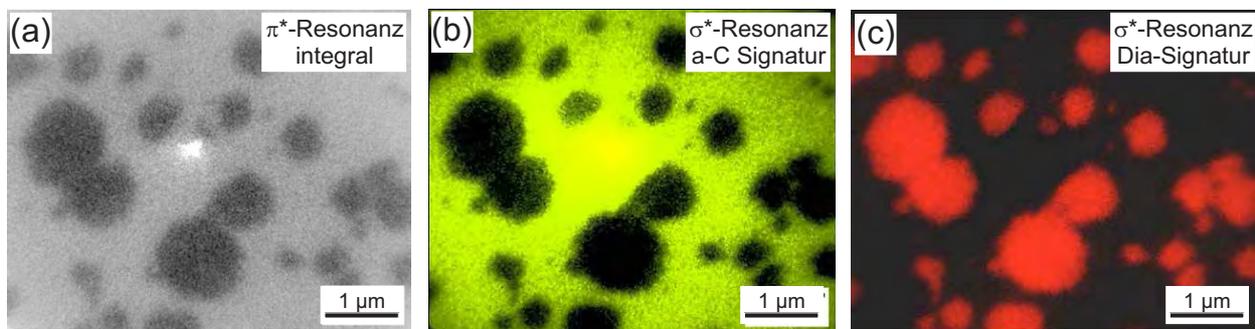
	$\approx 285$ eV	289.6 eV	291 eV	293, 298, 307 eV bzw. 302.5 eV
<b>innerhalb Domäne</b>	aufgespalten in 284 und 285 eV	vorhanden	-	vorhanden
<b>außerhalb Domäne</b>	285 eV	-	vorhanden	-
<b>Ursprung</b>	C 1s $\rightarrow$ $\pi^*$ ( $sp^2$ -gebundener C)	C-H* / Exziton	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> / Graphit-Exziton	kristalliner Diamant

**Tabelle 5.14:** Charakteristische spektrale Merkmale in den XANES-Spektren aus Abb. 5.93 (b) und deren Zuordnung

Bei höheren Energien schließt sich der Bereich der sog.  $\sigma^*$ -Resonanz an. Diese entspricht in der Molekülphysik dem Übergang in die drei antibindenden  $sp^2$ -Hybridorbitale bei  $sp^2$ -gebundenem bzw. die vier  $sp^3$ -Hybridorbitale bei  $sp^3$ -gebundenem Kohlenstoff. Ein Vergleich mit dem Diamantreferenzspektrum zeigt, dass die Maxima bei 293, 298 und 307 eV sowie das Minimum bei 302.5 eV charakteristisch für kristallinen Diamant sind. Diese spektralen Merkmale treten deutlich innerhalb, aber nicht außerhalb der Domänen auf. Dies ist neben den Augermessungen im vorigen Kapitel ein zweiter wichtiger Beleg dafür, dass sich die C-Atome innerhalb der Domänen zu einem beträchtlichen Teil in einer Diamantstruktur befinden.

Der Peak bei 289.6 eV, der nur innerhalb der Domänen beobachtet wird, passt sehr gut zu dem C-H\*-Übergang, der für die H-terminierte Diamantoberfläche in Teilbild (c) beobachtet wird. Die weitere Interpretation als exzitonischer Zustand [Zie00] kann vermutlich aufgrund des geringen Volumens der Diamantstrukturen (Schichtdicke maximal 1 nm) ausgeschlossen werden. Ein Vergleich mit der Literatur liefert für die Schulter bei 291 eV in den Spektren 1-4 außerhalb der Domänen entweder ein charakteristisches Merkmal für C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> [Com88, Sto96] oder einen Exzitonenzustand von Graphit [Gou98].

Die Homogenität der beiden C-Modifikationen innerhalb und außerhalb der Domänen zeigte sich schon in den jeweils sehr ähnlichen XANES-Spektren in Abb. 5.93 (b). Die verwendete XANES-PEEM Anordnung bietet zudem die Möglichkeit Verteilungsbilder über das gesamte Gesichtsfeld der Aufnahme 5.93 (a) aus den 3D-Datensätzen zu extrahieren. Abbildung 5.94 (a) zeigt den identischen Probenbereich im chemischen Kontrast der  $\pi^*$ -Resonanz (285 eV Photonenenergie). Es wird noch einmal sehr deutlich, dass der Anteil an  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff außerhalb der Domänenbereiche höher ist als innerhalb (je heller der Bildbereich, desto mehr  $sp^2$ -gebundener Kohlenstoff). Noch deutlicher als in der  $\pi^*$ -Resonanz unterscheiden sich die beiden Bereiche in der  $\sigma^*$ -Resonanz. Hierbei besteht der Unterschied nicht in der integralen Intensität, sondern in der spektralen Verteilung in diesem Energiebereich. Mit Hilfe des sog. linearen Entmischungs-Algorithmus können die Unterschiede in der Bindungsstruktur sichtbar gemacht werden [Neh03]. Dazu wurden die Bereiche der  $\sigma^*$ -Resonanz als Linearkombination der XANES-Spektren 2 (außerhalb) und 7 (innerhalb) aus Abb. 5.93 (b) für jede Position angefitet. In den Abb. 5.94 (b) und (c) sind die jeweiligen Verteilungsbilder dargestellt. Man erkennt deutlich an Teilbild (c), dass die für Kohlenstoff in einer kristallinen Diamantstruktur charakteristische Signatur ausschließlich innerhalb der Domänen auftritt.



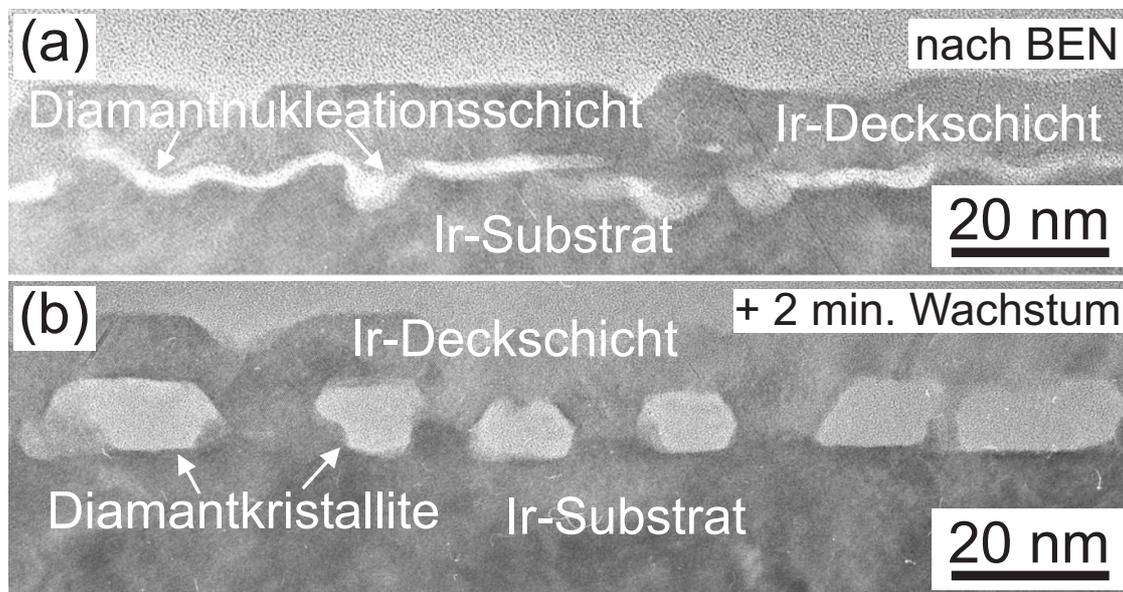
**Abbildung 5.94:** XANES-PEEM: Darstellung des identischen Probenbereichs wie in Abb. 5.93: (a) chemischer Kontrast der  $\pi^*$ -Resonanz, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 285 eV (abzgl. eines Untergrundbildes bei 280 eV); (b) und (c) Verteilungsbilder der XANES-Spektren 2 und 7 aus Abb. 5.93 (b) berechnet mittels linearer spektraler Entmischung

Zusammenfassend lassen sich aus den XANES-PEEM Messungen folgende Schlüsse ziehen. Durch das Ionenbombardment beim BEN-Prozess werden zwei extrem unterschiedliche C-Phasen auf der Ir-Oberfläche abgeschieden (Schichtdicke jeweils nur ca. 1 nm). Außerhalb der Domänen liegt eine amorphe kohlenstoffhaltige Precursorphase vor, die vermutlich einen beträchtlichen Gehalt an Wasserstoff enthält. Dagegen findet man innerhalb der Domänen in den XANES-Spektren eine klare Signatur für C-Atome in einer kristallinen Diamantumgebung. Aus der Literatur ist bekannt, dass H-terminierte Diamantoberflächen eine negative Elektronenaffinität aufweisen [Rez03]. Die deutliche C-H\*-Signatur belegt das Vorhandensein von solchen Bereichen, die für die erhöhte Sekundärelektronenausbeute der Domänenbereiche (heller Kontrast im REM und X-PEEM) verantwortlich sein können. Vermutlich generiert der starke Ionenbeschuss viele Defekte innerhalb dieser Matrix, was sich in einem hohen Anteil an  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff äußert. Für die Aufspaltung des entsprechenden  $\pi^*$ -Peaks könnte eine starke Bindung zum Iridium oder zu den kristallinen Diamantbereichen beitragen.

### 5.3.3.5 Laterale Größe und Abstand der Diamantkeime innerhalb der Domänen

Die ortsaufgelösten Auger- und Röntgenabsorptionsmessungen im letzten Kapitel zeigten eindeutig, dass sich Kohlenstoffatome innerhalb der Domänen in einer Diamantstruktur befinden. Die fehlende langreichweitige Ordnung in dieser Diamantstruktur (RHEED und LEED in Kap. 5.3.3.1)

und besonders der hohe Anteil an  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff (XANES in Kap. 5.3.3.4) belegen, dass bei Weitem nicht alle C-Atome innerhalb der Domänen in einem Diamantgitter angeordnet sind. Auch die Tatsache, dass bislang keine kristallinen Diamantstrukturen in Hochauflösungs-TEM-Aufnahmen (HRTEM) wie in Abb. 5.79 direkt nach dem BEN-Prozess auf der Ir-Oberfläche beobachtet wurden, schliesst aus, dass kristalline Bereiche mit mehreren 10 nm lateraler Größe bei einer Schichtdicke von ca. 1 nm existieren.



**Abbildung 5.95:** XTEM-Aufnahmen: (a) nach 60 min BEN und (b) zusätzlichen 10 min Wachstum; jeweils ca. 10 nm dicke Ir-Deckschicht zur Kontrastverbesserung; entlang [110]-Zonenachse

Dennoch lassen sich aus XTEM-Aufnahmen nach wenigen Minuten bzw. Sekunden Diamantwachstum wichtige Schlüsse über die lateralen Dimensionen der kristallinen Bereiche direkt nach dem BEN-Prozess ziehen, die als Keimzentren für das nachfolgende orientierte Wachstum dienen [Sch06b]. Abbildung 5.95 (b) zeigt eine solche Aufnahme einer Probe, die nach dem BEN-Prozess für 2 min weitergewachsen wurde. Anschliessend wurde wieder eine Ir-Deckschicht zur Kontrastverbesserung aufgedampft. Man erkennt deutlich facettierte Diamantkörner mit einer recht homogenen Höhe von 8 nm. Dies entspricht einer Wachstumsrate von etwa 240 nm/h, die für die verwendeten Wachstumsparameter typisch ist. Die laterale Größe variiert stärker, ist aber ungefähr zweimal so groß wie die Höhe. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die Diamantkristallite in diesem Anfangsstadium in lateraler und in z-Richtung in etwa die gleiche Wachstumsgeschwindigkeit besitzen. Überraschenderweise stellt man bei dieser und auch bei weiteren XTEM-Aufnahmen einen mittleren Abstand von 25 nm zwischen den Kristalliten fest, wobei die maximalen Abweichungen im Bereich von  $\pm 7$  nm liegen. Dieser Abstand entspricht einer Nukleationsdichte von etwa  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$ , wie sie auch mit dem Rasterelektronenmikroskop nach kurzem Wachstum beobachtet wird. Mit Hilfe von Finite-Element-Simulationen wird in [Bre07] der Beitrag von elastischen Wechselwirkungen zum Auftreten eines diskreten Abstands zwischen den Diamantanokristalliten untersucht.

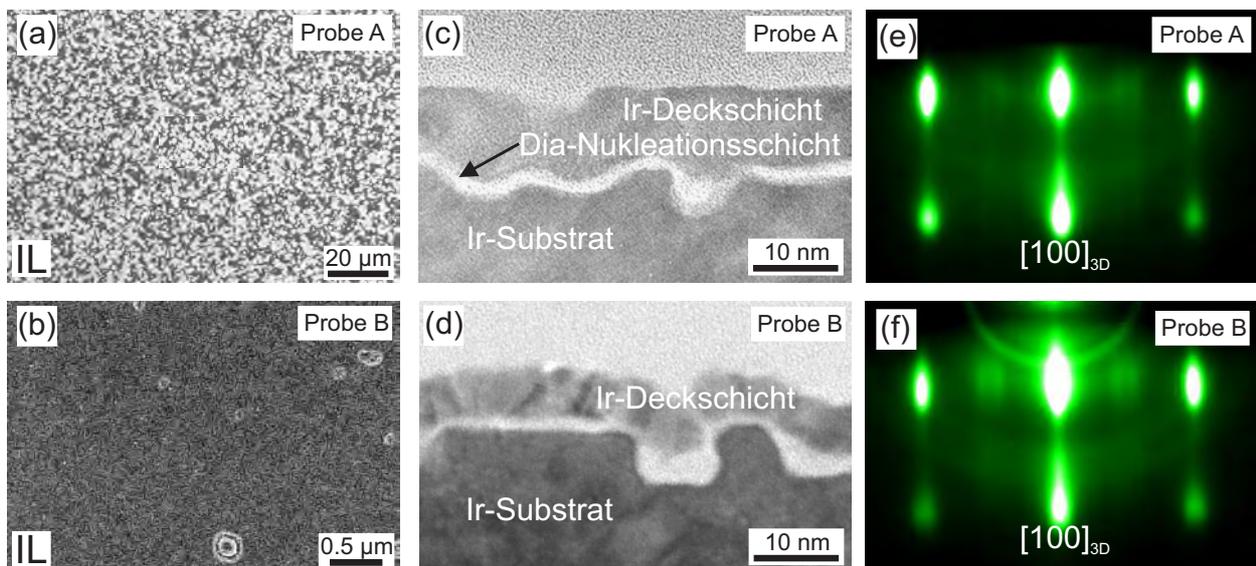
Daraus lassen sich für die laterale Größe und den Abstand der Diamantkeime direkt nach dem BEN-Prozess folgende Schlüsse ziehen: Wie schon erwähnt legen die Dimensionen der Kristallite nach kurzen Wachstumsschritten in etwa gleiche Wachstumsgeschwindigkeiten in diesem Anfangsstadium in lateraler und in z-Richtung nahe. Damit können aber die lateralen Dimensionen der Diamantkeime direkt nach dem BEN-Prozess auf wenige Nanometer abgeschätzt werden. Nimmt man als Obergrenze 3 nm an und berücksichtigt den mittleren Abstand von 25 nm, so folgt hieraus, dass diese Diamantkeime nur ca. 1% der Fläche der Domänen direkt nach dem BEN-Prozess ausmachen (Annahme: quadratisches Gitter). Im Folgenden wird also davon ausgegangen, dass nur

wenige Prozent der Domänen aus Diamantkeimen bestehen, aus denen unter Wachstumsbedingungen epitaktische Diamantkristallite herauswachsen können. Die Bindungsstruktur des restlichen Kohlenstoffs, der über 95% der Domänen ausmacht, ist noch unklar.

Um so überraschender sind im Nachhinein die Ergebnisse der Auger- und XANES-Messungen (Kap. 5.3.3.4), bei denen innerhalb der Domänen deutliche Signaturen von kristallinem Diamant gefunden wurden. Bei einigen AES-Spektren war sogar überhaupt kein signifikanter Unterschied zum Diamantreferenzspektrum festzustellen. Eine eindeutige Quantifizierung des Anteils an kristallinem Diamant ist aber mit beiden Methoden nicht möglich. Es stellt sich nun die Frage, welche Natur und Bindungsumgebung der restliche Kohlenstoff innerhalb der Domänen besitzt. Deshalb werden im nächsten Kapitel die Ergebnisse von Photoelektronenbeugungsmessungen (XPD) an Domänenproben vorgestellt, aus denen sich der Anteil an kristallinem Diamant auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess abschätzen lässt.

### 5.3.3.6 Kristalline Struktur II: Nahordnung (XPD)

Für die XPD-Messungen wurden die beiden schon in Kap. 5.3.3.3 mit XPS und XTEM untersuchten Proben verwendet. Die wichtigsten Ergebnisse sind nochmals in Tab. 5.15 und Abb. 5.96 zusammengestellt.



**Abbildung 5.96:** Proben für XPD: Probe A mit ca. 65% Domänenbedeckung und Probe B ohne Domänen; (a) und (b) REM-Aufnahmen mit dem IL-Detektor, die charakteristische Ir-Aufrauung tritt bei beiden Proben auf; (c) und (d) XTEM-Aufnahmen in  $[110]$ -Zonenachse mit zusätzlicher Ir-Deckschicht; (e) und (f) RHEED-Pattern in  $[100]_{3D}$ -Zonenachse; Bilder u.a. entnommen aus Abb. 5.85 und 5.90

Die Prozessbedingungen während der Diamantnukleation waren für die beiden Proben nominell identisch. Bei der Probe A war die Diamantnukleation erfolgreich: aus der IL-Aufnahme 5.96 (a) erkennt man im Zentrum einen hohen Bedeckungsgrad an Domänen von ca. 65%. Dagegen befinden sich keine Domänen auf der Oberfläche der Probe B nach dem BEN-Prozess. Beide Proben weisen die typische rillenförmige Aufrauung der Ir-Oberfläche auf (z.B. Abb. 5.96 (b)). In Kap. 5.3.3.3 wurde anhand von XPS-Messungen für diese im Hinblick auf die Diamantnukleation extrem unterschiedlichen Proben gezeigt, dass sich dieselbe Menge an Kohlenstoff ( $10.8 \text{ ML} \approx 0.96 \text{ nm}$  Diamantschichtdicke) auf der Oberfläche befindet und diese recht homogen verteilt ist (XTEM-Aufnahmen 5.96 (c),(d)).

Trotz des Vorhandenseins von Diamantkeimen bei Probe A unterscheiden sich die RHEED-Aufnahmen 5.96 (e) bzw. (f) für die beiden Proben nicht: die Ir 3D-Beugungsmuster belegen, dass

die langreichweitige Ordnung im Ir-Gitter nach dem BEN-Prozess immer noch vorhanden ist, jedoch insbesondere bei Probe A kein Diamantgitter mit langreichweitiger Ordnung vorliegt.

Die lokale Ordnung an der Oberfläche wird nun an diesen beiden Proben mit Photoelektronenbeugung untersucht. Die Diffraktogramme werden dabei mit denen einer Iridium- (150 nm Ir/SrTiO<sub>3</sub>) und einer Diamantreferenzprobe (40  $\mu$ m Diamant auf Ir/YSZ/Si(001)) mit sehr geringen Fehlorientierungen ( $< 0.3^\circ$  bzw.  $< 0.8^\circ$ ) verglichen. In den Abb. 5.97 (a),(c) und (e) sind Ir 4f XPD-Pattern für die beiden Proben A und B nach dem BEN-Prozess und die Ir-Referenzprobe dargestellt. Sie sind untereinander sehr ähnlich und weisen jeweils eine vierzählige Symmetrie auf, wie man sie für die Ir(001) Oberfläche erwartet. Die Feinstruktur der beiden Ir Pattern nach dem BEN-Prozess wird offensichtlich nicht signifikant durch die Aufrauung und die höhere Belegung mit Kohlenstoff ( $\geq 1$  nm) beeinflusst.

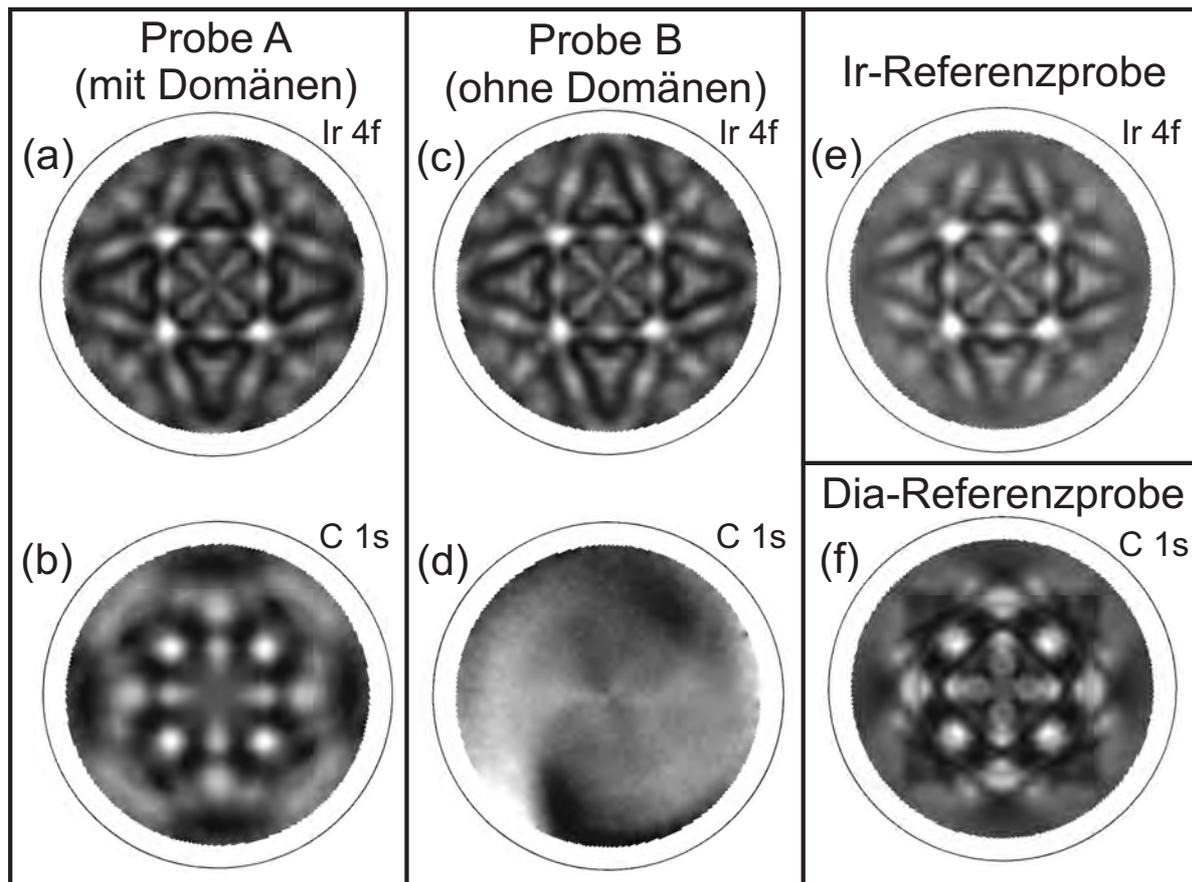
	Domänenbe- deckung (REM)	C-Belegung (XPS)	Anisotropie (XPD) C 1s   Ir 4f
<b>Probe A</b>	65%	10.8 ML	12%   31%
<b>Probe B</b>	0%	10.8 ML	0%   33%
<b>Ir-Referenz</b>	-	4.3 ML	-   43%
<b>Dia-Referenz</b>	-	-	67%   -
<b>Probe A</b> + 520°C / 1 h		10.1 ML	13%   31%
<b>Probe A</b> + 520°C / 1 h + 800°C / 0.5 h		10.3 ML	12%   30%

**Tabelle 5.15:** Übersicht der mit XPD untersuchten Proben; die C-Belegung wurde in Kap. 5.3.3.3 mit XPS abgeschätzt; die Anisotropie wurde jeweils bei einem Polarwinkel von etwa  $45^\circ$  bestimmt (linearer Untergrundabzug); die Ausheizexperimente wurden im UHV durchgeführt

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die C 1s Diffraktogramme der beiden Proben A und B sehr deutlich. Für die Probe B ohne Domänenbildung erkennt man in Abb. 5.97 (d) lediglich eine nahezu homogene Intensitätsverteilung. Der verbleibende Kontrast mit offenbar zweizähliger Symmetrie stammt von der rechteckigen Form ( $5 \times 10$  mm<sup>2</sup>) der Probe, welche sich in einer Variation der untersuchten Fläche äußert. Das C 1s XPD-Pattern von Probe A zeigt dagegen eine deutliche vierzählige Symmetrie. Das Referenz-Pattern der 40  $\mu$ m dicken Diamantschicht in Teilbild (f) weist eine große Ähnlichkeit mit dem der Probe A auf. Dies beweist eindeutig, dass sich Kohlenstoffatome innerhalb der Domänen in einer Diamantstruktur mit (001)-Orientierung befinden. Die Feinstruktur ist aber bei der einkristallinen Referenzprobe deutlich stärker ausgeprägt.

In [Kon04, Kon05, Aoy06] wurde die sog. Anisotropie in XPD-Pattern benutzt um den Anteil an Kohlenstoff, der sich in einer Diamantstruktur bzw. in einer amorphen Matrix nach dem BEN-Prozess befindet, abzuschätzen. Dabei ist die Anisotropie definiert als  $(I - I_a)/I_a$ , wobei  $I$  die Intensität bei dem jeweiligen Azimutalwinkel  $\varphi$  und  $I_a$  den Mittelwert bei dem zugehörigen Polarwinkel  $\theta$  darstellt. Die Abbildungen 5.98 (a) und (b) zeigen komplette  $\varphi$ -Scans, die aus den Iridium und Kohlenstoff XPD-Pattern von Probe A extrahiert wurden. Es ergeben sich maximale Werte von 12% bzw. 31% für die C 1s bzw. Ir 4f Rumpfniveaus bei einem Polarwinkel von  $45^\circ$  (entlang der  $\langle 101 \rangle$ -Richtungen).

