

Heteroepitaxie: Neues Syntheseverfahren für monokristallinen Diamant ermöglicht Schneidwerkzeuge in neuen Dimensionen

Neben der klassischen Synthese bei hohem Druck und hoher Temperatur hat sich die Abscheidung von polykristallinem CVD-Dickschichtdiamant oder monokristallinem Diamant (MKD) aus der Gasphase als Herstellungsverfahren bereits seit Jahren fest etabliert. Ein neues Konzept verbindet die Skalierungsvorteile der Gasphasenabscheidung mit dem Einkristallwachstum und ermöglicht so erstmals MKD von exzellenter Homogenität für Schneidkanten mit Längen von über 20 mm. Wichtige Eigenschaften der Kristalle wie Transparenz oder elektrische Leitfähigkeit lassen sich über weite Bereiche kontrolliert einstellen.

_____ von Matthias Schreck, Stefan Gsell, Martin Fischer

Diamant besitzt eine einzigartige Kombination extremer Materialeigenschaften. Sie bilden die Grundlage für eine Vielzahl von Anwendungen in Mechanik, Optik und Elektronik. Im Bereich der Mechanik stehen das Elastizitätsmodul von 1050 GPa (in [100]-Richtung), die Härte von 10000 kg/mm² und ein niedriger Reibungskoeffizient im Vordergrund. Sie machen Diamant auch zum ultimativen Schneidmaterial bei der Bearbeitung von Nichteisen (NE) Werkstoffen in hochabrasiven Prozessen, d.h. bei hohen Schnittgeschwindigkeiten und extremer Härte der Materialien. Beispiele sind Keramiken, Faser-verstärkte Werkstoffe oder Al-Si-Legierungen. Bei diesen Schneidanwendungen kommt typischerweise polykristalliner Diamant (PKD), ein Mischprodukt aus Diamantkörnern mit einer Bindermatrix oder

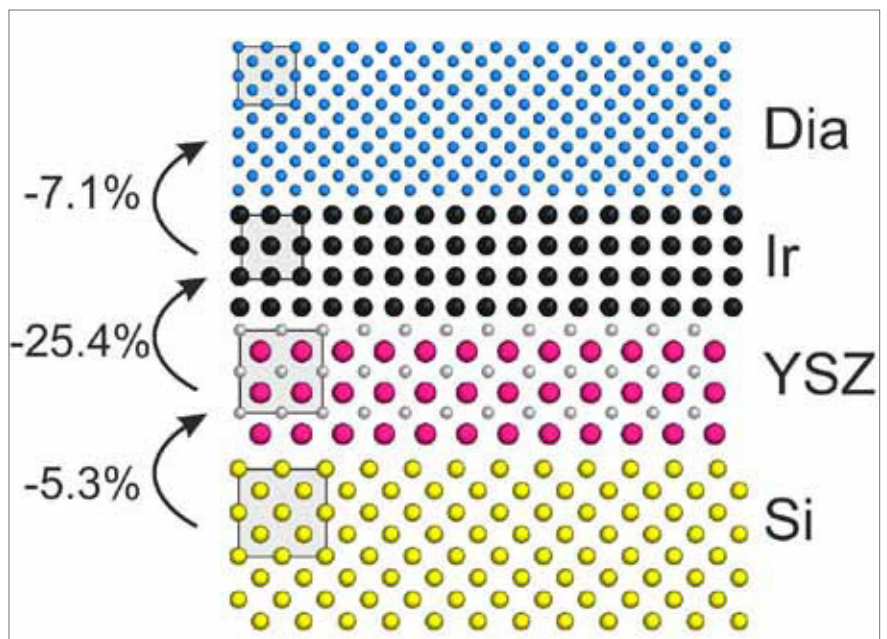


Abb. 1: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus bei der Heteroepitaxie von Diamant. Die Prozentzahlen geben die Fehlpassung der Gitter an der jeweiligen Grenzfläche wieder.

Dickschichtdiamant, ein polykristalliner Werkstoff aus reinem Diamant hergestellt mit Hilfe der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) zum Einsatz. Die intrinsischen Inhomogenitäten des PKD Materialverbunds bzw. die Orientierungsverteilung der Diamantkörner mit ihren anisotropen Eigenschaften in den Dickschichtdiamant-Proben limitieren bei der Präparation der Schneidkanten die maximal erreichbare Kantenschärfe und können im späteren Einsatz auch zu einem ungleichmäßigen Verschleiß führen. Beides lässt sich durch den Einsatz von monokristallinem Diamant vermeiden, der im Bereich der Ultrapräzisionsbearbeitung zunehmend zum alternativen Standard wird.

SYNTHESE VON EINKRISTALLINEM DIAMANT

Die klassische Methode zur künstlichen Synthese von Diamant nutzt das Hochdruck-Hochtemperaturverfahren (HPHT). Bei der Umwandlung von Graphit in Diamant in Hochdruckzellen liegen Bedingungen vor, unter denen Diamant thermodynamisch die

stabile Kohlenstoffmodifikation darstellt. Das Verfahren liefert Kristalle mit typischen Kantenlängen von einigen mm bis ca. 1 cm. Die Wachstumsform unter diesen Bedingungen wird dominiert von Oktaeder- und Würfel-Flächen sowie in geringerem Umfang von höherindizierten Kristallflächen [1]. Mit den Flächen variiert auch der Einbau von strukturellen und chemischen Defekten. Am augenscheinlichsten wird dies bei der gelben Farbe, die sich aus dem substitutionellen Einbau von Stickstoff ergibt und deren Ton deutliche Variationen zwischen den einzelnen Wachstumssektoren aufweisen kann. Diese schlagen sich auch in einer geringfügigen Variation der Eigenschaften beim Anätzen oder beim Schleifen nieder.

Das alternative CVD-Verfahren arbeitet weit ab vom thermodynamischen Gleichgewicht bei Drücken von 10 – 400 mbar. Zur Aktivierung der Gasphase können eine chemische Reaktion (Sauerstoff-Acetylen Brenner), diverse Plasmaentladungen oder ein einfacher Heizdraht (HF) eingesetzt werden. Aus der aktivierten Gasphase kondensiert der Kohlenstoff auf einer Oberfläche in der Form von Diamant. Das HF-Verfahren ermöglicht eine

Skalierung auf eine Fläche von bis zu 0.5 m² [2] allerdings nur für mikrokristalline Schichten. Für das Wachstum von Einkristallen ist dagegen die Mikrowellenplasma-CVD Methode am weitesten verbreitet, da sie die höchste Reinheit sowie Wachstumsraten bis über 100 µm/h ermöglicht [3]. Entscheidend für das einkristalline Wachstum ist die Unterlage. In der Regel wächst Diamant nur dann, wenn bereits Kohlenstoff mit Diamantstruktur vorhanden ist und bei der Anlagerung aus der Gasphase einfach das vorhandene Kristallgitter weitergebaut werden kann. Bei der Direktbeschichtung von Werkzeugen wird dazu die Oberfläche mit Diamantpulver vorbehandelt. Die anhaftenden Diamantkörner mit einer Größe von deutlich unter einem Mikrometer wirken somit als Saatkristalle für das Wachstum polykristalliner Schichten. In analoger Weise entstehen auch die CVD-Dickschichtdiamanten wobei hier das Wachstumssubstrat am Ende des Prozesses entfernt wird.

