

Entwicklung verbesserter Verfahren zur Herstellung, Modifizierung und Charakterisierung diamantbasierter Materialien



Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
an der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt

von

Johannes Ackermann

aus Buchen

Würzburg, März 2022

Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der Dissertation

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Erklärung

Die vorliegende Arbeit wurde unter der wissenschaftlichen Betreuung von Prof. Dr. Anke Krüger von Februar 2018 bis Februar 2022 an der Fakultät für Chemie und Pharmazie der Julius-Maximilians-Universität Würzburg angefertigt.

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ort, Datum

Johannes Ackermann

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Frau Prof. Dr. Anke Krüger für die ausgezeichnete Betreuung und Unterstützung, die mir während meiner Promotion zu Teil wurde.

Ich möchte meinem Arbeitskreis danken, für das tolle Arbeitsklima und die Bereitschaft, mir stets mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts und der Werkstätten bedanken, die mir stets mit Anregungen und Gesprächen weitergeholfen haben.

Mein größter Dank gilt meiner Familie und meiner Freundin, die mich während meines Studiums und meiner Promotion stets moralisch und materiell unterstützt haben. Ohne ihre Unterstützung wäre mein Studium und meine daran anschließende Promotion nicht möglich gewesen.

Vielen Dank !

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
1 Entwicklung einer Anlage zur chemischen Gasphasenabscheidung.....	9
1.1 Einleitung	9
1.2 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD).....	10
1.3 Systemaufbau	16
1.3.1 Überblick.....	16
1.3.2 Membranvakuumpumpe.....	17
1.3.3 Kühlaggregat	19
1.3.4 Quotienten Pyrometer	20
1.3.5 H ₂ Generator	22
1.3.6 Mikrowellenanlage.....	23
1.3.7 Differentialpumpstufe	24
1.3.8 Quarzstab Halterung.....	26
1.3.9 Massendurchflussregler.....	28
1.3.10 Elektronische Schaltung.....	29
1.3.11 Software	32
1.3.12 Sicherheit.....	33
1.4 Bedienung.....	35
1.4.1 Einrichten und Tuning der Anlage	35
1.4.2 Betrieb der Anlage	39
1.4.3 Pflege und Wartung.....	42

1.5	Wachstum von Diamant	43
1.5.1	Bekeimung (Seeding) von Siliziumsubstraten	43
1.5.2	Wachstum nach Bekeimung mit gemahlenem HPHT-Diamant	45
1.5.3	Wachstum nach Bekeimung mit gemahlenem Detonationsnanodiamanten	48
1.5.4	Zeitabhängigkeit des Diamantwachstums	51
1.5.5	Diamantwachstum auf SiO ₂ Partikel	53
1.5.6	Zusammenfassung des Wachstum von Diamanten mittels MWCVD	57
2	Efficient surface functionalization of detonation nanodiamond using ozone under ambient conditions	58
2.1	Einleitung	58
3	Highly sensitive and reproducible quantification of oxygenated surface groups on carbon nanomaterials	67
3.1	Einleitung	67
4	Summary	75
4.1	Development of a chemical vapor deposition system	75
4.2	Surface treatment of diamond-based materials	77
4.3	Qualitative and quantitative analysis of oxygen-containing surface groups	79
5	Zusammenfassung	81
5.1	Entwicklung einer Anlage zur chemischen Gasphasenabscheidung	81
5.2	Oberflächenbehandlung diamantbasierter Materialien	83
5.3	Qualitative und quantitative Analyse von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen	85
6	Anhang	87

6.1	Ablauf zur Inbetriebnahme der CVD-Anlage	87
6.2	Technische Zeichnungen.....	88
6.3	Schaltpläne	94
7	Quellen	97

Vorwort

Zugehörig zur Gruppe der auf Kohlenstoff basierenden Materialien hat Diamant ein großes Interesse innerhalb vieler wissenschaftlicher Disziplinen entfacht. Diese Tatsache resultiert aus den vielversprechenden Eigenschaften, die Diamant in Bereichen wie Medizin und Elektronik[1–8], aber auch in Anwendungen für Schmierstoffe, Polieradditive und als Elektrodenmaterial zeigt [2, 9, 10]. Seine geringe Toxizität, starke Fluoreszenz bei Anregung mit sichtbaren und ultravioletten Licht und seine vielseitige Oberfläche, die genau für die Anforderungen vorbereitet werden kann, machen Diamant zu einem der vielversprechendsten Materialien für ein breites Feld möglicher Anwendungen [11–14].

Um die Vorzüge dieses Materials vollständig auszuschöpfen, muss mit großer Sorgfalt Einfluss auf die Eigenschaften des Diamanten genommen werden. Diese Eigenschaften werden bestimmt durch unzählige Faktoren wie die Art des Wachstums, Fehlstellen, Dotierung und Zusammensetzung der Oberfläche. Zermahlen des Diamanten oder frühzeitig beendetes Wachstum durch Gasphasenabscheidung, wodurch das Verhältnis zwischen Volumen und Oberfläche stark vergrößert wird, erlaubt es, Diamant auch als Nanomaterial einzusetzen. Dies zeigt deutlich, wie wichtig eine umfassende Kontrolle der Eigenschaften von Diamantmaterialien für zukünftige Anwendungen ist. Schon bei der Herstellung des Diamanten unter Verwendung von Verfahren wie der Mikrowellen-unterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (MWCVD), der Heißdraht-aktivierten Gasphasenabscheidung, dem Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren (HPHT) oder der Gleichstrom-Plasmajet-Abscheidung, kann durch Variationen des Drucks, der eingebrachten Leistung, der Temperatur und der Gaszusammensetzung ein Großteil der Eigenschaften des Diamantmaterials bestimmt werden [15–17]. Um zu untersuchen, wie man die Eigenschaften von Diamant gezielt verändern kann, und mit welchen Methoden es möglich ist, diese

Eigenschaften zu überprüfen und zu quantifizieren, wurden in dieser Arbeit drei Teilaspekte bearbeitet, die bei der Herstellung und qualitativen sowie quantitativen Charakterisierung von Diamant mit definierten Eigenschaften und kontrollierter Oberflächenterminierung eine wichtige Rolle spielen. Dabei handelt es sich um die Herstellung von Diamant mittels einer selbst entwickelten CVD-Anlage, der Behandlung der Oberfläche mit oxidativen und reduktiven Reaktionen und der anschließenden quantitativen Analytik der Oberfläche des Diamanten.

Wachstum von Diamanten mittels CVD

Unter den Verfahren zur Herstellung von Diamanten hat sich das MWCVD-Verfahren als besonders vorteilhaft für Labore herausgestellt. Die dafür verwendeten Anlagen erlauben wegen ihres verhältnismäßig günstigen Preises und geringer Größe im Vergleich zu Anlagen für das HPHT-Verfahren einen einfachen Zugang zu gezielt gewachsenen Diamanten auch im Forschungslabor. Die MWCVD vereint die hohe Wachstumsqualität der Heißdraht-aktivierten Gasphasenabscheidung mit der schnellen Wachstumsrate von Gleichstrom-Plasmajet-Abscheidung, was für das Wachstum von Diamanten große Vorteile mit sich bringt [15]. Besonders geschätzt werden bei der MWCVD die unzähligen Faktoren, mit denen Einfluss auf die späteren Eigenschaften des Diamanten genommen werden kann. Die Ausgangssubstanzen zum Wachstum von Diamant, eine Mischung aus Methan in Wasserstoff ermöglichen das Wachstum reiner Diamantkristallite, deren Eigenschaften weiter durch die Zugabe von Spuren an Dopanten wie zum Beispiel Trimethylboran verändert werden können. Durch die genaue Zusammensetzung des Gases kann außerdem das Verhältnis von sp^3 - zu sp^2 -Kohlenstoff im resultierenden Material gesteuert werden. Je höher der Anteil an Methan, desto höher die Konzentration an sp^2 -Kohlenstoff, welcher spektroskopisch nachgewiesen werden kann [18–20]. Dieser erhöhte sp^2 -Anteil beeinträchtigt mit zunehmender Konzentration die typische Brillanz des Diamant und führt zu einem matten Erscheinungsbild.

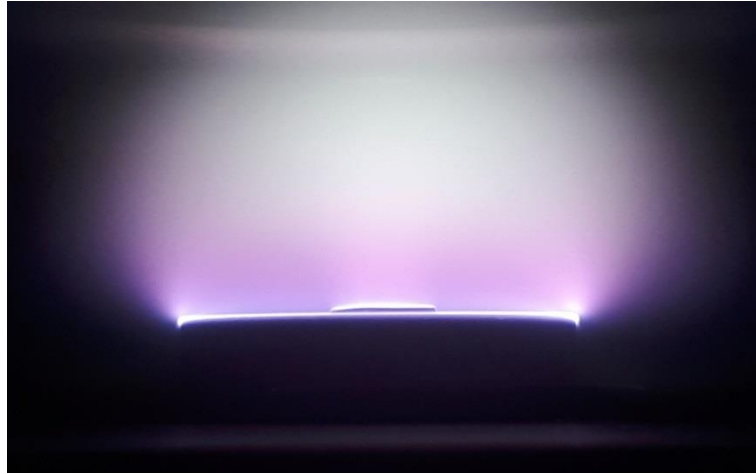


Abb. 1 Blick in die Plasmakammer einer kommerziellen MWCVD Anlage. Zu sehen ist das weißviolette Plasma (oben), in dem sich ein 1 cm^2 großes Siliziumsubstrat befindet (mitte), welches auf einem gekühlten Molybdän Probenhalt liegt (unten).

Vorteilhaft an einer erhöhten Methankonzentration ist jedoch die daraus resultierende Beschleunigung des Wachstums, die andererseits auch durch eine Erhöhung der Substrattemperatur erreicht werden kann [16, 21, 22]. Diese liegt gemessen am Substrat typischerweise im Bereich zwischen 700 und 900 °C. Eine Erhöhung der Temperatur, kontrolliert durch die eingebrachte Leistung des Mikrowellengenerators, erhöht die Wachstumsrate, da die verwendeten Gase, Methan und Wasserstoff in einem heißeren Plasma mit einer höheren Reaktionsrate zersetzt werden. Die erhöhte Substrattemperatur erlaubt auch eine schnellere Reaktion der unterschiedlichen reaktiven Spezies, welche im Plasma durch thermische Zersetzung entstehen mit dem bereits auf dem Substrat vorhandenen Diamanten. Die Geschwindigkeit des Wachstumsprozesses hängt also hauptsächlich von der Reaktionsrate im Plasma, dem Transport von Methan und Wasserstoff in das Plasma und der Reaktion auf der Oberfläche des Diamanten ab. Aus diesem Grund kann die Wachstumsrate auch durch eine Veränderung des Drucks in der Anlage angepasst werden [23–25]. Im Vergleich zur Heißdraht-aktivierten Gasphasenabscheidung, welche bei Drücken weit unter 1 mbar arbeitet, kann bei der MWCVD ein Druck von 20 mbar bis 110 mbar verwendet werden. Der um ein Vielfaches erhöhte Druck resultiert in einem Plasma mit viel höherer Dichte, in

dem in der gleichen Zeiteinheit wesentlich mehr Methan und Wasserstoff umgesetzt werden kann, wodurch mehr für das Wachstum von Diamant benötigte Molekülfragmente entstehen. Um Einfluss auf das Wachstum des Diamanten zu nehmen, können neben Substanzen zum Dotieren auch Gase wie Sauerstoff oder Stickstoff zugegeben werden. Beide führen bei entsprechender Konzentration zu einem saubereren Wachstum mit kleineren Kristalliten. Mithilfe von Stickstoff ist es auch möglich, die Wachstumsrichtung des Diamanten zu beeinflussen, wodurch man in der Lage ist [100]- und auch [111]-facettierte Diamant abzuscheiden [26–28]. Neben der Kontrolle über die Wachstumsparameter erlaubt die Verwendung der MWCVD auch eine rudimentäre Behandlung der Oberfläche. Nach dem Diamantwachstum mit einer Mischung aus Methan und Wasserstoff kann die Flussrate des Methans auf 0 % reduziert werden. Dies erlaubt eine Behandlung der Oberfläche mit reinem Wasserstoff bei 700-900 °C und erzeugt eine vollständig hydrierte Oberfläche [29, 30]. Dies stellte eine erste, gezielte Terminierung der Diamantoberfläche dar.

Modifizierung der Oberfläche mit Ozon

Die effiziente Modifizierung der Oberfläche von bulk-Diamant und Diamantpartikeln stellt nach deren Herstellung den zweiten wichtigen Aspekt zur Kontrolle der Eigenschaften von Diamantmaterialien dar. Bei der bereits erwähnten Hydrierung der Oberfläche direkt nach dem Wachstum handelt es sich um ein häufig verwendetes Verfahren, da sie eine Oberfläche generiert, die zum größten Teil mit Wasserstoff terminiert ist. Dies reduziert den Einfluss von Oberflächengruppen des Diamanten, die bei spektroskopischen Untersuchungen ggf. stören könnten wie beispielsweise Carboxylfunktionen bei infrarotspektroskopischen Messungen [31, 32]. Ein großer Nachteil der Wasserstoffterminierung ist allerdings die Erzeugung einer chemisch inerten Oberfläche, die nur mit starken Oxidationsmitteln modifiziert werden kann, was den gezielten Aufbau unterschiedlicher gewünschter Oberflächenfunktionen erschwert [33, 34]. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein Verfahren entwickelt, welches die

vorhandenen Bindungen von Oberflächenatomen mit sp^2 -Hybridisierung nutzt, um diese mittels Ozonbehandlung und anschließender reduktiver oder oxidativer Aufarbeitung zu den gewünschten Oberflächengruppen umzusetzen. Bei diesem Verfahren wäre eine initiale Wasserstoffterminierung von Nachteil, da der Wasserstoff einen Großteil des sp^2 -Kohlenstoffs bereits reduzieren würde. Es wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem die Ozonbehandlung in einer nass-chemischen Umsetzung erfolgt, bei der allerdings die bereits vorhandenen Oberflächengruppen eine Herausforderung für die Homogenität der erhaltenen Terminierungen darstellt. Vor allem bei Detonationsnanodiamant, der bedingt durch den Herstellungsprozess eine Vielzahl sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen besitzt, [35–39] konnte die Zusammensetzung der Oberfläche kaum verändert werden. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Schritt in das Verfahren integriert, bei welchem der Diamant für mehrere Stunden unter Hochvakuum auf 750 °C erhitzt wird.

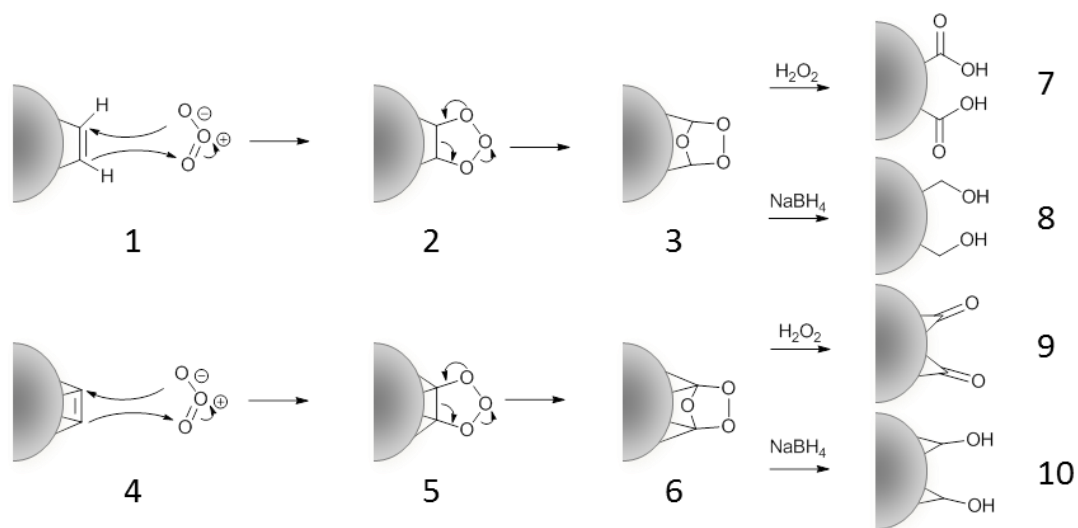


Abb. 2 Überblick über die möglichen Reaktionen die bei der Ozonbehandlung von Diamantoberflächen ablaufen können.

Dies entfernt einen Großteil der vorhandenen Oberflächengruppen und erzeugt eine hohe Konzentration an sp^2 Kohlenstoff [40, 41]. Die anschließende Aufarbeitung führt dann zu Diamanten mit einer Oberfläche, die eine große Anzahl der gewünschten Oberflächengruppe

aufweisen. Das gesamte Verfahren wird in der angehängten Veröffentlichung „Efficient surface functionalization of detonation nanodiamond using ozone under ambient conditions“ weiter vertieft [42] und ist in Abb. 2 Schematisch dargestellt.

