

**Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse der Dissertation**

**Makroskopische Eigenschaften und Mikrostruktur von Kohlenstoff-Dünnschichten aus Laser-Plasma-Reaktionen von Graphit mit Stickstoffradikalen, Siliciumnitrid oder Bornitrid**

eingereicht an  
der Fakultät für Physik und Geowissenschaften der Universität Leipzig  
von

**Diplom-Physiker Thomas Thäringen**

angefertigt am Institut für Experimentelle Physik II,  
Abteilung Halbleiterphysik

**Oktober 2000**

**Anliegen der Arbeit**

Die Beschichtung von Festkörperoberflächen mit Superhartstoff-Materialien kann eine deutliche Gebrauchswertsteigerung von kommerziellen Produkten unter technischen, ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten erzielen. Konkrete Anwendungsbeispiele dafür sind die Erhöhung der Nutzungsdauer von Schleif-, Bohr- und Trennwerkzeugen oder die Verminderung der Materialabnutzung bei gleitenden und rotierenden Maschinenteilen wie Kolben und Lagern. Haftungsprobleme, hohe Abscheidetemperaturen und die Bildung von Karbiden bei der Behandlung eisenhaltiger Werkstoffe schränken die Anwendung der derzeit gebräuchlichen Superhartstoffe Diamant und kubisches Bornitrid ein. Kohlenstoffnitrid und die damit verwandten Verbindungen gehören zu den aussichtsreichsten Materialien, die ebenfalls diamantähnliche Härten erzielen könnten. Dies geht aus quantenmechanischen Rechnungen von LIU und COHEN [1,2] hervor, welche Anhaltspunkte für ein gleiches oder sogar höheres Kompressionsmodul des hypothetisch vorhergesagten metastabilen Festkörpers  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> im Vergleich zu Diamant liefern. Trotz intensiver Bemühungen [3–7] steht der eindeutige Darstellungsnachweis einer kristallinen  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Struktur bislang aus [8]. Es zeigt sich jedoch, dass auch nichtstöchiometrische dünne amorphe Kohlenstoff-Nitridfilme (als CN<sub>x</sub>-Filme bezeichnet) sehr hohe Härten und weitere positive Werkstoffeigenschaften erzielen. Theoretische Betrachtungen und erste experimentelle Untersuchungen lassen vermuten, dass sich durch Silicium- oder Bor-dotierung der CN<sub>x</sub>-Schichten aussichtsreiche harte ternäre Strukturen CSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub> bzw. CB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> bilden könnten [9–11]. Die in der Literatur gemachten Analysen der deponierten Dünnschichten beschränken sich oft auf einige wenige Parameter und eines der drei Stoffsysteme. Gleichzeitige systematische Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen mikrostrukturellen und makroskopischen Parametern von CN<sub>x</sub>, CSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub> und CB<sub>x</sub>N<sub>y</sub> fehlen bislang weitgehend. Derartige Untersuchungen unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen für diese drei Substanzklassen werden im Rahmen dieser Arbeit mit dem Ziel durchgeführt, grundlegende Informationen über die komplexen Eigenschaften dieser Hartstoffschichten zu erhalten und zu einem tieferen Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen dieser Hartstoffsysteme beizutragen [12–16]. Im Vordergrund stehen die Einflüsse der CN<sub>x</sub>-Mikrostruktur (Anteile der sp<sup>2</sup>- und sp<sup>3</sup>-Bindungen)

und der Silizium- bzw. Bordotierung auf die resultierenden makroskopischen Härte-Eigenschaften.

Zusätzlich zu den Untersuchungen der Hartstoffschichten werden experimentelle Ergebnisse der kalten Elektronenemission aus diamantähnlichen Kohlenstoff-Oberflächen (DLC, diamond like carbon) präsentiert. Die kalte Elektronenemission bei niedrigen Feldstärken wird wegen ihres großen industriellen Anwendungspotenzials (Displays, Elektronenquellen etc.) weltweit sehr intensiv untersucht [17]. Bei unseren Messungen wurde ein sehr interessanter Effekt entdeckt: Durch Hochspannungskonditionierung von partiell abgelösten DLC-Schichten ist es überraschend gelungen, eine sehr niedrige Kaltemissionsschwelle von  $1.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  zu erzielen. Gegenwärtig werden in der Literatur Kaltemissionsschwellen von minimal  $\approx 2\text{-}5 \text{ V}/\mu\text{m}$  an Kohlenstoffoberflächen berichtet [18–20]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden erste mikrostrukturelle Untersuchungen an diesen Schichten vorgestellt und im Zusammenhang mit den resultierenden Kaltemissionseigenschaften diskutiert.