Um mit Hilfe von CVD makroskopische Einkristalle zu synthetisieren werden derzeit zwei alternative Konzepte intensiv erforscht. Beim ersten Konzept benötigt man als Ausgangspunkt mög-



 **WABAWASKA Hochvakuum-Lötungen**

info@wabawaska.ch | www.wabawaska.ch

lichst große und perfekte Diamanteinkristalle um sie als Unterlage für das nachfolgende Wachstum zu verwenden. Dieses als Homoepitaxie bezeichnete Verfahren ist in der Größe limitiert durch die Verfügbarkeit geeigneter Wachstumssubstrate. Versuche durch Überwachsen einer regelmäßigen Anordnung von Einzelkristallen größere Proben herstellen sind nach wie vor durch die unzureichende gegenseitige Ausrichtung der Substrate limitiert [3]. Die resultierenden Nahtstellen können die Präparation von perfekten Schneidkanten einschränken und stellen zudem potentielle Schwachstellen im späteren Einsatz dar.

SKALIERBARE SYNTHESE VON EINKRISTALLINEM DIAMANT MITTELS HETEROEPITAXIE

Im Folgenden wird das zweite Verfahren näher beschrieben. Bei der sogenannten Heteroepitaxie handelt es sich um das orientierte Wachstum einer einkristallinen Schicht auf einer

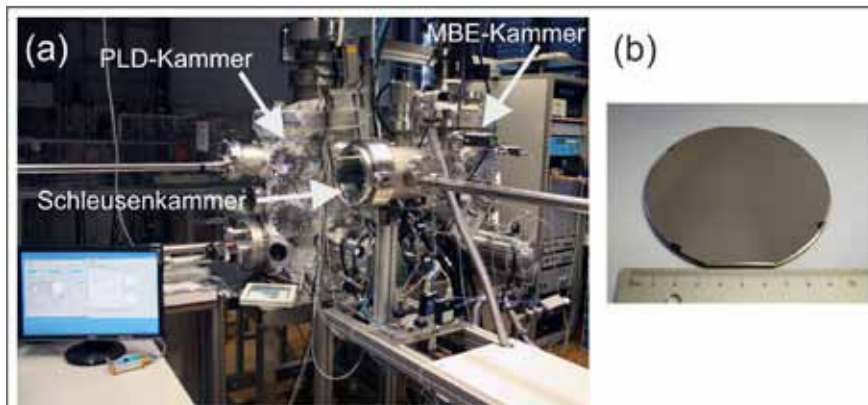


Abb. 2: (a) Die Augsburger Ultrahochvakuumanlage zur Synthese der Ir/YSZ/Si Substrate. (b) 100 mm Silizium Scheibe nach Beschichtung mit Ir/YSZ.

einkristallinen Unterlage. Schicht und Unterlage bestehen aus unterschiedlichen Materialien, haben aber eine klar definierte Orientierungsbeziehung der Kristallgitter. Diese feste Orientierungsbeziehung ist dabei keine Selbstverständlichkeit. Vergleicht man das Kristallwachstum bei der Homoepitaxie mit dem Stapeln von Eierkartons einer einheitlichen Größe - was über große Dicken mit fester Ausrichtung problemlos möglich ist - so stellt in diesem Bild die Heteroepitaxie einen abrupten Wechsel des Kartonrasters dar. Die unterschiedliche Periodenlänge der Kristallgitter von Schicht und Substrat verhindert eine perfekte Passung. Als Folge davon tritt in der Regel eine ungenaue Ausrichtung auf und die Orientierung des Schichtgitters zeigt lokale Variationen. Über viele Jahre hinweg zielten intensive F&E-Anstrengungen zunächst darauf ab, eine geeignete hochskalierbare Unterlage zu finden, die eine möglichst perfekte Ausrichtung der Diamantschichten ermöglicht. Sie muss eine Reihe von Anforderungen erfüllen:

- hoher Schmelzpunkt und chemisch stabil unter den Diamantwachstumsbedingungen
- chemisch und strukturell kompatibel mit Diamant
- Möglichkeit der orientierten Keimbildung von Diamant
- Skalierbarkeit auf Wafergröße

Überraschenderweise erwies sich Iridium, ein Element der Platingruppe, als idealer Kandidat: Kein anderes Material ermöglicht eine annähernd gute Ausrichtung der Diamantschicht. Da Iridium-Einkristalle als Volumenmaterial in entsprechender Größe weder verfügbar sind noch bezahlbar wären, wurde in der Folgezeit an der Universität Augsburg das in Abb. 1 schematisch dargestellte Schichtsystem entwickelt, bei dem nur eine dünne Iridiumschicht benötigt wird. Der Ausgangspunkt ist eine Siliziumscheibe wie sie standardmäßig in der Halbleiterindustrie für die Herstellung von Computerchips eingesetzt werden. Mittels gepulstem Laserverdampfen (PLD) wird darauf eine dünne Schicht aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) aufgebracht. Auch diesem Material kann man im Alltag als Bestandteil der Lambda-sonde eines PKWs oder in Form von Zirkonia-Schmuck begegnen. Es folgt eine 150 nm dicke Schicht aus Iridium hergestellt mittels Elektronenstrahlverdampfen. Anschließend erfolgt die orientierte Keimbildung von Diamant und das Wachstum einer dicken Diamantschicht. Am Ende wird die komplette Unterlage abgelöst und man erhält einen freistehenden Diamantkristall. Abb. 2 (a) zeigt die Ultrahochvakuumanlage, die zur Herstellung des Ir/YSZ/Si Multischichtsystems verwendet wird. Sie besteht aus drei durch Plattenventile getrennte und mit Transferstangen verbundene Einzelkammern. In der PLD-Kammer

DIAMOND TOOLS
PRÄZISIONSWERKZEUGE
KLEINER

FÜR DIE BEARBEITUNG VON CFK

Diamond Tools Präzisionswerkzeuge
Ramskamp 20 · 25337 Elmshorn
Fon 04121 / 452121

wird die YSZ-Schicht aufgebracht in der MBE-Kammer die Iridium-Schicht. Die Anlage ist durchgängig auf eine Probengröße von 100 mm ausgelegt. Abb. 2 (b) zeigt eine Siliziumscheibe mit der YSZ-Pufferschicht und der glänzenden Iridium-Schicht.

