

2. Diamant

2.1 Das Diamantgitter

Diamant ist ein metastabiler Zustand des Kohlenstoffes. Das Diamantgitter ist ein kubischer, aus zwei fcc-Gittern zusammengesetzter Kristall. Die zwei fcc-Gitter sind um ein Viertel der Raumdiagonalen zueinander verschoben. Jedes der Kohlenstoffatome ist, wie für ein Element der IV-Gruppe zu erwarten, mit vier weiteren Kohlenstoffatomen gebunden. Zusammen bilden sie einen regelmäßigen Tetraeder mit einem Winkel von $109^{\circ}28'$ [PIER93]. Diese Anordnung ist eine Folge der Hybridisierung der drei 2p- und des 2s- Orbitals zu vier kovalenten sp^3 - Bindungen. Die besonders hohe Bindungsenergie der sp^3 -Kohlenstoffbindung von 711 kJ/mol und die kurze Bindungslänge von 0.154 nm sorgen dafür, daß Diamant die höchste Atomdichte aller Materialien besitzt. Die hohe Bindungsenergie und die hohe Dichte sind verantwortlich für die besonderen physikalischen Eigenschaften des Diamanten im Vergleich zu anderen Festkörpern.

2.2 Klassifizierung von Diamanten

Natürliche Diamanten sind immer Einzelstücke. Es gibt keine zwei natürlichen Diamanten mit genau den gleichen physikalischen Eigenschaften. Man kann sie allerdings in Typenklassen unterteilen, je nachdem welche physikalischen Eigenschaften sie besitzen. Da die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften von den im Diamant vorhandenen Fremdatomen herrühren, ist die gebräuchlichste Art der Einteilung, die nach den Fremdatomen. Die erste Unterscheidung erfolgt so in den stickstoffhaltigen Typ I- und die nicht stickstoffhaltigen Typ II- Diamanten. Im Typ I ist der Stickstoff über die optische Absorption im Infrarotbereich nachweisbar. Eine zweite Unterscheidung liefert die elektrische Eigenschaft der Diamanten. Der a-Typ gilt als isolierend, der b-Typ mit substitutionell eingebautem Stickstoff (Typ-Ib), bzw. mit substitutionell eingebautem Bor (Typ-IIb) als "halbleitend".

Typ Ia

Von allen in der Natur vorkommenden Diamanten sind 98% diesem Typ zuzuordnen, der in Vulkanen entsteht. Der Stickstoffgehalt beträgt ca. 0.1% und liegt in zwei Arten von Agglomeraten vor. Einmal aus einem Paar nahe beieinanderliegender Stickstoffatome, zum anderen aus jeweils vier Stickstoffatomen. Sie absorbieren Licht im infraroten und ultravioletten Bereich. Die Farbe der Ia Diamanten hängt vom Grad der Verunreinigung ab.

Typ Ib

Zu diesem Typ zählt der überwiegende Anteil der bisher synthetisch hergestellten Diamanten, während er in der Natur nur zu etwa 0.1% vorkommt. Er enthält bis zu 0.05% Stickstoff auf substitutionellen Gitterplätzen. Als Gruppe V Element gibt der Stickstoff dann ein Elektron ab und wirkt so als Donator. Das Donatorniveau liegt mit 1.7 eV für Halbleiteranwendungen viel zu tief. Aufgrund der ungepaarten Elektronen zeigt er paramagnetisches Verhalten. Dieser Typ zeigt eine Absorption zwischen 1100 cm^{-1} und 1351 cm^{-1} , die ihm auch seine gelbe Farbe verleiht.

Typ IIa

Hier handelt es sich nun um die hochreinen, im sichtbaren Bereich durchlässigen Diamanten, wie man sie aus der Schmuckindustrie kennt. Die Verunreinigungen sind mit optischer Absorption nicht nachweisbar. Elektrisch handelt es sich um gute Isolatoren mit einem Widerstand von $\rho > 10^{16}\ \Omega\text{m}$. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Diamanten des Typs IIa der Größe $3 \times 3 \times 0.25\text{ mm}$ mit einer mechanisch polierten $\{110\}$ Oberfläche der Firma Drukker verwendet.

Typ IIb

Diese Diamanten enthalten als Verunreinigung substitutionell eingebautes Bor mit einer Konzentration von 0.25 ppm, was ihnen auch die charakteristische blaue Farbe verleiht. Zusammen mit einem sehr geringen Stickstoffanteil ergibt sich ein p-Typ Halbleiter ($\rho > 10^6\ \Omega\text{m}$). Bei synthetischen Diamanten werden als Verunreinigung bis zu 270 ppm substitutionelles Bor erreicht.