Analyse der Oberflächengruppen

Die Modifizierungen der Oberfläche mittels Plasma- oder Ozonbehandlung stellen nützliche Verfahren dar, um eine Oberflächenbelegung zu erzeugen, die den benötigten Anforderungen entspricht. Allerdings ist es für viele Anwendungen erforderlich, neben der rein qualitativen Zusammensetzung der Oberfläche auch deren genaue quantitative Zusammensetzung zu kennen. Aus diesem Grund greifen Wissenschaftler seit Jahrzehnten auf Verfahren wie die Infrarotspektroskopie, Ramanspektroskopie, Temperatur-programmierte Desorption (TPD) oder Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zurück, um einen Einblick in die Zusammensetzung der Oberfläche zu erhalten. Leider stellt vor allem die quantitative Untersuchung der Oberfläche eine große Herausforderung für die oben genannten Verfahren dar. Lediglich die XPS und TPD sind in der Lage, mit Hilfe von Dekonvolution eine Annäherung an die Anzahl der tatsächlich vorhandenen Gruppen zu treffen [43–48]. Aus diesem Grund wurde in dieser Arbeit ein Verfahren aufgegriffen, welches bereits seit mehreren Jahrzehnten bekannt ist und mit großem Erfolg bei der Analyse der Oberflächen von Ruß eingesetzt wurde. [49–55] Dieses Verfahren, benannt nach Hans-Peter Boehm, bietet eine unvergleichbar große Sensitivität und Genauigkeit bei der Bestimmung azider sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen auf Kohlenstoffnanomaterialien. Verwendet werden hierzu drei Basen mit unterschiedlicher Basenstärke, welche mit der Oberfläche des zu untersuchenden Materials reagieren. Diese drei Basen in steigender Basenstärke, Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat und Natriumhydroxid reagieren in Abhängigkeit der Acidität mit einer bestimmten Anzahl an Oberflächengruppen auf dem zu untersuchenden Material, wodurch die Konzentration der Basenlösung verändert wird.

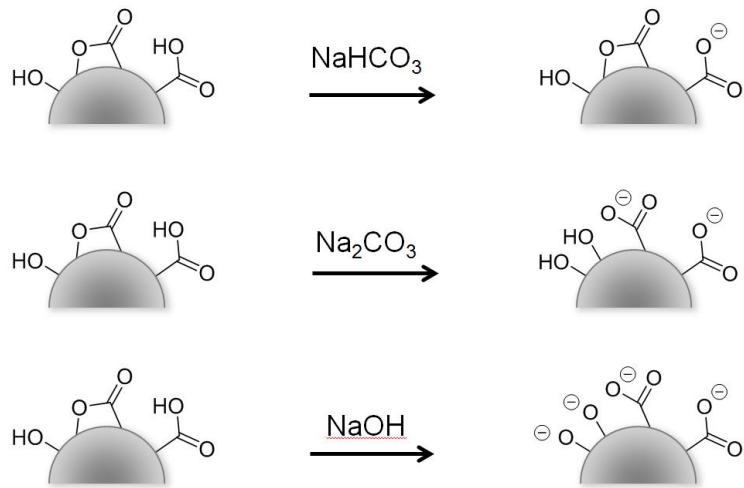


Abb. 3 Reaktion der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen mit den drei Basen in Abhängigkeit des pKs-Wertes. Mit steigender Basenstärke vom Natriumhydrogencarbonat zum Natriumhydroxid werden mehr Oberflächengruppen deprotoniert.

Durch Titration kann diese Konzentrationsänderung bestimmt werden, was die genaue Berechnung der Stoffmenge an vorhanden Oberflächengruppen ermöglicht [54, 55]. Da sich die Konzentrationsunterschiede der einzelnen Basenlösungen im mikromolaren Bereich bewegen, ist eine dauerhafte Entgasung der Lösung während der Titration mit Stickstoff nötig. Dies verhindert, dass atmosphärisches und bei der Säure-Base Reaktion entstehendes CO_2 die Konzentration der Basenlösungen verändert. Das ständige Arbeiten unter Stickstoffatmosphäre in Kombination mit der Anzahl an Proben machte die klassische Boehm-Titration bisher zu einem sehr aufwendigen Prozess, der an sehr vielen Stellen eine große Fehleranfälligkeit zeigt. Auch die üblicherweise stattfindende Einfachbestimmung der einzelnen Konzentrationen führt zu größeren Fehlern als die Berechnung von Durchschnittswerten und macht ein Ausschließen von stark abweichenden Messergebnissen unmöglich. Aus diesem Grund wurde ein modifiziertes Verfahren auf Basis der ursprünglichen Boehm-Titration entwickelt, welches deren Nachteile eliminieren soll. Um die Robustheit der Methode zu verbessern, wurden bei der neuen Methode alle Messungen als Triplikat ausgeführt, was nicht nur die Genauigkeit verbessert, da der Mittelwert aller drei Messungen verwendet wird, sondern auch die Möglichkeit bietet, einzelne stark abweichende

Messungen aus der Berechnung zu nehmen. Bei besonders kritischen Konzentrationen wie den Referenzlösungen, anhand derer alle anderen Konzentration bestimmt werden, wird sogar eine fünffache Bestimmung vorgenommen. Den größten Vorteil bringt jedoch die Verwendung von Natriumcarbonat als Titrant, da dies das dauerhafte Entgasen der Lösungen unnötig macht und den Einfluss von CO₂ auf die Konzentration verhindert [54, 55]. Die Vorteile dieser und weiterer Verbesserungen, die in der neu entwickelten Methode vereint wurden, konnten bereits in mehreren Ringversuchen durch Partner aus anderen Laboren in der Industrie und in Forschungslaboren nachgewiesen werden. Der genaue Ablauf der Bestimmung der Oberflächengruppen wird in der angehängten Veröffentlichung „Highly sensitive and reproducible quantification of oxygenated surface groups on carbon nanomaterials“ weiter vertieft [56].

In der folgenden Arbeit soll beschrieben werden, wie es durch systematische Anwendung unterschiedlicher Methoden zur Herstellung und Modifizierung von Diamant gezielt und verlässlich möglich ist, die Eigenschaften von Diamanten zu beeinflussen. Es soll gezeigt werden, wie durch Variation der Parameter bei dem Wachstum von Diamant Einfluss auf dessen Morphologie und Eigenschaften genommen werden kann. Des Weiteren soll ein Verfahren vorgestellt werden, mit dem die Oberfläche des Diamanten effizient oxidiert beziehungsweise reduziert werden kann. Um diese Oberflächenbelegung möglichst genau zu analysieren, soll im letzten Teil eine Methode zur qualitativen und quantitativen Analytik der Oberflächen von Kohlenstoffnanomaterialien gezeigt werden. In den folgenden Kapiteln sind die in dieser Arbeit betrachteten Aspekte in zwei Originalveröffentlichungen sowie einer detaillierten Beschreibung der Eigenbau-Anlage zum Wachstum von Diamant mittels chemischer Gasphasenabscheidung dargestellt.

1 Entwicklung einer Anlage zur chemischen Gasphasenabscheidung

1.1 Einleitung

Die herausragenden und einzigartigen Eigenschaften von Diamant [3] führten zur einer Suche nach neuen Methoden, um dieses vielversprechende Material synthetisch, sowohl für industrielle als auch für akademische Zwecke herzustellen [57]. Fast zeitgleich wurden in den 1950er Jahren das HPHT- und das CVD-Verfahren entwickelt, welche es ermöglichten künstlichen Diamant herzustellen. Während bei dem HPHT-Verfahren extreme Drücke und Temperaturen notwendig sind, wird der Wachstumsprozess beim CVD-Verfahren über kinetische Reaktionen gesteuert, was zuerst von Spitsyn und Deryagin et. al. im Jahr 1956 [58, 59] gefolgt von Eversole und Angus et al. im Jahr 1958 [60] durchgeführt wurde [61]. Die ersten Publikationen aus dem Jahr 1960 zeigten das erfolgreiche Wachstum von Diamanten unter der Verwendung von Kohlenstoffmonooxid und anderer Kohlenwasserstoffe [62, 63]. Erst 1966 wurde Wasserstoff eingesetzt, mit dem durch die Entfernung von sp^2 -Kohlenstoff das Gleichgewicht von der Entstehung von amorphem Kohlenstoff in Richtung Diamantwachstum verschoben werden konnte [64–67]. Im Laufe der folgenden Jahrzehnte wurden unzählige weitere Verfahren zur Herstellung von Diamanten mittels chemischer Gasphasenabscheidung entwickelt.

Die hier konstruierte Anlage basiert auf Plänen einer CVD-Anlage, die am „Institute for Research in Inorganic Materials“ (NIRIM) in Japan im Jahr 1980 entwickelt wurde. Die entwickelte Anlage zeigte signifikante Fortschritte gegenüber den in den 60ern entwickelten Reaktoren. Die Publikationen waren detailliert genug, um die Anlage nach zu bauen, was vielen akademischen und industriellen Institutionen den einfachen Zugang zur Plasma-CVD Technologie ermöglichte [66, 67]. Herzstück der Anlage ist eine Quarzröhre durch die eine

Mischung aus Wasserstoff und Methan geleitet wird. Die Röhre wird durch eine 2,45 GHz Mikrowellenleitung geführt, durch die ein zum Wachstum von Diamanten geeignetes Plasma erzeugt wird. Durch präzise Einstellung der Parameter kann mit Hilfe des Plasmas Diamant auf einem vorbereiteten Substrat abgeschieden werden [64, 68]. Mit der beschriebenen Anlage ist es möglich polykristalline wie auch monokristalline Diamanten wachsen zu lassen. Typisch für mikrowellenunterstützte CVD-Anlagen ist die Möglichkeit eine hohe Wachstumsgeschwindigkeit in Kombination mit einer hohen Reinheit des Diamanten zu erreichen [69]. Im folgenden Kapitel dieser Arbeit soll gezeigt werden, wie eine solche Anlage im Detail aufgebaut und betrieben werden kann, und welche Verbesserungen und Optimierung durchgeführt werden konnten. Des Weiteren soll aufgezeigt werden, welche Peripherie zum Betrieb der Anlage benötigt wird, die einen einfachen, reibungsfreien und sicheren Ablauf des Wachstumsprozess von Diamanten ermöglicht.

1.2 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Zeitgleich zur Entwicklung der HPHT Diamantsynthese von General Electric [70], wurde das CVD Verfahren entwickelt, welches Diamant direkt aus der Gasphase auf Diamantkeime abscheiden sollte. Das erste erfolgreiche Diamantwachstum durch CVD wurde 1954 beschrieben [71] und verwendete Kohlenstoffmonoxid in folgender Reaktion.



Diese Reaktion ist thermodynamisch möglich, da sie eine negative freie Enthalpie aufweist. Die Experimente wurden in einem Temperaturbereich von 820 °C bis 1007 °C und bei einem Druck von 50 bar – 310 bar durchgeführt. 1956 wurde zum ersten Mal ein CVD Verfahren von B. Spitsyn und B. Deryagin vorgeschlagen, welches bei wesentlich niedrigeren Drücken von $4 \cdot 10^{-6}$ mbar erfolgreich Diamant durch die Zersetzung von CBr_4 und Cl_4 bei 800 °C bis 1000 °C wachsen ließ [72]. Erst 1969 wurde von dieser Gruppe zum ersten Mal das heute

übliche Methan als Kohlenstoffquelle bei Drücken von 13 mbar bis 40 mbar verwendet [73]. Ein weiterer Meilenstein in der Entwicklung der Gasphasenabscheidung von Diamant wurde 1970 erzielt, als der eingeleiteten Gasmischung Wasserstoff zugesetzt wurde, welcher effektiv graphitisches Material entfernte und durch die höhere Ätzrate an Graphit im Vergleich zu Diamant das Gleichgewicht beim Wachstum auf die Seite des Diamantwachstums verschob. Dies führte zu höheren Wachstumsraten und zu reineren Diamanten mit einem niedrigeren Anteil an sp^2 Kohlenstoff [74]. Die moderne Ära der Diamant CVD startete in den frühen 1980 Jahren als eine japanische Gruppe des National Institute for Research in Inorganic Materials (NIRIM), eine Serie an Publikationen zur Hot-Filament CVD, RF-Plasma CVD und Mikrowellenplasma CVD veröffentlichte [66, 67, 75, 76]. Die beschriebenen Diamanten wurden auf unterschiedlichen Substraten bei 850 °C aus einer Mischung aus Methan und Wasserstoff und einem Druck von 40 mbar bis 50 mbar abgeschieden. Es konnten Wachstumsraten von mehreren Mikrometern pro Stunde erreicht werden, was die damals üblichen Wachstumsraten um ein Vielfaches übertraf. Der große Erfolg der NIRIM-Gruppe führte schnell zu einer explosionsartigen Zunahme an neuen Projekten und Programmen, die sich mit der Weiterentwicklung der Verfahren beschäftigten, beziehungsweise diese nutzten, um ebenfalls Diamantmaterialien herzustellen. Bereits Ende der 1980er Jahre gab es unzählige Weiterentwicklungen der publizierten Verfahren wie beispielsweise die Hot-filament-assisted thermal CVD [66, 76], electron-assisted thermal CVD [77, 78], laser-assisted thermal CVD [79], RF-plasma CVD [80], microwave-plasma CVD [67], combustion flame-assisted CVD [81] und direct-current arc plasma jet CVD [82]. Jedes dieser Verfahren arbeitet bei unterschiedlichen Bedingungen und bietet unterschiedliche Vor- und Nachteile. Ein Überblick über die Eigenschaften der am häufigsten verwendeten CVD-Verfahren ist in Tabelle 1 zu finden.

Trotz des unterschiedlichen Aufbaus der einzelnen CVD Verfahren, besitzen alle die gleichen folgenden Eigenschaften: Sie werden alle mit einem kleinen Bruchteil von Kohlenwasserstoffen in Wasserstoff betrieben. Die Kohlenstoffquelle wird gemeinsam mit dem Wasserstoff dissoziiert, bevor das Gasgemisch Kontakt mit dem Diamanten hat. Die Substrattemperatur liegt in einem Bereich von 500 °C bis 1200 °C.

Tabelle 1 Überblick über die Eigenschaften, Vor- und Nachteile der am häufigsten verwendeten CVD-Verfahren [15].

CVD-Methode	Wachstumsrate (µm/h)	Fläche (cm ²)	Substrate	Vorteile	Nachteile
Combustion flame	30 - 100	<2	Si, Mo, TiN	Einfacher Aufbau	Fläche
Hot-filament	0.5 – 8	>250	Si, Mo, Quarz	Einfacher Aufbau, Fläche	Kontaminierung, Wachstumsrate
DC plasma jet	930	<2	Si, Mo	Wachstumsrate	Kontaminierung, Homogenität
Mikrowellenplasma	0.3 -30	100	Si, Mo, Quarz, WC, Cu	Qualität	Wachstumsrate, Fläche
RF-Plasma	180	3	Mo	Wachstumsrate, Qualität	Fläche, homogenität

Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie von Methan auf der Oberfläche von Diamant (230 – 243 kJ/mol) ist das Wachstum ohne Gasdissoziation auf <0.1 µm/h beschränkt. Um diese Grenze zu überwinden, wird in den erwähnten Verfahren das Gas bereits vor dem Kontakt mit dem Diamanten dissoziiert. Dies geschieht bei der Hot-filament-assisted CVD an einem über 2200 °C heißen Draht aus Wolfram [83], bei den RF-, Mikrowellen- (Abb. 4) und direct-current arc Verfahren durch ein erzeugtes Plasma und bei der combustion flame-assisted CVD durch eine Flamme.

Umfassende Untersuchungen des Plasmas und der darin stattfindenden Wachstumsprozesse am Diamanten, konnten eine Vielzahl unterschiedlicher Spezies in dem Plasma wie neutrale

Moleküle, Ionen, Radikale und Elektronen nachweisen [84–86]. Das Wachstum eines Feststoffs aus gasförmigen Reaktanden ist abhängig vom Fluss an reaktiven Spezies auf die Oberfläche sowie der Oberflächenstruktur und Temperatur. Für das Wachstum von Diamanten sind vor allem die Parameter Gasdissoziation, Dissoziationsmethode, Art der Kohlenstoffquelle, Anteil an Wasserstoff, Material der Nukleationskeime, Substrattemperatur und Druck entscheidend [15].

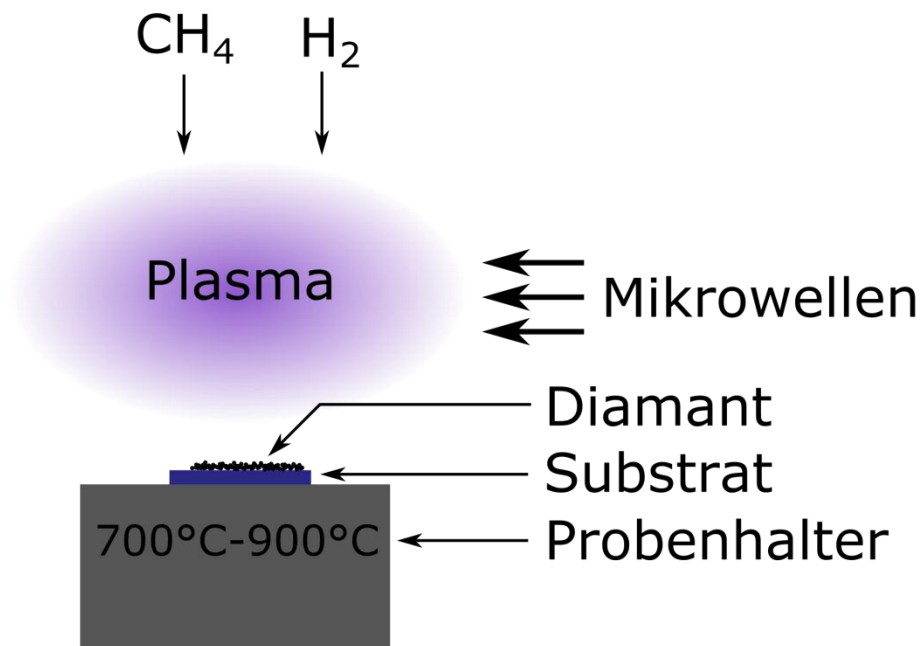


Abb. 4 Schematische Darstellung des CVD Wachstumsprozess.