KEIMBILDUNG UND WACHSTUM DER DIAMANTSCHICHTEN

Für die Bewertung der Eigenschaften der erzeugten Diamantkristalle ist es notwendig, die verschiedenen Phasen der Keimbildung und des nachfolgenden Schichtwachstums etwas genauer zu betrachten. Die Erzeugung orientierter Diamantkeime auf der Iridiumoberfläche erfolgt mit Hilfe der sog. Bias Enhanced Nucleation (BEN), einem Verfahren bei dem zusätzlich zum Mikrowellenplasma eine Gleichspannungsentladung gezündet wird (zu Details sei auf die Literatur verwiesen [4]). Wie in umfangreichen mikroskopischen Untersuchungen gezeigt werden konnte, führt dies zu einer extrem hohen Dichte von ca. 300 Milliarden orientierten Diamantkristalliten pro cm^2 . Diese vereinigen sich wie in Abb. 3 dargestellt nach weniger als 50 nm Dickenwachstum zu einer geschlossenen Schicht (Übergang von Phase 1 zu Phase 2). In der geschlossenen Schicht sind die Kristalle zunächst noch individuell unterscheidbar. Innerhalb der nachfolgenden ca. $30 \mu\text{m}$ kommt es zu einer Art „Verschmelzen“ der Kristallite und dem Auflösen der Korngrenzen – ein echter Einkristall ist nun entstanden (Phase 3).

Ab diesem Stadium (Phase 4) führt das Wachstum der nunmehr monokristallinen Schicht zu einer kontinuierlichen weiteren Reduzierung der Dichte an strukturellen Defekten wie den sogenannten Versetzungen. Nach wenigen $100 \mu\text{m}$ ist bereits eine Qualität vergleichbar der von typischen IIa Kristallen aus der Natur erreicht [5,6]. Sie ist hinreichend für übliche Schneidwendungen. Das Wachstum kann bis zu Dicken von mehreren Millimetern fortgeführt werden. Dies verleiht den

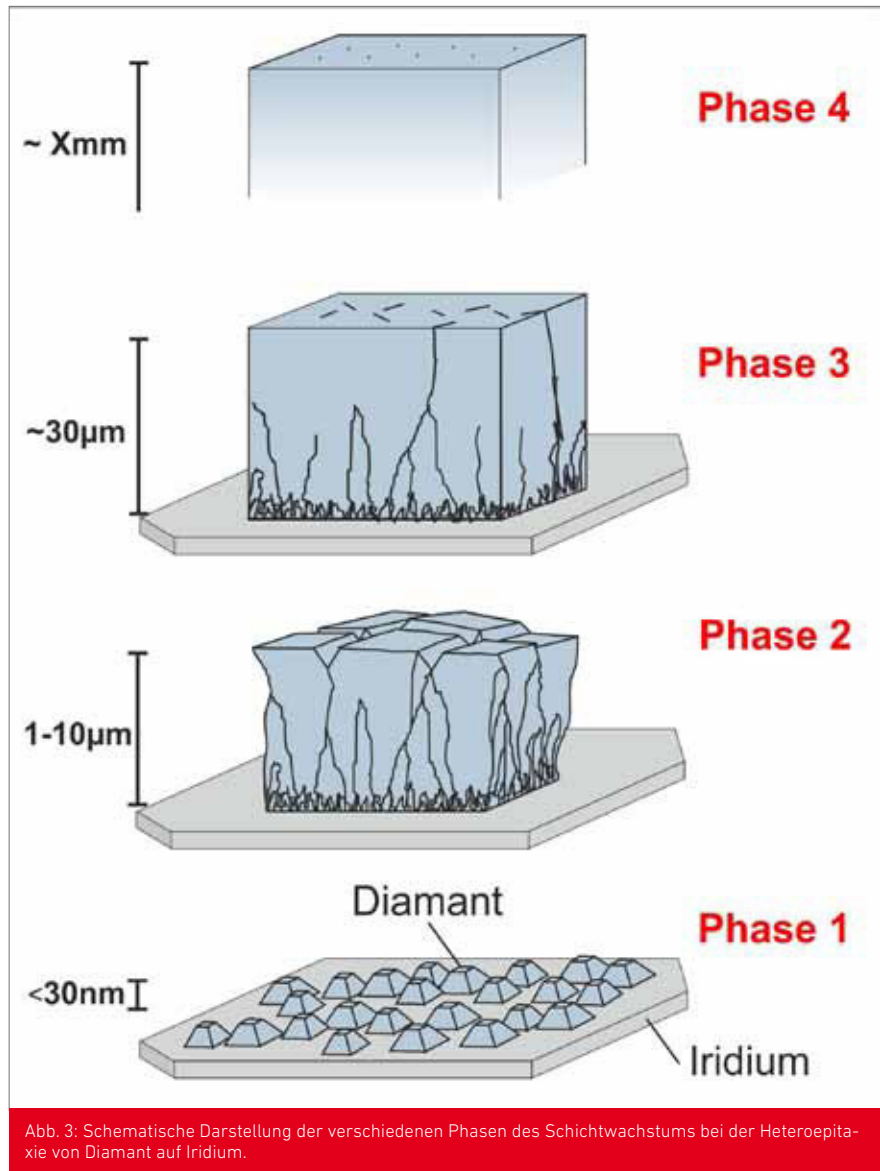


Abb. 3: Schematische Darstellung der verschiedenen Phasen des Schichtwachstums bei der Heteroepitaxie von Diamant auf Iridium.

Kristallen die für diverse mechanische Anwendungen notwendige Stabilität. Die damit einhergehende weitere Erhöhung der Kristallqualität ermöglicht außerdem eine Vielzahl zusätzlicher Anwendungen der Kristalle in Elektronik und Optik.

EIGENSCHAFTEN VON HETEROEPITAKTISCHEM DIAMANT UND IHRE GEZIELTE MODIFIKATION

Durch Veränderung der Synthesebedingungen insbesondere die Zusam-

menetzung der Gasphase können Wachstumsrate und wichtige Eigenschaften der heteroepitaktischen Diamantkristalle wie Transparenz oder elektrische Leitfähigkeit über weite Bereiche variiert werden. Abb. 4 zeigt bräunliche, transparente sowie bläuliche Kristalle. Sie sind alle mit Hilfe des Heteroepitaxieverfahrens synthetisiert worden. Hinsichtlich der Versetzungsdichten als wichtigstem Liniendefekt sind alle 3 Typen vergleichbar, d.h. Farbton und Transparenz lassen sich weitgehend unabhängig von Versetzungsdichten einstellen. Bruchspannungen von mehreren GPa wurden gemessen [7].