## Experimentelle Methodik

Die Dünnschichten wurden mit dem Verfahren der gepulsten Laser-Plasmaabscheidung (PLD) in Kombination mit einer HF-Stickstoff-Radikalenquelle auf Si(100)-Substraten hergestellt. Es kamen gepressten Kohlenstofftargets sowie neuartige Mischtargets aus verpressten Pulvermischungen  $\text{Si}_3\text{N}_4$ +Graphit bzw. h-BN+Graphit verschiedener Zusammensetzung zum Einsatz. Nach unserem Kenntnisstand sind derartige  $[\text{C}_{(1-z)}-(\text{Si}_3\text{N}_4)_z]$ - bzw.  $[\text{C}_{(1-z)}-(\text{BN})_z]$ -Mischtargets für PLD bislang noch nicht eingesetzt worden, das heißt die verwendete Abscheideprozedur stellt einen neuartigen Ansatz für die Darstellung von  $\text{CSi}_x\text{N}_y$ - und  $\text{CB}_x\text{N}_y$ -Filmen dar. Um die Schichtwachstumsvorgänge reproduzierbar durchführen zu können, wurde eine Rechnersteuerung der Apparatur entwickelt und realisiert. Neben der Variation der Si- bzw. B-Dotierung der  $\text{CSi}_x\text{N}_y$ - und  $\text{CB}_x\text{N}_y$ -Filme durch unterschiedliche Targetzusammensetzungen wird die Veränderung der Schichteigenschaften in Abhängigkeit von sechs weiteren Prozeßparametern untersucht: Energie- und Pulsfrequenz des Lasers, Schichtdicke, HF-Leistung und Stickstoff-Fluss der Radikalenquelle sowie Substrattemperatur. Für die Ermittlung der Filmeigenschaften werden Mikrohärtmessungen, Oberflächenprofilometrie, Rutherford-Rückstreuung, Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie, Augerelektrovenspektroskopie, kantennahe Röntgen-Absorptions-Spektroskopie, Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie, Ramanspektroskopie, Fourier-Transformations-Infrarot-Spektral-Ellipsometrie, Rasterelektronenmikroskopie, Rastertunnelmikroskopie, Röntgenbeugung und Transmissions-Elektronenmikroskopie angewendet.

Bei der PLD-Darstellung der DLC-Filme werden die Prozessparameter gezielt so gewählt, dass sich die Schichten aufgrund einer hohen Schicht-Substrat-Spannung partiell vom Substrat lösen. An diesen anschließend mit Hilfe eines Hochspannungsüberschlages konditionierten Filmen werden simultane Feld- und Elektronenemissions-Messungen, I-U-Charakterisierungen, Raster-Feldemissionsmessungen sowie orts aufgelöste Ramanspektroskopie durchgeführt.

## Ergebnisse

### CN<sub>x</sub>-, CSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>- und CB<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Hartstoff-Filme

1. Folgende Eigenschaften wurden experimentell ermittelt:

1.1 Die Filme zeigen generell eine gute **Stöchiometrie**homogenität über die gesamte Schichtdicke sowie den für PLD erwarteten guten Stöchiometrieübertrag vom Target zur Schicht.

1.2 Die **Schichtoberflächen** weisen runde Clusterstrukturen mit Durchmessern zwischen 5 nm und 50 nm auf. Durch die gewählte PLD-Geometrie kommt es zum Auftreten von Droplets in Form von runden Partikeln mit typischen Ausmaßen von 150 nm bis 500 nm in den Schichten. Diese werden insbesondere durch Laserleistung und Targetdichte beeinflusst und kumulieren additiv, das heisst mit wachsender Schichtdicke steigt die Oberflächenrauigkeit der Filme. Es zeigt sich, dass Droplets das Bindungsnetzwerk der Filme stören und so die Härte herabsetzen.

1.3 **Kristalline Struktur:** CN<sub>x</sub>-Filme sind röntgenbeugungsamorph. In den CB<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Filmen werden Kristallite von hexagonalem Bornitrid in den ansonsten amorphen Schichten identifiziert. Bei CSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Schichten zeigen sich zu Beginn des Wachstums  $\approx 30$  nm grosse Mikrokristallite eingebettet in amorphe Strukturen. Nach weniger als 150 nm Schichtdicke tritt amorphes Wachstum ein und es finden sich kristalline Korneinschlüsse (vermutlich SiC-Droplets). Die amorphen Schichtbereiche aller drei Materialsysteme zeigen Tendenzen zur Bildung von texturierten Nanokristalliten parallel zur Oberflächennormalen mit wenigen Einheitszellen Ausmaß.