Freie Radikale, vor allem atomarer Wasserstoff, Ionen und Molekülfragmente der Kohlenstoffquelle, die auf die Oberfläche des Diamanten auftreffen, führen zu dem gewünschten Wachstum. Aufgrund der komplexen Natur der zahlreichen Prozesse die im erzeugten Plasma stattfinden wurden viele Studien über die Chemie in der Gasphase durchgeführt [69, 87–96]. Das Wachstum des Diamanten wurde durch das dissoziieren des Gases vor dem Auftreffen auf die Oberfläche des Diamanten stark beschleunigt kann jedoch noch weiter beschleunigt werden durch die Anpassung von Druck und Temperatur. Die maximale Wachstumsgeschwindigkeit von Diamanten wird bei ca. 1000 °C erreicht. Werden

dem Methan Wasserstoffgemisch halogenierte Kohlenwasserstoffe zugesetzt, kann das Wachstum auch bei viel niedrigeren Temperaturen bis zu 250 °C stattfinden [97–99]. Auch die Erhöhung des Drucks kann das Wachstum des Diamanten beschleunigen, da durch den erhöhten Druck das Plasma komprimiert wird. Dies erzeugt ein Plasma mit höherer Dichte, welches mehr Radikale und Molekülfragmente pro Zeiteinheit erzeugt als ein Plasma bei niedrigem Druck. Unterstützend kann auch die Leistung, die das Plasma aufrechterhält, erhöht werden, was zu einer weiteren Steigerung der Reaktionsrate im Plasma führt. Neben Temperatur und Druck spielt auch die Gaszusammensetzung nicht nur bei der Wachstumsgeschwindigkeit eine wichtige Rolle, sondern auch für die Eigenschaften des mittels der Methode hergestellten Diamanten. Für das Wachstum von Diamanten in einer der bereits beschriebenen Anlagen wird üblicherweise eine Mischung aus 1% - 5% Methan in Wasserstoff verwendet. Mit steigender Methankonzentration steigt die Wachstumsrate, jedoch auch der Anteil an sp^2 Kohlenstoff im Diamanten. Für reinen Diamanten mit einem niedrigen sp^2 Anteil wird üblicherweise eine Konzentration von 1% Methan in Wasserstoff verwendet. Neben Methan und Wasserstoff können weitere Gase wie Trimethylboran zugesetzt werden, z.B. zum Dotieren des Diamanten. Diese Bestandteile werden gemeinsam mit dem Methan und Wasserstoff dissoziiert und können, abhängig vom Additiv, in das Diamantgitter einbauen. Besonders häufig werden zur p- und n-Dotierung Bor und Phosphor als Dotiermittel in Diamant verwendet [100, 101]. Neben den Substanzen die zum Dotieren verwendet werden können noch weitere Gase wie Sauerstoff und Argon eingesetzt werden. Obwohl bei den meisten CVD-Verfahren versucht wird, den Sauerstoffanteil so gering wie möglich zu halten, da dieser in Kombination mit Wasserstoff ein Sicherheitsrisiko darstellt, kann sich die gezielte Zugabe von Sauerstoff sehr positiv auf die Wachstumseigenschaften von Diamant auswirken. Studien haben gezeigt, dass neben der erhöhten Wachstumsrate auch die Qualität des Diamanten verbessert werden kann. Der größte Vorteil bei der Zugabe von Sauerstoff ist jedoch die stark reduzierte Substrattemperatur, die zum Wachstum benötigt wird [102–106].

Die Zugabe von Argon erhöht wie auch die Zugabe von Sauerstoff, die Wachstumsrate des Diamanten. Mit steigender Konzentration an Argon steigen jedoch auch die Korngrößen in dem wachsenden Diamanten. Eine Besonderheit stellt das Wachstum von Diamanten mit

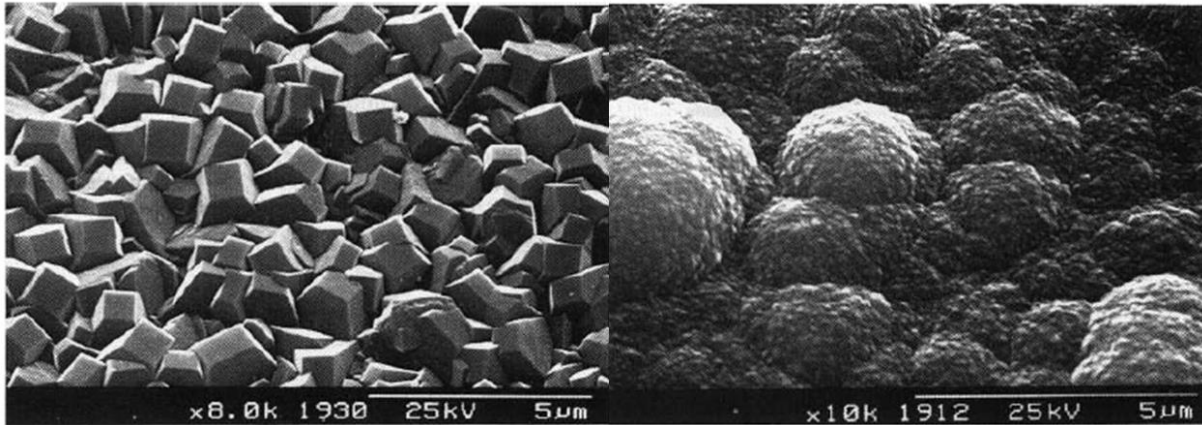


Abb. 5 Rasterelektronenmikroskopie von Diamantfilmen gewachsenen auf Siliziumsubstrat mit CVD. Links: Diamant gewachsen bei 0,5 % Methan in Wasserstoff zeigt deutliche Kristalle mit einer Größe von ca. 1 μm . Rechts: Diamant gewachsen bei 2,5 % Methan in Wasserstoff zeigt nanokristalline Diamantpartikel die in sphärische Gebilde aggregieren. Entnommen aus [107].

einer Argonkonzentration von über 70 % dar. Hier bildet der Diamant nicht mehr einen geschlossenen Film mit deutlich sichtbaren Facetten aus, sondern bildet Kugeln auf deren glatter Oberfläche keine Facettierungen erkennbar sind [108–111].

Um diese beschriebenen Prozesse zu untersuchen und auszunutzen, um eigenen Diamant nach dem CVD-Verfahren herzustellen, soll eine Anlage entwickelt und konstruiert werden, mit der es möglich ist, poly- sowie monokristalline Diamantfilme zu wachsen. Die Anlage soll in der Lage sein, durch Zugabe von Dotiermittel eine Dotierung des Diamanten zu erlauben, ohne dass ein einmalig eingesetzter Dopant dauerhaft die Anlage kontaminiert. Aufgebaut auf den Grundlagen der am NIRIM entwickelten Anlage sollen Probleme wie das Eindringen von atmosphärischen Gasen verhindert werden und die Sicherheit durch ein software- und hardwareseitiges Sicherheitssystem maximiert werden. Weiter soll eine automatisierte

Programmführung das anpassen, von Parametern übernehmen und die Anlage bei Abweichung von diesen kontrolliert herunterfahren.

1.3 Systemaufbau

1.3.1 Überblick

Die auf einem Gestell aus Aluminiumprofilen aufgebaute Anlage verwendet ein 2.45 GHz-Mikrowellensystem der Serie WR340 der Firma Sairem (Décines-Charpieu, Frankreich). Eine schematische Zeichnung der Mikrowellenanlage ist in Abb. 6 zu sehen. Herzstück der Anlage stellt eine Quarzröhre dar, durch die eine Mischung aus Methan und Wasserstoff bei niedrigem Druck geleitet wird. Im Inneren der Röhre befindet sich ein Quarzstab auf dem ein Probenhalter sitzt. Diese Röhre kreuzt den Mikrowellenleiter, in dem durch die Mikrowellenstrahlung ein Plasma erzeugt wird, welches Diamant auf einem Substrat wachsen lässt. Die Quarzröhre ist an beiden Enden mit Hilfe einer eigens konstruierten Differentialpumpstufe mit Standard Kleinflansch(KF)-Komponenten verbunden. Neben der vakuumdichten Verbindung verhindert die Konstruktion auch ein Eindringen von atmosphärischem Sauerstoff welcher mit Wasserstoff ein explosionsfähiges Knallgasgemisch bilden kann. Der modulare Aufbau des Kernbereichs der Anlage, bestehend aus der Quarzröhre, dem Quarzstab und dem Molybdänprobenhalter, erlaubt den Betrieb auch mit korrosiven oder anderweitig problematischen Additiven, da bei gegeben falls auftretender Kontamination des Wachstumsbereichs ein einfacher und kostengünstiger Austausch dieser Bauteile möglich ist. Die Quarzröhre einfassend befindet sich in der Mitte der Anlage die Downstream Apparatur. Diese bildet das Verbindungsstück zwischen dem Kurzschlusschieber links, dem 3-Stub Tuner rechts, dem Gaseinlass und der Halterung für das Pyrometer oben und dem Anschluss für die Vakuumpumpe, den Überdruckventil und den Drucksensor unten.

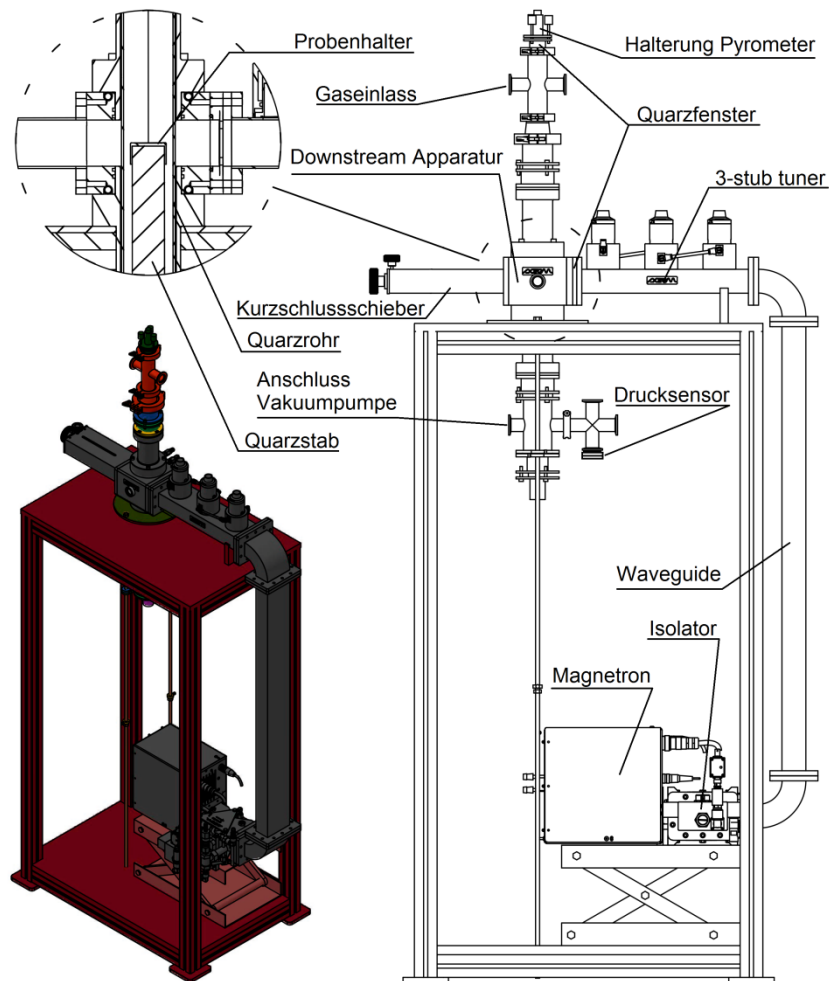


Abb. 6 Überblick des CVD-Reaktor nach dem Typ des NIRIM Reaktors [67]. Abbildung verändert und entnommen aus [112]

Neben den abgebildeten Komponenten erfordert der reale Betrieb der Anlage weitere Systeme und Geräte. Es wird in den folgenden Kapiteln näher auf die Peripherie die zum Betrieb der Anlage benötigt wird eingegangen.

1.3.2 Membranvakuumpumpe

Das Wachstum von Diamant findet in einer Mikrowellenunterstützten CVD-Anlage üblicherweise in einem Bereich von 30, – 90 mbar statt [15]. Um diesen Druck zu erreichen und konstant aufrecht zu erhalten, wird eine Vakuumpumpe benötigt, die kontinuierlich die

eingeleiteten Gase absaugt. Vor allem für die Qualität des Diamanten ist ein konstanter Gasfluss durch das Plasma auf das Substrat von großer Bedeutung [113]. Aus diesem Grund wurde eine Membranpumpe vom Typ MD 4 VARIO von vacuubrand (Abb. 7) ausgewählt, da sie in der Lage ist, die Pumpleistung anhand der Motordrehzahl zu regeln. Durch diese Eigenschaft ist sie sehr gut dafür geeignet um den Druck in der Reaktionskammer konstant zu halten. Da im regulären Betrieb dauerhaft Gas in die Kammer geleitet wird, muss dieses auch ohne größere Druckschwankungen abgesaugt werden. Würde eine klassische Vakuumpumpe verwendet werden, könnte man lediglich die Kammer auf den der Pumpe maximal möglichen Druck absenken, was eine Prozesssteuerung unmöglich macht. Auch eine Steuerung, wie sie bei Rotationsverdampfern verwendet wird, wäre nicht geeignet, da der Druck beim Öffnen des Magnetventils zur Drucksteuerung stark abnimmt und bei geschlossenem Ventil wieder steigen würde.



Abb. 7 MD 4 VARIO Membran Vakuumpumpe mit einem VACUU SELECT Vakuu-Controller von vacuubrand. Bild von vacuubrand.

Diese Art der Steuerung ist geeignet zum Absaugen von Gasen, gewährleistet aber keine gleichmäßige Strömung der Gase durch das Plasma und über die Probe. Die variable Steuerung der Motordrehzahl und somit der Pumpleistung erlaubt hingegen das Halten eines konstanten Druckes und erlaubt gleichzeitig eine gleichmäßige Strömung des Gases über die Probe. Bei Veränderungen der eingeleiteten Gasmenge passt sich die Pumpendrehzahl schnell

der veränderten Einströmrates an und gewährleistet eine dauerhafte Durchströmung des Plasmas, was nicht nur zu einer besseren Qualität des Wachstumsprozesses führt, sondern auch ein schnelles Abführen entstehender Nebenprodukte aus dem Reaktionsraum ermöglicht. Gesteuert wird die Pumpe über einen externen Controller mit Display auf dem alle wichtigen eingestellten Parameter abgelesen werden können. Bei manuellem Betrieb der Pumpe können alle Einstellungen an diesem Controller vorgenommen werden und die Pumpe auch über diesen gestartet und gestoppt werden. Besteht eine Verbindung zwischen Controller und PC kann dieser nicht mehr für manuelle Eingaben verwendet werden.

1.3.3 Kühlaggregat

Beim Betrieb der Anlage entstehen mehrere Kilowatt an Abwärme, die verlässlich während des gesamten Wachstumsprozesses abgeführt werden müssen. Ein entsprechend dimensionierter Radiator mit Lüfter wäre in der Lage, diese Menge an Wärmeenergie auf die Raumluft zu übertragen, jedoch wäre dieser nicht in der Lage die Kühlmitteltemperatur konstant zu halten. Aus diesem Grund wurde ein Umlaufkühlaggregat von FRYKA zur Kühlung der Anlage verwendet. Der ULK 2002 besitzt eine Kälteleistung von 2300 W und kühlt mit seinen bis zu 9,5 L Kühlmittel den Mikrowellengenerator, das Netzteil für den Mikrowellengenerator den 3-Stub Tuner und die Downstream Apparatur. Als Kühlmittel wird eine Mischung aus destilliertem Wasser und Glysantin verwendet. Die integrierte Umwälzpumpe sorgt mit einer Förderleistung von 12 L/min für eine ausreichende Kühlung der Komponenten. An der Front des Kühlaggregats befindet sich ein Display auf dem alle aktuellen Parameter, wie die aktuelle Temperatur und der Status der Pumpe eingesehen werden können. Zu beachten ist, dass die Kühlmitteltemperatur nicht unterhalb der Raumtemperatur gewählt werden darf, da dies zu Kondenswasserbildung in den Geräten führen kann.