DERZEITIGE UND ZUKÜNFTIGE EINSATZFELDER

Grundsätzlich besitzt das neue Heteroepitaxiematerial ein enormes Anwendungspotential in verschiedenen Bereichen beginnend bei der Mechanik über die Optik (UV/VIS, IR, Fenster, Linsen, Prismen) bis hin zur Elektronik (Teilchendetektoren, Hochleistungselektronik). Die Diskussion im Folgenden wird sich auf Schneidanwendungen beschränken. Umfangreiche Feldversuche bei Schneidwerkzeugherstellern haben die Tauglichkeit der Kristalle für die Herstellung von Schneidwerkzeugen für die Ultrapräzisionsbearbeitung (Stichwort Glanzdrehen) bewiesen. Einzelne Werkzeuge aus diesem Material sind bereits auf dem Markt und im Alltagseinsatz. Durch die eingangs beschriebene exorbitant hohe Dichte an orientierten Keimen (siehe Abb. 3), aus denen die Schichten sich entwickeln, besitzen die Kristalle homogene Eigenschaften selbst über Distanzen von mehreren Zentimetern. Damit sind erstmals Werkzeuge mit Schneidkantenlängen von 20 mm und mehr sowie neuartige Schneidwerkzeuggeometrien, deren Realisierung bisher an der Verfügbarkeit von Kristallmaterial entsprechender Dimensionen scheiterte, standardmäßig möglich. Insbesondere für die Bearbeitung von Plexiglas sind deutliche Vorteile zu erwarten. Für Anwendungen, die Schneidkanten

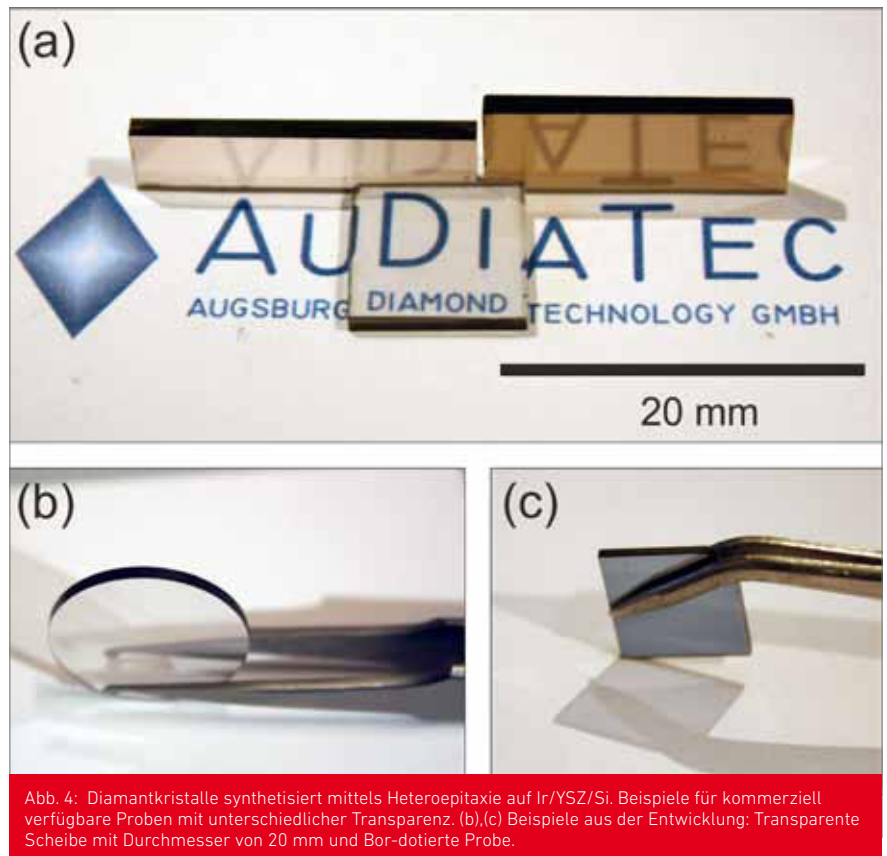


Abb. 4: Diamantkristalle synthetisiert mittels Heteroepitaxie auf Ir/YSZ/Si. Beispiele für kommerziell verfügbare Proben mit unterschiedlicher Transparenz. (b),(c) Beispiele aus der Entwicklung: Transparente Scheibe mit Durchmesser von 20 mm und Bor-dotierte Probe.

mit kleinen Öffnungswinkeln ($\ll 90^\circ$) erfordern (Skalpelle, Ultramikrotommesser), ist transparentes Material mit minimierten Mikrospannungen vorzuziehen. Die bläuliche Probe in Abb. 4(c) wurde unter Zugabe einer Bor-haltigen Gaskomponente erzeugt. Der Einbau von Bor ins Kristallgitter führt zu einer elektrischen Leitfähigkeit. Aufgebracht

als dünne Zusatzschicht auf einem Diamantkristall - z.B. in einer simplen Mäanderform - können zusätzliche Funktionalitäten wie Heizelemente oder Temperaturfühler realisiert werden. Dies eröffnet interessante Perspektiven für die Entwicklung von neuartigen Werkzeugen in der Zukunft.

INFO

Dr. rer. nat. Matthias Schreck, Jahrgang 1961, Akademischer Direktor, leitet seit 1991 die Diamantaktivitäten am Institut für Physik der Universität Augsburg. Erste Erfolge im Bereich Heteroepitaxie von Diamant auf Silizium wurden 1993 erzielt. Seit 1998 liegt der Schwerpunkt auf Iridium als Wachstums Oberfläche.

Dr. rer. nat. Stefan Gsell, Jahrgang 1977, Wissenschaftlicher Mitarbeiter, studierte Physik an der Uni Augsburg und fertigte sowohl die Diplomarbeit (2003) als auch die Dissertation (2007) auf Themen zur Heteroepitaxie von Diamant an.

Dr. rer. nat. Martin Fischer, Jahrgang 1980, Wissenschaftlicher Mitarbeiter, studierte Physik an der Uni Augsburg und fertigte Diplomarbeit (2006) und Dissertation (2013) in der Diamantgruppe an.

Die drei Autoren haben gemeinsam die „Augsburg Diamond Technology GmbH“ gegründet. (<http://www.audiatec.de>).