Die Anisotropie für das Ir 4f Niveau ist für beide Proben nach dem BEN-Prozess nahezu identisch (31% für A und 33% für B). Dagegen ergibt sich ein deutlich höherer Wert von 43% für die Ir-Referenzprobe. Die Werte sind in Tab. 5.15 zusammengefasst. Wie schon erwähnt, erhält man für das Kohlenstoffsignal der Probe A eine Anisotropie von 12% und für das strukturlose Pattern der



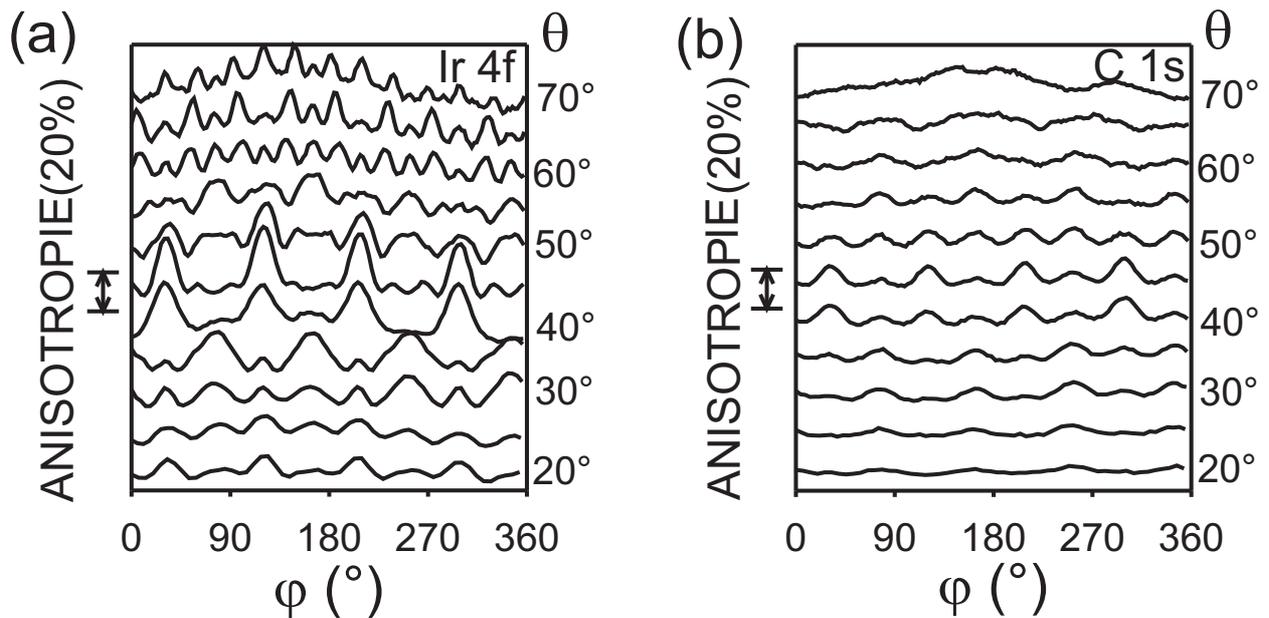
**Abbildung 5.97:** XPD-Diffraktogramme der Ir 4f und C 1s Rumpfniveaus von Probe A (a,b), Probe B (c,d) und der Ir- (e) bzw. der Diamantreferenzprobe (f); es wurde ein " $\varphi$ -average" und ein "4-fold-average" (außer bei (d)) durchgeführt

Probe B entsprechend 0%. Wiederum ergibt sich für die Diamantreferenzprobe eine deutlich höhere Anisotropie von 67%.

**Interpretation der Feinstruktur und Anisotropie in den XPD-Pattern** Alle Ir Diffraktogramme zeigen eine sehr ähnliche Feinstruktur, wohingegen das C-Pattern von Probe A weniger detailreich ist als das der Diamantreferenzprobe. Zudem sind die Anisotropiewerte für beide Proben nach dem BEN-Prozess geringer als die entsprechenden Einkristallwerte.

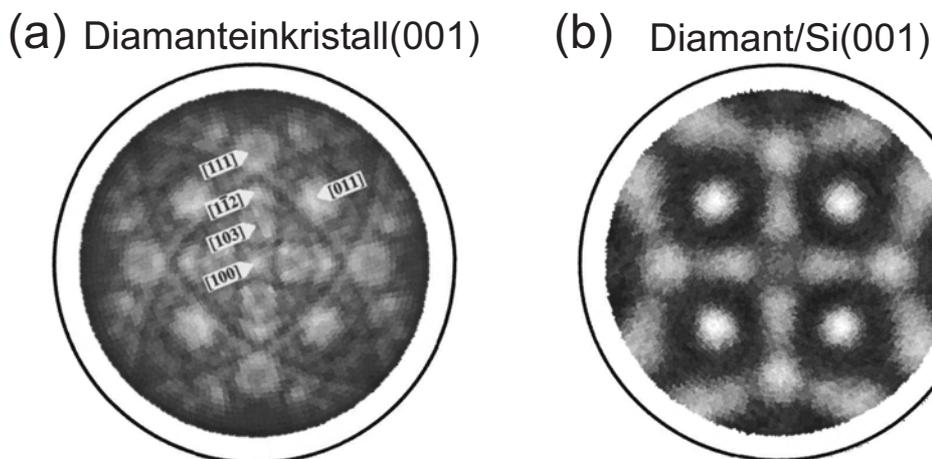
Offensichtlich besitzt weder die Aufrauung der Oberfläche (Ausbildung von Ir-Facetten) noch die Kohlenstoffschicht ( $\geq 1$  nm) einen sichtbaren Einfluss auf die Feinstruktur der Ir Pattern. Die geringeren Anisotropiewerte im Vergleich zur Ir-Referenzprobe können auf die geschlossene Kohlenstoffschicht, die während des BEN-Prozesses bei beiden Proben abgeschieden wird, zurückgeführt werden. Letztere war schon für das Fehlen eines zum Ir-Gitter gehörenden LEED-Patterns verantwortlich. Bei der Photoelektronenbeugung verursacht diese Kohlenstoffschicht eine Erhöhung des isotropen Anteils beim Ir 4f Signal durch elastische Streuprozesse innerhalb der C-Schicht; dementsprechend erniedrigt sich die Anisotropie.

Im Gegensatz zu LEED und RHEED zeigt die Probe A eine deutliche Diamantsignatur im XPD-Pattern, für das C-Atome innerhalb der Domänen verantwortlich sind. Die Feinstruktur ist jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als bei der heteroepitaktischen Diamantschicht auf Ir/YSZ/Si(001). Letztere stellt eine exzellente Einkristallreferenzprobe dar, da das zugehörige C 1s Pattern identisch mit dem eines Diamanteinkristalls in Abb. 5.99 (a) aus [Sch95c] ist. Wie für die Ir Diffraktogramme werden nun die Veränderungen in der Feinstruktur und der Anisotropie des C-Signals betrachtet.



**Abbildung 5.98:** XPD-Azimutalscans der Ir 4f (a) und C 1s (b) Rumpfniveaus von Probe A (mit Domänen)

Es ist auf den ersten Blick klar, dass das C 1s Pattern der Domänenprobe in Abb. 5.97 (a) nicht einfach eine Überlagerung aus dem der Diamantreferenzprobe (Abb. 5.97 (f)) mit dem strukturlosen Untergrund der amorphen C-Matrix wie bei Probe B (Abb. 5.97 (d)) darstellt. Grundsätzlich kann die geringe Ausdehnung der Diamantstrukturen, die ja auf ca. 1 nm begrenzt sind, die Intensitätsmodulationen bei der Photoelektronenbeugung stark beeinflussen. In [Mai96] wurden auf der Basis der "Single Scattering Cluster"-Theorie XPD-Pattern von Diamant(001)-Oberflächen für unterschiedliche Schichtdicken simuliert; dabei wurden große Variationen in der Feinstruktur für die ersten fünf Monolagen festgestellt. Jedoch konnte keine befriedigende Übereinstimmung mit dem gemessenen Pattern der Domänenprobe gefunden werden.



**Abbildung 5.99:** C 1s XPD-Pattern von (a) einkristallinem Naturdiamant mit (001)-Orientierung und (b) Diamantschicht auf Si(001) nach 1 h Wachstum [Sch95c]

Dagegen ist Letzteres dem XPD-Pattern einer hochorientierten Diamantschicht auf Silizium nach 1 h Wachstum in Abb. 5.99 (b) sehr ähnlich [Sch95c]. Solche mehrere 100 nm dicken Schichten weisen eine hohe Fehlorientierung von 5-10° auf. Da in diesem Fall eine defektreiche Kristallstruktur als Erklärung ausgeschlossen werden kann, muss die Mosaizität der Kristallite für das ausgewaschene Pattern verantwortlich sein.

Mit Hilfe der Anisotropiewerte lassen sich nun weitere Schlüsse über die verschiedenen Bindungsstrukturen des Kohlenstoffs innerhalb der Domänen ziehen. Berücksichtigt man die Domänenbelegung (65%) erhält man für die Domänenprobe A rechnerisch eine maximale Anisotropie von 18% bei vollständiger Domänenbedeckung ( $\frac{12\%}{65\%} = 0.18$ ). Der Vergleich mit der Anisotropie der Diamant-Referenzprobe von 67% liefert sofort, dass sich mindestens ein Viertel ( $\frac{18\%}{67\%} = 0.27$ ) der Kohlenstoffatome innerhalb der Domänen in einer kristallinen Diamantstruktur befinden. Dies stellt jedoch nur eine Untergrenze dar, da die Unschärfe in der Feinstruktur auch die Anisotropie verringern kann. Nimmt man an, dass das ausgewaschene Pattern der Domänenprobe auch durch eine hohe Fehlorientierung wie bei der Diamantschicht auf Si(001) in [Sch95c] hervorgerufen wird, so sollte man erwarten, dass mehr als ein Viertel des Volumens innerhalb der Domänen aus Diamantkristalliten besteht. Bei diesem doch recht hohen Anteil würde man eigentlich ein schwaches Signal des Diamantgitters in den RHEED-Aufnahmen erwarten.

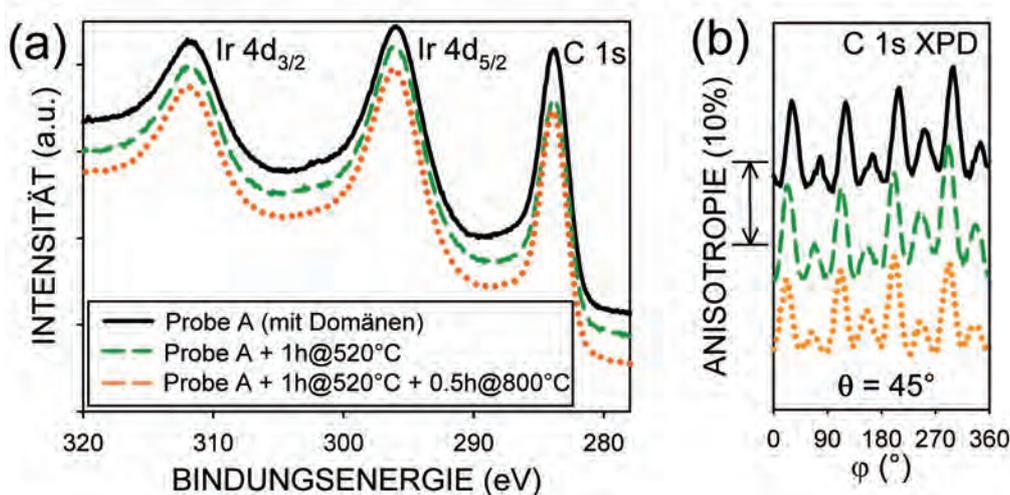
Im vorigen Kapitel wurde aus der Dichte und lateralen Größe nach wenigen Minuten Wachstum gefolgert, dass die Diamantkristallite, die als Keimzentren für das orientierte Diamantwachstum dienen, nur 1-2 Prozent der Domänen direkt nach dem BEN-Prozess ausmachen. Dieser Wert ist deutlich geringer als die untere Grenze von 25%, die sich aus obiger Betrachtung der Anisotropiewerte ergibt. Deshalb können die eigentlichen Keimzentren nicht allein für die beobachtete Anisotropie in den XPD-Pattern verantwortlich sein.

Daher wird gefolgert, dass die eigentlichen Diamantkeime innerhalb der Domänen in eine Kohlenstoffmatrix eingebettet sind, die den Hauptbeitrag zum Diamantpattern von Probe A liefert. Neben der amorphen Kohlenstoffschicht außerhalb der Domänen und den eigentlichen Keimzentren legen also diese Messungen eine dritte Kohlenstoffphase auf der Ir-Oberfläche nahe. Letztere besitzt eine Nahordnung, die sich in der Diamantsignatur in dem XPD-Pattern der Domänenprobe äußert, aber keine ausreichende Fernordnung für RHEED oder LEED Reflexe von Diamant. Auch die in den vorangegangenen Kapiteln beobachtete deutliche Diamantsignatur bei den ortsaufgelösten XANES- und AES-Messungen (Kap. 5.3.3.4) kann nun mit Hilfe dieser defektreichen Diamant-Matrix schlüssig erklärt werden.

**Stabilität der defektreichen Diamant-Matrix unter Wachstumsbedingungen** In der XTEM-Aufnahme in Abb. 5.95 ist nach 2 min Wachstum die defektreiche Diamant-Matrix zwischen den Kristalliten komplett verschwunden und die Ir-Deckschicht ist epitaktisch auf dem Ir-Substrat weitergewachsen. Es hat den Anschein, dass diese ca. 1 nm dicke Matrix nicht stabil unter den Wachstumsbedingungen (Wasserstoffgehalt von 99%) im Mikrowellenplasma und Temperaturen von 750-800°C ist. In der Tat wurden in der Vergangenheit Wasserstoffplasmen zum chemischen Ätzen von oberflächennahen, amorphen C-Schichten am Lehrstuhl verwendet [Sch06]. Bei weiteren Untersuchungen nach kürzeren Wachstumszeiten konnte gezeigt werden, dass schon nach 10 s die eigentlichen Diamantkeime freigelegt sind und die umliegende C-Matrix verschwunden ist [Bre07b]. Vermutlich ist die hohe Defektdichte und der in den XANES-Messungen beobachtete hohe Anteil an  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff für diese Instabilität der defektreichen Diamant-Matrix unter den typischen Wachstumsbedingungen verantwortlich.

**Thermische Stabilität der defektreichen Diamant-Matrix** In Kapitel 5.3.2 wurde gezeigt, dass die Diamantkeime innerhalb der Domänen bis zu einer Temperatur von 1000°C im Hochvakuum stabil sind. Nun wird die thermische Stabilität der verschiedenen Kohlenstoffphasen insbesondere der defektreichen Diamant-Matrix mit Hilfe der Anisotropie genauer untersucht. In einem ersten Schritt wurde die Domänenprobe A in der kombinierten XPS/XPD-Analysekammer (Basisdruck:  $10^{-10}$  mbar) bei 520°C für 1 h ausgeheizt. Anschliessend wurde die Probe bei Raumtemperatur

untersucht. Abbildung 5.100 (a) zeigt XPS-Spektren im Bereich der C 1s und Ir 4d Niveaus. Nach diesem Tempersschritt beobachtet man einen leichten Rückgang in der Peakintensität des Kohlenstoffsignals, was einem Rückgang in der C-Belegung um 0.7 ML auf 10.1 ML entspricht (Tab. 5.15). In Teilbild (b) sind die  $\varphi$ -Scans des C 1s Rumpfniveaus bei einem Polarwinkel von  $45^\circ$ , bei dem die maximale Anisotropie auftritt, dargestellt. Die Anisotropie ändert sich dabei für die Domänenprobe durch den Tempersschritt bei  $520^\circ\text{C}$  nicht.



**Abbildung 5.100:** Domänenprobe A vor und nach verschiedenen Annealingschritten im UHV: (a) XPS-Spektren im Bereich der Ir 4d und C 1s Rumpsniveaus; (b) zugehörige XPD-Azimuthalscans bei einem Polarwinkel von  $45^\circ$

In einem zweiten Schritt wurde eine Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  für 30 min gewählt, die vergleichbar mit der Temperatur während des BEN-Prozesses ist. Die C-Belegung bleibt nahezu unverändert verglichen mit dem Wert nach dem ersten Tempersschritt; die geringe Abweichung von 0.2 ML befindet sich innerhalb der Fehlergrenzen der Messung und der Auswertung. Auch bei dem zugehörigen  $\varphi$ -Scan stellt man keinen signifikanten Unterschied nach diesem zweiten Tempersschritt fest (Abb. 5.100 (b)).

Insgesamt ist also neben den Diamantkeimen auch die defektreiche Diamant-Matrix bei  $800^\circ\text{C}$  im Hochvakuum stabil. Für die Aufrechterhaltung der Struktur ist der heftige Ionenbeschuss, wie er während des BEN-Prozesses vorherrscht, nicht notwendig.

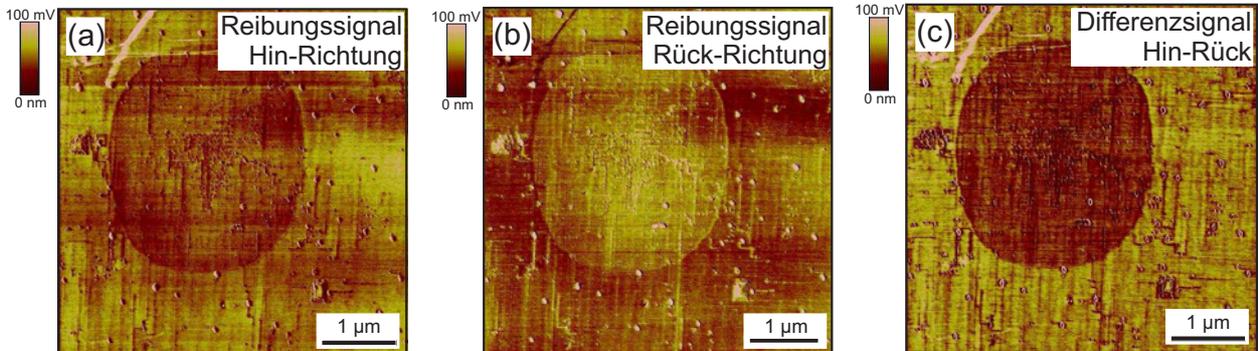
### 5.3.3.7 Reibungskontrast der defektreichen Diamant-Matrix (LFM)

In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen, ob sich die verschiedenen Kohlenstoff-Phasen auf der Ir-Oberfläche auch in ihrem tribologischen Verhalten unterscheiden. Dazu wurde die "Lateral Force Microscopy" (LFM) mit einem Rasterkraftmikroskop benutzt. Die Messungen wurden von P. Prunici an der Universität Heidelberg durchgeführt. Um die Kondensation von Wasser zwischen Probe und Spitze möglichst gering zu halten, wurde die Hydrophobizität der verwendeten AFM-Spitzen durch Funktionalisierung mit Trimethylsilan erhöht. Wie schon für die Leitfähigkeitsuntersuchungen in Kap. 5.3.3.3 wurden für die LFM-Messungen Proben nach einem Nukleationsschritt in der reinen DC-Entladung verwendet. Bei ihnen ist eine direkte Identifizierung der Domänen anhand der Topographie eindeutig möglich.

In Abb. 5.101 (a) und (b) erkennt man jeweils deutlich eine Domäne im Reibsignal. Die beobachtete Invertierung des Kontrastes belegt, dass die Reibkräfte zwischen der AFM-Spitze und der C-Matrix innerhalb der Domäne geringer sind als außerhalb. Wie zu erwarten tritt beim Differenzsignal in Teilbild (c) der Unterschied noch deutlicher zu Tage.

Unter der Annahme, dass die Topographie einen vernachlässigbaren Beitrag zu dem LFM-Signal liefert, können hiermit Rückschlüsse auf die Natur der Kohlenstoff-Phasen auf der Ir-Oberfläche

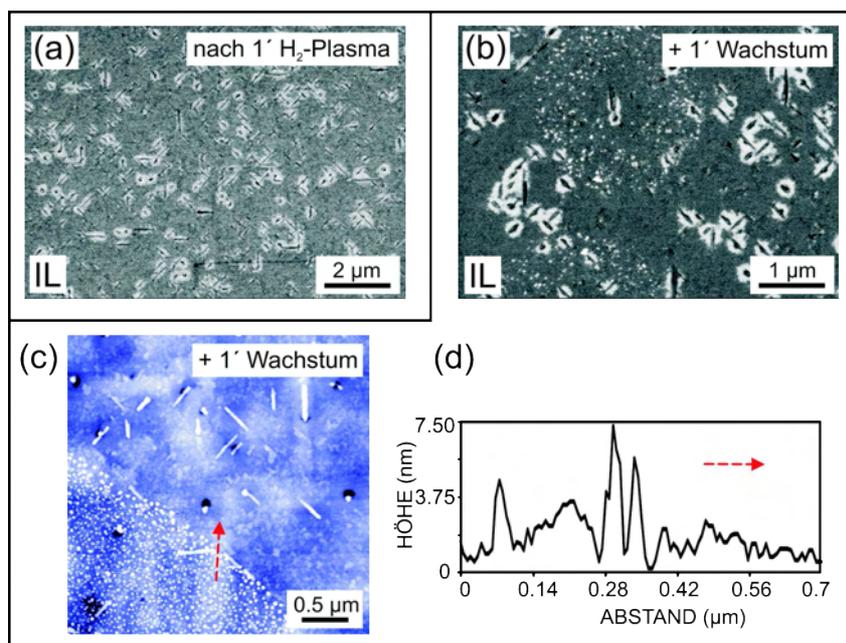
gezogen werden. Für die Reibung spielt die Kontaktfläche zwischen Spitze und Probe eine entscheidende Rolle. Ein höherer E-Modul verringert die Kontaktfläche und führt zu geringeren Reibwerten [Szo06]. Nach dieser Überlegung besitzen die Domänenbereiche einen höheren E-Modul als die amorphe Precursorphase. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen der letzten Kapitel, nämlich dass sich der Kohlenstoff innerhalb der Domänen zu einem beträchtlichen Teil in einer Diamantstruktur befindet. Für Letztere erwartet man einen erhöhten E-Modul.



**Abbildung 5.101:** LFM-Aufnahmen nach Nukleation in der reinen DC-Entladung: (a) Hin- und (b) Rückscan des Reibsignals bei einer Last von ca. 5 nN; (c) Differenzsignal

### 5.3.3.8 Topographie der Domänen II: Strukturelle Ursache für die Stufenbildung

Nach den orts aufgelösten Augermessungen ist die C-Belegung innerhalb und außerhalb der Domänen nahezu identisch. In den AFM-Aufnahmen beobachtet man jedoch, dass die Domänen ungefähr 1 nm tiefer liegen als die restliche Oberfläche. Wie kommt nun diese Stufe in der Topographie zustande?



**Abbildung 5.102:** Ir-Oberfläche (IL-Aufnahmen) nach Diamantnukleation in einer reinen DC-Entladung gefolgt von: (a) 1 min Wasserstoffätzschritt bei 100 mbar (Astex 2) und (b) 1 min zusätzlichem Wachstum, jeweils im Randbereich der Probe; (c) und (d) AFM-Aufnahme und Linienscan im Bereich der verbliebenen Diamantkristallite

Grundsätzlich können dafür zwei Effekte verantwortlich sein: Eine Stufe im darunterliegenden Iridium und/oder Unterschiede in der atomaren Dichte der Kohlenstoff-Phasen innerhalb und außerhalb der Domänen.

Zuerst wird auf die Topographie des Iridiums eingegangen. Dazu wurden Proben nach Nukleation in der reinen DC-Entladung benutzt (keine rillenförmige Aufrauung). Diese Oberflächen sind besonders geeignet, um eine mögliche Stufe im Iridium nachzuweisen. In [Ste06] wurde gezeigt, dass beim homoepitaktischen Wachstum von Diamant hohe Drücke (200 mbar), hohe Temperaturen (1200°C) und ein geringer CH<sub>4</sub>-Gehalt (< 1% CH<sub>4</sub>) zu einer negativen Wachstumsrate, d.h. zum Ätzen von Diamant führen (ohne Bias-Spannung). Die Idee ist nun, mit einem solchen Prozess (nominal 0% CH<sub>4</sub>) selektiv den gesamten Kohlenstoff auf der Ir-Oberfläche nach dem BEN-Prozess zu entfernen ohne dabei das Iridium nennenswert zu beeinflussen. Anschließend kann dann die Topographie des "freigelegten" Iridiums mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht werden. Bei mehreren Versuchen diese Bedingungen herzustellen, wuchs jedoch entweder Diamant durch den Restkohlenstoff in der Kammer an den Stellen der Domänen (zu niedriger Druck) oder die Ir-Oberfläche wurde angegriffen (zu hoher Druck), so dass keine sinnvolle Bestimmung der Ir-Topographie mehr möglich war.

Für eine Probe blieb jedoch die Ir-Oberfläche im Randbereich intakt. In der IL-Aufnahme 5.102 (a) nach diesem Wasserstoffplasmaschritt (100 mbar für 1 min) sind keine hellen Domänenbereiche mehr zu erkennen. Jedoch beobachtet man in Teilbild (b) nach zusätzlich einer Minute Wachstum helle Punkte in kreisrunden Bereichen, die den Domänen direkt nach dem BEN-Prozess entsprechen. Einige Diamantkeime haben also den Wasserstoffplasmaschritt im Randbereich überlebt und dienen nun als Markierungen der Domänenbereiche. Nach den XTEM-Untersuchungen in [Bre07b] kann davon ausgegangen werden, dass jeglicher amorpher Kohlenstoff und die restliche, defektreiche Diamant-Matrix innerhalb der Domänen während dieses Wachstumsschritts komplett weggeätzt wurden. Außer den Diamantkristalliten ist also die Ir-Oberfläche freigelegt und es lässt sich deren Topographie bestimmen. In der AFM-Aufnahme 5.102 (c) erkennt man jedoch keinen meßbaren Höhenunterschied zwischen dem Iridium innerhalb und außerhalb der vormals Domänenbereiche. Eine genauere Quantifizierung auf unter 0.3 nm wird durch die Restrauigkeit der Ir-Oberfläche und das Vorhandensein der Diamantkristallite verhindert.