1.4 Bei allen Filmen kommt es zum Auftreten von biaxialer kompressiver **Schicht-Substrat-Spannung**, die jedoch 15 GPa nicht überschreitet. Die unterschiedlichen Verläufe der Spannungskurven in Abhängigkeit der Schichtdicke für CN<sub>x</sub>-, CSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>- und CB<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Filme können mit den verschiedenen mikrostrukturellen Wachstumsprozessen der einzelnen Filmsysteme erklärt werden. Ab  $\approx 250$  nm Schichtdicke weisen alle drei Schichtsysteme eine konstante Schicht-Substrat-Spannung auf. Dadurch lassen sich hohe Schichtdicken ohne Schicht-Substrat-Ablöseeffekte erzielen, was bis 3  $\mu\text{m}$  Schichtdicke demonstriert wurde. Das stellt einen Vorteil gegenüber diamantähnlichen Kohlenstoffschichten dar, welche sich bei Schichtdicken über 400 nm aufgrund hoher kompressiver Schicht-Substrat-Spannung meist partiell vom Substrat ablösen.

2. Es zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen makroskopischen und mikrostrukturellen Filmeigenschaften. Eine hohe Härte ist verknüpft mit einem dreidimensionalem Bindungsnetzwerk (sp<sup>3</sup>-Bindungen):

2.1 Ein steigendes **Angebot an Stickstoffradikalen** während der Abscheidung führt zu einer steigenden Stickstoffkonzentration der Schichten und deutlich ansteigender Härte der CN<sub>x</sub>-, CSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>- und CB<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Filme. Dies steht in guter Übereinstimmung mit der gefundenen Zunahme von räumlichen (tetragonalen) C(sp<sup>3</sup>)-N Bindungen und der Abnahme von planaren graphitischen C(sp<sup>2</sup>)-Strukturen.

2.2 Die Erhöhung der **Substrattemperatur** von Raumtemperatur auf maximal 880 °C führt mikrostrukturell zu einer zunehmenden Graphitisierung der Schichten: In den Filmen nehmen planare C(sp<sup>2</sup>)-Bindungen gegenüber den tetraedrischen C(sp<sup>3</sup>)-Bindungen zu, und der Stickstoffgehalt sinkt auf nahezu 0%. Diese Beobachtung korreliert mit der Verringerung der Härte der Schichten und der Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit.

2.3 Bei **Temperung** zeigen die Schichten eine schlechte Temperaturbeständigkeit. Bereits bei 380 °C beginnt eine partielle Umwandlung von C(sp<sup>2</sup>)-N in C(sp<sup>2</sup>)-C unter Stickstoffverlust resultierend in einer Härtereduzierung.

2.4 Mit Hilfe der Pulsfrequenz des Lasers **gesteigerte Depositionsraten** vergrößern die Härte der Filme. Mikrostrukturell steigt der graphitische Bindungsanteil und die Stickstoffkonzentration sinkt, was eigentlich zu weicheren Schichten führen sollte. Dieser scheinbare Widerspruch wird durch die steigende Schicht-Substrat-Spannung der Filme aufgelöst.

3. Eine Dotierung der CN<sub>x</sub>-Filme mit Silicium bzw. Bor konnte die Gesamthärte der Filme nicht weiter steigern:

3.1 **CSi<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Filme** zeigen bei Verwendung von [C<sub>(1-z)</sub>-(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)<sub>z</sub>]-Targetzusammensetzungen im Bereich von 0 ≤ z ≤ 0.1 ungewöhnliche Eigenschaften: Bei z=0.05 befinden sich Maxima der graphitischen C-C- und C(sp<sup>2</sup>)-N-Bindungsanteile sowie Minima der C(sp<sup>3</sup>)-N-Bindungsanteile. Weiterhin zeigen sich im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Schichten für diese Filme anisotrope Härteeigenschaften. Für diese Effekte konnten zwei Ursachen ausgemacht werden: Da Silicium sich überwiegend als Si-C in die Schichten einbaut, verdrängt es C-N-Bindungen die von Stickstoffradikalen gebildet werden. Zum anderen baut sich der vom Target kommende Stickstoff in Form von N-C(sp<sup>3</sup>) in die Filme ein. Obwohl im Bereich 0.1 ≤ z ≤ 0.5 der Anteil der dreidimensionalen C-N-Bindungen kontinuierlich ansteigt, stagniert die Härte aufgrund der ebenfalls ansteigenden Dropletanzahl.