1.3.4 Quotienten Pyrometer

Beim Wachstum von Diamant mittels mikrowellenunterstützter Gasphasenabscheidung werden üblicherweise Substrattemperaturen von ca. 700 – 900°C benötigt [15]. Um diese Temperatur während dem Wachstum möglichst genau zu überwachen wurden Möglichkeiten gesucht wie eine Messung der Substrattemperatur durchgeführt werden kann ohne den Aufbau der Downstream Apparatur zu verändern. Als besonders vorteilhaft, hat sich die optische Temperaturmessung mit Hilfe eines Pyrometers herausgestellt. Dieses ist mit seinem Sensor direkt auf das Substrat gerichtet und misst die Temperatur anhand der aufgenommenen Wellenlängen. Da die Messung des Substrats, durch das das Mikrowellenplasma erfolgt, wurde das Quotienten Pyrometer der Pro Series von Williamson verwendet, was in der Lage ist, Temperaturen von 350 °C bis 1500 °C zu messen [112]. Der glasfaseroptische Sucher ist am oberen Ende der Downstream Apparatur befestigt und kann dort mittels drei Schrauben justiert werden. Direkt unterhalb befindet sich ein Quarzfenster welches den direkten Blick in die Plasmakammer gewährleistet. Die bei hohen Temperaturen entstehende Infrarotstrahlung kann das Quarzfenster passieren und wird von der Glasfaseroptik zum Pyrometer geleitet, in dem die auftreffende IR-Strahlung analysiert wird. Bei dem hier verwendeten Pyrometer handelt es sich um ein Quotienten-Pyrometer mit zwei Wellenlängen, welches die erfasste Wärmestrahlung in zwei unterschiedlichen Wellenlängenbereichen untersucht. Abb. 8 zeigt den schematischen Aufbau des IR-Detektors. Durch die Messung der Infrarotstrahlung bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen können viele Faktoren, welche die Intensität der Infrarotstrahlung verändern, ausgeschlossen werden. Dies umfasst beispielsweise das Plasma direkt über der Probe, Absorption von IR-Strahlung durch das eingeleitete Gas, aber auch Verschmutzungen des Quarzglases bzw. des Detektors.

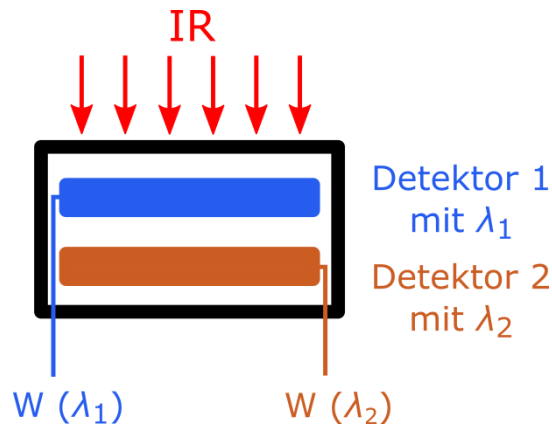


Abb. 8 Schema eines Zwei-Wellenlängen-IR-Detektors in Sandwichbauweise.

In Abb. 9 ist ein Beispiel der Temperaturmessung mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Wellenlängen veranschaulicht. Interaktionen der Infrarotstrahlung mit dem Plasma oder auch Kohlenstoffablagerungen am Quarzglas reduzieren die detektierte Energie, die auf den Detektor trifft. Dies betrifft beide Wellenlängen gleichermaßen und erlaubt die Kalkulation des Quotienten aus der detektierten Energie für die erste und zweite Wellenlänge. In Abhängigkeit vom erhaltenen Quotienten kann mit Hilfe einer Kalibrierkurve die tatsächliche Temperatur ermittelt werden, was in den beiden Gleichungen (1) und (2) beispielhaft veranschaulicht ist.

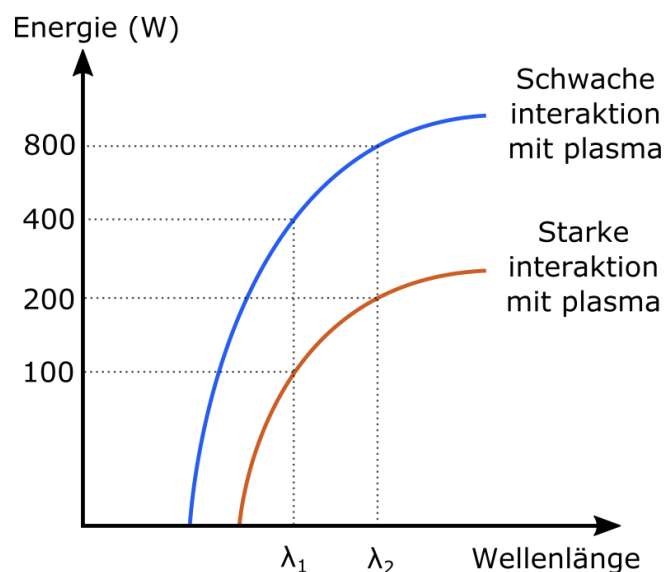


Abb. 9 Darstellung der detektierbaren Energiezweier Kurven in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Die Berechnung des Quotienten für die Energie mit schwacher Interaktion ergibt einen Energiequotienten von 2 welcher unter Verwendung einer Kalibrierkurve eine Temperatur von z.B. 1500°C ergibt. Diese Kalibrierkurve muss unter Zuhilfenahme von Messungen bei bekannter Temperatur erstellt werden und wurde bereits vor Auslieferung des Geräts vom Hersteller durchgeführt.

$$\frac{W_2(\lambda_2)}{W_1(\lambda_1)} = \frac{800 \text{ W}}{400 \text{ W}} = 2 \rightarrow 1500 \text{ °C} \quad (1)$$

Formel 1 Berechnung des Energiequotienten bei schwacher Interaktion der Infrarotstrahlung mit dem Plasma

Die Berechnung des Quotienten bei starker Interaktion der IR-Strahlung mit dem Plasma zeigt die Vorteile eines Quotientenpyrometers. Durch die starke Interaktion der IR-Strahlung mit dem Plasma, wird die detektierte Energie für beide Wellenlängen gleichermaßen stark reduziert, was nach der Berechnung des Quotienten und Verwendung der Kalibrierkurve die gleiche Temperatur ergibt.

$$\frac{W_2(\lambda_2)}{W_1(\lambda_1)} = \frac{200 \text{ W}}{100 \text{ W}} = 2 \rightarrow 1500 \text{ °C} \quad (2)$$

Formel 2 Berechnung des Energiequotienten bei starker Interaktion der Infrarotstrahlung mit dem Plasma

1.3.5 H2 Generator

Zum Betrieb der Anlage wird eine Flussmenge von bis zu 500 sccm an Wasserstoff benötigt. Dieser sollte mindestens von der Reinheit 5.0 sein und keine Spuren von Wasser oder Sauerstoff enthalten [23, 114]. Um diese Anforderungen zu erfüllen wurde ein Wasserstoffgenerator vom Typ MF.H2.500 von FDGSi ausgewählt, der hochreinen Wasserstoff der Qualität 5.0 durch Elektrolyse von entionisiertem Wasser produziert. Den Kern des Geräts stellt eine elektrochemische Zelle mit Festelektrolyt dar, die keine Zugabe

von Säuren oder Basen benötigt. Dies erhöht die Lebensdauer des Geräts und erzeugt Wasserstoff von höherer Reinheit. Der durch Elektrolyse erzeugte Wasserstoff sammelt sich in einem Wasserabscheider und wird anschließend durch einen weiteren Gastrockner geleitet, um sicherzustellen, dass der Gasstrom kein Wasser mehr enthält. Um auch Spuren von Wasser zu entfernen, ist nach dem Gastrockner noch ein gekühlter Palladiumkatalysator installiert, mit dem der Sauerstoffanteil auf unter 0,01 ppm und der Wassergehalt auf unter 1 ppm reduziert werden kann. Ein interner Druckschalter regelt die Wasserstoffproduktion und schaltet die Elektrolyse ab, sobald der eingestellte Druck erreicht ist. Ein integrierter Massendurchflussregler regelt den Druck und Durchfluss in der an den Generator angeschlossenen Wasserstoffleitung.

1.3.6 Mikrowellenanlage

Der zentrale Teil bei der mikrowellenunterstützten Gasphasenabscheidung, ist ein Plasma, in dem alle Ausgangsstoffe zum Wachstum von Diamant in reaktive Fragmente umgewandelt werden, die im Anschluss auf der Oberfläche der Nukleationskeime eine Reaktion eingehen und so Fragment für Fragment, den neuen Diamanten aufbauen. Dieses Plasma wird gezündet und aufrechterhalten durch Mikrowellenstrahlung, die von einem Mikrowellengenerator erzeugt wird. Durch Steuerung der eingestrahelten Mikrowellenleistung kann die Substrattemperatur exakt reguliert werden. Die in der entwickelten Anlage verbauten Komponenten können eine maximale Substrattemperatur von ca. 1000 °C bei einer eingestrahelten Leistung von ca. 1200 W erreichen [115, 116]. Aus diesem Grund wird für den Betrieb der Anlage ein System zur Erzeugung von Mikrowellen benötigt, das eine Mindestleistung von 1200 W liefert und stufenlos eingestellt werden kann. Aus diesen Gründen wurde das GMP20KSM56M230FST3IR von Sairem, Frankreich ausgewählt. Bei diesem Mikrowellengenerator handelt es sich um ein geschlossenes System mit einem Kurzschlusschieber, einer Downstream-Apparatur und einem 3-Stub Tuner. Dieser

Mikrowellengenerator erzeugt Mikrowellenstrahlung mit einer Frequenz von 2,45 GHz und einer maximalen Leistung von 2000 W. Das Magnetron ist ausgerüstet mit einem Isolator, welcher das Eindringen von reflektierter Mikrowellenstrahlung in das Magnetron verhindert, einem Absorber, welcher reflektierte Mikrowellenstrahlung in Wärme umwandelt und einem Funkendetektor, welcher die Anlage automatisch abschaltet, sollten elektrische Entladungen in der Nähe des Magnetrons auftreten. Zur Kühlung muss sowohl das Magnetron als auch das Netzteil an die Wasserkühlung angeschlossen werden. Um sicherzustellen, dass keine Komponenten überhitzen können, verfügt das Magnetron über einen eingebauten Flussmesser, welcher das Einschalten des Netzteils nur bei einem gemessenen Kühlmittelfluss größer 3 L/min erlaubt. Neben dem Netzteil und dem Magnetron, die mittels Wasser gekühlt werden, benötigt auch die Downstream-Apparatur eine aktive Kühlung mit ölfreier Druckluft. Diese wird an den beiden dafür vorgesehenen Anschlüssen eingeleitet und kühlt die Quarzröhre, welche in direktem Kontakt mit dem Plasma steht. Die Mikrowellenanlage kann über ein Display am Netzteil gesteuert werden. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Funktionen im Menü enthält die Bedienungsanleitung. Des Weiteren findet man die nötigen Informationen zur Bedienung des Kurzschlusschieber und des 3-Stub Tuner im Abschnitt 1.4.1 Einrichten und Tuning der Anlage.

1.3.7 Differentialpumpstufe

Zur Verbindung der Quarzröhre mit den Vakuumkomponenten musste eine Konstruktion entworfen werden, die luftdicht an der Quarzröhre anliegt, aber gleichzeitig geringfügige Bewegungen durch thermische Ausdehnung erlaubt, ohne dass die spröde Quarzröhre bricht. Dafür wurde in der ersten Version ein einfacher O-Ring verwendet, der auf der Quarzröhre angepresst wurde. Dies führte zu einer stabilen Verbindung, die auch Bewegungen zuließ, konnte jedoch nicht die gewünschte Dichtheit gewährleisten. Vor allem Sauerstoff, der mit dem in der Reaktorkammer vorhandenem Wasserstoff zur unkontrollierten Verbrennung

führen kann, muss verlässlich vom Eindringen abgehalten werden. Aus diesem Grund wurde eine komplexere Konstruktion entwickelt, die effektiv das Eindringen atmosphärischer Gase verhindert. Eine Schnittzeichnung der endgültigen Konstruktion, die auch nach den vorliegenden Zeichnungen in der Anlage verbaut wurde, zeigt Abb. 10.

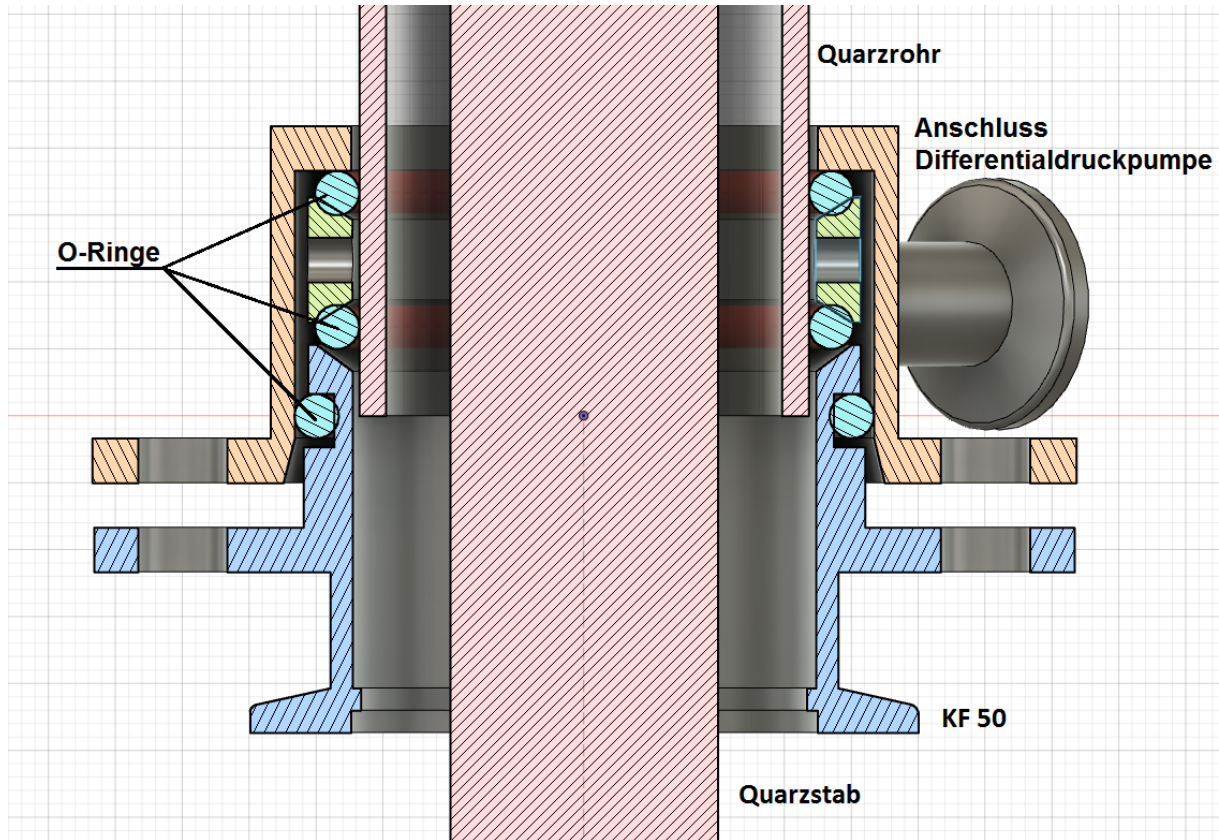


Abb. 10 Schnittzeichnung der entwickelten Differentialpumpstufe. Die dreiteilige Konstruktion erlaubt die Verbindung des Quarzrohrs mit den restlichen KF-Vakuumpumpen und verhindert gleichzeitig das Eindringen atmosphärischer Gase.

Um das Eindringen von Sauerstoff vollständig zu verhindern, wird eine Vakuumstufe verwendet, deren Druck unter dem Atmosphären- und dem Reaktorkammerdruck liegt. Dadurch können Gase, die von der Atmosphärenseite eindringen, aber auch Gase, die aus der Reaktorkammer entweichen, direkt abgesaugt werden. Wie in der Schnittzeichnung dargestellt, dichtet der obere O-Ring den Feinvakuumteil gegen die Atmosphäre ab. Der mittlere O-Ring dichtet das Grobvakuum der Reaktionskammer gegen das Feinvakuum ab und der untere O-Ring dichtet ebenfalls die umgebende Atmosphäre gegen das Feinvakuum

ab. Übliche Drücke für das Feinvakuum liegen im Bereich von 10^{-2} mbar – 10^{-3} mbar und für den Reaktionskammerdruck bei 5 mbar – 100 mbar. Dieser Druckgradient entlang der dichtenden O-Ringe verhindert verlässlich das Eindringen atmosphärischer Gase in die Reaktionskammer. Zum Anschluss der Quarzröhre werden zwei der oben beschriebenen Konstruktionen an beiden Enden verwendet.