**Abbildung 5.103:** XTEM-Aufnahme am Rand einer Domäne nach 0.5 min Wachstum in  $\langle 110 \rangle$  Zonenachse; in dem kontrastverstärkten Bild (b) markieren die roten Linien jeweils die oberste Lage der Ir-Schicht außerhalb und innerhalb der Domänen

In einem zweiten Versuch die Topographie des Ir-Substrats nach dem BEN-Prozess zu bestimmen, wurden XTEM-Aufnahmen nach wenigen Minuten Wachstum von R. Brescia angefertigt. Die Idee bestand nun darin, den Rand eines Domänenbereichs abzubilden und evtl. eine Stufe im Iridium zu beobachten. Die Diamantkristallite nach einem kurzen Wachstumsschritt dienen dabei als Markierungen für den Übergang zu einem Domänenbereich. In der XTEM-Aufnahme 5.103 (a) ist der Randbereich einer Domäne dargestellt. Zur besseren Identifizierung der Diamantkristallite wurde wiederum eine ca. 4 nm dicke Ir-Deckschicht aufgedampft. Man erkennt deutlich die mehrere Nanometer großen Kristallite; in der linken Bildhälfte hat dagegen keine erfolgreiche Diamantnukleation stattgefunden.

Die Identifizierung der Topographie des Iridiums nach dem BEN-Prozess wird erschwert durch das epitaktische Wachstum der Ir-Deckschicht. Dadurch ist die Grenze zum Ir-Substrat außerhalb der Domäne nur schwer zu erkennen. In Teilbild (b) wurde deshalb der Kontrast und die Helligkeit angepasst. Anhand des markierten Defekts in der Deckschicht und des dunkleren Kontrast im darunterliegenden Ir-Substrat kann nun der Übergang festgelegt werden (obere roter Strich). Der Vergleich mit dem Iridium direkt unterhalb des äußersten Diamantkristalliten lässt auf eine nur sehr kleine Stufe in der Ir-Topographie direkt nach dem BEN-Prozess schließen. An dieser Stelle ergibt sich ein Höhe von ca. 0.2 nm, was einer Ir-Atomlage entspricht. Zur Bestätigung dieser Beobachtung sollte bei zukünftigen Experimenten ein anderes Metall für die Deckschicht verwendet werden (z.B. Titan, hexagonal), das nicht epitaktisch auf dem Ir-Substrat wächst und daher die Identifizierung der Ir-Topographie vereinfacht.

Der zweite Effekt, der für die beobachtete Stufe der Domänenbereiche in den AFM-Aufnahmen nach dem BEN-Prozess verantwortlich sein kann, ist der Unterschied in den atomaren Dichten der C-Phasen. Diamant besitzt mit  $1.8 \cdot 10^{23}$  C-Atome/cm<sup>3</sup> die höchste atomare Dichte aller gängigen Festkörper. Dagegen können wasserstoffreiche, amorphe Kohlenstoffschichten mit einem hohen sp<sup>2</sup>-Anteil (> 50%) eine um bis zu Faktor 2 geringere Atomdichte von  $0.8 \cdot 10^{23}$  C-Atome/cm<sup>3</sup> aufweisen [Rob03]. Für diese Extremwerte ergeben sich bei der gemessenen Kohlenstoff-Belegung von  $1.8 \cdot 10^{16}$  C-Atome/cm<sup>2</sup> eine Schichtdicke von 1 nm innerhalb bzw. über 2 nm außerhalb der Domänen. Somit kann schon allein der Unterschied in den Atomdichten der verschiedenen C-Phasen für den beobachteten Höhenunterschied von 1 nm verantwortlich sein. Der tatsächliche Effekt wird vermutlich geringer sein, da für diese Betrachtung extreme Werte für die Atomdichten angenommen wurden.

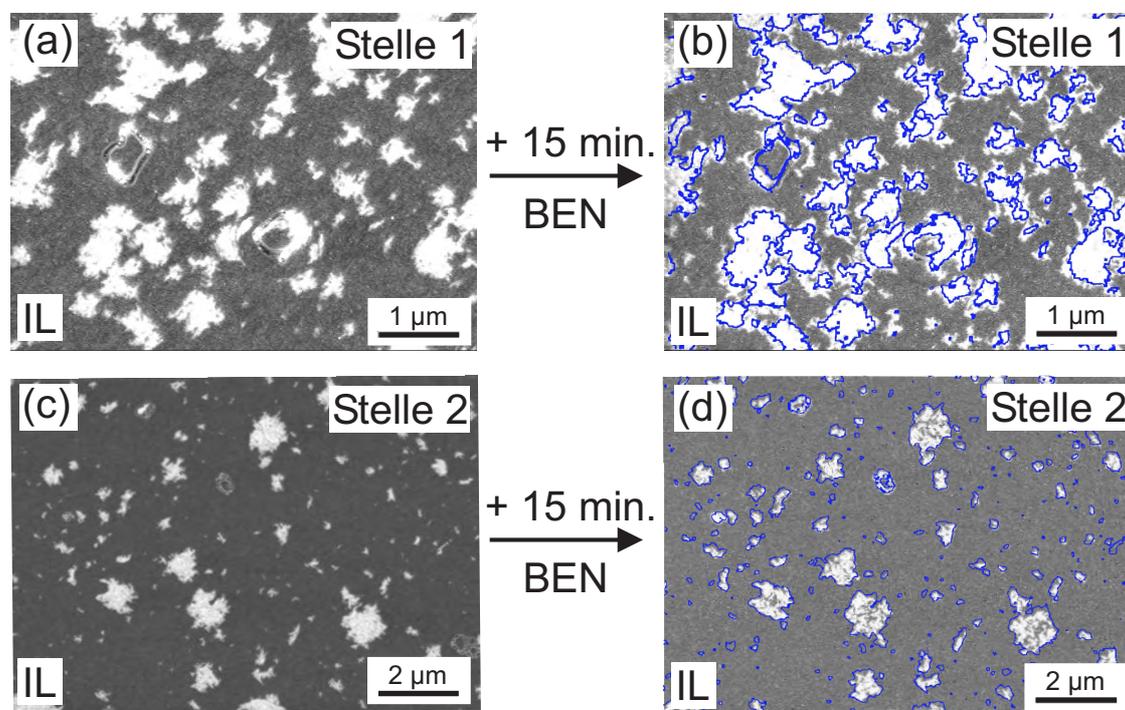
Insgesamt ergibt sich, dass für den beobachteten "negativen" Höhenunterschied der Domänen von 1 nm nach dem BEN-Prozess hauptsächlich die unterschiedlichen Dichten und dementsprechend Dicken der C-Phasen auf der Ir-Oberfläche verantwortlich sind. Es sei hier noch einmal betont, dass eine homogene Kohlenstoff-Belegung auf der Ir-Oberfläche vorliegt. Bei der glatt gebliebenen Ir-Oberfläche wurde keine ausgeprägte Veränderung in der Topographie des darunterliegenden Iridiums durch den BEN-Prozess beobachtet.

### 5.3.3.9 Zeitliche Dynamik der Domänenbildung

Jedes Modell für die Nukleation von Diamant auf Ir(001) muss die Entstehung der Domänen erklären. Diese charakteristische Musterbildung wurde auch von anderen Gruppen, die die Heteroepitaxie von Diamant auf Iridium untersuchen, im Randbereich ihrer Proben beobachtet [Fuj03, Gol04, And04]. Die Domänen treten meist in einer von zwei typischen Formen auf: entweder besitzen sie eine fast kreisrunde Form wie in Abb. 5.92 (a) oder eine ausgefranste Form wie in Abb. 5.104 (a). Golding et al. schlagen ein Modell vor, bei dem sich während des BEN-Prozesses eine hochangeregte Kohlenstoffphase auf der Ir-Oberfläche befindet [Gol04]. Erst beim Ausschalten der Bias-Spannung bilden sich selbstorganisiert Diamantnanokristallite. Speziell die Entstehung der kreisrunden Domänen lässt sich mit diesem Modell nur schwer verstehen.

In diesem Kapitel steht deshalb die Frage im Mittelpunkt, zu welchem Zeitpunkt die Domänen entstehen und ob sich die Musterbildung mit zunehmender Prozesszeit verändert. Dazu wurde die zeitliche Dynamik der Domänenbildung während des BEN-Prozesses untersucht. Zu diesem Zweck

wurde eine Probe verwendet, auf deren Oberfläche man nach einem ersten BEN-Prozess (60 min) Domänen beobachtet. Zwei Bereiche auf der Probe, die ca. 5 mm voneinander entfernt sind, wurden genauer mit dem Rasterelektronenmikroskop kartographiert. Anschließend wurde die Probe einem zweiten BEN-Prozess bei nominell identischen Prozessbedingungen für 15 min ausgesetzt und Veränderungen in der Domänenform in den beiden Bereichen betrachtet.

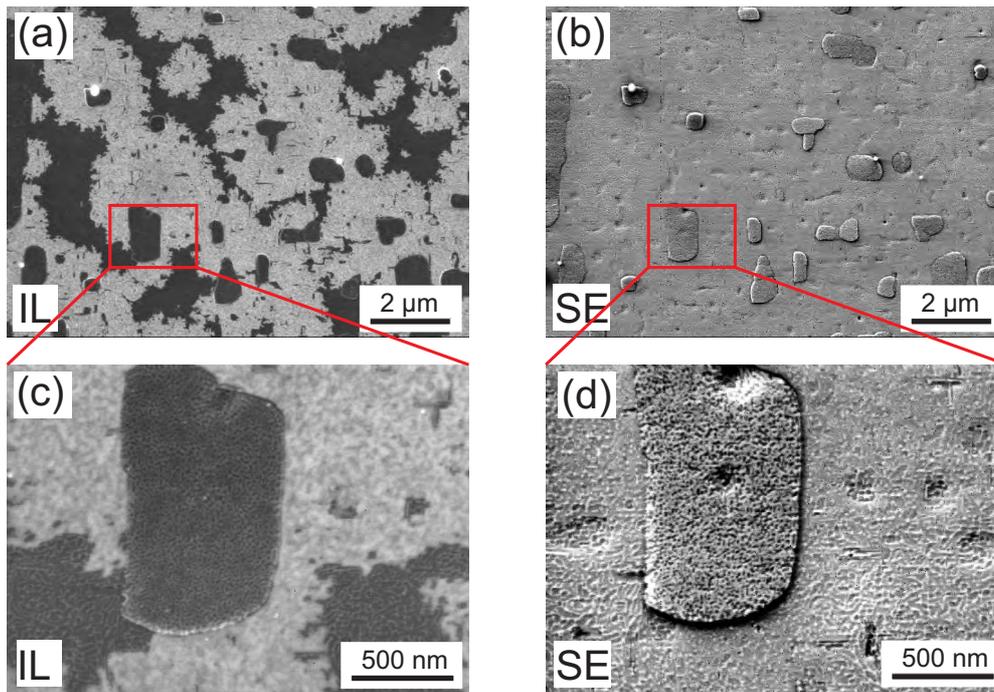


**Abbildung 5.104:** IL-Aufnahmen der Ir-Oberfläche: (a) Stelle 1 und (c) Stelle 2 nach einem ersten BEN-Prozess (60 min). (b) und (d) zeigen die identischen Positionen nach einem zweiten BEN-Prozess (15 min) unter nominell identischen Prozessbedingungen; die Konturlinien geben jeweils die Ausmaße der Domänen nach dem 1. Schritt an; Kanten parallel Ir<110>

Die IL-Aufnahmen 5.104 (a) und (c) zeigen die beiden Stellen nach dem ersten BEN-Prozess. Die Domänen haben eine Größe von bis zu 1 µm. Nach dem zweiten BEN-Prozess zeigt Teilbild (b) die Stelle 1 zusammen mit den Konturen der Domänen aus Teilbild (a). Es fällt sofort auf, dass die schon existierenden Domänenbereiche lateral gewachsen und zudem auch neue Domänen entstanden sind, deren Größe von ca. 100 nm dem Zuwachs der schon vorhandenen Domänen entspricht. Ein 3D-Wachstum kann anhand von SE- und AFM-Aufnahmen ausgeschlossen werden.

Überraschenderweise beobachtet man an der zweiten Stelle in Abb. 5.104 (d) genau das entgegengesetzte Verhalten. Die Domänen wurden hier durch den zweiten BEN-Prozess angegriffen. Der Vergleich mit den Konturlinien vor dem zweiten BEN-Prozess zeigt, dass größere Domänen geschrumpft sind und insbesondere im Zentrum einen dunkleren Kontrast aufweisen. Kleinere Domänen haben sich teilweise sogar vollständig aufgelöst.

Diese Experimente zeigen sehr plakativ, dass unter nominell identischen Prozessparametern die lokalen Bedingungen auf der Ir-Oberfläche von lateralem Wachstum bzw. Nukleation zu Auflösen von Domänen wechseln können. Dies verdeutlicht auch die Schwierigkeit, die entscheidenden Parameter für eine erfolgreiche Diamantnukleation zu finden bzw. gezielt zu manipulieren. Desweiteren belegen diese Untersuchungen eindeutig, dass die Musterbildung der Domänen bei dem verwendeten Diamantnukleationsverfahren ein kontinuierlicher Prozess ist. Auch die Form der Domänen legt den Schluss nahe, dass sie ausgehend von einem lokalen, klassischen Nukleationsereignis in der amorphen Precursorphase auf der Ir-Oberfläche durch nachfolgendes laterales Wachstum entstanden sind.



**Abbildung 5.105:** Ir-Oberfläche mit Inseln nach dem BEN-Prozess: (a),(c) IL- und (b),(d) SE-Aufnahmen; Kanten parallel Ir<110>

Dieses Modell der kontinuierlichen Ausbreitung wird durch die Domänenbildung auf einer Ir-Oberfläche mit ausgeprägter Topographie noch einmal verdeutlicht. Die IL-Aufnahme 5.105 (a) zeigt eine solche Oberfläche mit einem hohen Bedeckungsgrad an Domänen. Besonders in der entsprechenden SE-Aufnahme in Teilbild (b) erkennt man zudem deutlich Erhebungen von mehreren Mikrometern lateraler Größe. Die Ausrichtung der Kanten lässt auf epitaktische Ir-Inseln schließen. Der Vergleich mit Teilbild (a) ergibt eindeutig, dass sich auf keiner dieser Inseln Domänen befinden. Dies legt die Interpretation nahe, dass hohe Stufen für die laterale Ausbreitung der Domänen eine Barriere darstellen.

In den vergrößerten Aufnahmen 5.105 (c) und (d) sind sowohl die Erhöhungen als auch das restliche Iridium aufgeraut. Wie schon in Kap. 5.3.3.2 beobachtet, ist die Aufrauung außerhalb der Domänen und auf den Erhebungen ausgeprägter.

### 5.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse zur Diamantnukleation

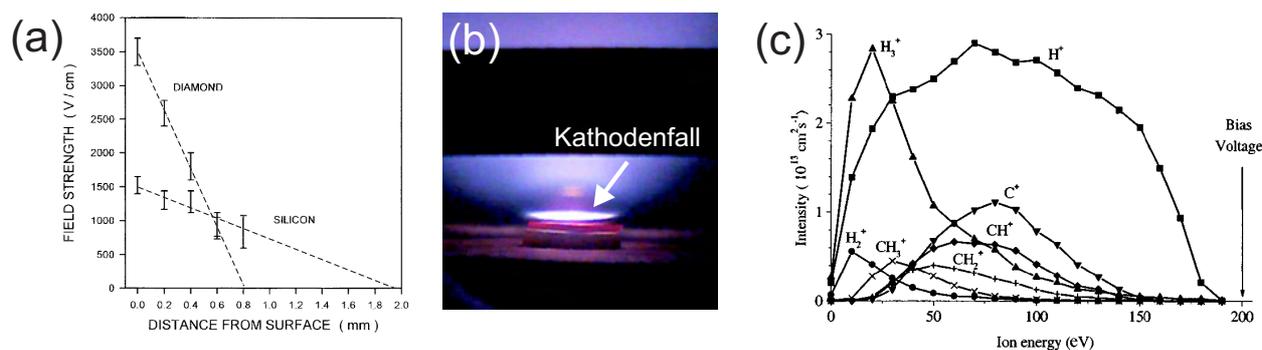
Abschließend werden nun die für das Verständnis der Diamantnukleation entscheidenden Ergebnisse der letzten Kapitel zusammengefasst. Auf der Basis dieser Daten wird ein Modell zur Keimbildung von Diamant auf Iridium vorgestellt.

#### 5.3.4.1 Ionenbeschuss unter BEN-Bedingungen

Als Ausgangspunkt für das Verständnis der Prozesse auf der Ir-Oberfläche bei der Diamantnukleation wird nun zuerst auf die Gasspezies und deren Energieverteilung unter den BEN-Bedingungen eingegangen. Insbesondere stellen sich die Fragen: “Welche Feldstärke herrscht über dem Substrat?” und “Mit welcher Energie treffen die positiven Ionen auf die Oberfläche?”

In der Literatur findet man Untersuchungen der Gasphase während des BEN-Prozesses lediglich unter Verwendung von Si-Substraten. Trotzdem können allgemeine Tendenzen für die Prozesse über einem Ir-Substrat von diesen Daten abgeleitet werden. Schreck et al. untersuchten die Feldstärkeverteilung im Mikrowellenplasma bei der Diamantnukleation mit Hilfe der sog. Stark-Aufspaltung der Wasserstoff-Balmerserie [Sch95d]. Die Abb. 5.106 (a) zeigt den Feldstärkeverlauf über einer Silizium-

bzw. Diamantoberfläche. Der größte Teil der angelegten Biasspannung von 200 V fällt innerhalb der ersten 2 mm über dem Substrat ab (150 V für Silizium, 140 V für Diamant). Ähnlich wie bei einer reinen DC-Entladung fällt also auch im Mikrowellenplasma mit angelegtem Bias der größte Teil der Spannung direkt an der Kathode ab ("Kathodenfall"). Die positiven Gasspezies werden innerhalb dieses wenige Millimeter breiten Bereiches, in dem sich eine positive Raumladungszone ausbildet, auf die Substratoberfläche beschleunigt. Zudem treten sekundäre Ionisierungs- und Ladungsträgermultiplikationsprozesse durch die Stöße der Elektronen und Ionen auf. Die Rekombination der angeregten Spezies führt zu einer sichtbaren Entladung über dem Substrat (Abb. 5.106 (b)).



**Abbildung 5.106:** (a) Feldstärkeverlauf über einer Silizium- bzw. Diamantoberfläche bei einer Biasspannung von 200 V [Sch95d]; (b) Plasma mit Kathodenfall beim BEN-Prozess im verwendeten ASTeX-Reaktor (Ir/SrTiO<sub>3</sub>-Substrat); (c) Verteilung der Energien von positiven Gasspezies, die auf die Si-Oberfläche treffen bei einer Biasspannung von 200 V [Kat99]

Die Energieverteilung der Ionen, die auf die Substratoberfläche auftreffen, wurde von Katai et al. mit einem "Ion beam mass spectrometer" untersucht [Kat99]. Dazu wurde ein Si-Substrat präpariert, das eine Öffnung von ca. 8  $\mu\text{m}$  Durchmesser aufwies. Während des BEN-Prozesses traten Gasspezies über die Öffnung in eine zweite Kammer ein, in der die geladenen Teilchen und deren Energie mit Hilfe eines Massenspektrometers bestimmt wurden. Die Abbildung 5.106 (c) zeigt die Energieverteilung der wichtigsten Ionen unter typischen BEN-Bedingungen bei einer Bias-Spannung von 200 V. Die meisten Kohlenstoff-Spezies besitzen das Maximum in der Energie bei ca. 40% der maximal erreichbaren Energie (200 eV). Zu höheren Energien gibt es immer noch einen beträchtlichen Anteil an Ionen, die Energien bis etwa 75% besitzen (150 eV).

### 5.3.4.2 Kritische Kohlenstoff-Belegung der BEN-Schichten

Die Ergebnisse des letzten Kapitels lassen wichtige Schlüsse für die Nukleation auf Iridium zu. Letztere wird bei typischen Biasspannungen von 280-300 V durchgeführt und damit um ca. 100 V höher als auf Silizium. Aus dem Vergleich mit den Untersuchungen in [Kat99] ist zu erwarten, dass auch in diesem Fall ein signifikanter Anteil der Ionen mit Energien bis etwa 230 eV auf die Ir-Oberfläche trifft. Dieser Beschuss mit positiven Kohlenstoffspezies ( $\text{C}^+$ ,  $\text{CH}^+$ , ...) aus der Gasphase ist für die Deposition der Nukleationsschicht während des BEN-Prozesses verantwortlich. Die ERD- und XPS-Messungen belegen, dass unter den typischen BEN-Bedingungen eine Kohlenstoffschicht mit einer Belegung von etwa  $1.8 \cdot 10^{16}$  C-Atome/cm<sup>2</sup> auf der Ir-Oberfläche abgeschieden wird; dies entspricht einer Diamantschichtdicke von ca. 1 nm. Nach den C-AFM- und XTEM-Aufnahmen ist dieser Kohlenstoff recht homogen auf der Oberfläche verteilt. Selbst bei Vorhandensein der mehrere Nanometer hohen Ir-Aufräumung wird die gesamte Oberfläche von einer C-Schicht überzogen. Es sei hier noch einmal betont, dass eine kohlenstoffhaltige Precursorschicht bei allen untersuchten Proben unabhängig von einer erfolgreichen Diamantnukleation (Domänenbildung) beobachtet wurde.

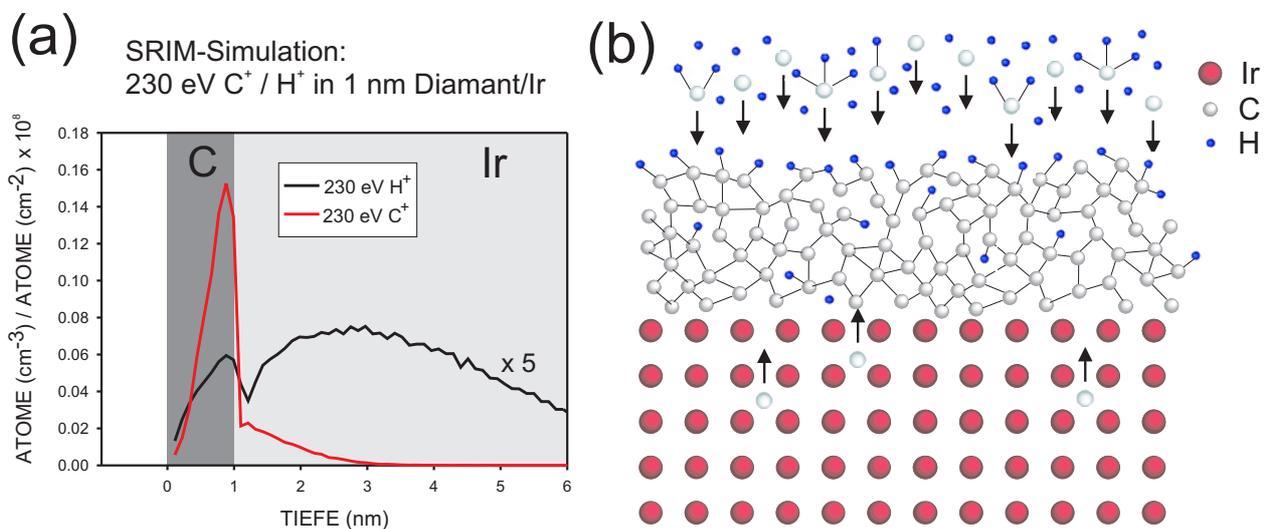
Da die Kohlenstoffbelegung im Rahmen der verwendeten Prozesszeiten (20-90 min) nicht wesentlich mit der Dauer des BEN-Prozesses variierte, kann gefolgert werden, dass sich die C-Schicht auf

der Ir-Oberfläche in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Deposition und Ätzen befindet. Sie ist nur stabil in direktem Kontakt mit dem Iridium. Den Ätzprozess veranschaulichen die früheren Experimente, bei denen selbst mehrere 100 nm große Diamantkristallite unter den typischen BEN-Prozessbedingungen geätzt wurden [Hoe01].

Die "dynamische" Stabilität der unter den BEN-Bedingungen abgeschiedenen C-Schicht wird bislang nur auf Iridium als Substrat beobachtet. Die spezifischen Materialparameter von Ir geben einen ersten Hinweis auf die zugrundeliegenden Prozesse an der Oberfläche: Iridium bildet keine stabilen Karbide [Mas90] und besitzt eine sehr geringe Löslichkeit für Kohlenstoff [Arn72]. Zudem beobachtete man bei abgeplatzten Diamantschichten auf Ir/SrTiO<sub>3</sub>, dass immer ein Teil des Iridiums am Diamant haftete. Dies lässt auf eine starke Bindung zwischen Diamant und Iridium schließen.

Nimmt man an, dass sich auf der Ir-Oberfläche eine Kohlenstoffbelegung von  $1.8 \cdot 10^{16} / \text{cm}^2$  befindet, so kann mit dem Computerprogramm SRIM [Zie85] die Eindringtiefe von Ionen in die Oberfläche simuliert werden. Die Abbildung 5.107 (a) zeigt die Verteilung der Reichweiten für 230 eV Kohlenstoff- und Wasserstoffionen in eine 1 nm dicke Diamantschicht auf Iridium. Man erkennt deutlich, dass selbst bei dieser recht hohen Energie der größte Teil der C-Ionen innerhalb der Kohlenstoffschicht gestoppt wird.

Nur ein geringer Teil der C-Ionen erreicht die Ir-Schicht. Die thermodynamische Löslichkeit von Kohlenstoff in Iridium ist sehr gering und liegt bei einer Prozesstemperatur von 700°C bei ungefähr 0.033% [Arn72]. ERD-Messungen nach dem BEN-Prozess zeigen, dass die Kohlenstoffkonzentration in der Ir-Schicht deutlich unter einem Prozent liegt [Bau02]. Man kann deshalb davon ausgehen, dass nahezu alle in das Iridium implantierten C-Atome wieder in die C-Deckschicht zurückdiffundieren. Die Situation ist in Abb. 5.107 (b) schematisch dargestellt. Dieser Kohlenstoff kann zur Stabilisierung der kristallinen Diamantstrukturen innerhalb der Domänen beitragen, indem er zu einem schnelleren Ausheilen von Defekten wie Leerstellen führt, die durch den Ionenbeschuss generiert werden.