3.2 Bor baut sich im wesentlichen in Form eines C-B-N-Bindungsnetzwerkes in die **CB<sub>x</sub>N<sub>y</sub>-Filme** ein. Die makroskopischen Härteparameter verändern sich für 0 ≤ z ≤ 0.1 nur unwesentlich. Massives Auftreten von Droplets ab z=0.1 führt zu geringer, graphitähnlicher Schichthärte.

4. Es können die folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden:

4.1 Im Vergleich mit der Literatur [3–7] konnten qualitativ gleichwertige CN<sub>x</sub>-Hartstoff-Filme mit Härtewerten bis 23 GPa erzielt werden (Si-Substrat=14 GPa, DLC-Filme=30 GPa). Es konnte in den Filmen eine Stickstoffkonzentration von maximal 30 At.-% realisiert werden, was deutlich geringer ist, als die angestrebten 56 At.-% des hypothetischen β-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

4.2 Die Untersuchungen führen zu einem besseren Verständnis der Struktur-Eigenschafts-Wechselbeziehungen dieses Hartstoffsystems: Der Einbau von Stickstoff in Kohlenstoffschichten mit Hilfe von Stickstoffradikalenbeschuss des Substrates während der Deposition sowie durch den Stickstoffanteil im Lasertarget führt zu einer deutlichen Erhöhung von dreidimensional vernetzenden Bindungen. Obwohl die Filme amorphem Charakter tragen, besitzen sie ≈1/3 der Diamanthärte. Eine Erklärung gelingt durch experimentelle

Bestätigung eines theoretischen Wachstumsmodells [21]: Die  $CN_x$ -Filme wachsen in amorpher Form mit nanokristalliner Textur (planare Graphitringe) von wenigen Atomlängen auf. Die Stickstoffeinbindung in planare Graphitringe führt zu fullerenartig 3-dimensional gebogenen C-N-Strukturen, die einzelne Texturbereiche miteinander vernetzen und damit die Gesamthärte der Filme erhöhen.

4.3 Eine weitere Steigerung der Härte von PLD-abgeschiedenen  $CN_x$ -Filmen durch eine Dotierung mit Si und B konnte nicht erzielt werden. Die mit steigender Dotierung stark wachsende Anzahl von Kornstrukturen (Droplets) in den Filmen stört das homogene 3-dimensionale Netzwerk und setzt so die Härte herab. Eine Ursache der auftretenden Droplets liegt in den Eigenschaften der kalt gepressten und nicht gesinterten PLD-Targets begründet. Zudem verändern sich die Oberflächeneigenschaften der Targets mit steigender Abnutzung deutlich. Targets mit maximaler Härte und homogener Dichte standen nicht zur Verfügung, wären aber für zukünftige Experimente sehr wünschenswert. Zusätzliche Maßnahmen der Dropletreduzierung (zum Beispiel Blenden, andere Abscheidegeometrie) oder die Verwendung andersartiger Abscheideverfahren wie Sputtern könnten möglicherweise bessere Hartstoffeigenschaften für diese Schichtsysteme erzielen.

4.4 Im Gegensatz zu Stickstoffradikalen, die je zur Hälfte als N-C(sp<sup>3</sup>) und N-C(sp<sup>2</sup>) eingebunden werden, zeigt sich, dass Stickstoff, der im Lasertarget vorhanden ist, vollständig als N-C(sp<sup>3</sup>) in die Filme eingebaut wird. Die Verwendung hypothetischer  $CN_x$ -Targets könnte die Schichthärte also vermutlich weiter steigern.

#### Elektronenemission aus DLC-Oberflächen

Aufgrund hoher Schicht-Substrat-Spannung partiell vom Substrat abgelöste DLC-Filme wurden durch Hochspannungsentladungen modifiziert. Diese modifizierten Bereiche zeigen eine sehr niedrige Einsatzfeldstärke der Elektronenemission von  $1.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ , was sich in die international publizierten Spitzenwerte einreicht [18–20]. Die gute zeitliche Stabilität der Emission manifestierte sich in einer Langzeit-Strommessung (1 Stunde / 0.5 mA) und einer Langzeitlagerung (mehrere Monate). Während Rasterfeldemission und SEM auf geometrische Spitzeneffekte hindeuten, weisen STM-Spektroskopie, Ramanspektren sowie Photoelektronenemission auf intrinsische Emissionseffekte hin. In einem simultanen Feld- und Photoelektronenemissionsexperiment zeigt sich qualitativ, dass der Emissionsstrom bzw. die Emissionsstromdichte bei Lichtbestrahlung um etwa 10-20 % ansteigen. Im Vergleich zu den hochspannungskonditionierten Filmen war die Einsatzfeldstärke der Elektronenemission für unbehandelte DLC-Filme, für DLC-Filme mit Wasserstoffdotierung sowie für graphitische Filme deutlich erhöht und lag über der Einsatzfeldstärke kommerziellen pyrolytischen Graphits ( $6 \text{ V}/\mu\text{m}$ ).