1.3.8 Quarzstab Halterung

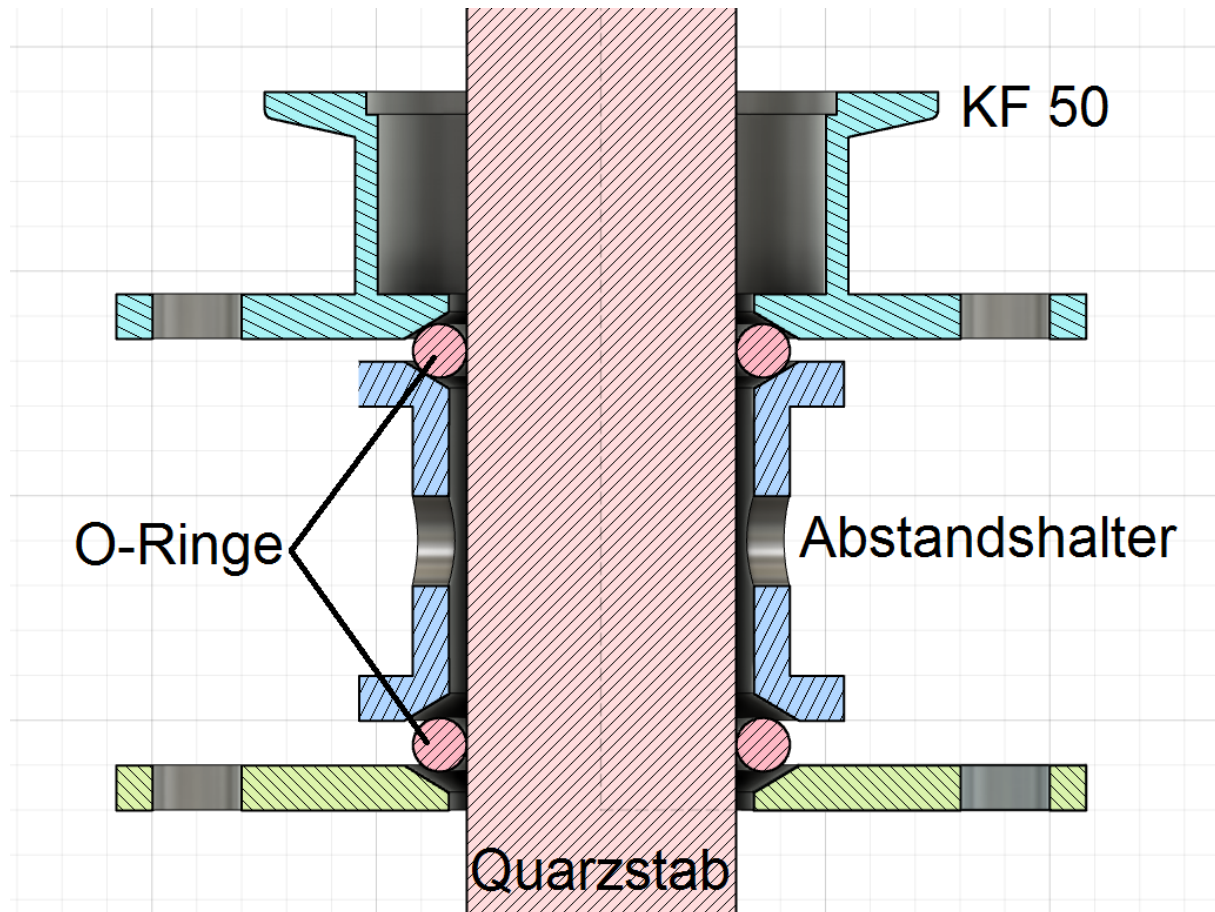


Abb. 11 Schnittzeichnung der Quarzstabeinfassung

Die Einstellung des Quarzstabs kann mithilfe der auf Abb. 11 zu sehenden Konstruktion durchgeführt werden. Die Einfassung erlaubt es, den Quarzstab sowohl in seinem Winkel als auch in der Tiefe zu verändern und gewährleistet gleichzeitig eine vollständige Abdichtung

des Vakuums gegenüber der Atmosphäre. Zur Einstellung der Quarzstabtiefe sollte die Konstruktion zuvor außerhalb der Anlage zusammengebaut werden. Dabei ist zu beachten, dass sich der Quarzstab mittig in den O-Ringen befindet, und diese beim Verschrauben den Quarzstab nicht an eine der Metallkanten drücken. Wurden die Schrauben so weit angezogen, dass der Stab seine Position nicht mehr verändern kann, kann die gesamte Konstruktion von unten in die Downstream Apparatur geschoben werden. Dabei ist zu beachten, dass der Quarzstab nicht verkeilt und dadurch den Rand des Quarzrohrs beschädigt. Wurde die Konstruktion eingesetzt, kann diese mit einem selbstzentrierenden O-Ring und einer Schelle für einen KF-Flansch befestigt werden. Um zu prüfen, wie weit der Quarzstab in die Downstream-Apparatur hineinragt, muss der Kurzschlusschieber abgenommen werden. Durch die entstandene Öffnung ist es möglich den Quarzstab im inneren der Downstream Apparatur zu sehen. Der Probenhalter mit Substrat sollte sich wenige Millimeter unter dem inneren Hohlraum des Mikrowellenleiters befinden. Dies verhindert ein Koppeln des Substrats bzw. des Probenhalters mit der Mikrowellenstrahlung. Um dies zu überprüfen, kann ein gerader Gegenstand in den Mikrowellenleiter gelegt werden um den Abstand zwischen Substrat und der unteren Begrenzung des Mikrowellenleiters besser erkennen zu können. Befindet sich der Quarzstab nicht an der richtigen Position, kann dieser vorsichtig, bei gleichzeitigem Drehen horizontal und vertikal verschoben werden, bis sich das Substrat an der korrekten Position befindet. Nachdem die Höhe des Substrats eingestellt wurde, muss noch die Ausrichtung des Probenhalters im Quarzrohr eingestellt werden. Der Probenhalter mit dem Substrat sollte sich genau mittig im Quarzrohr befinden. Dies stellt sicher, dass die symmetrisch eingestellte Plasmakugel die Probe gleichmäßig erwärmt und das Diamantwachstum gleichmäßig stattfindet. Die jeweils aktuelle Einstellung kann durch das Quarzfenster überprüft werden, welches auch für die Temperaturmessung mit Hilfe des Pyrometers verwendet wird. Dies erlaubt einen Blick von oben auf den Probenhalter und dessen Abstand zur Wand des Quarzrohrs. Zur exakten Einstellung der Position sollten die

Schrauben verwendet werden die sich unterhalb der in Abb. 11 gezeigten Konstruktion befinden. Das Eindrehen der Schrauben drückt die Spitze des Stabes in die gegenüberliegende Richtung und erlaubt so in kleinen Schritten bei regelmäßiger Kontrolle über das obere Quarzfenster, eine exakte Zentrierung des Probenhalters in der Quarzröhre. Ist der Probenhalter zentriert, sollten alle vier Kunststoffschrauben leicht angezogen werden, um den Stab zu fixieren. Nach letzter Überprüfung der Ausrichtung des Quarzstabes kann der Kurzschlusschieber wieder installiert werden und die vier Stahlschrauben, mit denen die O-Ringe auf den Quarzstab gepresst werden, gleichmäßig angezogen werden. Es ist darauf zu achten, dass die Schrauben jeweils nur um maximal eine halbe Drehung aufgeschraubt werden, um eine ungleichmäßige Belastung des Quarzstabs und ein Verrutschen der O-Ringe zu vermeiden.

1.3.9 Massendurchflussregler

Zur exakten Dosierung der Gase die in die Anlage geleitet werden werden vier G-Series Massendurchflussregler (*mass flow controller, MFC*) von mks Instruments verwendet die eine präzise Einstellung des Gasflusses in die CVD-Anlage erlauben. Sie erreichen eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ der eingestellten Flussrate in Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm). Vorhanden sind zwei MFCs kalibriert auf Wasserstoff mit einer maximalen Flussrate von 500 sccm, ein MFC kalibriert auf Methan mit einer maximalen Flussrate von 50 sccm und ein MFC kalibriert auf Sauerstoff mit einer maximalen Flussrate von 20 sccm. Alle vier Geräte sind mittels 15-poligem Sub-D Stecker an das MFC-Interface angeschlossen, welches die ausgehenden analogen Signale des Arduinos und die Versorgungsspannung von +15 V - +24 V auf die einzelnen MFCs verteilt. Zur Steuerung wird ein DC-Signal im Bereich 0-5 V Signal verwendet, wobei 0 V, 0% und 5 V, 100% der maximal möglichen Flussrate entspricht. Die genaue Verschaltung der MFCs kann im folgenden Abschnitt gefunden werden. Die verwendeten MFCs haben eine sehr schnelle Reaktionszeit von ca. 600

Millisekunden was einen konsistenten Gasfluss durch die Plasmakammer auch bei schnellen Druckänderungen gewährleistet.

13.10 Elektronische Schaltung

Zur Kontrolle der Anlage wird eine eigens dafür entwickelte Software verwendet. Zum Anschluss der Geräte wird für das Pyrometer, die Membranvakuumpumpe und dem Mikrowellengenerator eine RS-232 zu USB Verbindung verwendet. Diese erlaubt das Empfangen und Senden von Daten über die am PC konfigurierte Steuersoftware. Für die Ansteuerung der Magnetventile und das Setzen und Auslesen des Gasflusses der vier MFC musste eine eigene Schaltung entwickelt werden. Die in Abb. 12 gezeigte elektronische Verschaltung besteht aus zwei Arduinos: einem Arduino Uno und einem Arduino Mega. Beide sind per USB an den PC angeschlossen. Der Arduino Uno ist als Redundanz für den Arduino Mega vorgesehen und erlaubt das Abschalten des Gasflusses bei einem Verbindungsabbruch zwischen Arduino Mega und dem PC, indem die Stromversorgung zur Relaissteuerplatine unterbrochen wird. Dies lässt die normally closed (NC) Magnetventile sofort in den geschlossenen Zustand fallen und unterbricht so den Gasfluss. Die Steuersoftware kann dann die Anlage kontrolliert abschalten.

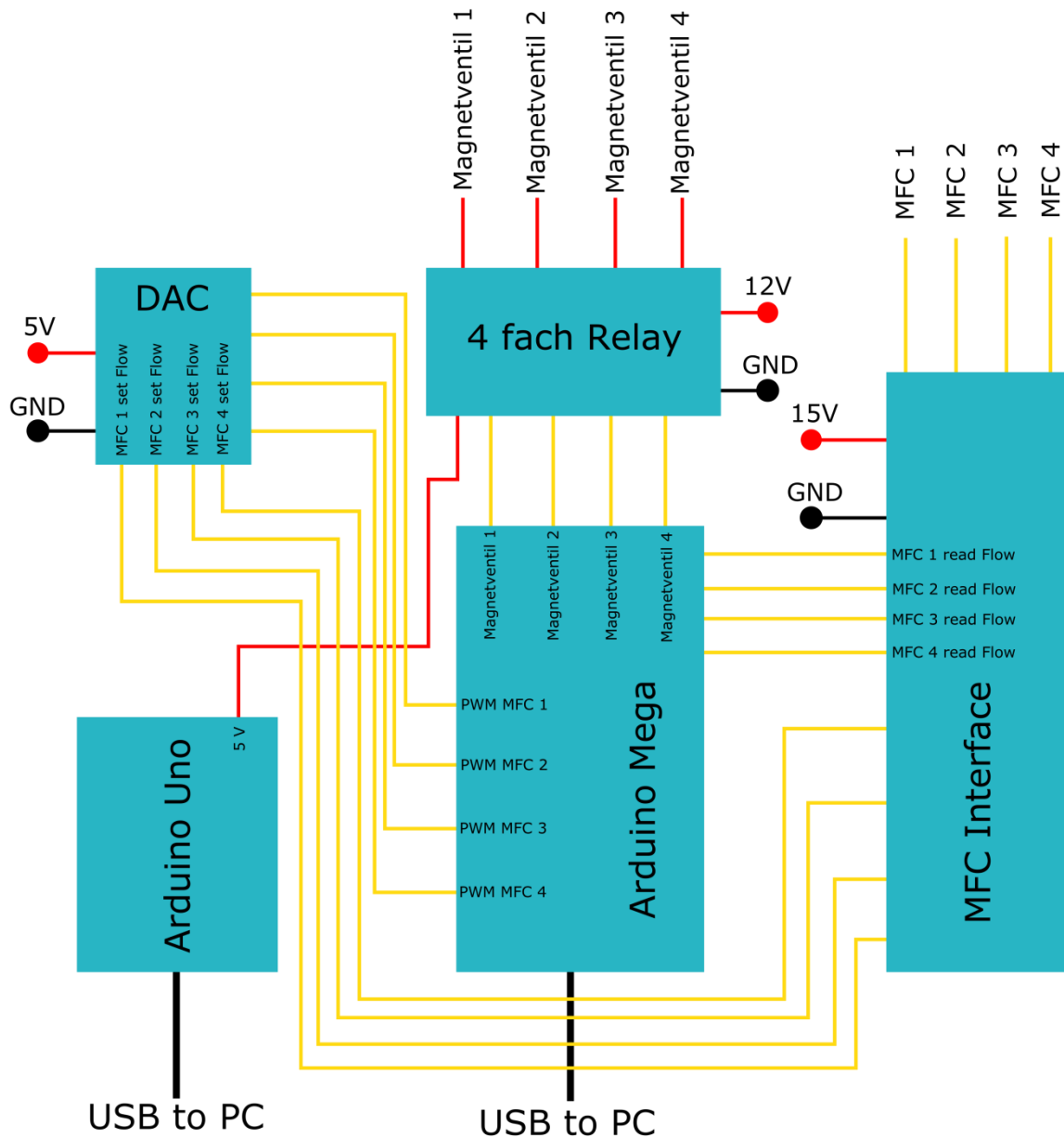


Abb. 12 Elektrische Verbindung der einzelnen Komponenten

Der Arduino Mega übernimmt die generelle Steuerung der Magnetventile, kontrolliert den aktuell gewünschten Gasfluss und liest den tatsächlichen Gasfluss aus. Die Daten werden über eine USB-Verbindung mit dem PC ausgetauscht. Da die MFCs zur Steuerung eine Spannung von 0-5 V benötigen, welche den Gasfluss im Verhältnis zur maximalen Flussrate steuert, musste ein Digital-zu-Analogwandler (DAC) entwickelt werden, der das Pulsweitenmodulations-Signal (PWM) des Arduinos in eine entsprechende Spannung von 0-5 V umsetzt. Je nach Einstellung in der Software wird vom Arduino ein PWM-Signal erzeugt

wie in Abb. 13 zu sehen. Soll das MFC geschlossen werden, erzeugt der Arduino keine Pulse, es liegt durchgehend das Potential von Ground(GND) an. Wird der Gasfluss auf 250 sccm erhöht, was 50% des maximalen Gasfluss für die zwei Wasserstoff MFC's entspricht wird ein Signal erzeugt bei dem 50% der Zeit das Potential von VCC anliegt und 50 % der Zeit das Potential von GND. Bei 500 sccm würde der Arduino durchgehend VCC anlegen. Dieses Puls- zu-Pause-Verhältnis würde eine Spannung von 0V, 2.5V und 5V erzeugen. Der genaue Plan des entwickelten DAC ist in Anhang 6.3 (Kapitel Schaltpläne) angegeben.

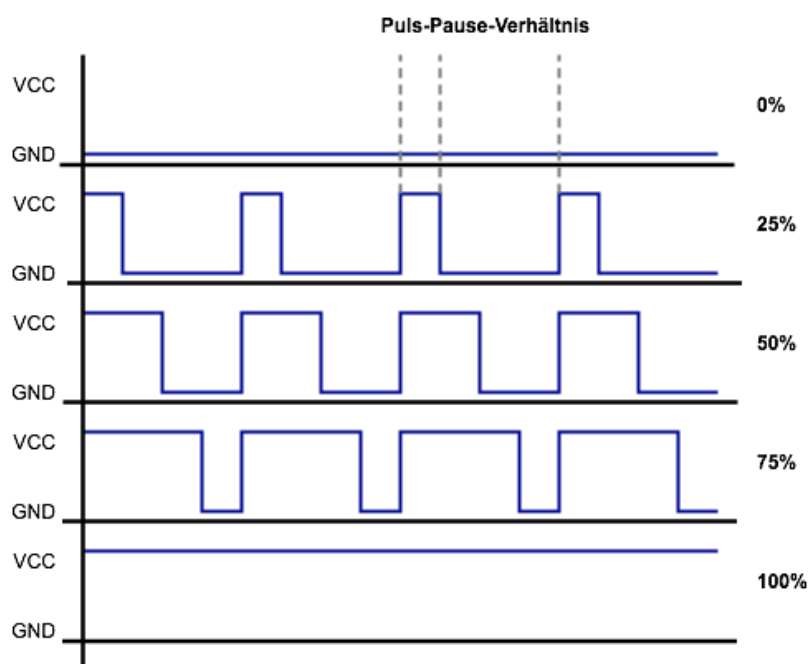


Abb. 13 PWM-Signal mit unterschiedlichem Puls-Pause-Verhältnis.

Zum Anschluss der MFCs wird ein 15-polige Sub-D Stecker verwendet. Dieser verbindet das jeweilige MFC mit der 15V Versorgungsspannung, dem GND, und dem Steuersignal. Um die Stecker einfach anschließen zu können, wurde neben dem DAC noch eine weitere Platine entwickelt, deren Plan in Anhang 6.3 Schaltpläne gefunden werden kann. Diese erlaubt den einfachen Anschluss der MFCs an die Stromversorgung und den Arduino.