**Abbildung 5.107:** (a) SRIM-Simulation: Reichweiteverteilung von C<sup>+</sup>- und H<sup>+</sup>-Ionen mit einer Energie von 230 eV in 1 nm Diamant/Iridium; (b) Schematische Darstellung der amorphen Precursorschicht (außerhalb der Domänen) während des Ionenbeschusses unter BEN-Bedingungen

Im Folgenden wird ein Modell vorgestellt, bei dem die Reichweite der implantierten C-Spezies die Dicke der Precursorschicht kontrolliert. Die Grundidee lässt sich an folgender Überlegung veranschaulichen. Hätte die C-Schicht eine Dicke von z.B. 10 nm und läge damit deutlich über der Reichweite der C-Ionen, so müsste zwingenderweise die Depositionsrate innerhalb dieser ersten 10 nm größer gewesen sein als die Ätzrate; dementsprechend gäbe es keinen Grund, warum die C-Schicht nicht weiter in z-Richtung wachsen sollte. Die auf ca. 1 nm begrenzte C-Schichtdicke

nach dem BEN-Prozess muss also mit einer für die Deposition charakteristischen Größe, z.B. der Reichweite der C-Ionen, verknüpft sein. Aus obigen Simulationen ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung zwischen der Reichweite der C-Ionen und dem experimentell beobachteten Wert der C-Belegung nach dem BEN-Prozess ( $\approx 1$  nm Diamantschichtdicke). Es kann daher gefolgert werden, dass eine kritische C-Belegung existiert, die sehr eng mit der Reichweite der C-Spezies, die durch die Bias-Spannung auf die Oberfläche beschleunigt werden, verknüpft ist. Kohlenstoffschichten mit einer höheren C-Belegung wären unter den typischen BEN-Bedingungen nicht stabil und würden durch den atomaren Wasserstoff geätzt.

### 5.3.4.3 Bindungsstruktur der Kohlenstoff-Phasen auf der Ir-Oberfläche

In den vorigen Kapitel konnten drei Kohlenstoff-Phasen nach dem BEN-Prozess auf der Ir-Oberfläche identifiziert werden. Dabei weisen die Precursorphase und die defektreiche Diamant-Matrix, die die eigentlichen Keime enthält ("Domäne"), im Rahmen der Messgenauigkeit eine identische C-Belegung auf (Unterschied wenige Zehntel nm). Die Bindungsstruktur der C-Phasen ist jedoch extrem unterschiedlich.

Die Precursorphase befindet sich außerhalb der Domänen bzw. bedeckt die komplette Ir-Oberfläche, falls an keiner Stelle eine erfolgreiche Diamantnukleation stattgefunden hat. Sie besitzt eine amorphe Struktur (XPD, AES) und die XANES-Messungen deuten auf einen hohen  $sp^2$ - und Wasserstoffanteil hin. XTEM-Untersuchungen haben gezeigt, dass sie nicht stabil unter Wachstumsbedingungen ist und schon nach wenigen Sekunden durch den atomaren Wasserstoff weggeätzt wird.

Die eigentlichen epitaktischen Diamantkeime befinden sich innerhalb der Domänen. Die ortsaufgelösten XANES-Messungen zeigen für diese Bereiche eine deutliche Diamantsignatur. Gleichzeitig wird noch ein beträchtlicher Anteil an  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff festgestellt, wobei die Aufspaltung der zugehörigen Maxima auf eine starke Bindung zum Iridium bzw. zu den kristallinen Diamantbereichen hindeutet. Die ortsaufgelösten Augermessungen bestätigen, dass sich Kohlenstoffatome innerhalb der Domänen in einer Diamantstruktur befinden. Insbesondere ergab sich kein signifikanter Unterschied zu einem Referenzspektrum eines Diamanteinkristalls. Trotz des Vorhandenseins von Diamantkeimen wurden aber keine zu Diamant gehörenden Beugungsreflexe in RHEED- und LEED-Untersuchungen festgestellt. Ein Diamantgitter mit langreichweitiger Ordnung liegt also in den Domänen nicht vor.

Auch XTEM-Aufnahmen nach wenigen Sekunden Wachstum belegen, dass sich innerhalb der Domänen kein Diamantgitter mit einer lateralen Ausdehnung von mehreren 10 nm befindet. Nach wenigen Sekunden Wachstum werden stattdessen isolierte Kristallite mit wenigen Nanometern Größe, aber einem mittleren Abstand von 20-25 nm beobachtet. Daraus wird geschlossen, dass die eigentlichen Diamantkeime direkt nach dem BEN-Prozess nur wenige Nanometer groß sind. Aus ihrem gegenseitigen Abstand erhält man deshalb einen Volumenanteil von deutlich unter 5% innerhalb der Domänen. Im Gegensatz dazu ergibt die quantitative Auswertung von XPD-Diffraktogrammen einen Anteil von etwa 25% an Kohlenstoffatomen in einer Diamantumgebung. Dieser Wert stellt jedoch nur eine Untergrenze dar, da die entsprechenden Intensitätsmaxima durch Fehlorientierung dieser kristallinen Bereiche verbreitert sein können.

Aus dieser Diskrepanz wird geschlossen, dass die C-Matrix, in die die Diamantkeime eingebettet sind, den dominierenden Beitrag zur Diamantsignatur in den XPD-Pattern liefert. Der vorhandene Unterschied zu XPD-Messungen an einkristallinen Referenzproben deutet auf eine hohe Defektdichte und Fehlorientierung hin. Auch der hohe  $sp^2$ -Anteil in XANES-Messungen weist auf eine defektreiche Struktur hin, die durch den Ionenbeschuss während des BEN-Prozesses generiert wird. Die hohe Anzahl an Defekten ist vermutlich dafür verantwortlich, dass diese Matrix nicht stabil unter den typischen Wachstumsbedingungen ist und nach wenigen Sekunden Wachstum ohne Ionenbeschuss im TEM nicht mehr beobachtet wird.

Die eigentlichen Diamantkeime sind zu klein (wenige  $nm^3$ ) bzw. besitzen eine zu geringe Dichte (Abstand 20-25 nm) um ein Beugungsmuster in RHEED- und LEED-Aufnahmen zu erzeugen. Die selben Gründe erschweren eine direkte Beobachtung im Transmissionselektronenmikroskop.

### 5.3.5 Keimbildungsmodell von Diamant auf Iridium(001)

Abschließend wird nun ein Modell der heteroepitaktischen Keimbildung von Diamant auf Iridium auf der Basis der experimentellen Befunde vorgestellt. Die Keimbildungsphase kann dabei in drei Stadien unterteilt werden.

**Schritt 1: Abscheidung der Precursorphase** Durch den Ionenbeschuss mit kohlenstoffhaltigen Gasspezies wird in einem ersten Schritt eine kohlenstoffhaltige Precursorphase abgeschieden. Wie in Abb. 5.108 (a) dargestellt, besitzt sie eine amorphe Struktur und einen hohen  $sp^2$ -Anteil und Wasserstoffgehalt. Die C-Belegung ist dabei begrenzt auf etwa  $1.8 \cdot 10^{16}$  C-Atome/cm<sup>2</sup>, was einer Dicke von ca. 1.5-2 nm für eine wasserstoffreiche amorphe Kohlenstoffschicht entspricht. Dieser Wert ist nahezu unabhängig von der Prozessdauer (30-180 min) oder den genauen BEN-Bedingungen insbesondere der Spannung (260-310 V). Die Precursorphase steht dabei in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Deposition durch den Ionenbeschuss und Ätzen durch die reaktiven Gasspezies wie atomaren Wasserstoff. Ein Parameter, der die Dicke der Precursorphase kontrolliert, ist die Reichweite der positiven Kohlenstoffspezies ( $CH_3^+$ ,  $CH_4^+$ ...) bei den typischen Energien unter den BEN-Bedingungen (deutlich unter 300 eV). Bei diesen Energien ergibt sich eine Reichweite, die in etwa der Dicke bzw. C-Belegung der Precursorphase entspricht. Die positiven Spezies aus der Gasphase werden also hauptsächlich in diese C-Schicht implantiert. Dies führt zu einer ständigen Durchmischung der Precursorphase und nur für diese 1.5-2 nm dicke Schicht halten sich Depositions- und Ätzrate die Waage.

Der geringe Teil der C-Spezies, der in die darunterliegende Ir-Schicht implantiert wird, diffundiert aufgrund der niedrigen Löslichkeit sofort wieder an die Oberfläche. Dieses "Ausperlen" der C-Atome kann zusätzlich zur Stabilisierung der Precursorphase beitragen.

**Schritt 2: Nukleation von Diamantkeimen** Der eigentliche Nukleationsprozess von epitaktischen Diamantkeimen findet innerhalb der wenige Nanometer dicken Precursorphase statt (Abb. 5.108 (c,d)). Lifshitz et al. stellen in [Lif02] ein Modell für die Diamantnukleation in einer amorphen C-Schicht mit hohem Wasserstoffanteil durch energetische Spezies vor. Ähnliche Prozesse sind auch für die spontane Nukleation von Diamantkeimen innerhalb der Precursorphase verantwortlich: Durch das Ionenbombardment und den damit verbundenen Energieübertrag wird die C-Matrix ständig durchmischt und es treten lokale Dichteschwankungen auf. Dadurch können sich reine  $sp^3$ -Cluster im Nanometer- bzw. Subnanometerbereich bilden. Fast alle dieser Cluster sind amorph, einige wenige besitzen jedoch auch eine Diamantstruktur. Die Absättigung mit Wasserstoffatomen kann diese Diamantnanokristallite stabilisieren. Durch das Ausperlen von C-Atomen aus dem darunterliegenden Iridium können Defekte, die in der Diamantstruktur durch das Ionenbombardment generiert werden, effektiv ausgeheilt werden. Aus der Tatsache, dass sich nahezu ausschließlich orientierte Kristallite bilden, lässt sich schließen, dass die Keimbildung direkt an der Grenzfläche zum Iridium stattfindet und das Metall dabei eine zentrale Rolle spielt.

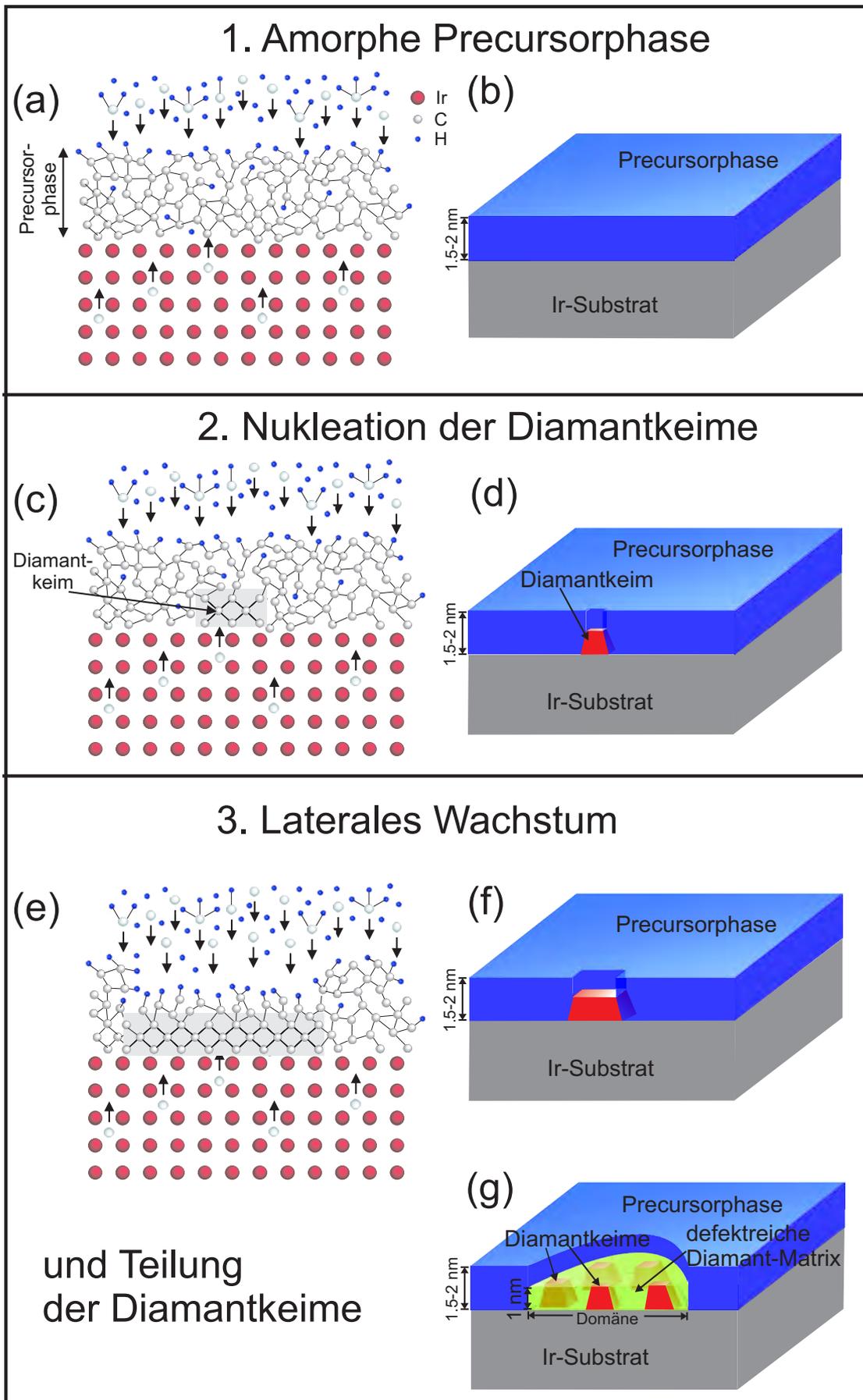
Die eigentliche Diamantnukleation ist also ein spontaner Prozess aufgrund von statistischen Fluktuationen innerhalb der Precursorphase unter dem starken Ionenbeschuss.

**Schritt 3: Laterales Wachstum und Domänenentstehung** Wie in Abb. 5.108 (f) schematisch dargestellt, können diese Diamantkeime nun lateral wachsen. Für das laterale Wachstum spielt die Stabilität der Diamantstruktur die entscheidende Rolle. Der Ionenbeschuss und der damit verbundene Energieübertrag führt zur Verschiebung und Verrückung der C-Atome auf der Ir-Oberfläche. Die C-Atome innerhalb der Diamantkeime sind jedoch stärker gebunden und die Struktur ist somit widerstandsfähiger als die der amorphen Precursorphase. Banhart et al. untersuchten die Grenzfläche zwischen Diamant und Graphit unter Elektronenbeschuss im Transmissionselektronenmikroskop [Ban99, Zai00]. Sie fanden Versetzungsenergien von ca. 20 eV für Graphit und 35 eV für Diamant. Dieser recht große Unterschied führte an der Grenzfläche zu einer Transformation des Graphit- in das Diamantgitter.

In dem vorliegenden Fall der Diamantkeime, die in die amorphe Precursorphase eingebettet sind, spielen sich ähnliche Prozesse ab. Durch die sukzessive Anlagerung von C-Atomen wachsen die Diamantkeime in lateraler Richtung. Senkrecht dazu wird die Schichtdicke weiterhin durch die Reichweite der Ionen und die Ätzrate durch den atomaren Wasserstoff auf etwa 1 nm begrenzt.

Experimentell findet man nach einem kurzen Wachstumsschritt isolierte Diamantkristallite von wenigen Nanometern Durchmesser mit einem mittleren Abstand von 20-25 nm in TEM-Aufnahmen. Es stellt sich nun die Frage, welche Prozesse für diese ungewöhnliche Anordnung der Kristallite verantwortlich sind. Ein Erklärungsansatz beruht auf einer elastischen Wechselwirkung der Kristallite untereinander. R. Brescia untersuchte mit Finite-Element Simulationen die elastischen Energien beim Wachstum von kleinen Diamantkristalliten auf dem Ir-Substrat [Bre07]. Es wurde dabei angenommen, dass die Diamantkeime im Anfangsstadium des Wachstums pseudomorph verspannt (bzw. nur teilweise relaxiert) sind. Aufgrund des hohen Gittermisfits von etwa 7% treten große Spannungen auf. Letztere sind in der Mitte der Kristallite am höchsten. Daher ist es energetisch günstiger, dass sich diese Bereiche in zwei oder mehrere Kristallite aufteilen. Dies ist in Abb. 5.108 (g) schematisch dargestellt. Jeder Kristallit verursacht in seiner Umgebung ein Verzerrungsfeld im darunterliegenden Iridiumgitter. Dies erhöht die elastische Energiedichte der Bereiche von benachbarten Kristalliten, die dem ursprünglichen Kristallit am nächsten sind. Somit ist eine Anlagerung von C-Atomen aus der Precursorphase an den abgewandten Seiten günstiger. Umgekehrt ist das Ätzen durch atomaren Wasserstoff an den Stellen höherer Energiedichte an zugewandten Seitenflächen effektiver. Dieser Prozess der selektiven Anlagerung und Ätzen von C-Atomen führt zu einem scheinbaren "Walk-Away" der Kristallite beim lateralen Wachstum. Diese abstoßende Wechselwirkung führt schließlich zu den isolierten Kristalliten, die im Experiment beobachtet werden.

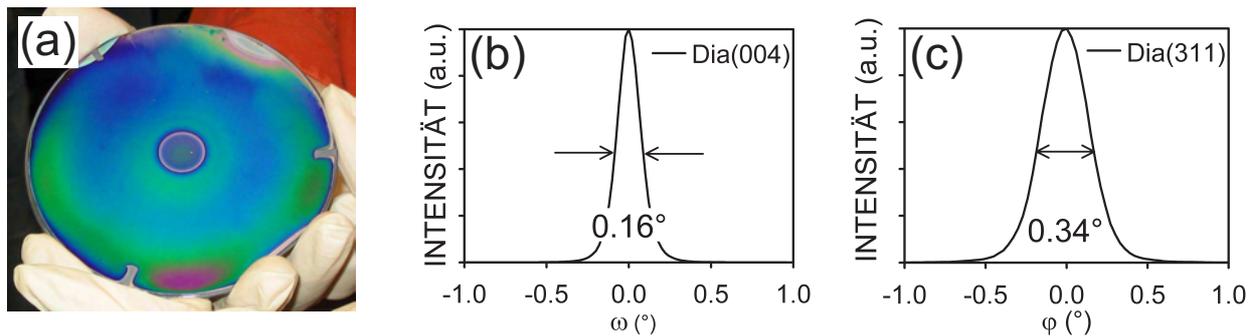
Zwischen den Keimen bleibt eine defektreiche Diamant-Matrix zurück, die beim lateralen Wachstum und der Aufspaltung der Diamantkristallite entstanden ist. Aufgrund der hohen Defektdichte ist sie jedoch nicht stabil unter den Wachstumsbedingungen nach Abschalten des Ionenbeschusses.



**Abbildung 5.108:** Stadien bei der Keimbildung von Diamant auf Ir(001) mittels BEN: (a,b) Abscheidung der amorphen Precursorphase; (c,d) Spontane Nukleation eines stabilen Diamantkeimes unter dem Ionenbeschuss; (e,f) Laterales Wachstum des Keimes und (g) Aufspaltung in mehrere Kristallite

### 5.3.6 Großflächige Diamantabscheidung auf Ir/YSZ/Si(001)

In diesem Kapitel werden erste Versuche einer großflächigen Abscheidung von Diamant vorgestellt. Als Substrate wurden die in Kap. 5.2.1.4 beschriebenen 4-Zoll Ir/YSZ/Si(001) Wafer benutzt. Die Abbildung 5.109 (a) zeigt einen solchen Wafer nach einem BEN-Prozess und 1 h Wachstum. An der recht homogenen Farbe erkennt man, dass auf dem Großteil dieser Probe Diamant gewachsen ist. Der intensive Farbton belegt, dass direkt nach dem BEN-Prozess ein hoher Bedeckungsgrad mit Domänen vorlag. Die Teilbilder (b) und (c) zeigen Rockingkurve bzw. Azimutalscan nach 40  $\mu\text{m}$  Wachstum. Die Halbwertsbreiten von  $0.16^\circ$  bzw.  $0.34^\circ$  sind die geringsten Werte, die bislang in der Literatur für heteroepitaktische Diamantschichten auf Iridium berichtet werden.



**Abbildung 5.109:** (a) 4-Zoll Ir/YSZ/Wafer nach BEN und 1 h Wachstum; Rockingkurve (b) und Azimutalscan (c) einer 40  $\mu\text{m}$  dicken Diamantschicht

Insgesamt konnten also nahezu einkristalline Diamantschichten großflächig abgeschieden werden. In weiteren Experimenten muss die Homogenität des Nukleationsprozesses weiter gesteigert werden. Zudem müssen Wachstumsparameter gefunden werden, die ein epitaktisches Wachstum von Diamantschichten mit geringer Rauigkeit bei hoher Abscheiderate ermöglichen.



## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel großflächige und einkristalline Diamantschichten herzustellen, die auch für technologische Anwendungen einsetzbar sind. Zu Beginn wurden standardmäßig Ir/SrTiO<sub>3</sub>-Substrate zur Diamantabscheidung verwendet. Die Hauptprobleme mit diesen Substraten waren einerseits ihre limitierte Größe und andererseits die stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen SrTiO<sub>3</sub> und Diamant. Dies führte zu hohen Spannungen beim Abkühlen von Prozesstemperatur und letztlich zum unkontrollierten Abplatzen dickerer Diamantschichten ( $> 60 \mu\text{m}$ ).

Eine erste Herausforderung in dieser Arbeit bestand nun darin, alternative Schichtsysteme für die Diamantabscheidung zu entwickeln. Silizium stellt ein ideales Substratmaterial für diesen Zweck dar, da es u.a. nur einen geringen thermischen Misfit zu Diamant besitzt. Beim Diamantwachstum direkt auf Silizium konnten, trotz weltweiter intensiver Bemühungen, lediglich epitaktische Schichten mit einem polykristallinen Charakter deponiert werden. Bislang konnten nur auf Iridium einkristalline Diamantschichten mittels Heteroepitaxie abgeschieden werden. Deshalb wurde in dieser Arbeit ein Konzept entwickelt, die Ir(001)-Wachstumsoberfläche auf Silizium zu integrieren. Das epitaktische Wachstum von Iridium direkt auf Silizium wird durch die Bildung von Ir-Siliziden bei Temperaturen, die für ein orientiertes Wachstum notwendig sind, erschwert. Der Ansatz in dieser Arbeit war deshalb mittels einer oxidischen Pufferschicht einkristallines Iridium auf Silizium abzuscheiden.

Als Pufferschicht wurde unter anderem yttriumoxid-stabilisiertes Zirkonoxid gewählt, das mittels gepulster Laserablation auf Silizium abgeschieden wurde. In einem ersten Schritt wurde eine systematische Studie durchgeführt, um die optimale Struktur und Stöchiometrie für die nachfolgende Ir-Abscheidung zu bestimmen. Durch Variation des Yttrium-Gehalts konnten kubische und tetragonale YSZ-Schichten auf Si(001) gewachsen werden. Bei Letzteren traten im Allgemeinen drei Texturkomponenten entsprechend der Ausrichtung der c-Achse parallel zu den drei Si  $\langle 100 \rangle$ -Achsen auf. Durch Veränderung der Prozessparameter konnten erstmals auch rein c-Achsen orientierte Schichten hergestellt werden.

Die gegenseitige Ausrichtung der tetragonalen Texturvarianten spielt eine entscheidende Rolle für die Eignung als Pufferschicht zur Abscheidung von Iridium (kubische Kristallstruktur). In der Literatur wird berichtet, dass die Texturvarianten von Zwillingskorngrenzen begrenzt sind und dadurch gegeneinander verkippt aufwachsen. Im Gegensatz dazu stellt man für die in dieser Arbeit hergestellten YSZ-Schichten fest, dass sich alle c- und a-Achsen parallel zu den Si  $\langle 100 \rangle$ -Achsen ausrichten. Die unterschiedlichen Wachstumssektoren sind somit parallel zur Oberfläche.

Bezüglich der Mosaizität besitzen die Schichten unabhängig von der Kristallsymmetrie Werte von über  $1^\circ$  (40 nm), was dem Stand der Entwicklung zu Beginn dieser Arbeit entspricht. Im Folgenden wurden nun zwei neue Konzepte verfolgt um die Kristallqualität weiter zu steigern. Ein erster einfacher Ansatz bestand darin, YSZ-Schichten mit extrem hohen Dicken (einige 100 nm) abzuscheiden. Für diese Schichten ergaben sich deutlich geringere Fehlorientierungen. Zum Anderen wurden Temperexperimente an abgeschiedenen Schichten bei hohen Temperaturen (1200°C) an Luft durchgeführt. Sie führten zu einer drastischen Reduzierung der Mosaizität von bis zu Faktor 4.

Einen Schlüssel zum Verständnis der beim Tempern ablaufenden Prozesse liefert die Analyse der Spannungszustände. Bei dem Tempereschritt bauen sich aufgrund der geringeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Si-Substrats hohe Druckspannungen (1200°C  $\rightarrow$  4.3 GPa) in den YSZ-Schichten auf. Das Material kann den Stress teilweise durch Verringerung des Yttrium-Gehalts und damit der Volumengitterkonstante abbauen. Die Druckspannungen sind aber auch der Motor für plastische Prozesse und Rekristallisationsvorgänge (z.B. Versetzungsgleiten und Ausheilen von Defekten). Diese Prozesse sind maßgeblich für die beobachtete Verringerung der Mosaizität und der

Mikrodehnungen verantwortlich. In-situ Hochtemperaturröntgenexperimente zeigen, dass das tetragonale Material auf Si(001) durch ferroelastische Prozesse, d.h. Umklappen von c- in a-Varianten oder umgekehrt, zusätzlich Stress abbauen kann. Da die plastischen Prozesse bei 1200°C Druckspannungen abbauen, beobachtet man nach Abkühlen auf Raumtemperatur erhöhte Zugspannungen in den Schichten. Beim kubischen YSZ auf Si(001) führen sie zu einem Aufreißen der Schicht. Durch Tempern sehr dünner Schichten und nachfolgendes Weiterwachsen wurde eine Strategie entwickelt, um rissfreie kubische YSZ-Schichten bei gleichbleibender Texturverbesserung zu erhalten. Bei den tetragonalen YSZ-Schichten auf Si(001) beobachtet man dagegen keine Risse und nur geringe Eigenspannungen nach dem Tempern, da ein Teil der Zugspannungen durch Umklappprozesse in die a-Variante abgebaut werden kann.

Kombiniert man die beiden vorgestellten Strategien zur Texturverbesserung, so erhält man für eine etwa 500 nm dicke kubische Schicht nach dem Tempern konkurrenzlos niedrige Werte für die Fehlorientierung (Tilt/Twist: 0.19°/0.16°).