Ein Verständnis der intrinsischen Emissionsprozesse durch weiterführende systematische Untersuchungen könnte die gezielte Abscheidung von Schichten mit niedriger Emissionsschwelle ermöglichen, die keine Hochspannungskonditionierung benötigen. Derartige Filme wären für industrielle Anwendungen in der Elektronenstrahltechnologie zur Erhöhung der Effizienz oder in der Gasanalytik zur Ablösung von radioaktiven Stoffen sehr geeignet.

## Literatur

- [1] A. LIU UND M. COHEN. *Science* **245**, 841 (1989).
- [2] M. COHEN. *PR B* **32**, 7988 (1985).
- [3] D. MARTON, K. BOYD, A. AL-BAYATI, S. TODOROV UND J. RABALAIS. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 118 (1994).
- [4] D. MARTON, K. BOYD UND J. RABALAIS. *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, 3527–3558 (1995).
- [5] C. SUNG UND M. SUNG. *Mater. Chem. Phys.* **43**, 1–18 (1996).
- [6] A. BADZIAN UND T. BADZIAN. *Int. J. Refr. Metals Hard Materials* **15**, 3–12 (1997).
- [7] D. TETER. *MRS Bulletin* **23**(1), 22–27 (1998).
- [8] S. MUHL UND J. MENDEZ. *Diam. Rel. Mater.* **8**, 1809–1830 (1999).
- [9] C. WANG, E. WANG UND Q. DAL. *J. Appl. Phys.* **83**(4), 1975–1978 (1998).
- [10] H. ZHIGANG, G. CARTER UND J. COLLIGON. *Thin Solid Films* **283**, 90 (1996).
- [11] S. ULRICH, H. ERHARD, T. THEEL, J. SCHWAN, S. WESTERMEYR, M. SCHEIB, P. BECKER, H. OECHSNER, G. DOLLINGER UND A. BERGMAIER. *Diam. and rel. Mater.* **7**, 839 (1998).
- [12] T. THÄRIGEN, G. LIPPOLD, V. RIEDE, M. LORENZ, K. KOIVUSAARI, D. LORENZ, S. MOSCH, P. GRAU, R. HESSE, P. STREUBEL UND R. SZARGAN. *Thin Solid Films* **348**, 103–113 (1999).
- [13] T. THÄRIGEN, D. MAYER, R. HESSE, P. STREUBEL, D. LORENZ, P. GRAU, M. LORENZ UND R. SZARGAN. *Fresenius J. Anal. Chem.* **365**, 244–248 (1999).
- [14] T. THÄRIGEN, M. LORENZ, K. KOIVUSAARI, P. STREUBEL, R. HESSE UND R. SZARGAN. *Appl. Phys. A* **69**, 899–903 (1999).
- [15] T. THÄRIGEN, V. RIEDE, G. LIPPOLD, E. HARTMANN, R. HESSE, P. STREUBEL, D. LORENZ, P. GRAU UND M. LORENZ. *MRS proceedings* **593**, 541–546 (2000).
- [16] T. THÄRIGEN UND M. LORENZ. *Applied Surface Science* (Manuskript eingereicht am 25.09.2000).
- [17] V. ZHIRNOV UND J. HREN. *MRS Bulletin* **23**(9), 42 (1998).
- [18] T. HABERMANN, A. GÖHL, D. NAU, M. WEDEL, G. MÜLLER, M. CHRIST, M. SCHRECK UND B. STRITZKER. *J. Vac. Sci. Technol. B* **16**, 693 (1998).
- [19] Y. HONG, J. KIM, J. KIM, C. JEON, C. PARK UND J. KIM. *Appl. Surf. Sci.* **146**, 269 (1999).
- [20] W. MILNE. *Appl. Surf. Sci.* **146**, 262 (1999).
- [21] H. SJÖSTRÖM, S. STAFSTRÖM, M. BOMAN UND J. SUNDGREN. *Phys. Rev. Lett.* **75**(7), 1336–1339 (1995).