1.3.11 Software

Zur Steuerung der Anlage wurde eine eigene Software entwickelt, mit der Druck, Gasfluss und Mikrowellenleistung gesteuert werden können. Direkt an den PC angeschlossene Geräte wie der Mikrowellengenerator, das Pyrometer oder auch die Membranpumpe, aber auch Geräte, die einen Arduino als Interface verwenden, kommunizieren in regelmäßigen Abständen mit dem PC. Dabei werden nicht nur die aktuellen Einstellungen übertragen, sondern auch die aktuell gemessenen Werte abgefragt. Die Software zeigt diese in einem Graph an und erlaubt so das einfache Verfolgen des Prozessablaufs. Die gesammelten Daten können mithilfe einer Exportfunktion als Textdatei gespeichert werden. Neben der einfachen Anzeige von Parametern können auch eigene Abläufe erstellt werden, die von der Software ausgeführt werden. So ist es zum Beispiel möglich, zu gewissen Zeitpunkten die Gaszusammensetzung, oder auch die Mikrowellenleistung automatisiert zu verändern. Dies ermöglicht das Betreiben der Anlage auch im automatisierten Modus ohne zwingend erforderliche Vorortpräsenz des Betreibers. Insbesondere der sichere Betrieb der CVD-Anlage stellte eine Kernanforderung bei der Entwicklung der Software dar. Die Software überwacht ständig alle eingestellten Parameter und überprüft, ob diese zu stark von den Soll-Werten abweichen. Wird eine Abweichung festgestellt erfolgt zunächst eine Warnung die nach kurzer Zeit zu einem Abbruch des laufenden Prozesses führt. Die Anlage fährt dann sicher herunter indem der Gasfluss gestoppt, die Mikrowellenstrahlung ausgeschaltet und der Druck auf 10 mbar abgesenkt wird. In diesem sicheren Zustand verbleibt die Anlage bis der Betreiber den Prozess von neuem startet. Die Software überwacht auch die aktuelle Gaszusammensetzung und verhindert automatisch ein versehentliches Einleiten von Sauerstoff in eine mit Wasserstoff gefüllte Reaktionskammer. Die ausgegebenen Meldungen und Warnungen werden automatisch geloggt und können auch bei einem kompletten Stromausfall nach Wiederherstellen der Netzversorgung eingesehen werden. Dies ermöglicht eine einfache

Fehlersuche und -behebung und erlaubt einen Einblick in die Parameter, die für das Abschalten der Anlage verantwortlich waren. Entwickelt wurde die Software in Visual Studio unter Verwendung der Programmiersprache C#. Da es vor dem Beginn des Aufbaus dieser Anlage keine für den Betrieb geeignete Software für den Betrieb einer solchen CVD-Anlage gibt, wurde die Software als auch die grafische Benutzeroberfläche vollständig selbst entwickelt. Dies erlaubte eine große Freiheit im Aufbau und Design der Software, die somit bestmöglich auf die Anforderungen des Anlagenbetriebs angepasst werden konnte.

1.3.12 Sicherheit

Die Implementierung von Methoden, die einen sicheren Betrieb der Anlage garantieren, sind von großer Bedeutung, wenn mit explosiven Gasen, hohen Temperaturen, Vakuum und Mikrowellenstrahlung gearbeitet wird. Sowohl der Betreiber der Anlage, der durch genau definierte Arbeitsabläufe das Risiko minimieren sollte, als auch die Software, die die automatisierte Überwachung der Anlagenparameter sicherstellt, sind zentrale Elemente des sicheren Anlagenbetriebs. Generell darf die Anlage nur von Personen betrieben werden, die eine entsprechende Einweisung haben und zumindest die grundlegenden Kenntnisse der Prinzipien der zugrundeliegenden Technik, Programmierung und Elektronik besitzen. Obwohl die Anlage durch ihre Konstruktion einige Sicherheitsfunktionen mit sich bringt, ist sie nicht vergleichbar mit einem kommerziell erhältlichen Gerät, welches über Jahre hinweg getestet und optimiert wurde. Die Anlage ist daher als Versuchsaufbau anzusehen, von dem tendenziell ein erhöhtes Risiko ausgeht. So sollten regelmäßig alle Gasleitungen und auch der Vakuumteil auf ihre Dichtheit überprüft werden, um ein Eindringen von Sauerstoff in die Anlage, aber auch das Austreten von brennbaren Gasen aus der Anlage zu verhindern. Trotz der Aufstellung der Anlage in einem begehbaren Abzug und dem darin herrschenden Luftwechsel sollte große Vorsicht bei der Verwendung von Wasserstoff praktiziert werden. Neben der Gefahr von explosiven Gasen stellt auch die hohe Temperatur die durch die

Mikrowellenstrahlung entsteht eine Gefahr dar. Vor dem Einschalten der Anlage ist immer darauf zu achten, dass sowohl die Luft-, als auch die Wasserkühlung aktiviert sind. Zur Sicherheit besitzt die Wasserkühlung einen Flussschalter der im Magnetron verbaut ist. Wird ein Kühlmittelfluss unter 3 L/min detektiert, schaltet der Mikrowellengenerator ab, was vom PC erkannt wird und zu einer kontrollierten Systemabschaltung führt. Die Wasserkühlung sollte betrieben werden, bis die gesamte Restwärme in der Anlage nach dem Betrieb abgebaut wurde. Neben der Wasserkühlung werden noch weitere Systeme vom PC überwacht. Dabei handelt es sich um den gemessenen Druck in der Vakuumkammer, den gemessenen Gasfluss, die Temperatur, die Mikrowellenleistung und die am Magnetron gemessene reflektierte Leistung. Der Druck wird über den Controller der Membranpumpe gemessen, welcher wiederum einen Drucksensor ausliest, der mit der Downstream-Apparatur verbunden ist. Weicht der Druck für eine gegebene Zeit um mehr als eine spezifizierte Größe ab, schaltet der PC die Anlage kontrolliert aus. Vor allem beim Abfall des Drucks können Probleme entstehen, da der Plasmaball seine Größe und Position in Abhängigkeit vom Druck verändert. Ein rapides Abfallen des Drucks lässt einen Kontakt zwischen Plasma und Quarzrohr zu, was schnell zu einer Überhitzung führen kann. Zur Überwachung des Gasflusses kann der aktuelle gemessene Wert am MFC direkt abgefragt werden. Dieser wird ebenfalls regelmäßig überprüft und führt zu einer Abschaltung der Anlage, sollte dieser über eine gewisse Zeit außerhalb des Normbereichs liegen. Auch die Leistung des Mikrowellengenerators wie auch die reflektierte Leistung wird regelmäßig abgefragt und kann automatisch zu einer Abschaltung der Anlage führen. Ein starker Anstieg der reflektierten Leistung bedeutet, dass das Plasma kollabiert ist, wodurch der größte Teil der Energie zurück in das Magnetron reflektiert wird. Auch in diesem Fall wird der Mikrowellengenerator ausgeschaltet und die Anlage in einen sicheren Zustand gebracht. Als weiterer Schutzmechanismus hat der Mikrowellengenerator eine automatische Abschaltung eingebaut, sobald über ein Zeitintervall von 3 s keine Nachricht über die serielle Verbindung empfangen wird. Als passiver

Schutzmechanismus wurde an der Anlage noch ein Überdruckventil installiert, welches ein Platzen des Quarzrohrs verhindert, sollte bei eingeschaltetem Gasfluss die Membranpumpe versagen.

1.4 Bedienung

1.4.1 Einrichten und Tuning der Anlage

1.4.1.1 Vorbereitungen

Der erste Schritt zum Einrichten bzw. zum Betrieb der Anlage, ist das Einschalten der Luft- und Wasserkühlung. Die Luftkühlung begrenzt die Temperatur des Quarzrohrs während die Wasserkühlung die Mikrowellenkomponenten sowie den 3-Stub Tuner und den Kurzschlusschieber kühlt. Durch den verbauten Flussschalter, ist ein einschalten der Mikrowellenstrahlung nur möglich bei eingeschalteter Wasserkühlung. Ist die Kühlung eingeschaltet und die eingestellte Temperatur des Kühlwassers erreicht, kann die Vakuumanlage auf Dichtheit überprüft werden. Dazu ist zu überprüfen, dass das manuelle Belüftungsventil geschlossen ist. Nach dem Einschalten der Differentialdruckpumpe und dem Erreichen eines Druckes unter 1 mbar kann auch die Membranvakuumpumpe eingeschaltet werden und über das Computerinterface auf 7 mbar eingestellt werden. Ist der eingestellte Druck erreicht und alle Magnetventile und MFCs geschlossen, kann der Wasserstoffgenerator in Betrieb genommen werden. Es wird überprüft, dass der Druck auf 3 bar eingestellt ist und gewartet bis der interne Druck aufgebaut ist. Signalisiert der Wasserstoffgenerator Standby, kann das Ventil im Generator geöffnet werden. Der Druck sollte in der angeschlossenen Leitung auf 3 bar ansteigen. Ein anfängliches Überschießen des Druckes ist möglich, sollte sich im Betrieb jedoch zügig normalisieren. Jetzt kann das Wasserstoff MFC langsam auf 300 sccm geöffnet werden. Sollte die Membranpumpe nicht in der Lage sein einen Druck von 7 mbar bei 300 sccm H₂ Fluss zu halten, kann das Plasma anfangs auch bei einem niedrigeren

Fluss von zum Beispiel 100 sccm gezündet werden. Hat sich der Druck und der Gasfluss stabilisiert, kann das Netzteil des Mikrowellengenerators eingeschaltet werden. Dieses benötigt ca. 30 Sekunden, um das Filament aufzuheizen. Zeigt das Netzteil den Status „Filament ready“ an, kann eine Mikrowellenleistung von 300 W eingestellt werden. Der Startmodus des Mikrowellengenerators ist auf „normal“ einzustellen. Mit dem Menüpunkt „Start“ wird das Erzeugen der Mikrowellenstrahlung begonnen. Bevor das eigentliche Tuning starten kann, muss die Anlage auf mögliche Lecks überprüft werden. Dafür muss jede Verbindung und jeder Anschluss mit dem Mikrowellen-Detektor bei eingeschalteter Mikrowellenstrahlung überprüft werden. Werden Leckagen gefunden, müssen diese vor dem Tuning geschlossen werden.

1.4.1.2 Tuning

Wurden die Vorbereitungen abgeschlossen und sichergestellt, dass die Anlage sowohl für Gas als auch für Mikrowellenstrahlung dicht ist, kann mit dem Tunen der Anlage begonnen werden. Zu Beginn sollte überprüft werden, dass alle drei Tuner komplett aus dem Strahlengang gedreht wurden und auf Position null stehen. Der Kurzschlusschieber kann komplett eingeschoben werden. Der optimale Druck zum Zünden des Plasmas wird über das Paschen-Gesetz beschrieben (Abb. 14). Um erfolgreich ein Plasma zu zünden, sollte ein Druck gewählt werden, bei dem das verwendete Gas, hier 100% Wasserstoff, die niedrigste Zündspannung aufweist.

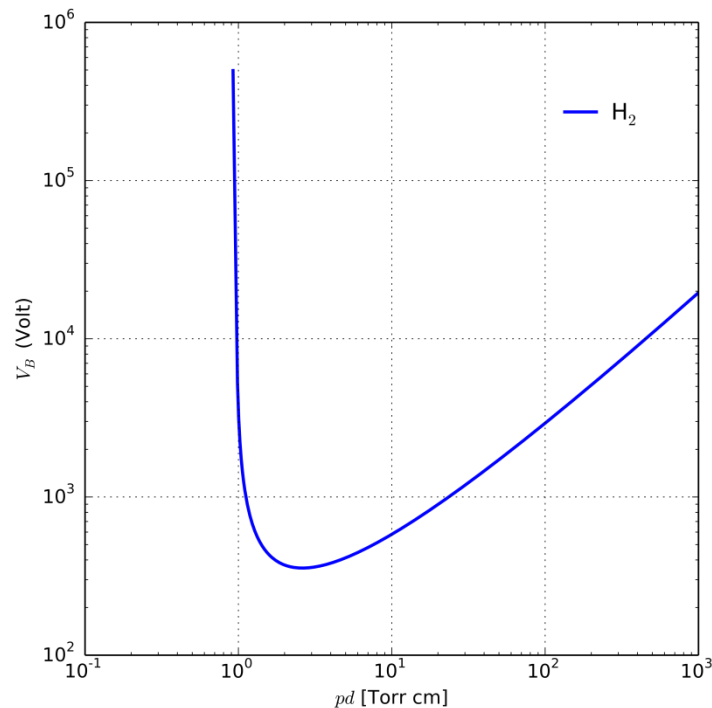


Abb. 14 Paschenkurve für Wasserstoff. Diese beschreibt den Zusammenhang zwischen Durchschlagspannung und Gasdruck [117]

Dieser Druck liegt für Wasserstoff in einem Bereich von ca. 2 bis 10 mbar. Ist ein H₂-Gasfluss von 100 bis 300 sccm bei einem Druck von 7 mbar eingestellt, kann die Mikrowellenquelle eingeschaltet werden. Am Netzteil des Mikrowellengenerators kann die reflektierte Mikrowellenleistung abgelesen werden. Diese zeigt an, ob das Plasma gezündet wurde. Wird annähernd die gesamte eingestrahlte Leistung reflektiert, war die Zündung nicht erfolgreich. Um ein Plasma zu zünden, muss die Position des Kurzschlusschiebers zügig verändert werden. Dabei sollte durch das Quarzfenster in die Plasmakammer geblickt werden, um das Zünden des Plasmas zu überprüfen. Nach mehrmaligem, erfolglosem Bewegen des Kurzschlusses, wird der Druck variiert und erneut durch Bewegen des Kurzschlusses die Plasmazündung versucht. Dies wird bei Drücken zwischen 2 und 10 mbar versucht und ggf. eine weitere Versuchsreihe bei einer um 50 W erhöhten Mikrowellenleistung durchgeführt. Dabei darf eine Leistung von 500 W nicht überschritten werden. Auf jeder Leistungsstufe müssen die unterschiedlichen Drücke getestet werden. Konnte selbst bei 500 W kein Plasma

gezündet werden, kann es hilfreich sein den ersten Stab des 3-Stub Tuners in den Strahlengang zu schrauben. Danach sollte erneut der Prozess zur Zündung wiederholt werden. Konnte immer noch kein Plasma gezündet werden, können weitere Einstellungen beim ersten 3-Stub Tuner variiert werden. Auch ein komplettes Ausschalten des Mikrowellengenerators und Auskühlen der Komponenten kann sich günstig auf die Plasmazündung auswirken.

Wurde erfolgreich ein Plasma gezündet, muss dieses der Plasmakammer angepasst werden. Dazu muss zuerst die Position des Plasmas mit Hilfe des Kurzschlusschiebers eingestellt werden. Da die Mikrowellenstrahlung in den Mikrowellenkomponenten eine stehende Welle bildet, kann durch Änderung der Länge des Hohlraums in dem Mikrowellenleiter die Position der Maxima der stehenden Welle verändert werden. Bei 2 mbar bis 10 mbar Wasserstoffdruck nimmt das Plasma einen Großteil des Raums in der Quarzröhre ein, was ein genaues Einstellen erschwert. Aus diesem Grund sollte der Druck nach erfolgreicher Zündung auf ca. 30 mbar erhöht werden. Bei diesem Druck sollte eine Plasmakugel im inneren der Quarzröhre sichtbar sein. Bei Bewegung des Kurzschlusschiebers verändert sich die Position der Plasmakugel relativ zu den Innenwänden der Quarzröhre. Die Position wird so eingestellt, dass sich die Plasmakugel exakt über der Mitte des Probenhalters befindet (Abb. 15). Ist die Plasmakugel in der Mitter der Quarzröhre, kann mit dem Tuning des 3-Stub Tuner begonnen werden. Dieser verändert die Geometrie des Mikrowellenleiters und kann damit die Mikrowellenleistung minimieren, die in den Mikrowellengenerator reflektiert wird. Begonnen wird mit dem ersten Tuner, der sich in unmittelbarer Nähe zur Downstream Apparatur befindet. Dieser wird langsam in den Strahlengang gedreht, während gleichzeitig die Anzeige am Netzteil des Mikrowellengenerators beobachtet wird. Die eingestellte Position wird so lange verändert, bis die reflektierte Leistung (RP) ein Minimum erreicht. Ist das Minimum für den ersten Tuner gefunden, kann mit dem nächsten fortgefahren werden.

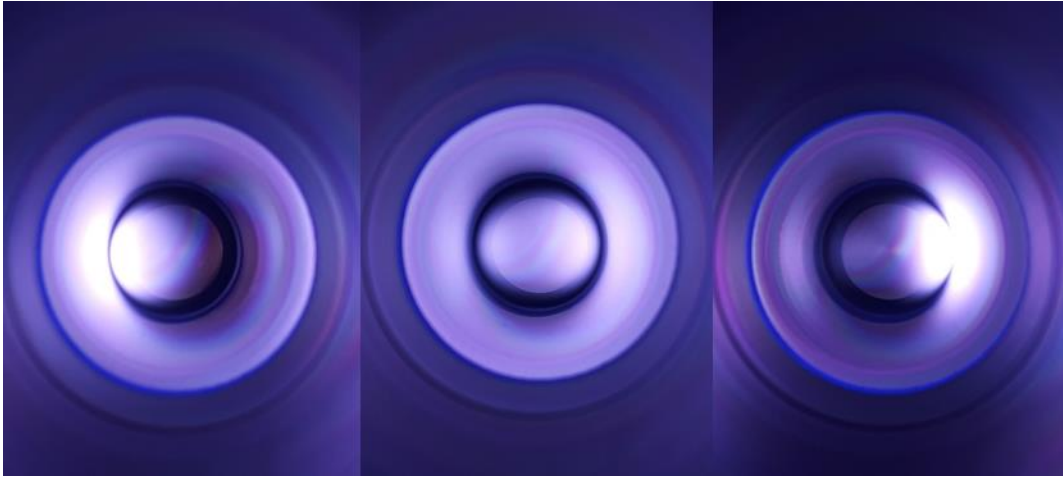


Abb. 15 Tuning der CVD-Anlage. Der Blick in die Plasmakammer zeigt die Position der Plasmakugel. In der Mitte ist ein korrekt eingestelltes Plasma zu sehen. Auf den beiden äußeren Bildern befindet sich die Plasmakugel zu weit links bzw. zu weit rechts.