Lehrstuhl für Experimentalphysik IV

Institut für Physik, Universität Augsburg, Universitätsstr.1, 86159 Augsburg

Tel.: +49-821-598-3401 • matthias.schreck@physik.uni-augsburg.de

http://www.physik.uni-augsburg.de/exp4/_Research/

- [1] Strong, H. M.; Wentorf, R. H.: The Growth of Large Diamond Crystals, Naturwissenschaften, Volume 59, 1972, S. 1 - 7.
- [2] Schäfer, L.: „Hot-Filament CVD of Diamond Coatings – From Research to Products“, Presentation at the 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2015, Shizuoka, Japan (24th – 28th May 2015).
- [3] Schreck, M.; Asmussen, J.; Shikata, S.; Arnault, J.-C.; Fujimori, N.: Large-area high-quality single crystal diamond, MRS Bulletin, Volume 39, 2014, S. 504 - 510.
- [4] Schreck, M.: Single Crystal Diamond Growth on Iridium, In V.K. Sarin (Editor-in-Chief) & C.E. Nebel (Vol.Ed.), Comprehensive Hard Materials, Elsevier, 2014, S. 269 - 304.
- [5] Stahl, C.; Fischer, M.; Gsell, S.; Berdermann, E.; Rahman, M.S.; Traeger, M.; Klein, O.; Schreck M.: Efficiency of dislocation density reduction during heteroepitaxial growth of diamond for detector applications, Appl. Phys. Lett., Volume 103, 2013, S. 151905-1 - 4.
- [6] Balmer, R.S.; Brandon, J.R.; Clewes, S.L.; Dhillon, H.K.; Dodson, J.M.; Friel I.; Inglis, P.N.; Madgwick, T.D.; Markham, M.L.; Mollart, T.P.; Perkins, N.; Scarsbrook, G.A.; Twichen, D.J.; Whitehead, A.J.; Wilman, J.J.; Woollard, S.M.: Chemical vapour deposition of synthetic diamond: materials, technology and applications, J. Phys.: Condens. Matter, Volume 21, 2009, S. 364221-1 - 23.
- [7] Fischer, M.: Heteroepitaxie von Diamant auf Iridium/YSZ/Silizium: Untersuchungen zu Keimbildung, Wachstum und Schichteigenschaften, Dissertation Uni Augsburg 2013.
- [8] <http://www.audiatec.de>

FAZIT

Nach über zwei Jahrzehnten Forschung und Entwicklung zum Wachstum von monokristallinem Diamant auf Fremdsubstraten sind alle wichtigen Herausforderungen (Identifizierung einer geeigneten Unterlage, Entwicklung eines effizienten Nukleationsprozesses, Skalierung der Prozesse auf Wafergröße) erfolgreich gelöst worden. Mit Hilfe des Augsburger Verfahrens basierend auf dem Multischichtsystem Diamant/Ir/YSZ/Si ist es möglich, standardmäßig Kristalle unterschiedlicher Transparenz mit Kantenlängen von über 20 mm zu synthetisieren. Die Kristalle haben ihre Tauglichkeit im Bereich von Schneidwerkzeugen für Ultrapräzisionsbearbeitung bewiesen. Die Kristalle sind auch für große Schneidkantenlängen kommerziell verfügbar [8]. Die Implementierung zusätzlicher Funktionalitäten durch Aufbringen von leitfähigen Schichten bieten interessante Perspektiven für die zukünftige Entwicklung innovativer Schneidwerkzeuge.

DANKSAGUNG

Die Autoren danken insbesondere dem BMBF und dem BMWi für die finanzielle Förderung im Rahmen der Projekte 03V0077 bzw. 03EFEBY087.

**Besuchen Sie uns
an der GrindTec 2016
Halle 1, Stand 1049**



DIAMETAL

Success with precision

www.diametal.ch



Heteroepitaxy: A new method for the synthesis of monocrystalline diamond facilitates the fabrication of cutting tools with unrivaled dimensions

Besides the classical high-pressure high-temperature (HPHT) method, different chemical vapor deposition (CVD) techniques have established themselves as powerful alternatives for the synthesis of polycrystalline and monocrystalline diamond. The new concept of diamond heteroepitaxy combines the excellent scaling capabilities of the vapor deposition techniques with single crystal growth. It facilitates large diamond single crystals for cutting tools with edge length above 20 mm. Relevant properties of the crystals like transparency or electrical conductivity can be adjusted over a wide range during synthesis.

by Matthias Schreck, Stefan Gsell, Martin Fischer

Diamond features a unique combination of extreme material properties. They provide the base for a large range of applications in mechanics, optics and electronics. In mechanics, the Young's modulus of 1050 GPa (for the [100] direction), a hardness of 10000 kg/mm² and the low friction coefficient are of major interest. They qualify diamond as the ultimate cutting material for the machining of nonferrous materials in highly abrasive processes, i.e. at high cutting velocities and for extreme hardness of the work pieces. Typical examples are ceramics, fiber-reinforced components and Al-Si alloys. For these cutting applications typically polycrystalline diamond (PCD), a composite of diamond particles sintered together with a metallic binder or polycrystalline CVD diamond, i.e. a pure diamond material produced by chemical vapor deposition are applied. Intrinsic inhomogeneities of the PCD sinter product and the orientation distribution of the grains with their anisotropic properties in the polycrystalline CVD diamond material limit the achievable sharpness of the cutting edges during preparation of the cutting tools. It may also result in a non-uniform wear during operation of the tools. Both effects can be avoided by use of monocrystalline diamond which is progressively becoming the standard in ultra-precision machining.

SYNTHESIS OF MONOCRYSTALLINE DIAMOND

In the classical High Pressure High Temperature (HPHT) synthesis graphite is transformed into diamond under conditions where diamond is thermodynamically the stable modification of carbon. The method can yield crystals with a typical edge length up to about 1 cm. In the HPHT growth environment the shape of the crystals is normally dominated by octahedral and cubic faces and to a lesser extent by higher indexed planes [1]. Variations in incorporation of structural and chemical defects are correlated with the material deposition on different crystal planes. The most obvious consequence is the variation in intensity of the yellow color resulting from the substitutional incorporation of nitrogen in different growth sectors. They can result in slight differences in their behavior under etching or polishing treatment.

The alternative CVD techniques work far from thermodynamic equilibrium at low pressures of 10 – 400 mbar. The gas phase is activated by a chemical reaction (oxygen-acetylene flame), by various plasma discharges or by a simple hot filament (HF). Carbon condenses out of the activated gas phase at a surface to form diamond. The HF method facilitates the coating of surfaces with an area of up to 0.5 m² [2] with polycrystalline diamond layers. For the synthesis of single crystals, microwave plasma CVD (MWPCVD) is the most common method due to the high purity and maximum growth rates of more than 100 µm/h [3].

In the CVD of diamond crystals, the substrate plays a crucial role. Normally, diamond only grows when carbon arranged in diamond structure is already present so that the adsorbed carbon simply extends the existing crystal lattice. For the direct coating of tools the surface is therefore first pretreated with diamond powder. Tiny diamond crystals adhering to the surface act as seeds for the growth of polycrystalline layers. In a similar way polycrystalline CVD samples are produced before the growth substrate is removed to obtain free-standing pure diamond specimens.