Neben (001)-orientierten Schichten konnten auch epitaktische YSZ-Filme auf Si(111) abgeschieden werden. Es wurde dabei nur eine Texturkomponente beobachtet, wobei das YSZ-Gitter um 60° azimuthal gegen das Si-Gitter gedreht war. Der vernachlässigbare Anteil der "double-position" Orientierung, die in vielen (111)-orientierten Schichtsystemen auftritt, ist Voraussetzung für den weiteren Einsatz als Substrat zur Deposition einkristalliner Metallschichten. Auch hier konnte durch den Hochtemperaturtemperprozess eine drastische Texturverbesserung erzielt werden.

Für alle vier betrachteten YSZ-Schichtsysteme (kubisch/tetragonal, Si(001)/(111)) konnte die Abscheidung auf 4-Zoll Wafer hochskaliert werden. Dabei wurde ein für die Laserablation ungewöhnlich großer Abstand von über 10 cm zwischen Target und Probe gewählt. Durch Rotation und starke Kippung der Probe konnte eine exzellente Homogenität sowohl für die Schichtdicke (6%) als auch für die Kristallqualität über die ganze Fläche erreicht werden.

Diese YSZ-Pufferschichten wurden im Weiteren dazu benutzt, einkristalline Ir-Schichten mittels Elektronenstrahldampfen herzustellen. Bei den Standardparametern, wie sie für die Abscheidung auf SrTiO<sub>3</sub>-Einkristallen verwendet wurden, erhielt man auf YSZ/Si(001) nicht-epitaktisches Iridium mit mehreren Texturkomponenten (meist (111)-Orientierungen). Durch Entwicklung eines neuen Zweistufenprozesses, bei dem zu Beginn eine extrem geringe Wachstumsrate verwendet wird, gelang es Ir-Schichten mit der erwünschten (001)-Orientierung abzuschneiden. Trotz des großen Gittermisfits von über 25% zum YSZ wachsen die Ir-Filme in einer "cube-on-cube" Orientierung auf. Bezüglich der Mosaizität dieser Ir-Filme beobachtet man ein für Multischichtsysteme außergewöhnliches Verhalten. Die Metallschichten (150 nm) weisen eine um über eine Größenordnung geringere Mosaizität auf als die darunterliegenden oxidischen Filme. Mit minimalen Werten von 0.15° im Tilt und 0.08° im Twist besitzen die Ir-Schichten eine bislang unerreichte Kristallqualität. Die Rauigkeit der Oberfläche liegt dabei unter 0.4 nm.

Mit Hilfe von Röntgenbeugung wurden die Prozesse, die zu der dramatischen Texturverbesserung führen, aufgeklärt. Typische Werte für die Mosaizität nach dem ersten Schritt des Zweistufenprozesses (20 nm) liegen bei ca. 0.9° im Tilt und 0.5° im Twist und damit bereits deutlich unter denen der verwendeten YSZ-Pufferschicht (> 1.2°). Im Anfangsstadium bilden sich aufgrund des 3D-Wachstums einzelne Kristallite mit einer Dichte von etwa 10<sup>12</sup> cm<sup>-2</sup> aus, die mit zunehmender Dicke eine geschlossene Schicht bilden. Durch Rückspütern der deponierten Metallschicht von 20 nm auf 1 nm konnte ein Modell zur Texturverbesserung entwickelt werden, bei dem sich die Ir-Kristallite bei der Koaleszenz als Ganzes aneinander ausrichten. Zu Beginn des Wachstums (1-2 nm) wird die Vorzugsrichtung der Ir-Kristallite durch das YSZ-Gitter bestimmt. Die hohe Mosaizität (1 nm: 4°/2°) wird einerseits durch die des YSZ-Gitters (> 1.2°) verursacht und andererseits durch die Fehlorientierung der Ir-Kristallite gegenüber Letzterem. Der entscheidende Prozess für die drastische Texturverbesserung beim weiteren Wachstum besteht darin, dass sich die Ir-Kristallite, die bereits eine laterale Ausdehnung von mehreren 100 nm besitzen, bei der Koaleszenz aneinander ausrichten können. Die mit diesem Prozess verbundene Mittelung der Orientierungsverteilung führt zu der beobachteten Verringerung der Mosaizität.

Die spezifischen Materialeigenschaften von Iridium und der 3D-Wachstumsmodus begünstigen

diese gegenseitige Ausrichtung. Der beobachtete Übergang von einzelnen Ir-Kristalliten zu einem geschlossenem Netzwerk kann mit dem in der Literatur vorgestellten “Liquid-Like-Coalescence” (LLC) Mechanismus beschrieben werden [Rei86]. Dieser Prozess ist am effektivsten bei Materialien mit einer geringen Anisotropie, einer hohen Koordination, einer dichtesten Packung der Atome im Kristallgitter und nicht-orientierten Bindungen. Iridium und allgemein Metalle stellen Prototypen einer Materialklasse mit diesen spezifischen Eigenschaften dar. Auch die bei der nachfolgenden Diamantabscheidung beobachtete begrenzte Bindungsstärke der Metalle zur oxidischen Unterlage begünstigt die Ausrichtung der Wachstumsinseln.

Mit Hilfe der Ir-Schichten wurde ein Konzept entwickelt, um einkristalline Filme auf Substraten beliebiger Ausrichtung und Kristallinität abzuscheiden. Die Möglichkeit, Ir-Schichten mit einer deutlich geringeren Fehlorientierung als die darunterliegende Oxidschicht zu wachsen, spielt hierbei die entscheidende Rolle. Unter zu Hilfenahme eines Ionenstrahls während der Deposition ist es möglich, biaxial texturierte MgO-Schichten (IBAD) auf polykristallinen oder amorphen Unterlagen zu wachsen [Are04]. Die azimutale Fehlorientierung der eingesetzten Filme liegt dabei über  $4^\circ$  und damit deutlich höher als auf den bislang verwendeten oxidischen YSZ-Pufferschichten. Mit dem Zweistufenprozess konnten dennoch Ir-Filme mit einer Mosaizität unter  $1^\circ$  abgeschieden werden, die anschließend als Substrate für die epitaktische Diamantabscheidung dienten. Diese Ergebnisse sind als “Proof of Concept” zu werten, wie mit Ir-Zwischenschichten die Lücke zwischen IBAD-texturierten Pufferschichten auf Substraten beliebiger Kristallinität und quasiaeinkristallinen Funktionsschichten geschlossen werden kann (“Single crystal layers on everything”): amorphes/polykristallines Substrat  $\rightarrow$  IBAD-Schicht ( $> 3\text{-}4^\circ$ )  $\rightarrow$  Ir-Zwischenschicht ( $< 1^\circ$ )  $\rightarrow$  einkristalline Funktionsschicht ( $< 0.3^\circ$ )

Die einkristalline Abscheidung von Iridium mit dem Zweistufenprozess konnte auch auf die technologisch relevante (111)-Wachstumsoberfläche erfolgreich übertragen werden. Dabei beobachtete man für die Ir-Schichten auf YSZ/Si(111) nur eine Texturkomponente mit einem vernachlässigbaren Anteil der “double-position” Orientierung. Auch hier besitzen die Ir-Schichten eine um bis zu eine Größenordnung bessere Kristallqualität als die darunterliegenden YSZ-Pufferschichten.

Während die Entwicklung der einkristallinen Ir-Schichten primär auf ihre Verwendung als Substrat für die Diamantabscheidung zielte, ergaben sich im Rahmen dieser Arbeit völlig neue Ansätze für ihre Verwendung als Epitaxiesubstrat für oxidische Materialien. So konnte durch bloßes Einfügen einer Ir-Zwischenschicht eine deutliche Mosaizitätsreduzierung bei epitaktischen Oxidschichten erzielt werden. Desweiteren ließen sich ZnO-Nanosäulen auf (111)-orientierten Ir-Filmen herstellen, deren intrinsische Resonatorstruktur interessante Anwendungen in der Optoelektronik eröffnet.

Die einkristalline Abscheidung von Metallfilmen auf Silizium mit Hilfe des Zweistufenprozesses und oxidischen Pufferschichten wurde für Rhodium, Ruthenium und Platin erfolgreich weiterentwickelt. Auch für diese hochschmelzenden Metalle wurde eine ähnliche Texturverbesserung wie für Iridium beobachtet. Die Rhodium- und Rutheniumschichten dienten nachfolgend als Substrate für das hexagonale BN-Nanomesh, eine vielversprechende periodische Nanostruktur für die selektive Adsorption von Molekülen.

Wie schon die YSZ-Schichten besitzen die in dieser Arbeit hergestellten Metallschichten sehr geringe Fehlorientierungen, die deutlich unter den besten bislang in der Literatur berichteten Werten liegen. Neben der Integration verschiedener Pufferschichtsysteme auf Silizium stand im Mittelpunkt dieser Arbeit auch die Hochskalierung der Abscheidung. So konnten alle erwähnten Metalle (bis auf Platin) erfolgreich, in zum Teil verschiedenen Orientierungen ((001) bzw. (111)), auf 4-Zoll YSZ/Si-Wafern abgeschieden werden. Insbesondere stehen nun mit Ir/YSZ/Si(001) einkristalline Wachstumsoberflächen für die großflächige Diamantabscheidung zur Verfügung.

Der kritischste Prozess bei der heteroepitaktischen Diamantabscheidung auf Iridium ist der Nukleationsschritt. In dieser Arbeit wurde der BEN-Prozess sowohl in einem Mikrowellenplasma als auch mit einer reinen DC-Entladung durchgeführt. Die Prozesse, die bei der Keimbildung von Diamant auftreten, können nicht mit den Modellen zur klassischen Keimbildung erklärt werden. Insbesondere die Tatsache, dass sich die Diamantkeime unter Bedingungen bilden, unter denen Diamant geätzt wird, widerspricht den klassischen Theorien. Zudem beobachtet man eine charakteristische Musterbildung sowie eine Selbstorganisation der Diamantkeime auf der Ir-Oberfläche nach erfolgreicher

Nukleation. Ziel dieser Arbeit war die Aufklärung der Prozesse, die zu diesen außergewöhnlichen Phänomenen führen. Für die Analyse der unter BEN deponierten ultradünnen Kohlenstoffschichten und deren lateral inhomogenen Bindungsstruktur wurden eine Vielzahl von Analysemethoden wie ortsaufgelöste Röntgenabsorptionsspektroskopie und Augerelektronenspektroskopie eingesetzt. Ein weiterer Schwerpunkt lag in der Bestimmung der topographischen Signatur und Größe der Diamantkeime.

Nach dem Nukleationsschritt befinden sich die epitaktischen Diamantkeime innerhalb der Domänenbereiche, die einen hellen Kontrast im Rasterelektronenmikroskop aufweisen. Unabhängig von der Domänendichte beobachtet man auf der Ir-Oberfläche eine integrale Kohlenstoffbelegung von etwa  $1.8 \cdot 10^{16}$  C-Atome/cm<sup>2</sup>, die einer Diamantschichtdicke von 1 nm entspricht. Mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen im Rasterkraftmikroskop konnte gezeigt werden, dass dieser Kohlenstoff weitgehend homogen auf der Oberfläche verteilt ist. Ortsaufgelöste Röntgenabsorptions- und Augermessungen belegen eindeutig, dass innerhalb der Domänen Kohlenstoff in einer Diamantstruktur vorliegt. Außerhalb stellt man eine amorphe Precursorphase mit vermutlich hohem Wasserstoffgehalt fest. Lange Zeit wurde vergeblich versucht die topographische Signatur der Domänen mit dem Rasterkraftmikroskop zu bestimmen. Aus kombinierten AFM- und REM-Aufnahmen der identischen Probenstelle ergab sich das überraschende Ergebnis, dass die Domänen eine etwa 1 nm tiefe Stufe nach unten ausbilden. Dafür sind im Wesentlichen die unterschiedlichen Dichten zwischen der amorphen Precursorphase außerhalb und der Diamantstruktur innerhalb der Domänen verantwortlich.

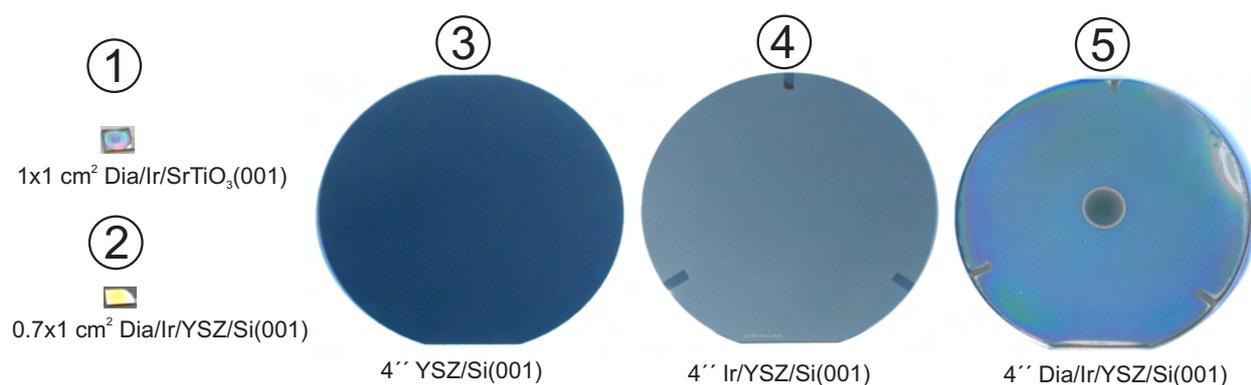
Das Fehlen von zu Diamant gehörenden Reflexen in RHEED- und LEED-Beugungsaufnahmen belegt, dass trotz der klaren Diamantsignatur bei den XANES- und Auger-Messungen kein Diamantgitter mit langreichweitiger Ordnung vorliegt. Die Diamantkeime konnten nach dem BEN-Prozess nicht direkt mit dem Transmissionselektronenmikroskop abgebildet werden. Diese Untersuchungen legen aber nahe, dass die Keime direkt nach dem BEN-Prozess eine laterale Ausdehnung von nur wenigen Nanometern, aber einen mittleren Abstand von ca. 20-25 nm besitzen. Aus der quantitativen Analyse der Photoelektronenbeugungsmuster wurde geschlossen, dass diese isolierten Diamantkeime in einer defektreichen Diamant-Matrix eingebettet sind, die den Hauptbeitrag zu den XPD-Pattern liefert. Diese Matrix ist ohne den Ionenbeschuss nicht stabil und wird nach Abschalten der Biasspannung unter Standardwachstumsbedingungen geätzt.

Ein Modell zur Keimbildung von Diamant auf Iridium(001) beschreibt die Entstehung der drei Kohlenstoffphasen unter den BEN-Bedingungen. In einem ersten Schritt wird die amorphe Precursorphase abgeschieden. Sie befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht zwischen Deposition und Ätzen. Die Schichtdicke ist dabei auf 1-2 nm begrenzt. Dieser Wert lässt sich auf die maximale Eindringtiefe der energetischen Ionen zurückführen, die während des BEN-Prozesses auf die Oberfläche treffen. Die eigentliche Diamantnukleation findet innerhalb dieser Precursorphase durch das Ionenbombardment statt. Die C-Matrix wird ständig durchmischt und es treten lokale Dichteschwankungen auf, wobei sich spontan reine sp<sup>3</sup>-Cluster im Nanometer- bzw. Subnanometerbereich bilden können. Fast alle dieser Cluster sind amorph, einige wenige besitzen jedoch auch eine Diamantstruktur. Die Absättigung mit Wasserstoffatomen und die Diffusion von in das Iridium implantierten C-Atomen zur Oberfläche kann diese Diamantnanokristallite stabilisieren. Die Bildung dieser Keime findet an der Grenzfläche zum Ir-Substrat statt, da nur so ihre epitaktische Ausrichtung zu erklären ist. Die Diamantkeime können nun lateral wachsen, da deren Struktur unter dem Ionenbeschuss stabiler ist als die der umgebenden Precursorphase. Durch sukzessive Anlagerung von C-Atomen wachsen die Diamantkeime in lateraler Richtung. Senkrecht dazu wird die Schichtdicke weiterhin durch die Reichweite der Ionen und die Ätzrate durch den atomaren Wasserstoff auf etwa 1 nm begrenzt.

Experimentell findet man nach einem kurzen Wachstumsschritt isolierte Diamantkristallite. Es wird daher gefolgert, dass sich die Diamantkeime beim lateralen Wachstum nach wenigen Nanometern teilen. Ein Erklärungsansatz für dieses Verhalten beruht auf einer elastischen Wechselwirkung von pseudomorph bzw. teilrelaxierten Kristalliten untereinander. Finite-Element Simulationen haben gezeigt, dass die Teilung der Kristallite durch die Minimierung der elastischen Energien getrie-

ben ist. Dieses laterale Wachstum setzt sich immer weiter fort. Zwischen den Keimen befindet sich eine defektreiche Diamant-Matrix, die beim lateralen Wachstum und der Aufspaltung der Diamantkristallite entsteht. Die eigentlichen Diamantkeime sind in sie eingebettet. Aufgrund der hohen Defektdichte, die während des Ionenbeschusses generiert wird, ist diese Diamantmatrix jedoch nicht stabil unter den Wachstumsbedingungen ohne Ionenbeschuss.

Neben der Aufklärung der Prozesse bei der Diamantnukleation wurden mehrere Jahre lang geeignete Anlagenkonfigurationen und Techniken zur großflächigen Abscheidung von Diamant auf den Ir/YSZ/Si(001) Wafern entwickelt und realisiert. Letztendlich konnte eine Diamantnukleation auf einer bis dato nicht erreichten Fläche erfolgreich durchgeführt werden. Beim nachfolgenden Wachstum ergaben sich für eine  $40\ \mu\text{m}$  dicke Schicht die bislang geringsten für heteroepitaktischen Diamant in der Literatur berichteten Texturbreiten (Tilt/Twist:  $0.16^\circ/0.34^\circ$ ).



**Abbildung 6.1:** Verschiedene Materialsysteme, welche die sukzessive Entwicklung hin zu großflächigen einkristallinen Diamantschichten (5) im Rahmen dieser Arbeit dokumentieren. Die Schichtsysteme (1) und (2) stellen den Stand zu Beginn (2002) und zum Ende (2003) der Diplomarbeit dar. Die Entwicklung der für die Diamantabscheidung optimalen Pufferschichtsysteme (3) und (4) und deren Hochskalierung war Hauptthema dieser Arbeit. Neben der erstmaligen großflächigen Abscheidung konnte sowohl für die YSZ-, die Ir- als auch die Diamantschichten die weltweit bislang beste Kristallqualität erreicht werden. Maßstabsgetreue Abbildung.



## 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 $\mu\text{m}$
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	$10^{13} - 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$

Daten ohne Zitat aus [Yod94]

\*höchster Wert unter allen Festkörpern

## B Elastische Konstanten

Materialien mit kubischer Symmetrie:

	$c_{11}$	$c_{44}$	$c_{12}$
Silizium [Lan82]	165	80	63
SrTiO <sub>3</sub> [Lan92]	316	123	102
YSZ kubisch [Lan79]	449	65	55
Iridium [Bra92]	580	256	242
Diamant [Kae97]	1076	577	125

Alle Werte in GPa

Tensor 2.Stufe der elastischen Konstanten:

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

Materialien mit tetragonaler Symmetrie:

	$c_{11}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{66}$	$c_{12}$	$c_{13}$
YSZ tetragonal [Yux01]	371	330	87	84	189	143

Alle Werte in GPa

Tensor 2.Stufe der elastischen Konstanten:

$$\vec{C} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{B.2})$$

## C Thermische Ausdehnungskoeffizienten

Im Folgenden sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten (Kapitel 2.6.3) für die in dieser Arbeit relevanten Materialien angegeben.

	$a_0$ [K <sup>-1</sup> ]	$a_1$ [K <sup>-2</sup> ]	$a_2$ [K <sup>-3</sup> ]
<b>Silizium</b> [Tou77a] 293 < T/[K] < 1600	$1.887 \cdot 10^{-6}$	$3.868 \cdot 10^{-9}$	$-1.36 \cdot 10^{-12}$
<b>SrTiO<sub>3</sub></b> [Tou77a] 293 < T/[K] < 1700	$9.580 \cdot 10^{-6}$	$1.850 \cdot 10^{-9}$	$5.769 \cdot 10^{-13}$
<b>YSZ tetragonal</b> [Sch86] 5.8 mol% YO <sub>1.5</sub>	a-Achse $10.1 (\pm 0.59) \cdot 10^{-6}$		
<b>YSZ tetragonal</b> [Sch86] 5.8 mol% YO <sub>1.5</sub>	c-Achse $11.6 (\pm 0.68) \cdot 10^{-6}$		
<b>YSZ kubisch</b> [For90] 12-25 mol% YO <sub>1.5</sub>	$11.4 \cdot 10^{-6}$		
<b>Iridium</b> [Tou77b] 293 < T/[K] < 1025 1025 < T/[K] < 1760	$3.776 \cdot 10^{-6}$ $1.242 \cdot 10^{-5}$	$8.847 \cdot 10^{-9}$ $-8.017 \cdot 10^{-9}$	$-4.230 \cdot 10^{-12}$ $3.996 \cdot 10^{-12}$
<b>Diamant</b> [Tou77a] 25 < T/[K] < 1650	$-5.911 \cdot 10^{-7}$	$6.640 \cdot 10^{-9}$	$-1.663 \cdot 10^{-12}$

## D Literaturdaten zu kubischen YSZ-Schichten auf Si(001)

Autor	Dicke YSZ (nm)	Tilt (°)	Twist (°)	Methode
[Agu97]	30	1.4	-	PLD
[Mec98]	40	0.8	-	PLD
[Mat92]	40	1.0	-	e-beam
[Del95]	60	1.1	1.4	PLD
[Ish02]	100	0.6	-	PLD
[Agu97]	100	0.72	-	PLD
[Hat98], [Hat00]	100	1.1	-	Magnetron Sputtern
[Hor96]	100	1.4	-	Magnetron Sputtern
[Cho04]	120	0.8	-	PLD
[For90]	150	0.7	0.9	PLD
[Hat98]	460	0.96	-	Magnetron Sputtern

Literaturwerte aus Abb. 5.38 in Kap. 5.1.7.4

## E Drehmatrix

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

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

## F Depositionsparameter Metallschichten

Probenname	Metallschicht	Substrat	Anlage	Tilt/Twist (°)	U <sub>1</sub> /U <sub>2</sub> (V)
SG4IR023	150 nm Ir	YSZ/Si(001)	SA H4	0.15/0.09	90/80
SG4IR037	150 nm Ir	YSZ/Si(111)	SA H4	0.19/0.19	90/75
SGIR104	150 nm Ir	IBAD-MgO	SA H2	0.58/0.90	40/40
FB4RH005	150 nm Rh	YSZ/Si(111)	SA H4	0.24/0.15	80/65
FB4RU006	150 nm Ru	YSZ/Si(111)	MBE	0.63/0.37	(5.1 A)/(4.3 A)

Depositionsparameter von in dieser Arbeit vorgestellten Metallschichten minimaler Mosaizität; SA = Separate Aufdampfanlage, MBE = Aufdampfkammer der kombinierten MBE/PLD-Kammer, H4 = 4-Zoll Heizer, H2 = 2-Zoll Heizer; U<sub>1</sub> und U<sub>2</sub> stellen die Heizerspannungen beim ersten (0.004 nm/s) bzw. zweiten Schritt (0.02 nm/s) des Zweistufenprozesses dar; für die Rutheniumschicht FB4RU006 konnten die beiden Heizkreisläufe getrennt angesteuert werden und es wurden jeweils die angegebenen Ströme eingestellt

## Literaturverzeichnis

- [Agu97] R.Aguiar, V.Trtik, F.Sanchez, C.Ferrater, M.Varela: *Effects on wavelength, deposition rate and thickness on laser ablation deposited YSZ films on Si(100)*, Thin Solid Films, Vol.304, 225, (1997)
- [Aka04] D.Akai, K.Hirabayashi, M.Yokawa, K.Sawada, M.Ishida: *Epitaxial growth of Pt(001) thin films on Si substrates using an epitaxial  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001) buffer layer*, J. Cryst. Growth, Vol.264, 463, (2004)
- [Alb84] Z.Albikov, N.Terentev: *Diamond dosimeter of pulsed gamma-rays*, Soviet Atomic Energy, Vol.56, 111, (1984)
- [Alb97] S.Albin, J.Zheng, J.Cooper, W.Fu, A.Lavarias: *Microwave plasma chemical vapor deposited diamond tips for scanning tunneling microscopy*, Appl. Phys. Lett., Vol.71, 2848, (1997)
- [Ale03] A.Aleksov, M.Kubovic, N.Kaeb, U.Spitzberg, A.Bergmair, G.Dollinger, T.Bauer, M.Schreck, B.Stritzker, E.Kohn: *Diamond field effect transistors - concepts and challenges*, Diamond Relat. Mater., Vol.12, 391, (2003)
- [And04] Y.Ando, J.Kuwabara, K.Suzuki, A.Sawabe: *Patterned growth of heteroepitaxial diamond*, Diamond Relat. Mater., Vol.13, 1975, (2004)
- [Ang88] J.Angus, C.Hayman: *Low-Pressure, Metastable Growth of Diamond and "Diamondlike" Phases*, Science, Vol.241, 913, (1988)
- [Ang91] J.Angus, Y.Wang, M.Sunkara: *Metastable growth of diamond and diamond-like phases*, Annual Review of Materials Science, Vol.21, 221, (1991)
- [Ang04] J.Angus, Y.Pleskov, S.Eaton: *Electrochemistry of Diamond*, in *Thin-Film Diamond II*, Elsevier Academic Press, 2004
- [Ant90] T.Anthony: *Metastable synthesis of diamond*, Vacuum, Vol.41, 1356, (1990)
- [Aoy06] T.Aoyama, N.Amano, T.Goto, T.Abukawa, S.Kono, Y.Ando, A.Sawabe: *Characterization of planar-diode bias-treatment in DC-plasma hetero-epitaxial diamond growth on Ir(001)*, Diamond Relat. Mater., Vol.16, 594, (2006)
- [Are04] P.Arendt, S.Foltyn: *Biaxially textured IBAD-MgO templates for YBCO-coated conductors*, MRS Bull., Vol.29, 543, (2004)
- [Arl80] G.Arlt, P.Sasko: *Domain configuration and equilibrium size of domains in BaTiO<sub>3</sub> ceramics*, J. Appl. Phys., Vol.51, 4956, (1980)
- [Arn72] W.J.Arnoult, R.B.McLellan: *The Solubility of Carbon in Rhodium, Ruthenium, Iridium and Rhenium*, Scripta Metallurgica, Vol.6, 1013, (1972)
- [Ash76] N.Ashcroft, N.Mermin: *Solid State Physics*, Harcourt College Publishing, Fort Worth, (1976)
- [Atk93] P.Atkins: *Physikalische Chemie*, Wiley VCH, Weinhausen, (1993)