Je nach Entfernung der Tuner zur Downstream Apparatur haben diese weniger Einfluss auf die RP. Es ist dadurch möglich, dass der dritte Tuner keinen sichtbaren Effekt mehr auf die RP hat. Wenn sich die Plasmakugel in der Mitte befindet und die RP minimiert wurde, kann die Anlage als korrekt getunt betrachtet werden. Das Tuning sollte sich jetzt auch zeitlich nur noch minimal verändern, sollte aber dennoch nach einigen Wochen überprüft werden. Dabei muss insbesondere darauf geachtet werden, dass die Positionierung der Plasmakugel stark vom Druck und der Mikrowellenleistung abhängt. Sowohl Änderungen an der eingestellten Mikrowellenleistung als auch Änderungen am Druck verschieben die Position der Plasmakugel. Aus diesem Grund ist es von größter Wichtigkeit, bei Leistungs- und Druckänderungen die Position der Plasmakugel stets anzupassen, um ein Überhitzen der Quarzröhre bei Kontakt mit dem Plasma zu vermeiden.

1.4.2 Betrieb der Anlage

Bevor die Anlage aktiviert werden kann, muss der Probenhalter von unten in die Anlage eingesetzt werden. Das Substrat bzw. die Probe, die in der Anlage behandelt werden soll, wird auf den Molybdänprobenhalter gelegt, welcher dann auf den Quarzstab gesteckt wird. Die

gesamte Konstruktion wird dann vorsichtig von unten in die Quarzröhre eingebracht. Dabei ist zu beachten, dass der Quarzstab sich nicht verkeilt und den Rand des Quarzrohres beschädigt. Die Quarzstabhalterung kann an dem KF-Flansch mit einer passenden Schelle befestigt werden. Nach der Befestigung der Konstruktion muss die Position des Quarzstabs, wie bereits beschreiben, angepasst werden. Wurde die Position des Probenhalters visuell überprüft, kann die Druckluft- und Wasserkühlung eingeschaltet werden. Während mittels der Wasserkühlung die Temperatur auf den eingestellten Zielwert abgesenkt wird, können sowohl die Differentialpumpe sowie die Membranpumpe eingeschaltet werden. Die Differentialdruckpumpe sollte einen Druck von kleiner 1 mbar erreichen, um ein Eindringen von atmosphärischen Gasen in die Anlage verlässlich zu verhindern. Nach dem Starten des Computers kann die Steuersoftware der CVD-Anlage ausgeführt werden. Über den Punkt „Communication“ in der Menüleiste kann eine Verbindung mit den beiden Arduino-Mikrocontrollern sowie mit dem Controller der Membranpumpe, dem Pyrometer und dem Netzteil des MW-Generators aufgebaut werden. Es sollte sichergestellt werden, dass alle Magnetventile geschlossen sind und auch das Ventil zur manuellen Belüftung geschlossen ist. Das Abpumpen kann gestartet werden, indem ein Druck von 7 mbar in das Feld für den Vakuum-Sollwert eingetragen wird und auf Start geklickt wird. Die Membranpumpe sollte jetzt den Druck auf 7 mbar absenken, was sowohl auf dem Graph in der Steuersoftware als auch auf dem Display der Membranpumpe zu beobachten ist. Hat sich der eingestellte Druck stabilisiert, kann die Methanflasche geöffnet und der Wasserstoffgenerator eingeschaltet werden. Anschließend wird die Wasserstoffproduktion gestartet und der Wasserstoffauslass geöffnet, sobald der interne Druck im H₂-Generator 3 bar erreicht. An der Steuersoftware kann jetzt der gewünschte Gasfluss eingestellt werden das Magnetventil und der MFC geöffnet werden. Hat sich der Gasfluss stabilisiert, kann der Mikrowellengenerator eingeschaltet werden. Dieser benötigt ca. 30 Sekunden um das Filament aufzuheizen und muss im Anschluss auf 300 W eingestellt werden. Mit der Taste [Start] kann die Erzeugung

der Mikrowellenstrahlung gestartet werden. Das Plasma zündet und die reflektierte Leistung (RP) fällt auf wenige Watt ab. Wurde das Plasma erfolgreich gezündet, kann der Druck mithilfe der Software auf 30 mbar erhöht werden. Der erhöhte Druck verkleinert die Plasmakugel und erlaubt die Feineinstellung der Position. Bei jeder Druck- bzw. Leistungsänderung muss das Plasma neu positioniert werden. Da eine Mikrowellenleistung von 300 W nicht ausreicht, um ein Plasma bei höheren Drücken stabil zu halten, sollte nach dem Erreichen von 30 mbar und dem erneuten Positionieren der Plasmakugel die Leistung auf 500 W erhöht werden. Im Anschluss kann der Druck auf, den üblichen Druck für Diamantwachstum (70-80 mbar), erhöht werden. Wurde nach Erreichen des endgültigen Drucks das Plasma erneut positioniert, kann die Temperatur über die eingestrahlte Mikrowellenleistung gesteuert werden. Dabei ist zu beachten, dass sich die vom Pyrometer gemessene Temperatur nur sehr langsam an einer Veränderung der Leistung anpasst. Eine Stabilisierung der gemessenen Temperatur kann bis zu 60 min dauern, vor allem kurz nach dem Einschalten der Anlage. Aus diesem Grund sollten Leistungsänderungen nur langsam durchgeführt werden bzw. bereits bekannte Leistungseinstellungen verwendet werden, um eine zu starke thermische Beanspruchung des Quarzmaterials zu vermeiden. Haben sich Temperatur und Druck stabilisiert, kann die benötigte Gaszusammensetzung eingestellt werden und der Wachstumsprozess mithilfe der Kontrollsoftware verfolgt werden.

Zum Ausschalten der Anlage sollte zuerst der Mikrowellengenerator ausgeschaltet werden. Nach ca. 30 min ist die Temperatur weit genug abgesunken, um die MFCs zu schließen. Nachdem der Wasserstoffgenerator und die Vakuumpumpe ausgeschaltet wurde, kann die Anlage mit Hilfe des manuellen Belüftungsventils auf Atmosphärendruck gebracht werden. Nach Abschluss des Druckausgleichs wird der Quarzstab wie bereits beschrieben aus der Downstream Apparatur entnommen. Jetzt können alle weiteren Geräte bis auf die Kühlung

abgeschaltet werden. Diese sollte erst abgeschaltet werden, wenn die Anlage vollständig abgekühlt ist.

1.4.3 Pflege und Wartung

Nach ca. 24 Betriebsstunden, bildet sich unter Umständen an der Innenseite des Quarzrohrs ein dünner Film aus amorphem Kohlenstoff. Dieser erhöht die RP und kann somit das Tuning der Anlage verändern. Um diesen Film zu entfernen, kann entweder die Quarzröhre ausgebaut und bei ca. 700 °C in einem Röhrenofen ausgebrannt werden. Alternativ kann der Kohlenstofffilm durch Abreiben mit einem Isopropanol-getränkten, weichen Tuch entfernt werden, welches an einem Stab in die Quarzröhre eingeführt werden kann. Im Gegensatz zur Quarzöhre wird der Quarzstab kaum verschmutzt, weshalb bei diesem Abreiben mit einem Papiertuch für eine ausreichende Reinigung sorgt. Der Molybdänprobenhalter kann im Ultraschallbad mit destilliertem Wasser und anschließendem Trocknen mit einem Papiertuch gereinigt werden. Neben den Reinigungsarbeiten sollte regelmäßig der Wasserstand im Wasserstoffgenerator überprüft werden. In dem Wassertank des Wasserstoffgenerators befindet sich eine Tasche mit Austauscherharz, welches entsprechend den Herstellerangaben regelmäßig getauscht werden sollte. Die Wasserkühlung muss vor jedem Start der Anlage überprüft werden. Sollte der Kühlmittelstand zu stark abgefallen sein, wird ein 1:1-Gemisch aus destilliertem Wasser und Glysantine nachgefüllt. Alle zwei Jahre, sollte das Kühlmittel komplett ausgetauscht werden.

1.5 Wachstum von Diamant

1.5.1 Bekeimung (Seeding) von Siliziumsubstraten

Zum Wachstum von Diamant auf Siliziumsubstraten müssen Diamantpartikel als Nukleationskeime, sogenannte seeds, elektrostatisch auf die polierte Siliziumoberfläche aufgebracht werden. Dafür muss die Oberfläche gründlich von Staub, Fett und anderen Verunreinigungen befreit werden. Als sehr gründliche Reinigung hat sich das Waschen in einer Mischung aus Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid herausgestellt. Dazu werden die 1 cm x 1 cm großen Siliziumsubstrate in einem Becherglas mit 96% Schwefelsäure übergossen, sodass diese vollständig mit der Säure bedeckt sind. Im Anschluss wird mit einer Pipette tropfenweise 30 % H_2O_2 zugegeben, bis eine deutliche Blasenentwicklung in der Lösung beobachtet wird. Durch die Zugabe des H_2O_2 heizt sich die Lösung auf, was die Reinigung ebenfalls unterstützt. Das Becherglas kann für mehrere Minuten vorsichtig geschwenkt werden, um sicherzustellen, dass alle Flächen Kontakt mit der Säure haben. Nach 10 min. kann die Säure mit einer Pipette wieder entfernt werden. Die Substrate werden mehrmals mit destilliertem Wasser gespült und können im Anschluss in die Dispersion aus Wasser und Diamantpartikeln getaucht werden. Zur Untersuchung der Dichte an Nukleationskeimen auf der Oberfläche des Substrats wurden Dispersionen auf Wasserbasis mit 1 g/L, 0.5 g/L, 0.1 g/L und 0.05 g/L gemahlener HPHT Diamanten mit einem D50 von 1,83 μm hergestellt. Die gereinigten Siliziumsubstrate wurden jeweils in eine der Dispersionen gegeben und für 30 min im Ultraschallbad behandelt. Das Ultraschallbad durchmischt die Dispersion und bringt die Diamantpartikel in Kontakt mit der Oberfläche, an der sie über elektrostatische Effekte haften bleiben. Nach 30 Minuten werden die Platten entnommen und die noch auf der Oberfläche haftende Dispersion mit Stickstoff von dem Substrat geblasen. Die so behandelten Siliziumsubstrate wurden anschließend im Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abb. 16).

Die gezeigten Aufnahmen der Siliziumsubstrate, die in einer Dispersion mit Diamantsuspensionen der Konzentrationen 1 g/L, 0.5 g/L, 0.1 g/L und 0.05 g/L behandelt wurden, zeigen die Abhängigkeit der Anzahl der auf der Oberfläche immobilisierten Partikel von der ursprünglichen Konzentration in der Seeding-Lösung.

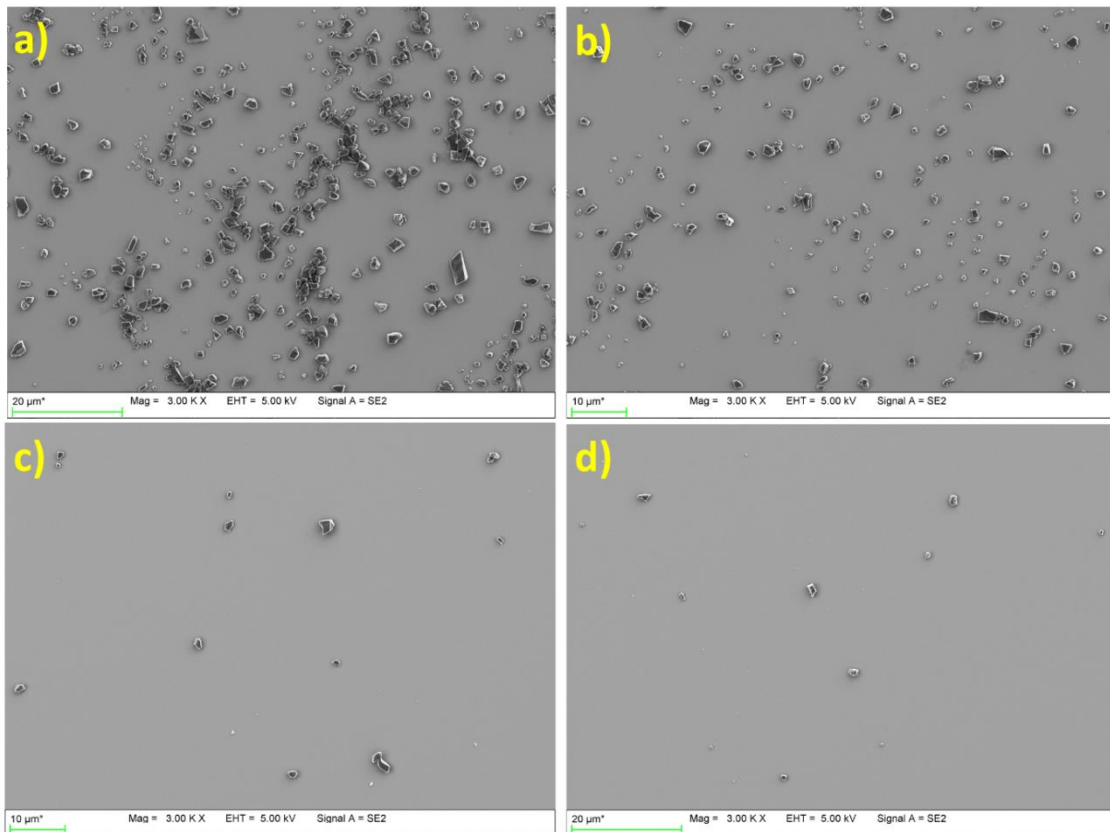


Abb. 16 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Siliziumsubstrate behandelt in a) 1 g/L, b) 0.5 g/L, c) 0.1 g/L und d) 0.05 g/L gemahlenem HPHT Diamanten in destilliertem Wasser. Die Teilchengröße der verwendeten Partikel betrug im Mittel 1,83 µm. Beschleunigungsspannung 5kV

Wie zu erwarten zeigen die Substrate aus den höher konzentrierten Suspension auch eine höhere Dichte an Partikeln auf der Oberfläche. Die Aufnahmen bei gleichem Vergrößerungsfaktor zeigen beispielhaft die Anzahl an Partikel auf der Oberfläche die stark von a) nach d) abnehmen. Zur Untersuchung der Anzahl der Partikel auf der Oberfläche des Substrats wurden gezielt sehr große Diamantpartikel mit einem D50 von 1,83 µm verwendet, um ein Zählen der Partikel auf der Oberfläche zu ermöglichen. Da man zum Wachstum von

dünnen Diamantfilmen eine möglichst hohe Dichte an Diamantpartikeln auf der Oberfläche des Substrats benötigt, sollte man zum einen wesentlich kleinere Partikel im zweistelligen Nanometer Bereich verwenden sowie eine Dispersion mit einer Konzentration von 1 g/L oder höher [113, 118, 119].

1.5.2 Wachstum nach Bekeimung mit gemahlenem HPHT-Diamant

Zum Wachstum von Diamantfilmen auf Nukleationskeimen aus HPHT-Diamant wurde ein Siliziumsubstrat mit einer 1 g/L Dispersion aus gemahlenen HPHT-Diamant und destilliertem Wasser für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Nach dem Trocknen des Substrats mit Stickstoff wurde dieses auf dem Molybdän-Probenhalter platziert und von unten in die CVD-Anlage eingebracht. Die Anlage wurde wie bereits beschrieben in Betrieb genommen (Kapitel 1.4.2) und ein Gasstrom von 300 sccm H₂ und 15 sccm CH₄ eingestellt, was einem CH₄-Anteil von ca. 5 % entspricht. Nach dem Zünden des Plasmas wurde der Druck auf 80 mbar erhöht und eine Leistung von 900 W am Mikrowellengenerator eingestellt. Nach ca. 5 Minuten wurde eine Temperatur von 750 °C erreicht und der Methan-Gasfluss wurde auf 6 sccm verringert, was einem CH₄-Anteil von 2% entspricht. Das Diamantwachstum wurde bei ca. 850 °C durchgeführt und nach 8 Stunden beendet. Der so erhaltene Diamantfilm wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie und Ramanspektroskopie untersucht (Abb. 17). Beide Untersuchungsmethoden bestätigen das Vorhandensein von Diamant.