For the realization of macroscopic single crystals, two alternative concepts are currently under exploration. The first approach requires single crystals of maximum size and perfection in order to use these as substrates for homoepitaxial overgrowth. It is currently limited by the size of available substrate crystals. Attempts to arrange crystals like tiles and overgrow the arrangement to form a larger size single crystal still suffer from insufficient mutual alignment [3]. The resulting joints can limit the preparation of perfect cutting edges and can act as weak links during the application of the cutting tool.

SCALABLE SYNTHESIS OF SINGLE CRYSTAL DIAMOND BY HETEROEPITAXY

In the following we will describe the second concept. Heteroepitaxy is a common phenomenon that describes the growth of a crystalline film on a single crystal substrate with a fixed and well-defined orientation relationship between the two crystal lattices. The fixed orientation relationship is not a matter of course especially when the lattices of substrate and film differ significantly. Comparing the homoepitaxial crystal growth with the ordered stacking of identical egg crates – which is easily feasible even for high piles – heteroepitaxy would mean an abrupt switch to a different raster size. This impedes a perfect fit between layer and substrate. As a consequence the alignment between both is not accurate and the orientation of crystal lattice can show a certain angular spread.

Over many years intensive R&D efforts were directed towards the identification of an appropriate scalable substrate that would facilitate the growth of diamond layers with the most perfect crystalline alignment. This material had to fulfill several crucial requirements.

- high melting point and chemically stable under diamond CVD conditions
- chemically and structurally compatible with diamond
- facilitates oriented nucleation of diamond with excellent alignment
- scalable to wafer size

Surprisingly, iridium, an element of the platinum group, has proven to be the ideal candidate: no other substrate material facilitates a similar perfection of the diamond layer. Since Ir bulk crystals of appropriate quality and size are neither available nor affordable we developed the layer system shown in Fig. 1 that requires only a thin layer of iridium. Starting point for the whole synthesis is a standard silicon wafer as it is used in the semiconductor industry for the production of computer chips. Pulsed laser deposition (PLD) is then used to deposit a thin

layer of yttria stabilized zirconium oxide (YSZ). One can meet YSZ in daily life as part of the lambda sensor in the car or as zirconia jewelry. Next follows a 150 nm thick layer of iridium prepared by e-beam evaporation. The subsequent two steps comprise the epitaxial nucleation and the growth of a thick diamond layer in MWPCVD setups. Afterwards the substrate is completely removed to obtain a freestanding diamond crystal.

Fig. 2 (a) shows the ultrahigh vacuum setup used for the preparation of the Ir/YSZ/Si multilayer system. It consists of three vacuum chambers separated by gate valves and connected by transfer rods. The YSZ and the Ir layers are deposited in the PLD- and the MBE-chambers, respectively. The whole setup is designed for the handling of 100 mm wafers. Fig. 2 shows a silicon wafer with a YSZ buffer layer and the shiny iridium layer on top.

NUCLEATION AND GROWTH OF THE DIAMOND LAYERS

For the assessment of the specific properties of diamond crystals synthesized by the heteroepitaxy method it is very enlightening to have a closer look at the different phases of nucleation and film growth. The generation of oriented diamond nuclei on the iridium surface is done by bias enhanced nucleation (BEN), a procedure in which the microwave plasma is superimposed by a DC discharge directly above the Ir substrate (for details see [4]). As revealed in extensive microscopic studies, this treatment results in an extremely high areal density of about 300 billion oriented diamond crystallites per cm^2 . As schematically shown in Fig. 3, these grains form a closed layer within the first 50 nm of film growth (transition from phase 1 to 2). The closed layer is still composed of individual crystals separated by grain boundaries as typical for a so-called mosaic crystal. Within the next 30 μm , the crystals merge, and the closed grain boundary network dissolves into individual dislocations – a real single crystal has formed (phase 3).

After this stage, further growth continuously decreases the density of structural defects specifically the dislocations in the from now on monocrystalline layer. After several 100 μm the quality is comparable to that of typical IIa type natural crystals [5, 6]. The crystals satisfy the requirements for typical cutting applications. Film growth can be continued up to thicknesses of several mm. This imparts the diamond crystals after removal of the substrate layers sufficient stability required for various mechanical applications. Simultaneously, the crystal quality is further improved thus facilitating applications in electronics and optics.

PROPERTIES OF HETEROEPITAXIAL DIAMOND AND THEIR CONTROLLED MODIFICATION

By modification of the synthesis conditions specifically the composition of the gas phase, the growth rate as well as important crystal properties like transparency, heat and electrical conductivity can be varied over a wide range. Fig. 4 shows brownish, transparent and light blue crystals. All samples were prepared by the heteroepitaxy technique. With respect to dislocation densities all types are similar, i.e. color and transparency can be adjusted independently of this. Values of several GPa have been measured for the mechanical strength [7].

CURRENT AND FUTURE FIELDS OF APPLICATION

Fundamentally, the new heteroepitaxial diamond material has a high potential for applications in different areas comprising mechanics, optics (UV/Vis, IR, windows, lenses, prisms) and electronics (particle detectors, high power electronics). The following discussion will be confined to cutting applications. Extended field tests by manufacturers of cutting tools have demonstrated the capability of the crystals for the preparation of tools to be used in ultraprecision machining (e.g. high-gloss turning). Tools with heteroepitaxial diamond are already on the market in everyday use. Due the initially described extremely high density of oriented nuclei (s. Fig. 3) which later form the epitaxial diamond films, the crystal feature very homogeneous properties over distances of several centimeters. This facilitates for the first time the standard fabrication of tools with a length of the cutting edge of 20 mm as well as new geometries of cutting tools. Up to now their realization was hampered by the availability of crystals with appropriate dimensions at affordable price. Tools with long cutting edges are expected to be of special interest for the machining of acrylic glass.

For applications which require cutting edges with smaller cone angle ($\ll 90^\circ$) like scalpels or knives for ultramicrotomes, transparent material with minimized micro-stress is to be preferred. The blue color in Fig. 4 was achieved by adding a boron containing precursor to the reactor feed gas. Incorporation of boron into the diamond lattice results also in an electrical conductivity. Deposited as a thin conductive layer on a diamond crystal – e.g. in a simple meander shape – additional functionalities like heating elements or temperature sensors can be realized. These features open interesting perspectives for the future development of innovative tools.

CONCLUSIONS

After more than two decades of R&D exploring the growth of monocrystalline diamond on foreign substrates, satisfactory solutions for all major challenges in diamond heteroepitaxy have been found: with Ir an adequate substrate has been identified, an efficient nucleation procedure has been developed, and all processes have been scaled to wafer size. The Augsburg technology based on the multilayer system Diamond/Ir/YSZ/Si provides crystals of different and controllable transparency with edge lengths well above 20 mm. The material has proven its suitability as cutting tool for the ultraprecision machining. Crystals even for large edge lengths are commercially available [8]. The implementation of additional functionalities by coating with conductive diamond layers offer interesting perspectives for the future development of innovative cutting tools.