2.3 Allgemeine physikalische Eigenschaften von Diamant

In der Tabelle 2.1 wird eine Auswahl der physikalischen Daten des Ila-Diamantes [PIER93] den Daten der Halbleitermaterialien Silizium und Galliumarsenid gegenübergestellt. Es zeigt sich, daß Diamant außer seiner chemischen Inertheit noch andere einzigartige Eigenschaften auf sich vereint. Die für die Halbleiterindustrie besonders wichtigen Eigenschaften sind in Fettdruck dargestellt.

Meßgröße	Si	GaAs	Diamant
Bandlücke (eV)	1.1	1.43	5.45
Löcherbeweglichkeit (cm ² /Vs)	600	400	1600
Elektronenbeweglichkeit (cm ² /Vs)	1500	8500	2200
Durchbruchspannung (V/cm)	5·10 ⁶	6·10 ⁶	>10 ⁷
spez. Widerstand (W/cm)	10 ³	10 ⁴	10 ¹⁴
Debye-Temperatur (K)	625	345	1860
Wärmeleitfähigkeit (W/cm)	1.45	0.46	20
Elektronengeschwindigkeit (cm/s)	1·10⁷	1·10⁷	2.7·10⁷
Dielektrizitätskonstante	11.0	12.5	5.5
Gitterkonstante (Å)	5.43	5.65	3.57
Koop Härte (kg/mm ²)	10 ³	0.6·10 ³	10 ⁴
Brechungsindex	3.5	3.4	2.4
Wärmeausdehnungskoeffizient (1/°C)	2.6·10⁻⁶	5.9·10⁻⁶	0.8·10⁻⁶
Austrittsarbeit (eV)	4.8	4.7	4.8 (p-Typ)
Schmelzpunkt (°C)	1420	1238	>4000
Güte (nach Johnson, siehe unten)	9·10²³	6·10²⁴	7·10²⁷

Tabelle 2.1: Die physikalischen Daten des Diamanten im Vergleich mit den Halbleitern Silizium und Galliumarsenid

Johnsen führte für Halbleitermaterialien eine Güte G hinsichtlich Leistung und Frequenz von Transistoren ein, die sich folgend ergibt[JOHN65]:

$$G = E_B \cdot \frac{V_S}{\pi^2} \quad (1)$$

E_B : elektrisches Feld, bei dem die Ladungsträger genügend Energie erhalten, um Elektron - Lochpaare zu erzeugen

V_S : Geschwindigkeit der Elektronen, bei der sie genügend Energie besitzen, um optische Phononen anzuregen

Die in der Tabelle angegebenen Werte für G gehen auf Davis et al. [DAVI88] zurück. Es zeigt sich, daß Diamant als Halbleiter um Größenordnungen besser wäre als Si und GaAs. Er wäre selbst noch um einen Faktor 10 besser als β -SiC.

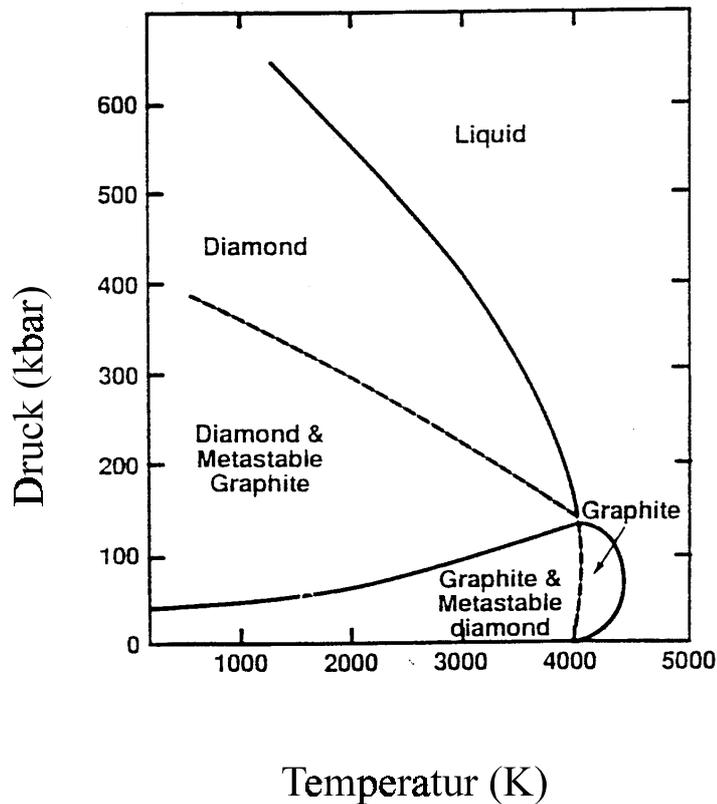


Bild 2.2: Das Phasendiagramm des Kohlenstoffes [HOLL76]

Wie aus dem Phasendiagramm im Bild 2.2 zu erkennen ist, ist Diamant bei Raumtemperatur und Normaldruck nur eine metastabile Phase des Kohlenstoffes. Die stabile Kohlenstoffphase unter diesen Bedingungen ist Graphit. Das bedeutet, daß Diamant oberhalb einer gewissen Temperatur graphitisiert. Untersuchungen haben gezeigt, daß Diamant im Vakuum (10^{-6} Torr) auch schon unter 4000 K graphitisiert [EVAN64]. Es ergaben sich folgende Temperaturen und Zeiten, bei der die Graphitisierung einsetzt.