- [Aug25] P.Auger: *The compound photoelectric effect*, Journal de Physique et Radium, Vol.6, 205, (1925)
- [Aws07] D.Awschalom, R.Epstein, R.Hanson: *The diamond age of spintronics*, Scientific American, Vol.10, 58, (2007)
- [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)
- [Bac92] P.Bachmann, U.Linz: *Diamant aus heißen Gasen*, Spektrum der Wissenschaft, Vol.30, (1992)
- [Bad92] S.Badwal: *Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity*, Solid State Ionics, Vol.52, 23, (1992)
- [Bai97] D.Baither, B.Baufeld, U.Messerschmidt: *Ferroelasticity of  $t'$ -Zirconia: I, High-voltage electron microscopy studies of the microstructure in polydomain tetragonal zirconia*, J. Am. Ceram. Soc., Vol.80, 1691, (1997)
- [Bai01] D.Baither, M.Bartsch, B.Baufeld, A.Tikhonovsky, A.Foitzik, M.Rühle, U.Messerschmidt: *Ferroelastic and Plastic Deformation of  $t'$ -Zirconia Single Crystals*, J. Am. Ceram. Soc., Vol.84, 1755, (2001)
- [Bal05] A.Balducci, M.Marinelli, E.Milani, M.Morgada, A.Tucciarone, G.Verona-Rinati, M.Angelone, M.Pillon: *Extreme ultraviolet single-crystal diamond detectors by chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett., Vol.86, 193509, (2005)
- [Ban97] F.Banhart: *The transformation of graphite onions to diamond under electron irradiation*, J. Appl. Phys., Vol.81, 3440, (1997)
- [Ban99] F.Banhart: *Irradiation effects in carbon nanostructures*, Reports on Progress in Physics, Vol.62, 1181, (1999)
- [Bar94] A.Bardal, T.Mattheé, J.Wecker, K.Samwer: *Initial stages of epitaxial growth of Y-stabilized  $ZrO_2$  thin films on  $a-SiO_x/Si(001)$  substrates*, J. Appl. Phys., Vol.75, 2902, (1994)
- [Bau02] T.Bauer, M.Schreck, F.Hörmann, A.Bergmaier, G.Dollinger, B.Stritzker: *Analysis of the total carbon depositon during the bias enhanced nucleation of diamond on Ir/SrTiO<sub>3</sub>(001) using <sup>13</sup>C-methane*, Diamond Relat. Mater., Vol.11, 493, (2002)
- [Bau04] T.Bauer, S.Gsell, F.Hörmann, M.Schreck, B.Stritzker: *Surface modifications and first stages of heteroepitaxial diamond growth on iridium*, Diamond Relat. Mater., Vol.13, 335, (2004)
- [Bau05] T.Bauer, M.Schreck, H.Sternschulte, B.Stritzker: *High growth rate homoepitaxial diamond deposition on off-axis substrates*, Diamond Relat. Mater., Vol.14, 266, (2005)
- [Bau05b] T.Bauer, S.Gsell, M.Schreck, J.Goldfuß, J.Lettieri, D.Schlom, B.Stritzker: *Growth of epitaxial diamond on silicon via iridium/SrTiO<sub>3</sub> buffer layers*, Diamond Relat. Mater., Vol.14, 314, (2005)
- [Bau06] T.Baunach, K.Schänzlin, L.Diehl: *Sauberes Abgas durch Keramiksensoren*, Physik Journal, Vol.5, 33, (2006)

- [Bau07] T.Bauer: *Homoepitaktische Abscheidung von Diamant auf off-axis Substraten*, Dissertation, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2007)
- [Bay07] F.Bayer: Zulassungsarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2007)
- [Bec94] L.Becker, J.Bada, R.Winans, J.Hunt, T.Bunch, B.French: *Fullerenes, Noble Gases and the Flux of Extraterrestrial Debris to the Surface of the Earth over Geologic Time*, Science, Vol.265, 642, (1994)
- [Ber07] S.Berner, M.Corso, R.Widmer, O.Groening, R.Laskowski, P.Blaha, K.Schwarz, A.Goriachko, H.Over, S.Gsell, M.Schreck, H.Sachdev, T.Greber, J.Osterwalder: *Boron Nitride Nanomesh: Functionality from a Corrugated Monolayer*, Angewandte Chemie, Vol.46, 1, (2007)
- [Ber07b] P.Bernhard: *Spektromikroskopische Analyse von Nukleationsdomänen in epitaktischen Diamantschichten auf Ir/SrTiO<sub>3</sub> und von präsolaren SiC-Meteoritenkörnern*, Dissertation, Gutenberg-Universität Mainz, (2007)
- [Bey98] H.Beyer, W.Walter, W.Francke: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, Hirzel, Stuttgart, (1998)
- [Bin86] G.Binnig, C.F.Quate, C.Gerber: *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett., Vol.56, 930, (1986)
- [Boe89] F.R. de Boer, R.Boom, W.C.M.Mattens, A.R.Miedama, A.K.Niessen: *Cohesion in Metals - transition metal alloys*, North-Holland Physics Publishing, Amsterdam, (1989)
- [Bov59] H.P.Bovenkerk, F.P.Bundy, H.T.Hall, H.M.Strong, R.H.Wentorf: *The preparation of diamond*, Nature, Vol.184, 1094, (1959)
- [Bra91] J.Brandon, R.Taylor: *Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings Part I. Zirconia-yttria alloys*, Surface and Coatings Technology, Vol.46, 75, (1991)
- [Bra92] E.A.Brandes, G.B.Brook: *Smithells Metals Reference Book*, Seventh Edition, Butterworth-Heinemann Ltd., (1992)
- [Bra99] W.Braun: *Applied RHEED: reflection high-energy electron diffraction during crystal growth*, Springer tracts in modern physics, Vol.154, Springer Verlag Berlin, (1999)
- [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)
- [Bre07b] R.Brescia, S.Gsell, M.Fischer, M.Schreck, B.Stritzker: *Transmission Electron Microscopy Study of the Very Early Stages of Diamond Growth on Iridium*, submitted to Diamond Relat. Mater.
- [Bri90] D.Briggs, M.Seah: *Practical Surface Analysis*, Second Edition, Vol.1, J.Wiley & Sons, New York, (1990)
- [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)
- [Bun07] O.Bunk, M.Corso, D.Martocchia, R.Herger, P.Willmott, B.Patterson, J.Osterwalder, I.vanderVeen, T.Greber: *Surface X-ray diffraction study of boron-nitride nanomesh in air*, Surface Science, Vol.601, L7, (2007)

- [Bus92] P.R.Buseck, S.J.Tsipursky, R.Hettich: *Fullerenes from the geological environment*, Science, Vol.257, 215, (1992)
- [Cai94] M.Cain, S.Bennington, M.Lewis, S.Hull: *Study of the ferroelastic transformation in zirconia by neutron diffraction*, Philosophical Magazine B, Vol.69, 499, (1994)
- [Cam89] R.C.Cammarata, K.Sieradzki: *Surface stress effects on the critical film thickness for epitaxy*, Appl. Phys. Lett., Vol.55, 1197, (1989)
- [Cha91] C.Chan, F.Lange, M.Rühle, J.Jue, A.Virkar: *Ferroelastic Domain Switching in Tetragonal Zirconia Single Crystals-Microstructural Aspects*, J. Am. Ceram. Soc., 74, (1991), 807-813
- [Cha91b] C.Chang: *Deposition of (100)Au, Ag, Pd, Pt and Fe on (100)Si using different metal seed layers*, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.9, 98, (1991)
- [Cha91c] C.Chan, F.Lange, M.Rühle: *Ferroelastic Domain Switching in Tetragonal Zirconia Single Crystals - Microstructural Aspects*, J. Am. Ceram. Soc., Vol.74, 807, (1991)
- [Cha96] Y.Chakk, R.Kalish, A.Hoffman: *Suppression of CVD diamond growth by ion beam induced annihilation of nucleation and growth centers*, Diamond Relat. Mater., Vol.5, 1074, (1996)
- [Che04] T.Chen, X.Li, X.Zhang: *Epitaxial growth of atomic-scale smooth Ir electrode films on MgO buffered Si(100) substrates by PLD*, J. Cryst. Growth, Vol.267, 80, (2004)
- [Che05] T.Chen, X.Li, S.Zhang, X.Zhang: *Comparative study of epitaxial growth of Pt and Ir electrode films grown on MgO-buffered Si(100) by PLD*, Applied Physics A, Vol.80, 73, (2005)
- [Cho85] K.Chopra: *Thin film phenomena*, Krieger Publishing Company, Malaba Florida, (1985)
- [Cho04] S.Chow, S.Wang: *The partial pressure effect on the growth of YSZ film and YSZ buffered multilayers on silicon*, Ceramics International, Vol.30, 1257, (2004)
- [Chr94] D.Chrisey, G.Hubler: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Wiley, New York, (1994)
- [Chu78] W.K.Chu, J.W.Mayer, M.-A.Nicolet: *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, San Diego, (1978)
- [Chu03] C.Chusuei, D.Goodman: *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Academic Press, San Diego, (2003)
- [Cla81] N.Claussen, M.Rühle: *Design of transformation-toughened ceramics*, Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia, Vol.3, 137, (1981)
- [Col92] J.Colchero, H.Bielefeldt, A.Ruf, M.Hipp, O.Marti, J.Mlynek: *Scanning Force and Friction Microscopy*, Phys. Status Solidi A, Vol.131, 73, (1992)
- [Com88] G.Comelli, J.Stöhr, C.Robinson, W.Jark: *Structural studies of argon-sputtered amorphous carbon films by means of extended x-ray absorption fine structure*, Phys. Rev. B, Vol.38, 7511, (1988)
- [Con00] N.Conway, A.Ferrari, A.Flewitt, J.Robertson, W.Milne, A.Tagliaferro, W.Beyer: *Defect and disorder reduction by annealing in hydrogenated tetrahedral amorphous carbon*, Diamond Relat. Mater., Vol.9, 765, (2000)
- [Cor04] M.Corso, W.Auwärter, M.Muntwiller, A.Tamai, T.Greber, J.Osterwalder: *Boron Nitride Nanomesh*, Science, Vol.303, 217, (2004)

- [Cul78] B.D.Cullity: *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Edition, Addison-Wesley, Boston (1978)
- [Dai03] Z.Dai, C.Bednarski-Meinke, R.Loloee, B.Golding: *Epitaxial (100) iridium on A-plane sapphire: A system for wafer-scale diamond heteroepitaxy*, Appl. Phys. Lett., Vol.82, 3847, (2003)
- [Dai04] Z.Dai, C.Bednarski-Meinke, B.Golding: *Heteroepitaxial diamond film growth: the a-plane sapphire-iridium system*, Diamond Relat. Mater., Vol.13, 552, (2004)
- [Dea65] B.E. Deal and A.S. Grove: *General relationship for the thermal oxidation of silicon*, J. Appl. Phys., 36, (1965)
- [Del86] M.Delplancke, P.Delcambe, L.Binst, M.Jardinier-Offergeld, F.Bouillon: *Structure and purity of epitaxial films of copper and rhodium deposited onto MgO single-crystal substrates by glow discharge sputtering*, Thin Solid Films, Vol.143, 43, (1986)
- [Del93] M.Delplancke, F.Reniers, A.Asskali, M.Jardinier-Offergeld, F.Bouillon: *Deposition by glow discharge sputtering of thin epitaxial films of Ib-VIII alloys (AgPd, CuPd, CuRh)*, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.11, 1510, (1993)
- [Del95] J.Delgado, F.Sanchez, R.Aguiar, Y.Maniette, C.Ferrater, M.Varela: *ArF and KrF excimer laser deposition of yttria-stabilized zirconia on Si(100)*, Appl. Phys. Lett., Vol.68, 1048, (1996)
- [Der75] B.V.Deryaguin, D.V.Fedoseev: *The Synthesis of Diamond at Low Pressure*, Scientific American, Vol.233, 102, (1975)
- [Der76] B.V.Deryaguin, B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov, A.A.Klochkov, A.E.Gorodetskii, A.V.Smol'yaminov: *Diamond crystal synthesis on nondiamond substrates*, Soviet Physics, Vol.21, 676, (1976)
- [Des93] M.Desjonqueres, D.Spanjaard: *Concepts in Surface Physics*, Springer Series in Surface Sciences 30, Springer-Verlag, (1993)
- [Dim90] D.Dimos, P.Chaudhari, J.Mannhart: *Superconducting transport properties of grain boundaries in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> bicrystals*, Phys. Rev. B, Vol.41, 4038, (1990)
- [Dip06] M.Dipalo, J.Kusterer, K.Janischowsky, E.Kohn: *N-type doped nano-diamond in a first MEMS application*, Phys. Status Solidi A, Vol.203, 3036, (2006)
- [DMD07] Diamond Microwave Devices Limited: *Diamond as an electronic material*, [www.diamondmicrowavedevices.com/science-technology/dmd-diamondasanelectronicmaterial.pdf](http://www.diamondmicrowavedevices.com/science-technology/dmd-diamondasanelectronicmaterial.pdf), (2007)
- [Doe76] H.Dölle, V.Hauk: *Röntgenographische Spannungsermittlung für Eigenspannungssysteme allgemeiner Orientierungen*, HTM, Vol.31, 165, (1976)
- [Doe88] M.Doerner, W.Nix: *Stresses and Deformation Processes in Thin Films on Substrates*, CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science, 14, 225, (1988)
- [Dom91] A.Dominguez-Rodriguez, D.Cheong, A.Heuer: *High-temperature plastic deformation in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> single crystals: IV. The secondary slip system*, Philosophical Magazine A, 64, 923, (1991)
- [Doo85] L.R.Doolittle: *Algorithms for the rapid simulation of Rutherford backscattering spectra*, Nuclear Instruments and Methods B, Vol.9, 344, (1985)
- [Duw51] P.Duwez, F.Brown, F.Odell: *The Zirconia-Yttria System*, Journal of the Electrochemical Society, Vol.98, 356, (1951)

- [Dzi02] J.Dzick, J.Hoffmann, S.Sievers, L.Kautschor, H.Freyhardt: *Ion-beam-assisted texturing of YSZ layers*, Physica C, Vol.372-376, 723, (2002)
- [Ebe91] J.Eberhart: *Structural and chemical analysis of materials*, J.Wiley & Sons, Chichester, (1991)
- [Ege86] R.F.Egerton: *Electron Energy-Loss Spectroscopy*, Plenum Press, New York, (1986)
- [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)
- [Eng01] U.Englisch, H.Rossner, H.Maletta, J.Bahrtdt, S.Sasaki, F.Senf, K.Sawhney, W.Gudat: *The elliptical undulator UE46 and its monochromator beamline for structural research on nanomagnets at BESSY-II*, Nuclear Instruments and Methods A, Vol.467, 541, (2001)
- [Esc05] M.Escher, N.Weber, M.Merkel, B.Krömker, D.Funnemann, S.Schmidt, F.Reinert, F.Forster, S.Hüfner, P.Bernhard, C.Ziethen, H.Elmers, G.Schönhense: *NanoESCA: Imaging UPS and XPS with high energy resolution*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol.144, 1179, (2005)
- [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)
- [Fer99] A.Ferrari, B.Kleinsorge, N.Morrison, A.Hart, V.Stolojan, J.Robertson: *Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon*, J. Appl. Phys., Vol.85, 7191, (1999)
- [Fie79] J.E.Field: *The properties of diamond*, Academic Press, London, (1979)
- [Fin04] A.Findikoglu, S.Kreiskott, P.Riele, V.Matias: *Role of beam divergence and ion-to-molecule flux ratio in ion-beam-assisted deposition texturing MgO*, Journal of Materials Research, Vol.19, 501, (2004)
- [Fis06] M.Fischer: *Wachstum epitaktischer Oxid- und Metallschichten auf Si*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2006)
- [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., Vol.57, 11, (1990)
- [Fra06] W.Frammelsberger, G.Benstetter, J.Kiely, R.Stamp: *Thickness determination of thin and ultra-thin SiO<sub>2</sub> films by C-AFM IV-spectroscopy*, Applied Surface Science, Vol.252, 2375, (2006)
- [Fro67] C.Frondel, U.Marvin: *Londsdaleite a hexagonal polymorph of diamond*, Nature, Vol.214, 587, (1967)
- [Fro76] E.Fromm, E.Gebhardt: *Gase und Kohlenstoff in Metallen*, Springer-Verlag, Berlin, (1976)
- [Fre88] M.Frenklach, K.Spear: *Growth-mechanism of vapor-deposited diamond*, Journal of Materials Research, Vol.3, 133, (1988)
- [Fuj02] T.Fujisaki, M.Tachiki, N.Taniyama, M.Kudo, H.Kawarada: *Fabrication of heteroepitaxial diamond thin films on Ir(001)/MgO(001) substrates using antenna-edge-type microwave plasma-assisted chemical vapor deposition*, Diamond Relat. Mater., Vol.11, 478, (2002)
- [Fuj03] T.Fujisaki, M.Tachiki, N.Taniyama, M.Kudo, H.Kawarada: *Initial growth of heteroepitaxial diamond on Ir(001)/MgO(001) substrates using antenna-edge-type microwave plasma assisted chemical vapor deposition*, Diamond Relat. Mater., Vol.12, 246, (2003)

- [Fuk88] H.Fukumoto, T.Imura, Y.Osaka: *Heteroepitaxial growth of yttria-stabilized zirconia (YSZ) on silicon*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.27, L1404, (1988)
- [Ful01] B.Fultz, J.M.Howe: *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer-Verlag, Berlin, (2001)
- [Gar75] R.Garvie, R.Hannink, R.Pascoe: *Ceramic steel?*, Nature, Vol.258, 703, (1975)
- [Gar97] G.Garcia, J.Casado, J.Llibre, J.Cifre, A.Figueras, S.Gali, J.Bassas: *Structural properties on yttria-stabilized zirconia films grown on silicon (001) using MOCVD*, Chemical Vapor Deposition, Vol.3, 91, (1997)
- [Gar00] G.Garcia, A.Figueras, R.Merino, V.Orera, J.Llibre: *Structural and optical Properties of yttria-stabilized zirconia films grown by MOCVD*, Thin solid films, 370, (2000), 173-178
- [Gei96] S.Geier: *Textur- und Spannungsanalyse an dünnen epitaktischen Diamantschichten auf Silizium*, Dissertation, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, Fortschrittsberichte VDI, Reihe 9, Nr.223, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1996)
- [Gie01] F.J.Giessibl, H.Bielefeldt, S.Hembacher, J.Mannhart: *Imaging of atomic orbitals with the Atomic Force Microscope - experiments and simulations*, Annalen der Physik, Vol. 10, 887, (2001)
- [Gie02] F.J.Giessibl: *Principle of NC-AFM* in S.Morita, R.Wiesendanger, E.Meyer: *Noncontact Atomic Force Microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, (2002)
- [Gil91] G.Gildenblat, S.Grot, A.Badzian: *The electrical properties and device applications of homoepitaxial and polycrystalline diamond films*, Proceedings of the IEEE, Vol.79, 647, (1991)
- [Goe96] B.Goebel, L.L.Wang, T.Tschudi: *Multilayer technology for diffractive optical elements*, Applied Optics, Vol.35, 4490, (1996)
- [Gol04] B.Golding, C.Bednarski-Meinke, Z.Dai: *Diamond heteroepitaxy: pattern formation and mechanisms*, Diamond Relat. Mater., Vol.13, 545, (2004)
- [Gol05] J.Goldfuß: *Herstellung und Modifizierung heteroepitaktischer Oxidschichten auf Si*, Dissertation, Universität Augsburg, (2005)
- [Gor00] I.Gorelov, J.Lohr, R.Callis, W.Cary, D.Ponce, M.Condon: *Infrared measurements of the synthetic diamond window of a 110 GHz high power gyrotron*, General Atomics Report, GA-A23723, (2000)
- [Gor07] A.Goriachko, Y.He, M.Knapp, H.Over, M.Corso, T.Brugger, S.Berner, J.Osterwalder, T.Greber: *Self-assembly of a hexagonal boron nitride nanomesh on Ru(0001)*, Langmuir, Vol.23, 2928, (2007)
- [Gou98] I.Gouzman, A.Hoffman, G.Comtet, L.Hellner, G.Dujardin, M.Petravic: *Nanosize diamond formation promoted by direct current glow discharge process: Synchrotron radiation and high resolution electron microscopy studies*, Appl. Phys. Lett., Vol.72, 2517, (1998)
- [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)

- [Gro99] J.Groves, P.Arendt, S.Foltyn, R.DePaula, E.Peterson, T.Holesinger, J.Coulter, R.Springer, C.Wang, R.Hammond: *Ion-beam-assisted deposition of bi-axially aligned MgO template films for YBCO coated conductors*, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol.9, 1964, (1999)
- [Gse03] S.Gsell: *Untersuchung der Keimbildungsmechanismen bei der chemischen Gasphasenabscheidung epitaktischer Diamantschichten auf Iridium-Pufferschichten*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2003)
- [Gse04] : *A route to diamond wafers by epitaxial deposition on silicon via iridium/yttria-stabilized zirconia buffer layers*, Appl. Phys. Lett., Vol.84, 4541, (2004)
- [Gud72] W.Gudat, C.Kunz: *Close Similarity between Photoelectric Yield and Photoabsorption Spectra in the Soft-X-Ray Range*, Phys. Rev. Lett., Vol.29, 169, (1972)
- [Gup78] T.Gupta, F.Lange, J.Bechtold: *Effect of stress-induced phase-transformation on properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase*, Journal of Materials Science, Vol.13, 1464, (1978)
- [Gut97] A.Gutierrez, M.Lopez, I.Garcia, A.Vazquez: *X-ray absorption and Auger electron spectroscopy studies of the quality of diamond thin films grown by the oxy-acetylene flame method*, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.15, 294, (1997)
- [Hae02] M.Häberlen: *Bildung und Ausheilverhalten nanometrischer amorpher Einschlüsse in Kohlenstoff-implantiertem Silizium*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2002)
- [Hah85] H.G.Hahn: *Elastizitätstheorie*, B.G.Teubner, Stuttgart, (1985)
- [Hal93] M.Haluska, H.Kuzmany, M.Vybornov, P.Rogl, P.Fejdi: *A double-temperature-gradient technique for the growth of single-crystal fullerites from the vapor phase*, Applied Physics A, Vol.56, 161, (1993)
- [Han78] R.Hannink: *Growth morphology of the tetragonal phase in partially stabilized zirconia*, Journal of Materials Science, Vol.13, 2487, (1978)
- [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)
- [Har93] J.W.Harris: *The geology of diamond: time and depth profiles from inclusions*, Diamond Relat. Mater., Vol.2, 75, (1993)
- [Har93b] J.Hartmann: *RBS / Channeling-Untersuchungen an YBCO- und YSZ-Schichten*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (1993)
- [Har96] G.Harp, S.Parkin: *Epitaxial growth of metals by sputter deposition*, Thin Solid Films, Vol.288, 315, (1996)
- [Hat98] T.Hata, S.Nakano, Y.Masuda, K.Sasaki, Y.Haneda, K.Wasa: *Heteroepitaxial growth of YSZ films on Si(100) substrate by using new metallic mode of reactive sputtering*, Vacuum, Vol.51, 583, (1998)
- [Hat00] T.Hata, K.Sasaki, Y.Ichikawa, K.Sasaki: *Yttria-stabilized zirconia (YSZ) heteroepitaxially grown on Si substrates by reactive sputtering*, Vacuum, Vol.59, 381, (2000)

- [Hay86] M.Hayakawa, M.Tada, H.Okamoto, M.Oka: *Structural study on the cubic to tetragonal transformation in arc-melted  $ZrO_2$ -3 mol% $Y_2O_3$* , Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol.27, 750, (1986)
- [Haz99] R.Hazen: *The Diamond Makers*, Cambridge University Press, (1999)
- [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)
- [Her87] H.Hertz: *Über einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung*, Annalen der Physik und Chemie, Vol.31, 132, (1887)
- [Hes95] R.Heßmer: *Herstellung und Charakterisierung heteroepitaktischer Diamantschichten auf Silizium*, Dissertation, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, Shaker Verlag, (1995)
- [Heu84] A.Heuer, M.Rühle: *Phase Transformations in  $ZrO_2$ -Containing Ceramics: I, The Instability of  $c$ - $ZrO_2$  and the Resulting Diffusion-Controlled Reactions*, Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia II, Vol.12, 1, (1984)
- [Heu88] A.Heuer, R.Chaim, V.Lanteri: *Review: Phase Transformations and Microstructural Characterization of Alloys in the System  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$* , Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia III, Vol.24A, 3, (1988)
- [Hoe00] F.Hörmann, H.Roll, M.Schreck, B.Stritzker: *Epitaxial Ir layers on  $SrTiO_3$  as substrates for diamond nucleation: deposition of the films and modification in the CVD environment*, Diamond Relat. Mater., Vol.9, 256, (2000)
- [Hoe01] F.Hörmann, M.Schreck, B.Stritzker: *First stages of diamond nucleation on iridium buffer layers*, Diamond Relat. Mater., Vol.10, 1617, (2001)
- [Hor96] S.Horita, Y.Abe, T.Kawada: *Heteroepitaxial growth of yttria-stabilized zirconia film on oxidized silicon by reactive sputtering*, Thin Solid Films, Vol.281-282, 28, (1996)
- [Hor01] S.Horita, S.Horii, H.Nakajima, S.Umemoto: *Crystalline and ferroelectric properties of heteroepitaxial (100) and (111)  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  films on  $Ir/(100)(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x/(100)Si$  structures*, Thin Solid Films, Vol.388, 260, (2001)
- [Hor02] S.Horita, S.Sasaki, O.Kitagawa, S.Horii: *Ferroelastic properties of epitaxial  $Bi_4Ti_3O_{12}$  films deposited on epitaxial (100) Ir and (100) Pt films on Si by sputtering*, Vacuum, Vol.66, 427, (2002)
- [Hub96] K.Hubbard, D.Schlom: *Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon*, Journal of Materials Research, Vol.11, 2757, (1996)
- [Hue96] S.Hüfner: *Photoelectron Spectroscopy*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, (1996)
- [Hue02] R.Hühne, S.Fähler, B.Holzapfel, C.Oertel, L.Schultz, W.Skrotzki: *Mechanism of texture formation in MgO buffer layers using ion-beam assisted laser deposition*, Physica C, Vol.372-376, 825, (2002)
- [Hun93] L.Hung, L.Bosworth: *Multilayer structure for epitaxial growth of oxide films on Si with an underlying electrode*, Appl. Phys. Lett., Vol.62, 2625, (1993)
- [Hug95] A.Hughes: *Segregation in Single-Crystal Fully Stabilized Yttria-Zirconia*, J. Am. Ceram. Soc., Vol.78, 369, (1995)