[1] Strong, H. M.; Wentorf, R. H.: The Growth of Large Diamond Crystals, *Naturwissenschaften*, Volume 59, 1972, S. 1 - 7.

[2] Schäfer, L.: „Hot-Filament CVD of Diamond Coatings – From Research to Products“ Presentation at the 9th International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2015, Shizuoka, Japan (24th – 28th May 2015).

[3] Schreck, M.; Asmussen, J.; Shikata, S.; Arnault, J.-C.; Fujimori, N.: Large-area high-quality single crystal diamond, *MRS Bulletin*, Volume 39, 2014, S. 504 - 510.

[4] Schreck, M.: Single Crystal Diamond Growth on Iridium, In V.K. Sarin (Editor-in-Chief) & C.E. Nebel (Vol.Ed.), *Comprehensive Hard Materials*, Elsevier, 2014, S. 269 - 304.

[5] Stehl, C.; Fischer, M.; Gsell, S.; Berdermann, E.; Rahman, M.S.; Traeger, M.; Klein, O.; Schreck M.: Efficiency of dislocation density reduction during heteroepitaxial growth of diamond for detector applications, *Appl. Phys. Lett.*, Volume 103, 2013, S. 151905-1 - 4.

[6] Balmer, R.S.; Brandon, J.R.; Clewes, S.L.; Dhillon, H.K.; Dodson, J.M.; Friel I.; Inglis, P.N.; Madgwick, T.D.; Markham, M.L.; Mollart, T.P.; Perkins, N.; Scarsbrook, G.A.; Twitchen, D.J.; Whitehead, A.J.; Wilman, J.J.; Woollard, S.M.: Chemical vapour deposition of synthetic diamond:

materials, technology and applications, J. Phys.: Condens. Matter, Volume 21, 2009, S. 364221-1 - 23.

[7] Fischer, M.: Heteroepitaxie von Diamant auf Iridium/YSZ/Silizium: Untersuchungen zu Keimbildung, Wachstum und Schichteigenschaften, Dissertation Uni Augsburg 2013.

[8] <http://www.audiatec.de>

INFO

Dr. rer. nat. Matthias Schreck, born 1961, research group leader of the diamond activities at the Institute of Physics, University of Augsburg since 1991. First results on heteroepitaxy of diamond on silicon date back to 1993. Since 1998 the focus of the work is on iridium as growth surface.

Dr. rer. nat. Stefan Gsell, born 1977, research assistant, studied physics at the University of Augsburg. Diploma thesis (2003) and PhD thesis (2007) were both on topics of heteroepitaxial diamond deposition.

Dr. rer. nat. Martin Fischer, born 1980, research assistant, studied physics at the University of Augsburg. He prepared his Diploma thesis (2003) and his PhD thesis (2013) in the diamond group. The three authors have founded the „Augsburg Diamond Technology GmbH“ in November 2015. (<http://www.audiatec.de>).

Lehrstuhl für Experimentalphysik IV, Institut für Physik, Universität Augsburg
Universitätsstr.1, 86159 Augsburg, Tel.: +49-821-598-3401
matthias.schreck@physik.uni-augsburg.de
<http://www.physik.uni-augsburg.de/exp4/Research/>

Fig. 1: Schema of the epitaxial multilayer structure applied for the deposition of single crystal diamond. The numbers indicate the numerical misfit in lattice constants between consecutive layers.

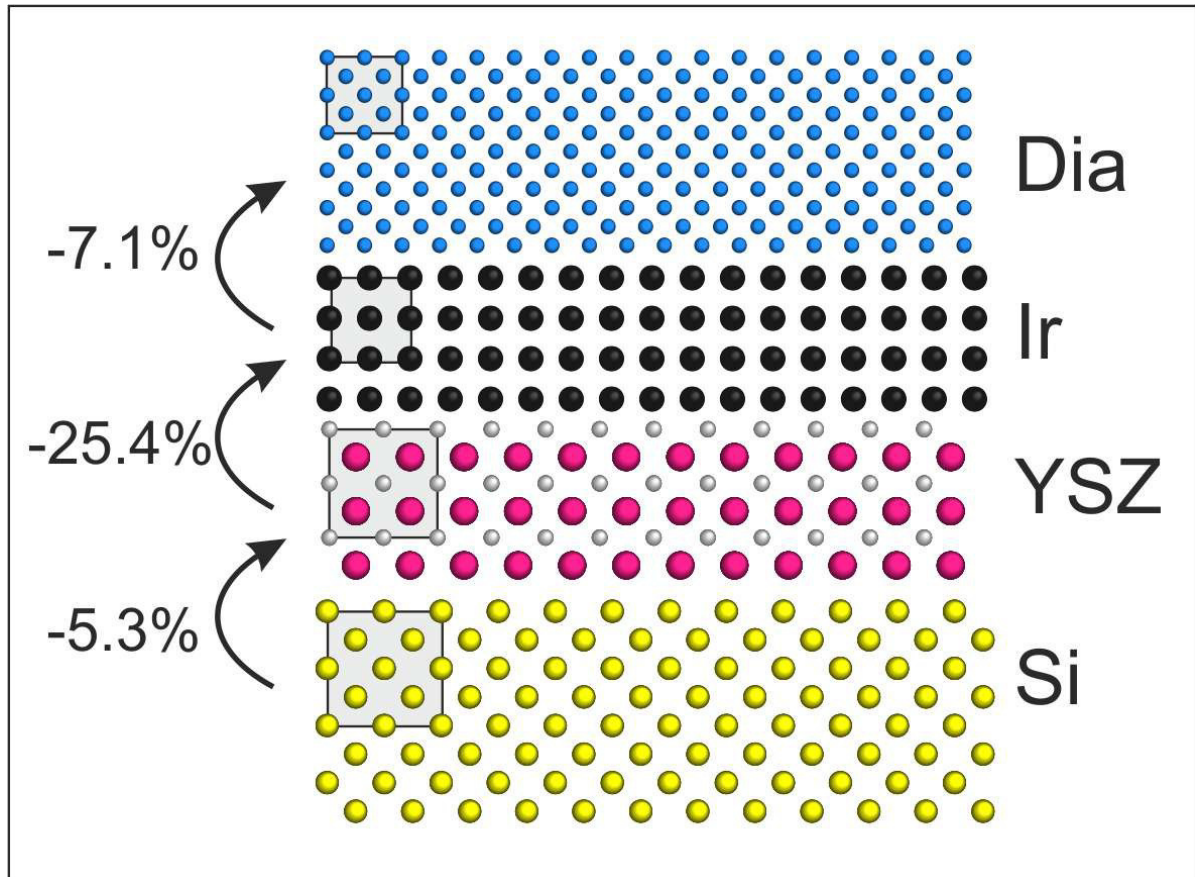


Fig. 2: (a) The ultrahigh vacuum setup used for the synthesis of the Ir/YSZ/Si substrates. (b) 100 mm silicon wafer after coating with Ir/YSZ.