T = 1900 K und 45 min

T = 2050 K und 10 min

T = 2100 K - 2200 K und 5 min

In dieser Arbeit wurde mit Temperaturen unter 1600 K und 5 Minuten Anlaßzeit, also unterhalb der Graphitisierungsbedingungen, gearbeitet.

Umgekehrt kann Diamant durch Aufwenden von hohem Druck und Temperaturen (60 kbar und 1600 K) aus Graphit Diamant synthetisiert werden. Dabei muß dem Kohlenstoff ein Katalysator (Ni, Co, Fe) angeboten werden.

2.4 Diamant als Halbleiter

Diamant wird wegen seiner großen Bandlücke zu den Isolatoren gerechnet. Um aus ihm einen Halbleiter zu machen, muß er entsprechend dotiert werden. Herkömmliche Methoden, wie das Zugeben der Dotieratome in die Schmelze der Kristallzucht, scheiden bis auf Bor und Stickstoff aus [FIEL79]. Eine andere, in der Halbleitertechnik verwendete Methode, ist das Eindiffundieren. Beim Diamant ist ein Eindiffundieren von Fremdatomen erst bei über 2000 K möglich [HUNN91], also in einem Temperaturbereich, bei dem er bereits graphitisiert. Außerdem wird versucht, spannungsunterstützt bei 1000 K Ionen einzudiffundieren [POPO95].

Als einzige erfolgversprechende Methode bleibt die Dotierung durch Ionenimplantation. Über die Parameter Ionenenergie und Dosis lassen sich die Implantationstiefe und die Konzentration einstellen. Ein weiterer Vorteil der Dotierung mit der Ionenimplantation ist die gute laterale Auflösung die erreicht wird. Das Problem der Ionenimplantation ist, daß die deponierte Energie Defekte im Kristall hinterläßt, die über die dadurch entstehenden Energieniveaus in der Bandlücke die elektrischen Eigenschaften beeinflussen und den gewünschten Effekt der Dotierung verkleinern, kompensieren oder über ihn dominieren können.

Um Diamant als Halbleiterbaustein verwenden zu können, muß sowohl eine p- Typ wie auch eine n-Typ Dotierung möglich sein.

Der p-Typ des Diamants existiert bereits in natürlicher Form (Typ Ib). Das Energieniveau des B^+ liegt im Bänderschema 0.37 eV oberhalb des Valenzbandes [VAVI76]. Ib-Diamant läßt sich auch synthetisch durch die CVD (Cha**h**mical Vapour D**e**position) in der Form von dünnen, polykristallinen Diamantfilmen herstellen [PRIN88].

Bei der n-Typ Dotierung ist der Durchbruch bis jetzt nicht gelungen. Der mit Stickstoff dotierte natürliche Diamant (Typ Ib) ist nicht brauchbar, da das Donatorniveau des Stickstoffes 1.7 eV unterhalb des Leitungsbandes liegt.

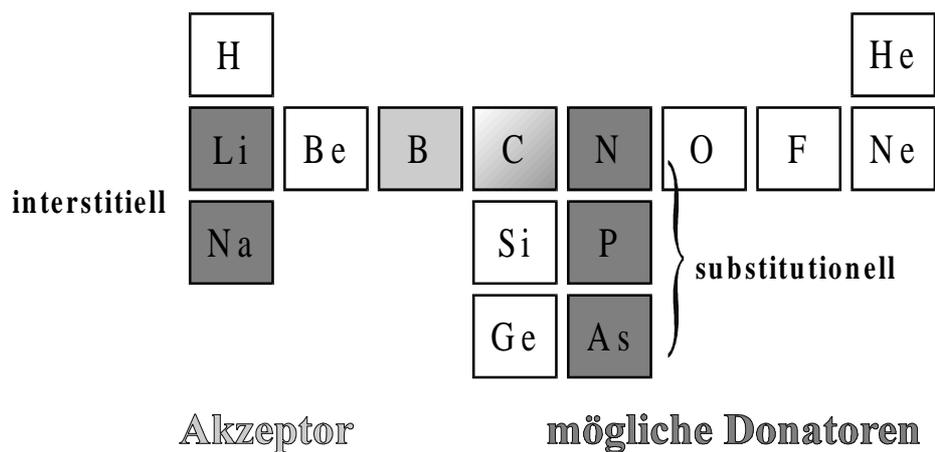


Bild 2.3: Schematisches Periodensystem der möglichen Akzeptoren und Donatoren für Diamant.