- [Iba90] H.Ibach, H.Lüth: *Festkörperphysik*, 3.Auflage, Springer-Verlag, Berlin, (1990)
- [Ick83] L.Ickert, H.G.Schneider: *Wachstum einkristalliner Schichten*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, S.141, (1983)
- [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)
- [Ish85] K.Ishibashi, S.Furukawa: *Formation of uniform solid-phase epitaxial CoSi<sub>2</sub> films by patterning method*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.24, 912, (1985)
- [Ish02] H.Ishigaki, T.Yamada, N.Wakiya, K.Sinozaki, N.Mizutani: *Preparation of epitaxial YSZ thin film deposition on SiO<sub>2</sub>/Si(001) at room temperature by pulsed laser deposition (PLD)*, Journal of the ceramic society of Japan, Vol.110, 333, (2002)
- [Izu03] T.Izumi, Y.Yamada, Y.Shiohara: *All Japan efforts on R&D of HTS coated conductors for future applications*, Physica C, Vol.392-396, 9, (2003)
- [Jia93] X.Jiang, C.P.Klages, R.Zachai, M.Hartweg, H.J.Füsser: *Epitaxial diamond thin films on (001) silicon substrates*, Appl. Phys. Lett., Vol.62, 3438, (1993)
- [Jia94] X.Jiang, K.Schiffmann, C.P.Klages: *Nucleation and initial growth phase of diamond thin films on (100) silicon*, Phys. Rev. B, Vol.50, 8402, (1994)
- [Jia95] Q.Jia, X.Wu, D.Zhou, S.Foltyn, P.Tiwari, D.Peterson, T.Mitchell: *Deposition of epitaxial yttria-stabilized zirconia on single-crystal Si and subsequent growth of an amorphous SiO<sub>2</sub> interlayer*, Philosophical Magazine Letters, Vol.72, 385, (1995)
- [Jia96] X.Jiang, C.L.Jia: *The coalescence of [001] diamond grains heteroepitaxially grown on (001) silicon*, Appl. Phys. Lett., Vol.69, 3902, (1996)
- [Jia98] X.Jiang, K.Schiffmann, C.Klages, D.Wittorf, C.Jia, K.Urban, W.Jäger: *Coalescence and overgrowth of diamond grains for improved heteroepitaxy on silicon (001)*, J. Appl. Phys., Vol.83, 2511, (1998)
- [Kae97] J.von Kaenel, J.Stiegler, J.Michler, E.Blank: *Stress distribution in heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films*, J. Appl. Phys., Vol.81, 1726, (1997)
- [Kae98] J.von Kaenel, J.Stiegler, E.Blank: *Complementary application of electron microscopy and micro-raman spectroscopy for microstructure, stress, and bonding defect investigation of heteroepitaxial chemical vapour deposited diamond films*, J. Appl. Phys., Vol.83, 187, (1998)
- [Kag05] H.Kagan: *Diamond radiation detectors may be forever*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, Vol.546, 222, (2005)
- [Kan01] W.P.Kang, J.L.Davidson, A.Wisitsora-at, D.V.Kerns, S.Kerns: *Recent development of diamond microtip field emitter cathodes and devices*, Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol.19, 936, (2001)
- [Kan06] : *Twin-free epitaxial films lateral relation between YSZ(111) and Si(111)*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.45, L1328, (2006)
- [Kat99] S.Katai, Z.Tass, G.Hars, P.Deak: *Measurement of ion energy distributions in the bias enhanced nucleation of chemical vapor deposited diamond*, J. Appl. Phys., Vol.86, 5549, (1999)

- [Kaw94] H.Kawarada, M.Aoki, M.Itoh: *Enhancement mode metal-semiconductor field effect transistors using homoepitaxial diamonds*, Appl. Phys. Lett., Vol.65, 1563, (1994)
- [Kaw97] H.Kawarada, C.Wild, N.Herres, R.Locher, P.Koidl, H.Nagasawa: *Heteroepitaxial growth of highly oriented diamond on cubic silicon carbide*, Journal of Applied Physics, Vol.81, 3490, (1997)
- [Ker79] R.Kern, G.Le Lay, J.J.Metois: *Basic mechanisms in the early stages of epitaxy* in *Current topics in materials science*, Vol.3, 131, North-Holland, Amsterdam, (1979)
- [Kha99] M.Khan, G.Han, S.B.Bollepalli, F.Cerrina, J.Maldonado: *Extension of x-ray lithography to 50 nm with a harder spectrum*, Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol.17, 3426, (1999)
- [Kho02] T.Khoa, S.Horii, S.Horita: *High deposition rate of epitaxial (100)Iridium film on (100)YSZ/(100)Si substrate by RF sputtering deposition*, Thin Solid Films, Vol.419, 88, (2002)
- [Kim04] Y.Kim, S.Kim, H.Shin, S.Baik: *Thickness effect of ferroelastic domain switching in epitaxial PbTiO<sub>3</sub> thin films on Pt(001)/MgO(001)*, Appl. Phys. Lett., Vol.84, 5085, (2004)
- [Kim04b] Y.Kim, K.Lee, S.Baik: *Domain structures of epitaxial PbTiO<sub>3</sub> thin films on Pt(001)/MgO(001) substrates*, J. Appl. Phys., Vol.95, 236, (2004)
- [Kim06] K.Kim, J.Yoo, S.Cho, S.Lee, S.Lim, J.Kim, J.Lee, T.Kim, Y.Park: *1060 nm vertical-external-cavity surface-emitting lasers with an optical-to-optical efficiency of 44 % at room temperature*, Appl. Phys. Lett., Vol.88, 091107, (2006)
- [Kim06b] D.Kim, C.Eorn, V.Nagarajan, J.Ouyang, R.Ramesh, V.Vaithyanathan, D.Schlom: *Thickness dependence of structural and piezoelectric properties of epitaxial Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> films on Si and SrTiO<sub>3</sub> substrates*, Appl. Phys. Lett., Vol.88, 142904, (2006)
- [Kis98] E.Kisi, C.Howard: *Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation*, Key Engineering Materials, Vol.153, 1, (1998)
- [Kla80] M.Klaaua, G.Obertel: *Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlung*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1980)
- [Kle90] W. Kleber, H.Bautsch, J.Bohm, I.Kleber: *Einführung in die Kristallographie*, 17.Auflage, Verlag Technik GmbH, Berlin, (1990)
- [Kle99] J.Klein, C.Hofener, L.Alff, R.Gross: *In situ monitoring of the growth of oxide thin films at high oxygen pressure*, Superconductor Science & Technology, Vol.12, 1023, (1999)
- [Kli06] C.Klingshirn, M.Grundmann, A.Hoffmann, B.Meyer, A.Waag: *Zinkoxid- ein alter, neuer Halbleiter*, Physik Journal, Vol.1, 33, (2006)
- [Klu74] H.Klug, L.Alexander: *X-Ray Diffraction Procedures*, Second Edition, J.Wiley & Sons, New York, (1974)
- [Kob96] T.Kobayashi, T.Maki: *Prospects of semiconducting diamond electronics*, Diamond Films and Technology, Vol.6, 199, (1996)
- [Koi90] S.Koizumi, T.Murakami, T.Inuzuka, K.Suzuki: *Epitaxial growth of diamond thin films on cubic boron nitride {111} surfaces by dc plasma chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett., Vol.57, 563, (1990)

- [Kon80] S.Kono, S.Goldberg, N.Hall, C.Fadley: *Chemisorption geometry of  $c(2 \times 2)$  oxygen on  $Cu(001)$  from angle-resolved core-level x-ray photoemission*, Phys. Rev. B, Vol.22, 6085, (1980)
- [Kon04] S.Kono, T.Takano, T.Goto, Y.Ikejima, M.Shiraishi, T.Abukawa, T.Yamada, A.Sawabe: *Effect of bias treatment in the CVD diamond growth on  $Ir(001)$* , Diamond Relat. Mater., Vol.13, 2081, (2004)
- [Kon05] S.Kono, M.Shiraishi, N.Plusnin, T.Goto, Y.Ikejima, T.Abukawa, M.Shimomura, Z.Dai, C.Bednarski-Meinke, B.Golding: *X-ray Photoelectron Diffraction Study of the Initial Stages of CVD Diamond Heteroepitaxy on  $Ir(001)/SrTiO_3(001)$* , New Diamond Frontier Carbon Technol., Vol.15, 363, (2005)
- [Kop93] K.Kopitzki: *Einführung in die Festkörperphysik*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, (1993)
- [Kos02] B.Koslowski, R.Notz, P.Ziemann: *Epitaxial growth of iridium on strontium-titanate(001) studied by in situ scanning tunneling microscopy*, Surface Science, Vol.496, 153, (2002)
- [Kre04] S.Kreiskott, P.Arendt, J.Coulter, P.Dowden, S.Foltyn, B.Gibbons, V.Matias, C.Sheehan : *Reel-to-reel preparation of ion-beam assisted deposition (IBAD)- $MgO$  based coated conductors*, Superconductor Science and Technology, Vol.17, S132, (2004)
- [Kro85] H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley:  *$C_{60}$  Buckminsterfullerene*, Nature, Vol.318, 167, (1985)
- [Kub03] M.Kubovic, A.Aleksov, M.Schreck, T.Bauer, B.Stritzker, E.Kohn: *Field effect transistor fabricated on hydrogen-terminated diamond grown on  $SrTiO_3$  substrate and iridium buffer layer*, Diamond Relat. Mater., 403, (2003)
- [Kue94] O.Küttel, R.Agostino, R.Fasel, J.Osterwalder, L.Schlapbach: *X-ray photoelectron and Auger electron diffraction study of diamond and graphite surfaces*, Surface Science, Vol.312, 131, (1994)
- [Lan79] *Landolt-Börnstein*, New Series III/11, Springer Verlag, Berlin, (1979)
- [Lan82] *Landolt-Börnstein*, New Series III/17a, Springer Verlag, Berlin, (1982)
- [Lan84] V.Lanteri, A.Heuer, T.Mitchell: *Tetragonal Phase in the System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$* , Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia II, Vol.12, 118, (1984)
- [Lan86] V.Lanteri, R.Chaim, A.Heuer: *On the Microstructures Resulting from the Diffusionless Cubc-Tetragonal Transformation in  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$* , J. Am. Ceram. Soc., Vol.69, C-258, (1986)
- [Lan89] M.Lanagan, J.Yamamoto, A.Bhalla, S.Sankar: *The Dielectric-Properties of Yttria-stabilized Zirconia*, Materials Letters, Vol.7, 437, (1989)
- [Lan92] *Landolt-Börnstein*, New Series III/29a, Springer Verlag, Berlin, (1992)
- [Las07] R.Laskowski, P.Blaha, T.Gallauner, K.Schwarz: *Single-layer model of the hexagonal boron nitride nanomesh on the  $Rh(111)$  surface* Phys. Rev. Lett., Vol.98, 106802, (2007)
- [Lau99] W.Laub, T.Kaulich, F.Nusslin: *A diamond detector in the dosimetry of high-energy electron and photon beams*, Physics in Medicine and Biology, Vol.44, 2183, (1999)
- [Lee76] P.Lee *Possibility of adsorbate position determination using final-state interference effects*, Phys. Rev. B, Vol.13, 5261, (1976)

- [Lee95] N.Lee, A.Badzian: *Effect of methane concentrations on surface morphologies and surface structures of (001) homoepitaxial diamond thin films*, J. Appl. Phys., Vol.68, 973, (1990)
- [Lee97] C.Lee, S.Chung, Y.Kim, I.Chung, D.Wee, W.Lee: *Growth of highly oriented Pt(100) thin films on MgO(100) seed layer deposited on Si(100) substrates by rf magnetron sputtering*, Surface and Coatings Technology, Vol.90, 229, (1997)
- [Lee99] K.Lee, S.Baik: *Reciprocal space mapping of phase transformation in epitaxial PbTiO<sub>3</sub> thin films using synchrotron x-ray diffraction*, J. Appl. Phys., Vol.85, 1995, (1999)
- [Lee00] K.Lee, S.Baik: *Thickness dependence of domain formation in epitaxial PbTiO<sub>3</sub> thin films grown on MgO(001) substrates*, J. Appl. Phys., Vol.87, 8035, (2000)
- [Lei01] C.Lei, G.Van Tendeloo, M.Siegert, J.Schubert, C.Buchal: *Structural investigation of the epitaxial yttria-stabilized zirconia films deposited on (001) silicon by laser ablation*, J. Cryst. Growth, Vol. 222, 558, (2001)
- [Lei07] S.Leitenmeier: *Zum Wachstum von magnetooptischen Bismutdotierten Seltenerdeisengranatfilmen*, Dissertation, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2007)
- [Leo02] F.Leonard: *Dielectric response of semiconducting carbon nanotubes*, Appl. Phys. Lett., Vol.81, 4835, (2002)
- [Let02] J.Lettieri, J.Haeni, D.Schlom: *Critical issues in the heteroepitaxial growth of alkaline-earth oxides on silicon*, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.20, 1332, (2002)
- [Li93] P.Li, I.Chen, J.Penner-Hahn: *X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. II. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopant on ZrO<sub>2</sub> structure*, Phys. Rev. B, Vol.48, 10074, (1993)
- [Lif94] E.Lifshin: *Material Science and Technology, Volume 2B*, VCH, Weinheim, (1994)
- [Lif02] Y.Lifshitz, T.Köhler, T.Frauenheim, I.Guzmann, A.Hoffmann, R.Zhang, X.Zhou, S.Lee: *The Mechanism of Diamond Nucleation from Energetic Species*, Science, Vol.297, 1531, (2002)
- [Lin95] D.R.Linde: *Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition, CRC Press, (1995)
- [Liu95] H.Liu, D.S.Dandy: *Diamond chemical vapour deposition*, Noyes Publications, Park Ridge, (1995)
- [Liu05] D.Liu, G.Benstetter, W.Frammelsberger: *Nanoscale electron field emissions from the bare, hydrogenated, and graphitelike-layer-covered tetrahedral amorphous carbon films*, J. Appl. Phys., Vol.99, 044303, (2005)
- [Loc94] R.Locher, C.Wild, N.Herres, D.Behr, P.Koidl: *Nitrogen stabilized <100> texture in chemical vapor deposited diamond films*, Appl. Phys. Lett., Vol.65, 34, (1994)
- [Loc95] R.Locher, J.Wagner, F.Fuchs, M.Maier, P.Gonon, P.Koidl: *Optical and electrical characterization of boron-doped diamond films*, Diamond Relat. Mater., Vol.4, 678, (1995)
- [Lor88] G.Lorenz, F.Frey, H.Schulz, H.Boysen: *Structural Investigations up to 1800-K and Ionic-Conductivity in Ca-stabilized Zirconia*, Solid State Ionics, Vol.28, 497, (1988)
- [Lub92] A.Lubig, C.Buchal, J.Schubert, C.Copetti, D.Guggi, C.Jia, B.Stritzker: *Epitaxial growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films on Si(100) with zirconia buffers of varying crystalline quality and structure*, J. Appl. Phys., Vol.71, 5560, (1992)
- [Lue01] H.Lüth: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer, Berlin, (2001)

- [Luk86] K.Lukenge, P.Delcambe, L.Binst, M.Jardinier-Offergeld, F.Bouillon: *Growth and structure of epitaxial films of Rh deposited on sodium chloride, silver, copper and gold*, Materials Chemistry and Physics, Vol.15, 469, (1986)
- [Lur77] P.Lurie, J.Wilson: *The Diamond Surface, II. Secondary electron emission*, Surface Science, Vol.65, 476, (1977)
- [Lyu99] Y.Lyutovich, F.Banhart: *Low-pressure transformation of graphite to diamond under irradiation*, Appl. Phys. Lett., Vol.74, 659, (1999)
- [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)
- [Mal05] A.Malozemoff, J.Mannhart, D.Scalapino: *High temperature cuprate superconductors get to work*, Physics Today, Vol.4, (2005), 41
- [Mar76] I.Markov, R.Kaischew: *Influence of the Supersaturation on the Mode of Thin Film Growth*, Kristall und Technik, Vol.11, 685, (1976)
- [Mar90] J.Martin, L.Vazquez, P.Bernard, F.Comin, S.Ferrer: *Epitaxial growth of crystalline, diamond-like films on Si (100) by laser ablation of graphite*, Appl. Phys. Lett., Vol.57, 1742, (1990)
- [Mas90] T.B.Massalski, H.Okamoto, P.R.Subramanian, L.Kacprzak: *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, ASM International, Materials Park, Ohio, (1990)
- [Mat92] T.Matthée, J.Wecker, H.Behner, G.Friedl, O.Eibl, K.Samwer: *Orientation relationship of epitaxial oxide buffer layers on silicon (001) for high-temperature superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films*, Appl. Phys. Lett., Vol.61, 1240, (1992)
- [May99] M.Mayer: *SIMNRA, a Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA*, Proceedings of the 15<sup>th</sup> International Conference on the Application of Accelerators in Research and Industry, American Institute of Physics Conference Proceedings 475, 541, (1999)
- [Mec98] L.Mechin, A.Chabli, J.Villégier: *A combined x-ray specular reflectivity and spectroscopic ellipsometry study of CeO<sub>2</sub>/yttria-stabilized-zirconia bilayers on Si(100) substrates*, J. Appl. Phys., Vol.84, 4935, (1998)
- [Mey98] H.O.A.Meyer: *Natural Diamond* in M.A.Prelas, G.Popovici, L.K.Bigelow: *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films*, 481, (1998)
- [Mil74] : *The growth and structure of epitaxial rhodium films*, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol.7, 1472, (1974)
- [Mil81] R.Miller, J.Smialek, R.Garlick: *Phase stability in plasma-sprayed partially stabilized zirconia-yttria*, Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia, Vol.3, 241, (1981)
- [Mil83] R.Miller, J.Smialek, R.Garlick: *Phase distributions in plasma-sprayed zirconia-yttria*, American Ceramic Society Bulletin, Vol.62, 1355, (1983)
- [Mor96] C.E.Mortimer: *Chemie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1996)
- [Mor79] M.Morinaga, J.Cohen: *X-Ray Diffraction Study of Zr(Ca,Y)O<sub>2-x</sub>. I: The Average Structure*, Acta Crystallographica, Vol.A35, 789, (1979)

- [Nag99] M.Nagashima, S.Nakano, K.Sasaki, T.Hata: *Growth dependence of reactively sputtered Yttria-Stabilized Zirconia on Si(100), (110), (111) substrates*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.38, L74, (1999)
- [Neh03] R.Neher, E.Neher: *Optimizing imaging parameters for the separation of multiple labels in a fluorescence image*, Journal of Microscopy, Vol.213, 46, (2003)
- [Nom88] T.Noma, M.Yoshimura, S.Somiya: *Stability of Diffusionlessly Transformed Tetragonal Phases in Rapidly Quenched  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$* , Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia III, Vol.24A, 377, (1988)
- [Nor99] D.P. Norton, C. Park, J.D. Budai et al.: *Plume-induced stress in pulsed-laser deposited  $CeO_2$  films*, Appl. Phys. Lett., 74, (1999), 2134-2136
- [Now05] J. Nowotny, C.C. Sorrel and T. Bak: *Segregation in zirconia: equilibrium versus non-equilibrium segregation*, Surface and Interface Analysis, 37, (2005), 316-324
- [Oht96] K.Ohtsuka, K.Suzuki, A.Sawabe, T.Inuzuka: *Epitaxial Growth of Diamond on Iridium*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.35, 1072, (1996)
- [Oka05] S.Okamoto, T.Watanabe, K.Akiyama, S.Kaneko, H.Funakubo, S.Horita: *Epitaxial Pt Films with Different Orientations Grown on (100)SiSubstrates by RF Magnetron Sputtering*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.44, 5102, (2005)
- [Onu88] Y.Onuma, K.Kamimura, M.Nakao, K.Kunugi, M.Kubota: *Y-Ba-Cu-O thin films formed on alumina ceramic substrates coated with yttria stabilized zirconia layer*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.27, 1351, (1988)
- [Ouy01] M.Ouyang, J.-L.Huang, C.L.Cheung, C.M.Lieber: *Energy gaps in "metallic" single-walled carbon nanotubes*, Science, Vol.292, 702, (2001)
- [Pau86] P.Paufler: *Physikalische Kristallographie*, Akademie-Verlag, Berlin, (1986)
- [Pau06] T.Pauporte, D.Lincot, B.Viana, F.Pelle: *Toward laser emission of epitaxial nanorod arrays of ZnO grown by electrodeposition*, Appl. Phys. Lett., Vol.89, 233112, (2006)
- [Pav01] P.Pavlov, J.I.Svendsen, S.Indreliid: *Human presence in the European Arctic nearly 40000 years ago*, Nature, Vol.413, 64, (2001)
- [Pie93] H.O.Pierson: *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes*, Noyes Publications, Park Ridge, (1993)
- [Pom93] W.Pompe, X.Gong, Z.Suo, J.Speck: *Elastic energy release due to domain formation in the strained epitaxy of ferroelectric and ferroelastic films*, J. Appl. Phys., Vol.74, 6012, (1993)
- [Pre95] U.Preckwinkel: *Röntgenographische Analyse von Textur und Spannungszuständen an Schichten hergestellt durch Ionenstrahlverfahren*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (1995)
- [Pri07] G.Prinz, A.Reiser, T.Röder, M.Schirra, M.Feneberg, U.Röder, R.Sauer, K.Thonke, S.Gsell, M.Schreck, B.Stritzker: *Growth of zinc oxide nanopillars on an iridium/yttria-stabilized zirconia/silicon substrate*, Appl. Phys. Lett., Vol.90, 233115, (2007)
- [Pru94] W. Prusseit, B. Utz, P. Berberich, and H. Kinder: *High-quality  $YBa_2Cu_3O_7$  Films on 4-in. Wafers of Sapphire, Gallium Arsenide, and Silicon*, Journal of Superconductivity, 7 (1), (1994)
- [Rai91] Y.Raizer: *Gas discharge physics*, Springer-Verlag, Berlin, (1991)

- [Rei68] H.Reiss: *Rotation and translation of islands in the growth of heteroepitaxial films*, J. Appl. Phys., Vol.39, 5045, (1968)
- [Rei86] K.Reichelt: *Keimbildung und Wachstum von Schichten*, 17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1986)
- [Rei97] L.Reimer: *Transmission electron microscopy*, Springer-Verlag, Berlin, (1997)
- [Rez03] B.Rezek, C.Sauerer, C.Nebel, M.Stutzmann, J.Ristein, L.Ley, E.Snidero, P.Bergonzo: *Fermi level on hydrogen terminated diamond surfaces*, Appl. Phys. Lett., Vol.82, 2266, (2003)
- [Rid02] M.de Ridder, R.van Welzenis, A.Denier van der Gon, H.Brongersma: *Subsurface segregation of yttria in yttria stabilized zirconia*, J. Appl. Phys., Vol.92, 3056, (2002)
- [Rob03] J.Robertson: *Electronic and atomic structure of diamond-like carbon*, Semicond. Sci. Technol., Vol.18, S12, (2003)
- [Rol99] H.Roll: *Textur- und Spannungsanalyse am Schichtsystem Diamant/Ir/SrTiO<sub>3</sub>*, Diplomarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (1999)
- [Rüh84] M.Rühle, A.Heuer: *Phase Transformations in ZrO<sub>2</sub>-Containing Ceramics: II, The Martensitic Reaction in t-ZrO<sub>2</sub>*, Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia II, Vol.12, 14, (1984)
- [Rus96] T.Ruskell, R.Workman, D.Chen, D.Sarid, S.Dahl, S.Gilbert: *High resolution Fowler-Nordheim field emission maps of thin silicon oxide layers*, Appl. Phys. Lett., Vol.68, 93, (1996)
- [Sak85] T.Sakuma, Y.Yoshizawa, H.Suto: *The modulated structure formed by isothermal ageing in ZrO<sub>2</sub>-5.2 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy*, Journal of Materials Science, Vol.20, 1085, (1985)
- [Sat91] Y.Sato, I.Yashima, H.Fujita, T.Ando, M.Kamo: *Epitaxial growth of diamond from the gas phase* in R.Messier, J.T.Glass, J.E.Butler, R.Roy: *New Diamond Science and Technology*, Materials Research Society, Pittsburg, (1991)
- [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)
- [Saw02] A.Sawabe, T.Yamada, H.Okamura, M.Katagiri, K.Suzuki: *Epitaxial growth of diamond thin films on Ir(001)/MgO(001) stacking by two-step dc plasma chemical vapor deposition and their characterization*, New Diamond Frontier Carbon Technol., Vol.12, 343, (2002)
- [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 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized tetragonal zirconia*, J. Amer. Ceram. Soc., Vol.69, 270, (1986)
- [Sch95] M.Schulberg, C.Fox, G.Kubiak, R.Stulen: *Hydrogen desorption from chemical vapor deposited diamond films*, J. Appl. Phys., Vol.77, 3484, (1995)
- [Sch95b] D.Schweitzer: *Röntgenographische Untersuchungen zur Struktur von laserablatierten YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>-Schichten*, Diplomarbeit, Universität Augsburg, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, (1995)