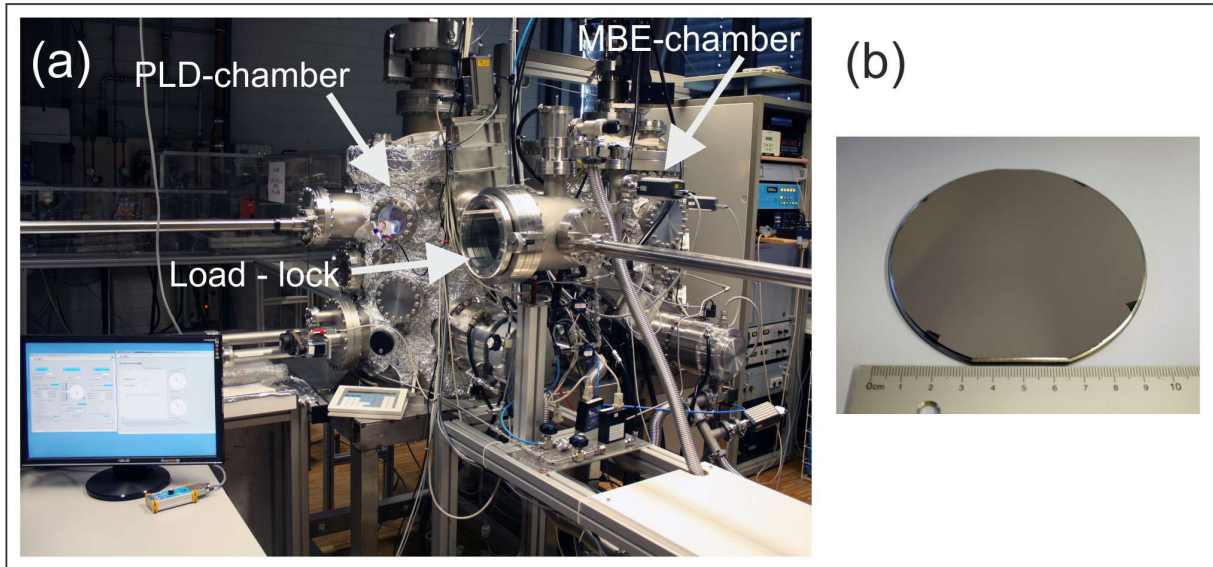


Fig. 3: Schema of the different phases in the growth of diamond on an iridium surface after heteroepitaxial nucleation by the BEN procedure.

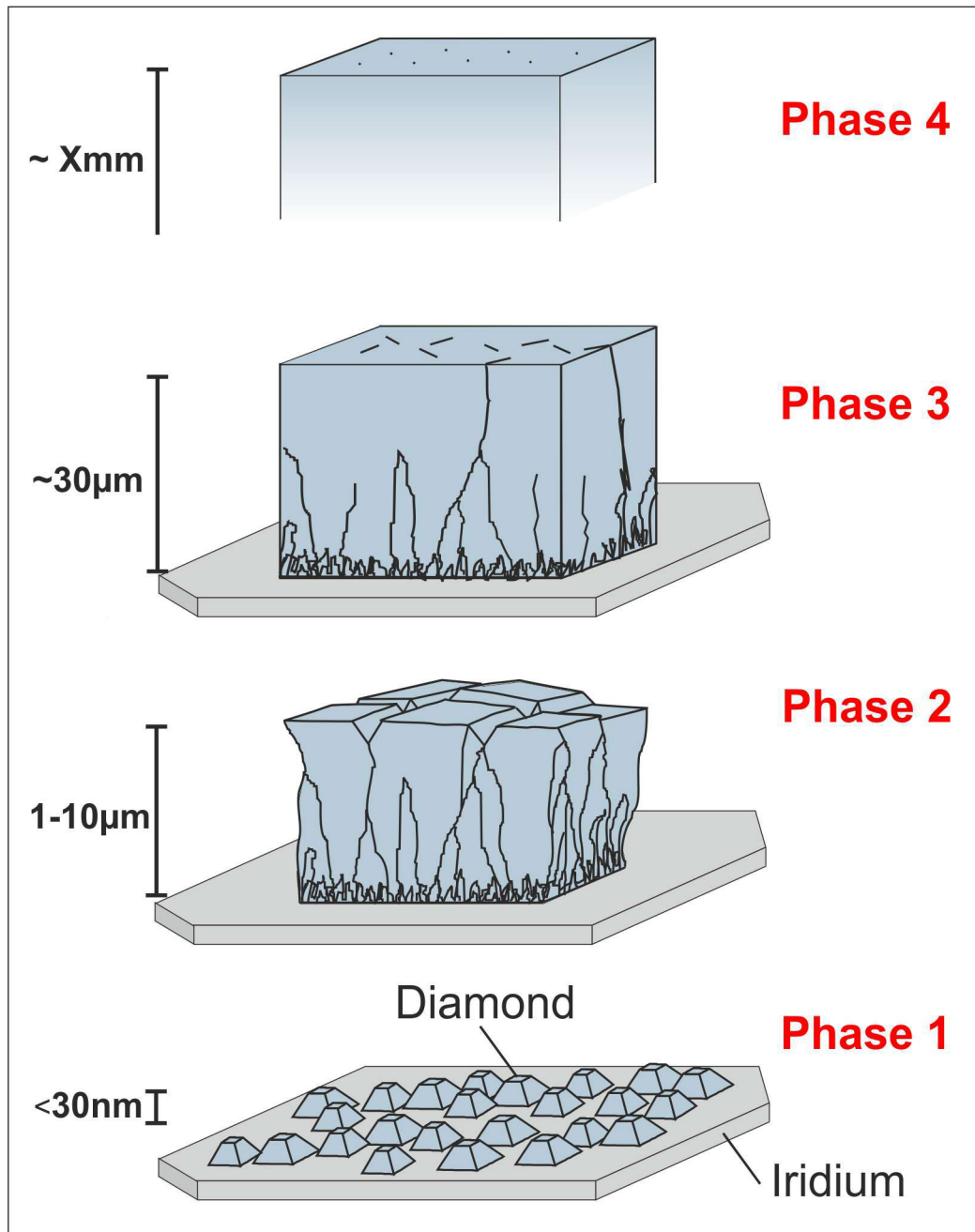


Fig. 4: Diamond crystals synthesized by heteroepitaxy on Ir/YSZ/Si. (a) Examples of commercially available samples with different transparency. (b), (c) Currently under development: Transparent disc with a diameter of 20 mm and boron doped sample.