Wie im Periodensystem (Bild 2.3) deutlich wird, kommen als Dotieratome für den n-Typ Li und Na in Frage, falls sie interstitielle Plätze im Diamantgitter einnehmen, da sie dann das Valenzelektron an das Gitter abgeben können, und so als Donator wirken. Es wurde bereits versucht, die Aktivierungsenergien von Li und Na in Diamant zu messen. Hierzu wurde Li und Na bei hohen Temperaturen in Diamant implantiert und danach die Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Hier ist noch unklar, ob es sich bei der so bestimmten Aktivierungsenergie von 0.1 eV bzw. 0.2 eV um einen Dotier- oder um einen Defekteffekt handelt [VAVI78] [PRAW93].

Ob die Li oder Na Ionen interstitiell sitzen, läßt sich durch eine Gitterplatzbestimmung klären. Der Gitterplatz des Li in Diamant wurde bereits mit der Emissionschannelingmethode untersucht [REST95]. Hier zeigt sich, zumindest bis 900K, ein von der Temperatur unabhängiger Anteil der interstitiellen Plätze des Li von $44 \pm 4 \%$ bei einem substitutionellen Anteil von $17 \pm 4 \%$.

Die Gitterplatzbestimmung des Natrium im Diamant steht noch aus. Hier gibt es drei radioaktive Isotope, mit denen eine Gitterplatzbestimmung des Natriums möglich wäre. Das ^{20}Na als α -Emitter mit einer α -Energie von 4,4 MeV, das ^{21}Na als β^+ -Emitter mit einer Energie von 2.5 MeV und das ^{24}Na als β^- -Emitter mit einer maximalen Energie von 1.4 MeV. Während mit ^{20}Na und ^{21}Na wegen der kurzen Halbwertszeit während der Implantation gemessen werden muß, kann man beim ^{24}Na auch nach der Implantation messen.

Die möglichen Donatoren auf substitutionellen Plätzen sind Phosphor und Arsen. Hier sind bereits Untersuchungen von ^{75}As in synthetischem Diamant mit Hilfe der RBS-Channelingmethode [GORB91] sowie mit einer Emissionchannelingmessung der Konversionselektronen des ^{73}As in natürlichem Diamant durchgeführt worden [BHAR95].

Sie zeigen übereinstimmend einen substitutionellen Anteil des Arsen in Diamant von 52% bzw. $54 \pm 5\%$. Um Graphitisierung des Diamanten zu vermeiden, wurde beim Ionenchanneling bei hohen Temperaturen implantiert, während beim Emissionchanneling bei Raumtemperatur und dafür mit einer kleineren Implantationsdosis gearbeitet wurde.

Eine aussagekräftige Gitterplatzbestimmung des Phosphors in Diamant stand noch aus, und wurde in dieser Arbeit mit Emissionchanneling von β^- -Elektronen der Isotope ^{32}P und ^{33}P vorgenommen.

Bisher wurde bereits mit Hilfe der RBS-Channelingmethode versucht, den Gitterplatz von Phosphor zu bestimmen [ZHANG95]. Hier wurde stabiler Phosphor mit einer Dosis von $1.5 \cdot 10^{15} \text{ P/cm}^2$ bei 800°C mit 28 keV implantiert. Ohne den Diamanten zu stark zu schädigen, war es nur möglich, zwei Punkte, einen Randomwert und den bei 0° zur Kristallachse statt eines sonst üblichen Spektrums aufzunehmen. Außerdem ist die implantierte Dosis nur knapp über der Nachweisgrenze. Aus diesen Gründen konnte nur eine grobe Abschätzung des substitutionellen Anteils des Phosphors zwischen 45% und 65% gemacht werden. Im Gegensatz dazu geht aus einer theoretischen Arbeit von Anderson hervor, daß kein substitutioneller Einbau des Phosphors in das Diamantgitter zu erwarten ist [ANDE93].

3. Ionenimplantation

3.1 Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen zur Ionenimplantation gehen auf Bohr [BOHR13] [BOHR15] und Rutherford [RUTH11] zurück. Beim Beschuß von Festkörpern mit Ionen gibt es zwei Mechanismen, die diese abbremsen oder streuen. Zum einen die elastischen Stöße mit den Kernen, zum zweiten die Wechselwirkung mit den Elektronen. Welcher der beiden Effekte überwiegt, hängt von der Energie und der Masse der Projektile sowie von der Masse der Targetatome ab.