- [Sch95c] E.Schaller, O.Küttel, P.Aebi, L.Schlappbach: *X-ray photoelectron diffraction of (100)-oriented chemical vapor deposited diamond films on silicon (100)*, Appl. Phys. Lett., Vol.67, 1533
- [Sch95d] M.Schreck, T.Baur, B.Stritzker: *Optical characterization of the cathode plasma sheath during the biasing step for diamond nucleation on silicon*, Diamond Relat. Mater., Vol.4, 553, (1995)
- [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: *Diamond/Ir/SrTiO<sub>3</sub>: A material combination for improved heteroepitaxial diamond films*, Appl. Phys. Lett., Vol.74, 650, (1999)
- [Sch00] A.Schury: *Simulation und vergleichende Experimente zur Texturentwicklung von heteroepitaktischen Diamantschichten auf Iridiumpufferschichten*, Zulassungsarbeit, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (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*, Applied Physics Letters, Vol.78, 192, (2001)
- [Sch01b] M.Schreck, F.Hörmann, H.Roll, T.Bauer, B.Stritzker: *Heteroepitaxial Diamond Films on Silicon Substrates and on Iridium Layers: Analogies and Differences in Nucleation and Growth*, New Diamond Frontier Carbon Technol., Vol.11, 189, (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*, Journal of Applied Physics, Vol.91, 676, (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] S.Schreiber: *Untersuchung zum epitaktischen Wachstum von 3C-SiC bei Verwendung einer C<sub>60</sub>-Kohlenstoffquelle*, Dissertation, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, (2006)
- [Sch06b] 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)
- [Sco75] H.Scott: *Phase relationships in the zirconia-yttria system*, Journal of Materials Science, Vol.10, 1527, (1975)
- [Sea79] M.Seah, W.Dench: *Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces*, Surface and Interface Analysis, Vol.1, 2, (1979)
- [Sea98] M.Seah, I.Gilmore: *Quantitative AES VII*, Surface and Interface Analysis, Vol.26, 815, (1998)
- [See85] L.See, J.Harper, J.Cuomo, D.Smith: *Control of thin film orientation by glancing angle ion bombardment during growth*, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.4, 443, (1985)
- [Seg91] A.Segmüller: *Characterization of epitaxial thin films by x-ray diffraction*, J. Vac. Sci. Technol. A, Vol.9, 2477, (1991)

- [Sie67] K.Siegbahn, C.Nordling, R.Fahlman, R.Nordberg, K.Harnrin, J.Hedman, G.Johansson, T.Bergmark, S.Karlsson: *ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy*, Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis, Serie IV, Band 20, (1967)
- [Smi96] R.Smith: *A kinetic Monte Carlo simulation of fiber texture formation during thin-film deposition*, J. Appl. Phys., Vol.81, 1196, (1996)
- [Spa03] F.Spaziani, M.Rossi, S.Salvatori, G.Conte, P.Ascarelli: *Optimized spectral collection efficiency obtained in diamond-based ultraviolet detectors using a three-electrode structure*, Appl. Phys. Lett., Vol.82, 3785, (2003)
- [Spe94] K.Spear, J.Dismukes: *Synthetic Diamond: Emerging CVD Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York, (1994)
- [Spi81] B.V.Spitsyn, L.L.Bouilov, B.V.Deryaguin: *Vapor growth of diamond on diamond and other surfaces*, J. Cryst. Growth, Vol.52, 219, (1981)
- [Spi05] L.Spieß, R.Schwarzer, H.Behnken, G.Teichert: *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner, Wiesbaden, (2005)
- [Sta98] O.Standard, C.Sorrell: *Densification of Zirconia - Conventional Methods*, Key Engineering Materials: Zirconia Engineering Ceramics: Old Challenges - New Ideas, Vol.153, 251, (1998)
- [Sta99] R.Stark, K.Schönbach: *Direct current high-pressure glow discharges*, J. Appl. Phys., Vol.85, 2075, (1999)
- [Ste74] D.Steele, B.Fender: *The structure of cubic  $ZrO_2:YO_{1.5}$  solid solutions by neutron scattering*, Journal of Physics, Vol.7, 1, (1974)
- [Ste91] H.Steffen, C.Roux, D.Marton, J.Rabalais: *Auger-electron-spectroscopy analysis of chemical states in ion-beam-deposited carbon layers on graphite*, Phys. Rev. B, Vol.44, 3981, (1991)
- [Ste06] H.Sternschulte, T.Bauer, M.Schreck, B.Stritzker: *Comparison of MWPCVD diamond growth at low and high process gas pressures*, Diamond Relat. Mater., Vol.15, 542, (2006)
- [Sto92] B.Stoner, J.Glass: *Textured diamond growth on (100)  $\beta$ -SiC via microwave plasma chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett., Vol.60, 698, (1992)
- [Sto96] J.Stöhr: *NEXAFS Spectroscopy*, Springer Verlag, Berlin, (1996)
- [Str86] B.Stritzker: *Materialanalyse mit Ionenstrahlen*, 17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1986)
- [Su98] C.Su, J.Lin: *Thermal desorption of hydrogen from the diamond C(100) surface*, Surface Science, Vol.406, 149, (1998)
- [Szo06] R.Szoszkiewicz, B.Bhushan, B.Huey, A.Kulik, G.Gremaud: *Adhesion hysteresis and friction at nanometer and micrometer lengths*, J. Appl. Phys., Vol.99, 014310, (2006)
- [Tab94] H.Tabata, O.Murata, T.Kawai, M.Okuyama: *c-axis preferred orientation of laser-ablated epitaxial  $PbTiO_3$  films and their electrical properties*, Appl. Phys. Lett., Vol.64, 428, (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)

- [Tac99] T.Tachibana, Y.Yokota, K.Kobashi, M.Yoshimoto: *Heteroepitaxial growth of {111}-oriented films on platinum{111}/sapphire{0001} substrates*, J. Cryst. Growth, Vol.205, 163, (1999)
- [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)
- [Tak98] T.Takami, I.Kusunoki, K.Suzuki, K.P.Loh, M.Nishitani-Gamo, I.Sakaguchi, T.Taniguchi, T.Ando: *Two different domains in a cubic boron nitride (111) surface observed by friction force microscopy*, Appl. Phys. Lett., Vol.73, 2733, (1998)
- [Tak01] K.Takaki, D.Taguchi, T.Fujiwara: *Voltage-current characteristics of high-current glow discharges*, Appl. Phys. Lett., Vol.78, 1646, (2001)
- [Tay92] R.Taylor, J.Brandon, P.Morrell: *Microstructure, composition and property relationships of plasma-sprayed thermal barrier coatings*, Surface and Coatings Technology, Vol.50, 141, (1992)
- [Teu62] G.Teuffer: *The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>*, Acta Crystallographica, Vol.15, 1187, (1962)
- [The89] S.Theunissen, A.Winnubst, A.Burggraaf: *Segregation Aspects in the ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic system*, Journal of Materials Science Letters, Vol.8, 55, (1989)
- [Thu98] K.-H. Thüerer: *Heteroepitaxie von Diamant auf Si (001): Untersuchungen zur gleichspannungsunterstützten Bekeimung und zur Fehlorientierung der Diamantschichten*, Dissertation, Lehrstuhl Experimentalphysik IV, Universität Augsburg, Berichte aus der Physik, Shaker Verlag, Aachen, (1998)
- [Thu98b] K.Thüerer, M.Schreck, B.Stritzker: *Limiting process for diamond epitaxial alignment on silicon*, Phys. Rev. B, Vol. 57, 15454, (1998)
- [Tia98] Y.Tian, S.Linzen, F.Schmidl, L.Dörrer, R.Weidl, A.Matthes, P.Seidel: *High Quality YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Films with CeO<sub>2</sub>/YSZ Buffer Layers on 2-inch Si Wafers deposited by Pulsed Laser*, Journal of Superconductivity, Vol.11, 713, (1998)
- [Tia98a] Y.Tian, S.Linzen, F.Schmidl, R.Cihar, P.Seidel: *Large area YBCO films for device fabrication*, Superconductor Science Technology, Vol.11, 59, (1998)
- [Tiw94] P.Tiwari, X.Wu, S.Foltyn, Q.Jia, I.Campbell, P.Arendt, R.Muenchausen, D.Peterson: *Synthesis of epitaxial Pt on (100)Si using TiN buffer layer by pulsed laser deposition*, Appl. Phys. Lett., Vol.65, 2693, (1994)
- [Tok00] K.Tokita, H.Hoshi: *Fabrication of PbTiO<sub>3</sub>/Pt/Yttria Stabilized ZrO<sub>2</sub> heteroepitaxial films on Si substrate*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.39, 5399, (2000)
- [Ton95] B.Tonner, D.Dunham, T.Droubay, J.Kikuma, J.Denlinger, E.Rotenberg, A.Warwick: *The development of electron spectromicroscopy*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol.75, 309, (1995)
- [Tor84] H.Toraya, M.Yoshimura, S.Somiya: *Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO<sub>2</sub> system by x-ray diffraction*, Communications of the American Ceramic Society, Vol.67, C119, (1984)
- [Tor84b] H.Toraya, M.Yoshimura, S.Somiya: *Quantitative analysis of monoclinic-stabilized cubic ZrO<sub>2</sub> systems by x-ray diffraction*, Communications of the American Ceramic Society, Vol.67, C183, (1984)

- [Tou77a] Y.S.Touloukian, R.K.Kirby, R.E.Taylor, T.Y.R.Lee: *Thermal expansion - nonmetallic solids*, Thermophysical properties of matter, Vol.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, Vol.12, IFI/Plenum, New York, (1977)
- [Tsa92] F.Tsai, V.Khiznichenko, J.Cowley: *High-resolution electron microscopy of 90° ferroelectric domain boundaries in BaTiO<sub>3</sub> and Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub>*, Ultramicroscopy, Vol.45, 55, (1992)
- [Tso96] A.Tsoga, P.Nikolopoulos: *Surface and grain-boundary energies in yttria-stabilized zirconia (YSZ-8 mol%)*, Journal of Materials Science, Vol.31, 5409, (1996)
- [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)
- [Uem02] T.Uemura, S.Fujii, H.Kitabayashi, K.Itakura, A.Hachigo, H.Nakahata, S.Shikata, K.Ishibashi, T.Imai: *Low-loss diamond surface acoustic wave devices using small-grain poly-crystalline-diamond*, Jpn. Journal of Applied Physics, Vol.41, 3476, (2002)
- [Ull86] H.Ullmaier: *Mechanische Spannungen in dünnen Filmen und deren Relaxation*, 17. IFF-Ferienkurs, Forschungszentrum Jülich GmbH, (1986)
- [Van67] A. van der Drift: *Evolutionary Selection, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers*, Philips Research Reports, Vol.22, 873, (1967)
- [Var94] R.Vargas, T.Goto, W.Zhang, T.Hirai: *Epitaxial growth of iridium and platinum films on sapphire by metalorganic chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett., Vol.65, 1094, (1994)
- [Vas95] A.Vasiliev, G.Van Tendeloo, A.Amelinckx, Y.Boikov, E.Olsson, Z.Ivanov: *Structural aspect of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films on Si with complex barrier layers*, Physica C, Vol.244, 373, (1995)
- [Ven75] J.A.Venables, G.L.Price: *Nucleation of thin films* in J.W.Matthews: *Epitaxial Growth, Part B*, Academic, New York, (1975)
- [Vol39] M.Volmer: *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopf, Dresden, (1939)
- [Voo82] W.Vook: *Structure and growth of thin films (vacuum evaporation)*, International Metals Review, Vol.27, 209, (1982)
- [Vri87] R.C.de Vries, General Electric Corporate Research and Development Report, No.86CRD247, (1987)
- [Wag01] T.Wagner, G.Richter, M.Rühle: *Epitaxy of Pd thin films on (100) SrTiO<sub>3</sub>: A three-step growth process*, J. Appl. Phys., Vol.89, 2606, (2001)
- [Wan01] S.Wang, C.Ong, S.Xu, P.Chen, W.Tjiu, J.Chai, A.Huan, W.Yoo, J.Lim, W.Feng, W.Choi: *Crystalline zirconia oxide on silicon as alternative gate dielectrics*, Appl. Phys. Lett., Vol.78, 1604, (2001)
- [Wan01b] S.Wang, C.Ong, S.Xu, P.Chen, J.Chai, W.Tjiu, J.Pan, A.Huan, W.Feng, J.Lim, W.Yoo, W.Choi: *Rheed and XPS studies of the decomposition of silicon dioxide by the bombardment of metal ions*, Surface Review and Letters, Vol.8, 521, (2001)
- [War49] B.E.Warren, B.L.Averbach: *Interpretation of X-Ray patterns of coldworked metal*, J. Appl. Phys., Vol.20, 885, (1949)

- [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)
- [Wes97] P.Wesolowski, Y.Lyutovich, F.Banhart, H.D.Carstanjen, H.Kronmüller: *Formation of diamond in carbon onions under MeV ion irradiation*, Appl. Phys. Lett., Vol.71, 1948, (1997)
- [Wil87] C.Wild, P.Koidl: *Thermal gas effusion from hydrogenated amorphous carbon films*, Appl. Phys. Lett., Vol.51, 1506, (1987)
- [Wil90] C.Wild, N.Herres, P.Koidl: *Texture formation in polycrystalline diamond films*, J. Appl. Phys., Vol.68, 973, (1990)
- [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)
- [Wil04] O.Williams, R.Jackman: *High growth rate MWPECVD of single crystal diamond*, Diamond Relat. Mater., Vol.13, 557, (2004)
- [Win92] H.Windischmann, G.Epps: *Free-standing diamond membranes: optical, morphological and mechanical properties*, Diamond Relat. Mater., Vol.1, 656, (1992)
- [Yam98] M.Yamagata, Y.Tanaka, T.Sasano: *Efficiency simulation for diamond-turned diffractive lenses*, Jpn. J. Appl. Phys., Vol.37, 3695, (1998)
- [Yam00] O.Yamamoto: *Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects*, Electrochimica Acta, Vol.45, 2423, (2000)
- [Yan02] G.Yang, J.Finder, J.Wang, Z.Wang, Z.Yu, J.Ramdani, R.Droopad, K.Eisenbeiser, R.Ramesh: *Study of microstructure in SrTiO<sub>3</sub>/Si by high-resolution transmission electron microscopy*, Journal of Materials Research, Vol.17, 204, (2002)
- [Yas96] M.Yashima, M.Kakihana, M.Yoshimura: *Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application*, Solid State Physics, Vol.86, 1131, (1996)
- [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)
- [Yos88] M.Yoshimura: *Phase stability of Zirconia*, Ceramic Bulletin, Vol.67, 1950, (1988)
- [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)
- [Yug91] S.Yugo, T.Kanai, T.Kimura, T.Muto: *Generation of diamond nuclei by electric field in plasma chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett., Vol.58, 1036, (1991)

- [Yux01] Y.Ma, E.Kisi, S.Kennedy: *Neutron Diffraction of Ferroelasticity in a 3 mol%  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$* , J. Am. Ceram. Soc., Vol.84, 399, (2001)
- [Yuz00] Z.Yu, J.Ramdani, J.Curless, C.Overgaard, J.Finder, R.Droopad, K.Eisenbeiser, J.Hallmark, W.Ooms: *Epitaxial oxide thin films on Si(001)*, Journal of Vacuum Science Technology B, 18, (2000), 2139-2145
- [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)
- [Zho91] Y.Zhou, Q.Ge, T.Lei: *Diffusional cubic-to-tetragonal phase transformation and microstructural evolution in  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  ceramics*, Journal of Materials Science, Vol.26, 4461, (1991)
- [Zho02] H.Zhou, P.Wochner, A.Schöps, T.Wagner: *Investigation of platinum films grown on sapphire (0001) by molecular beam epitaxy*, J. Cryst. Growth, 234, 561, (2002)
- [Zie85] F.Ziegler, J.B.Biersack, U.Littmark: *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Programm verub: SRIM-2003, (1985)
- [Zie85b] F.Ziegler, J.B.Biersack, U.Littmark: *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Vol.1, Pergamon Press, New York, (1985)
- [Zie00] C.Ziethen, O.Schmidt, G.Marx, G.Schönhense, R.Frömter, J.Gilles, J.Kirschner, C.Schneider, O.Gröning: *Orbital mapping of carbon thin films by XANES-spectromicroscopy*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol.107, 261, (2000)
- [Zie02] C.Ziethen, F.Wegelin, G.Schönhense, R.Ohr, M.Neuhäuser, H.Hilgers: *Soft X-ray photoelectron microscopy used for the characterization of diamond a-C and  $CN_x$  thin films*, Diamond Relat. Mater., Vol.11, 1068, (2002)

# Danksagung

Abschließend möchte ich mich an dieser Stelle noch gerne bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich:

- Prof. Dr. Stritzker für die Möglichkeit, diese Arbeit an seinem hervorragend ausgestatteten Lehrstuhl durchzuführen.
- Dr. Matthias Schreck für die überragende Betreuung. Durch seine zündenden Ideen konnten die vielen kleinen und großen Probleme im Laufe dieser Promotion gelöst werden. Er hat auch nie aufgegeben an das Gute bei der Diamantnukleation zu glauben. Nicht zuletzt möchte ich mich auch herzlich für das freundschaftliche Verhältnis bedanken, das sich in den vielen Jahren der Zusammenarbeit gebildet hat.
- Prof. Dr. Reller für die Bereitschaft, das Zweitgutachten zu dieser Arbeit zu erstellen.
- Martin Fischer für die hervorragende Zusammenarbeit in den letzten Jahren. Nur mit Kollegen, die ein solch hohes Engagement und Durchhaltevermögen besitzen, können auch schwierige Probleme gelöst werden. Sein Einsatz bei der Instandhaltung der vielen zu betreuenden Geräte ist beispielhaft.
- Rosaria Brescia für die gute Zusammenarbeit und ihr Engagement, Atome im TEM sichtbar zu machen.
- Meinem ehemaligen Kollegen Thomas Bauer für seine immer hilfsbereite Art, obwohl er eine "Ausbildung" hatte. Mit seinen unverblühten Aussagen trug er oft zur Erheiterung der Diamantgruppe bei. Ich habe es auch immer genossen, wenn er die Frage stellte: "Und was ist jetzt mit den Riesendiamanten?"
- Hadwig Sternschulte für ihre offene Art und das Management der abendlichen Aktivitäten bei den Diamanttagungen.
- Frank Hörmann, Florian Bayer, Stefan Dunst und Johannes Goldfuß für die angenehme Zusammenarbeit in der Diamantgruppe.
- Meinem ehemaligen Kollegen Peter Huber. Er hat es fertiggebracht, während seiner Promotion auf einem anderen Thema die komplette MBE/PLD-Anlage zu planen, zu konstruieren und zusammenzubauen. Sein Durchhaltevermögen und seine Einstellung, etwas Angefangenes zu Ende zu führen, verdienen meinen vollsten Respekt.
- Dem (T)Raum 459 (Nils Reinke und Markus Bronner) für die tolle Atmosphäre in unserem Büro.
- Den (Ex-)Kollegen Stephan Leitenmeier, Götz Thorwarth, Maik Häberlen und Timo Körner, die mich während der Zeit am Lehrstuhl begleitet haben.
- Pasqual Bernhard für die XANES- und AES-Messungen an unseren Proben.
- Simon Berner, Thomas Brugger und Prof. Jürg Osterwalder für die XPD-Untersuchungen und die sehr angenehme Atmosphäre bei den Nanomesh-Meetings.

- Pavel Prunici für die LFM-Messungen, Gregoire Witz für die HTXRD-Untersuchungen, Aladin Ullrich und Michael Krispin für die C-AFM Aufnahmen, Dr. Helmut Karl für die SIMS-Messungen und Andreas Hörner für das Ar-Sputtern.
- Wolfgang Reiber für die zuverlässige Bedienung des Tandem-Beschleunigers und seine immer hilfsbereite Art bei jeglichen Problemen.
- Prof. Dr. S. Horn für die Erlaubnis zur Benutzung des REM.
- Prof. Dr. D. Schlom für die Bereitstellung der SrTiO<sub>3</sub>/Si-Schichten.
- Dem AMU für die Bereitstellung der Anlagen.
- Für die finanzielle Unterstützung der EU im Rahmen des STREP-Projekts "NANOMESH".
- Allen Mitgliedern des Lehrstuhls für ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Besonders Cornelia Ludescher gebührt ein besonderes Lob für ihr Verständnis und ihre Geduld mit Physikern.
- Den Angehörigen der feinmechanischen und Elektronik-Werkstatt für die prompte und sorgfältige Durchführung der Aufträge.
- Meinem Freund und langjährigem Studienkollegen Robert Fichtl für all die gemeinsamen universitären (Mensagehen, FP) und außeruniversitären Aktivitäten.
- Meiner Freundin Simone für ihr Verständnis, wenn es mal wieder länger dauerte.
- Meinen Eltern für ihr entgegengebrachtes Vertrauen und die langjährige Unterstützung.

## Publikationsliste des Autors

1. A.Sidorenko, V.Zdravkov, A.Prepelitsa, C.Helbig, Y.Lu, S.Gsell, M.Schreck, S.Klimm, S.Horn, L.Tagirov, R.Tidecks:  
**Oscillations of the critical temperature in superconducting Nb/Ni bilayers**  
Annalen der Physik, Vol.12, 37, (2003)
2. M.Schreck, T.Bauer, S.Gsell, F.Hörmann, H.Bielefeldt, B.Stritzker:  
**Domain formation in diamond nucleation on iridium**  
Diamond and Related Materials, Vol.12, 262, (2003)
3. F.Hörmann, T.Bauer, M.Schreck, S.Gsell, B.Stritzker:  
**TEM analysis of nanometer-size surface structures formed by bias enhanced nucleation of diamond on iridium**  
Diamond and Related Materials, Vol.12, 350, (2003)
4. A.Sidorenko, V.Zdravkov, A.Prepelitsa, C.Helbig, Y.Luo, S.Gsell, M.Schreck, S.Klimm, S.Horn, L.Tagirov, R.Tidecks:  
**Quasi-one-dimensional FFLO state in the Nb/Ni layered system**  
Physica B - Condensed Matter, Vol.329, 1359, (2003)
5. T.Bauer, M.Schreck, S.Gsell, F.Hörmann, B.Stritzker:  
**Epitaxial rhenium buffer layers on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001): a substrate for the deposition of (111)-oriented heteroepitaxial diamond films**  
Physica Status Solidi A - Applied Research, Vol.199, 19, (2003)
6. T.Bauer, S.Gsell, F.Hörmann, M.Schreck, B.Stritzker:  
**Surface modifications and first stages of heteroepitaxial diamond growth on iridium**  
Diamond and Related Materials, Vol.13, 335, (2004)
7. 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**  
Applied Physics Letters, Vol.84, 4541, (2004)
8. S.Gsell, M.Schreck, B.Stritzker:  
**Crystal tilting of diamond heteroepitaxially grown on vicinal Ir/SrTiO<sub>3</sub>(001)**  
Journal of Applied Physics, Vol.96, 1413, (2004)
9. T.Bauer, S.Gsell, M.Schreck, J.Goldfuss, J.Lettieri, D.Schlom, B.Stritzker:  
**Growth of epitaxial diamond on silicon via iridium/SrTiO<sub>3</sub> buffer layers**  
Diamond and Related Materials, Vol.14, 314, (2005)
10. S.Gsell, M.Schreck, T.Bauer, H.Karl, G.Thorwarth, A.Bergmaier, G.Dollinger, B.Stritzker:  
**The nucleation centers formed during bias-enhanced nucleation of diamond on iridium: structure and stability**  
Diamond and Related Materials, Vol.14, 328, (2005)
11. M.Schreck, F.Hörmann, S.Gsell, T.Bauer, B.Stritzker:  
**Transmission electron microscopy study of the diamond nucleation layer on iridium**  
Diamond and Related Materials, Vol.15, 460, (2006)

12. 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 and Related Materials, Vol.15, 479, (2006)
13. V.Zdravkov, A.Sidorenko, G.Obermeier, S.Gsell, M.Schreck, C.Müller, S.Horn, R.Tidecks, L.Tagirov:  
**Reentrant superconductivity in Nb/Cu<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub> bilayers**  
Physical Review Letters, Vol.97, 057004, (2006)
14. P.Bernhard, C.Ziethen, G.Schönhense, M.Schreck, T.Bauer, S.Gsell, B.Stritzker:  
**Structural properties of the diamond nucleation layer on iridium analyzed by laterally resolved X-ray absorption spectroscopy**  
Japanese Journal of Applied Physics Part 2, Vol.45, L984, (2006)
15. S.Gsell, M.Schreck, G.Benstetter, E.Lodermeier, B.Stritzker:  
**Combined AFM-SEM study of the diamond nucleation layer on Ir(001)**  
Diamond and Related Materials, Vol.16, 665, (2006)
16. R.Brescia, M.Schreck, J.Michler, S.Gsell, B.Stritzker:  
**Interaction of small diamond islands on iridium: A finite element simulation study**  
Diamond and Related Materials, Vol.16, 705, (2007)
17. S.Ebbinghaus, R.Aguiar, A.Weidenkaff, S.Gsell, A.Reller:  
**Topotactical growth of thick perovskite oxynitride layers by nitridation on single crystalline oxides**  
Solid State Sciences, in press, (2007)
18. S.Berner, M.Corso, R.Widmer, O.Gröning, R.Laskowski, P.Blaha, K.Schwarz, A.Goriachko, H.Over, S.Gsell, M.Schreck, H.Sachdev, T.Greber, J.Osterwalder:  
**Boron nitride nanomesh: Functionality from a corrugated monolayer**  
Angewandte Chemie, Vol.46, 5115, (2007)
19. G.Prinz, A.Reiser, T.Röder, M.Schirra, M.Feneberg, U.Röder, R.Sauer, K.Thonke, S.Gsell, M.Schreck, B.Stritzker:  
**Growth of zinc oxide nanopillars on an iridium/yttria-stabilized zirconia/silicon substrate**  
Applied Physics Letters, Vol.90, 233115, (2007)
20. 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**  
Applied Physics Letters, Vol.91, 061501, (2007)
21. 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**  
submitted to Diamond and Related Materials
22. R.Brescia, S.Gsell, M.Fischer, B.Stritzker:  
**Transmission Electron Microscopy Study of the Very Early Stages of Diamond Growth on Iridium**  
submitted to Diamond and Related Materials
23. 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)**  
submitted to Diamond and Related Materials

# Lebenslauf des Autors

## Persönliche Daten:

Name: Stefan Gsell  
Geburtsdatum: 20.01.1977  
Geburtsort: Wertingen  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulischer Werdegang:

September 1983 - Juli 1987      Grundschule Dillingen  
September 1987 - Mai 1996      St. Bonaventura Gymnasium Dillingen  
Abschluss: Abitur  
September 1996 - Oktober 1997      Zivildienst beim Regens-Wager-Institut Dillingen

## Akademischer Werdegang:

November 1997 - Juni 2003      Studium Diplom-Physik  
Abschluss: Diplom-Physiker  
Januar 2002 - April 2003      Diplomarbeit  
Thema: "Untersuchung der Keimbildungsmechanismen  
bei der chemischen Gasphasenabscheidung epitaktischer  
Diamantschichten auf Iridium-Pufferschichten"  
seit Oktober 2003      Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl Experimentalphysik IV  
im Rahmen des EU-Projekts "NANOMESH"