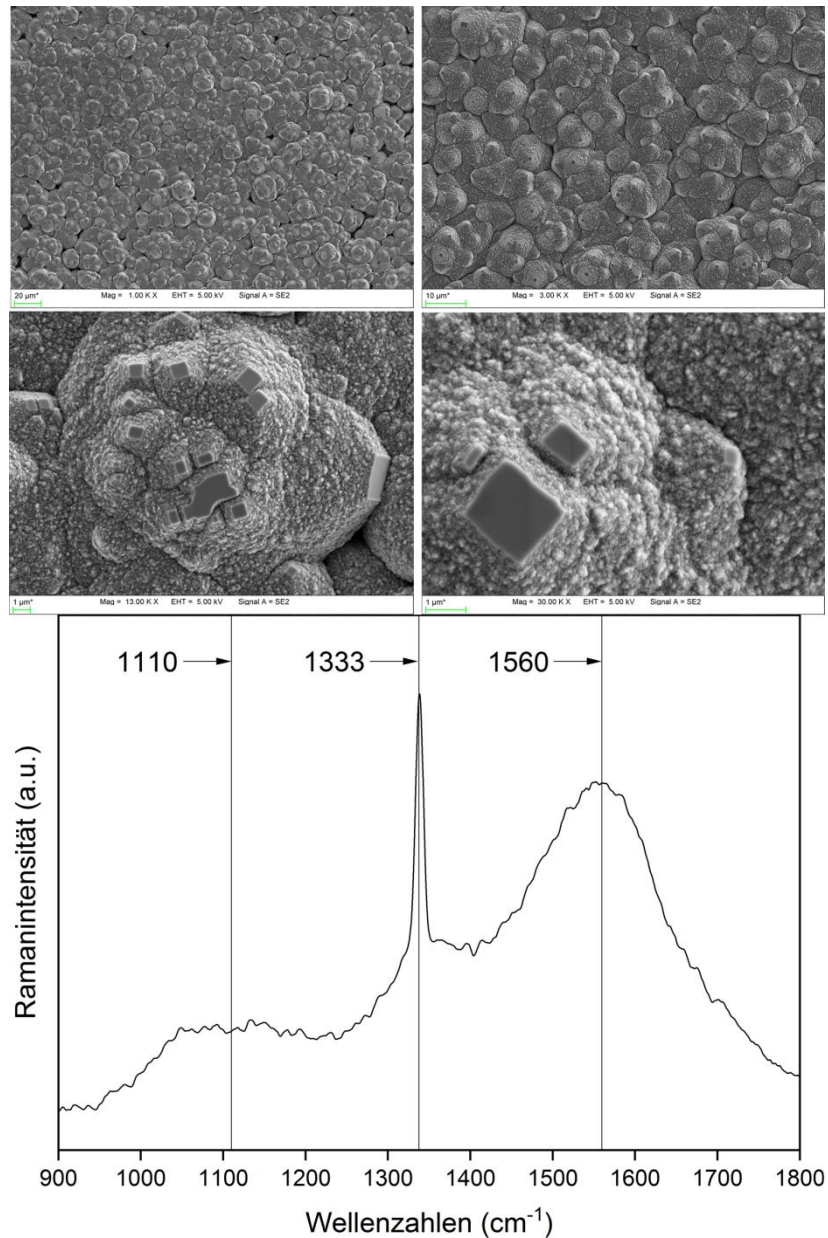


Abb. 17 Oben: Diamantfilm gewachsen auf gemahlenem HPHT-Diamant. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme. Beschleunigungsspannung 5kV
 Unten: Ramanspektrum des CVD Diamantfilms gewachsen aus zermahlenem HPHT Diamanten gemessen unter Verwendung eines 445 nm Lasers

Wie die Aufnahmen der Oberfläche des auf HPHT gewachsenen Diamanten zeigen, ist die Konzentration an Methan neben der Substrattemperatur ein entscheidender Faktor für die Morphologie der Oberfläche. Im Gegensatz zum auf DND gewachsenen Diamanten mit einer niedrigeren Methankonzentration zeigt der in Abb. 17 gezeigte Diamant nur noch wenige Bereiche mit kristalliner Morphologie. Die Oberfläche ist hauptsächlich aus aggregierten

Nanokristallen aus Diamant und ungeordnetem Grafit aufgebaut. Es wurde gezeigt, dass diese facettierten, kristallinen Bereiche vollständig ab einer Methankonzentration von ca. 3 % verschwinden [107].

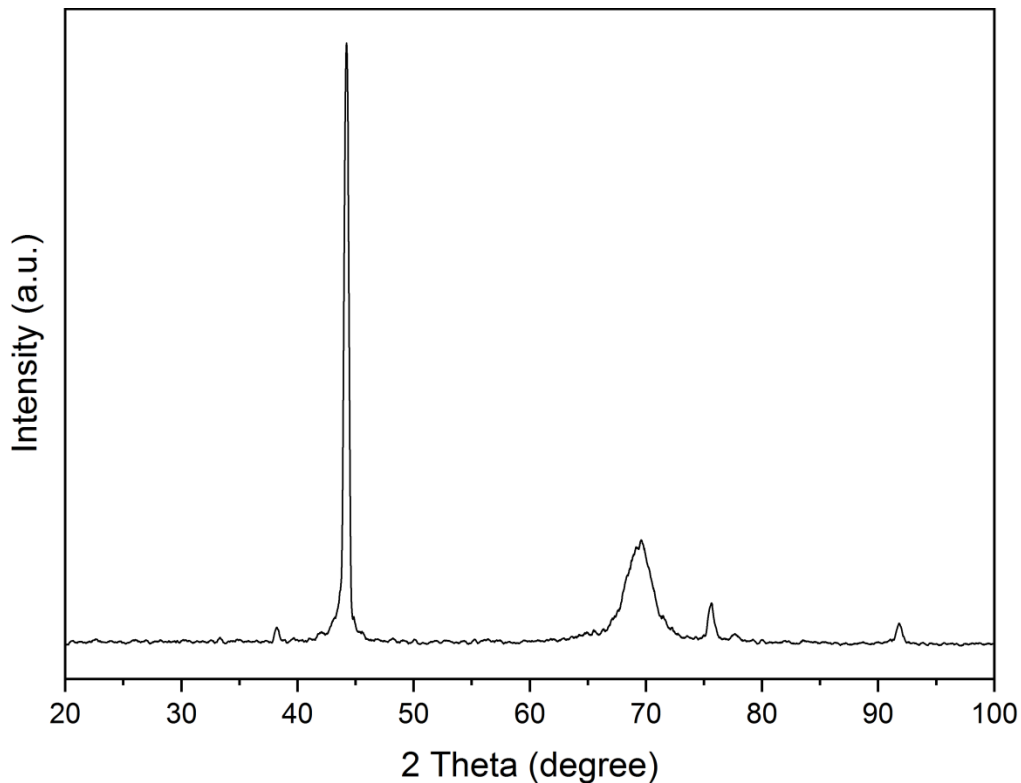


Abb. 18 XRD-Spektrum des auf HPHT-Diamanten gewachsenen Films. 44°: Diamant (111), 69°: Silizium (400), 76°: Diamant (220), 92°: Diamant (311) [120].

Im Raman-Spektrum kann die Qualität des Diamantfilms beurteilt werden. Der markante Peak bei 1333 cm^{-1} weist Diamant sehr verlässlich nach. Da der Diamant mit einer CH_4 -Konzentration von 2% gewachsen wurde, besitzt der D-Peak nur eine sehr geringe Intensität. Der G-Peak hingegen, bei ca. 1560 cm^{-1} besitzt im Vergleich zum auf DND gewachsenen Diamant eine wesentlich höhere Intensität als der soeben beschriebene D-Peak. Der G-Peak ist auf graphitischen Kohlenstoff zurückzuführen, der hauptsächlich an den Korngrenzen des Diamanten gefunden werden kann. Dies ist auch anhand des Signals bei 1110 cm^{-1} zu sehen welches durch Transpolyacetylene hervorgerufen wird [121].

1.5.3 Wachstum nach Bekeimung mit gemahlenem Detonationsnanodiamanten

Zum Wachstum von Diamantfilmen auf Nukleationskeimen aus Detonationsnanodiamant wird ein Siliziumsubstrat mit einer Dispersion von gemahlenen Detonationsnanodiamanten (5 g/L) in destilliertem Wasser für 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Nach dem Trocknen des Substrats mit Stickstoff wurde dieses auf dem Molybdän-Probenhalter platziert und von unten in die CVD-Anlage eingebracht. Die Anlage wurde wie bereits beschrieben in Betrieb genommen (siehe Kapitel 1.4.2) und ein Gasstrom von 300 sccm H₂ und 15 sccm CH₄ eingestellt. Dies entspricht einem Methananteil von ca. 5 %. Nach dem Zünden des Plasmas wurde der Druck auf 80 mbar erhöht und eine Leistung von 950 W am Mikrowellengenerator eingestellt. Nach ca. 5 Minuten wurde eine Temperatur von 750 °C erreicht und der Methan-Gasfluss wurde auf 3 sccm verringert, was einem CH₄ Anteil von 1% entspricht. Das Diamant-Wachstum wurde dann bei ca. 900 °C durchgeführt und nach 8 Stunden beendet. Der gewachsene Diamantfilm wurde im Rasterelektronenmikroskop und mittels Ramanspektroskopie bei einer Anregungswellenlänge von 445 nm untersucht (Abb. 19). Beide bestätigen das erfolgreiche Wachstum von Diamant.

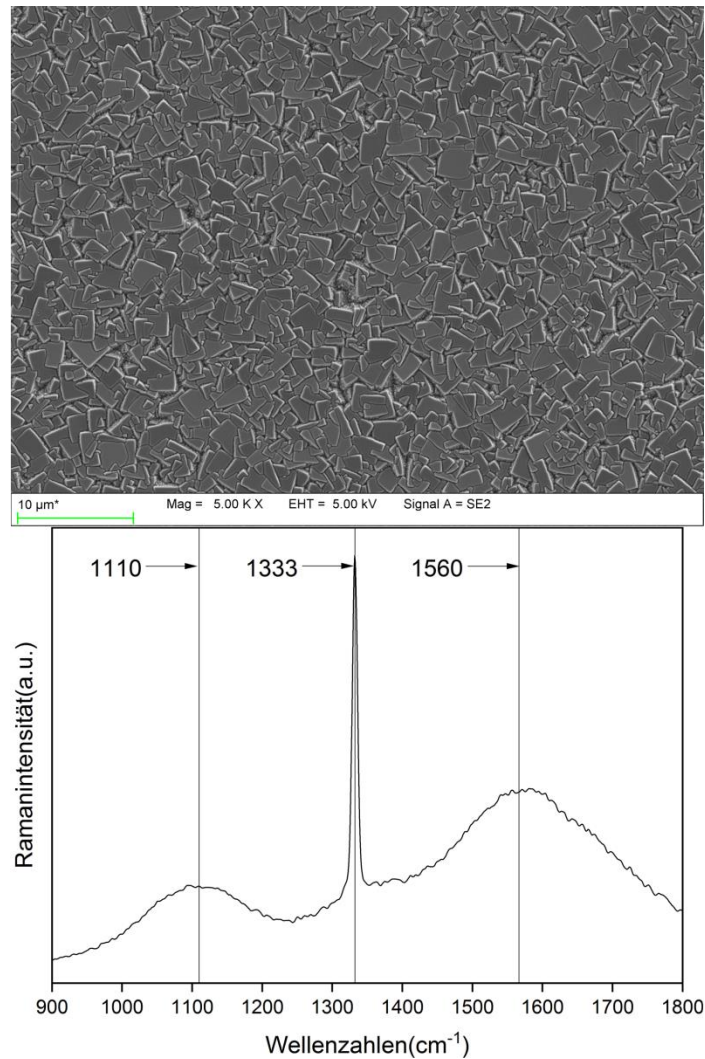


Abb. 19 Oben: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des gewachsenen CVD Films aus gemahlene Detonationsnanodiamanten. Unten: Ramanspektrum des Diamantfilms auf Siliziumsubstrat nach Bekeimung mit gemahlenem Detonationsnanodiamant. Anregungswellenlänge 445 nm.

Das Wachstum des Diamanten auf Basis der gemahlene Detonationsnanodiamanten zeigt deutliche Unterschiede in den rasterelektronischen Aufnahmen, im Vergleich zu dem Diamantfilm gewachsen aus gemahlene HPHT Diamanten. Ein Großteil der Oberfläche ist polykristallin strukturiert mit deutlich erkennbaren $[100]$ -Facetten. Diese facettierung kann durch die hohe Temperatur zwischen 900 – 950 °C entstehen [122] aber auch durch Stickstoff verursacht werden [123–125].

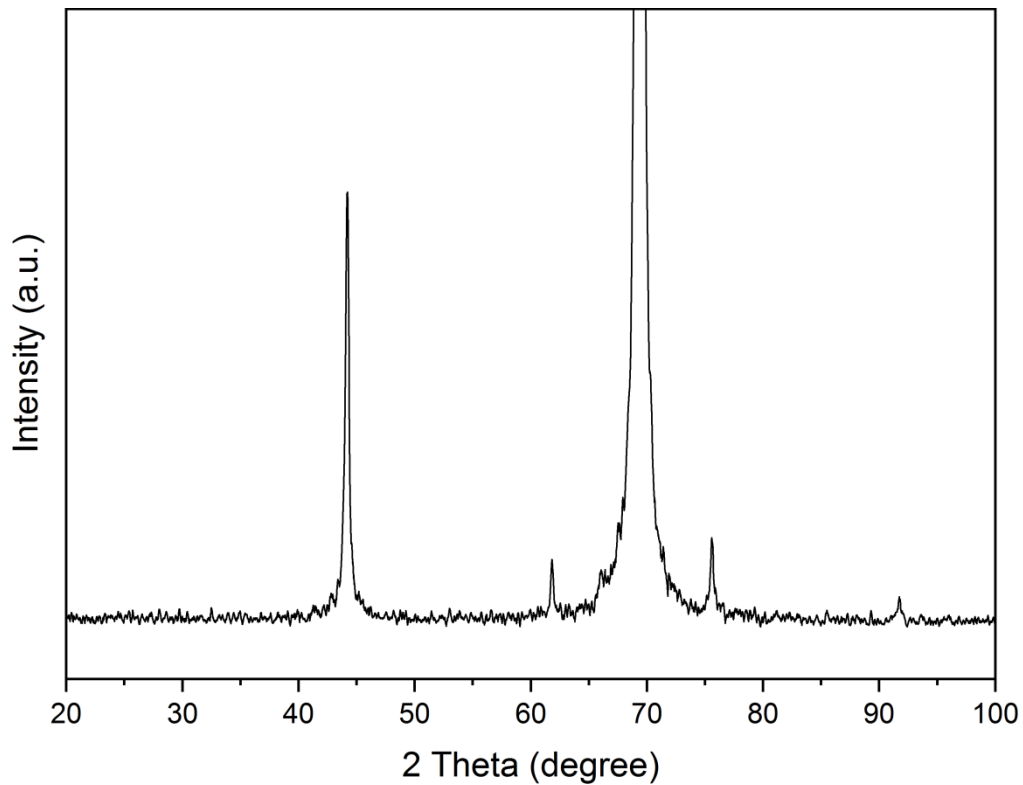


Abb. 20 XRD-Spektrum des auf Detonationsnanodiamanten gewachsenen Films. 44°: Diamant (111), 62°: β -Siliziumcarbid (220), 69°: Silizium (400), 76°: Diamant (220), 92°: Diamant (311) [120].

Das Ramanspektrum zeigt einen sehr prominenten Diamantpeak bei 1333 cm^{-1} mit dem G-Peak bei ca. 1550 cm^{-1} . Abhängig von der Menge an Methan im Gasstrom verändert sich das Verhältnis von Diamant zu G-Peak. Da der untersuchte Diamant mit nur 1% Methan in Wasserstoffstrom hergestellt wurde, hat dieser einen geringeren Anteil an sp^2 -Kohlenstoff als der aus HPHT-Nukleationskeimen gewachsene Diamant. Dies ist sichtbar an dem Verhältnis von Diamantpeak zu dem G-Peak bei 1550 cm^{-1} . Aufgrund der niedrigen Methankonzentration ist auch der D-Peak, der durch Defekte im graphitischen Gitter sowie durch Unordnung im Diamantgitter verursacht wird, zu erwarten bei 1355 cm^{-1} kaum sichtbar. Bei 1110 cm^{-1} sieht man das für CVD-Diamant typische Signal welches durch Transpolyacetylene hervorgerufen wird [121].

1.5.4 Zeitabhängigkeit des Diamantwachstums

Die Geschwindigkeit des Diamantwachstums kann durch viele Faktoren wie die Temperatur, Gasfluss, Gaszusammensetzung, Druck und Mikrowellenleistung gesteuert werden [15, 23, 24, 67, 69, 83]. Um die Wachstumsgeschwindigkeit von Diamanten in der Eigenbau-CVD-Anlage zu untersuchen, wurden Substrate mit den HPHT-Diamanten vorbereitet die auch für die Bekeimungsexperimente und das Wachstum von Diamant auf HPHT Nukleationskeimen verwendet wurden. Die verwendeten HPHT Partikel sind mit einem D50 von 1,83 μm hervorragend dafür geeignet sie mittels Rasterelektronenmikroskopie zu untersuchen. Eine Bekeimung mit Detonationsnanodiamanten wäre im Rasterelektronenmikroskop erst nach dem entstehen größerer Partikel sichtbar. Es wurde eine Konzentration von 0.1 g/L verwendet, um einzelne Partikel beim Wachstum beobachten zu können. Das gleichmäßige Wachstum wurde durch die Wahl der Wachstumsparameter gewährleistet. Die Versuche wurden bei einer Temperatur von 850 °C, einem Druck von 80 mbar, einer Mikrowellenleistung von 900 W und einem Gasfluss von 300 sccm H_2 und 3 sccm CH_4 durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wurde Diamant auf vier Siliziumsubstraten mit Bekeimung mit HPHT-Diamant für jeweils 1, 2, 4 und 8 Stunden abgeschieden. Die Substrate wurde im Anschluss mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abb. 21).

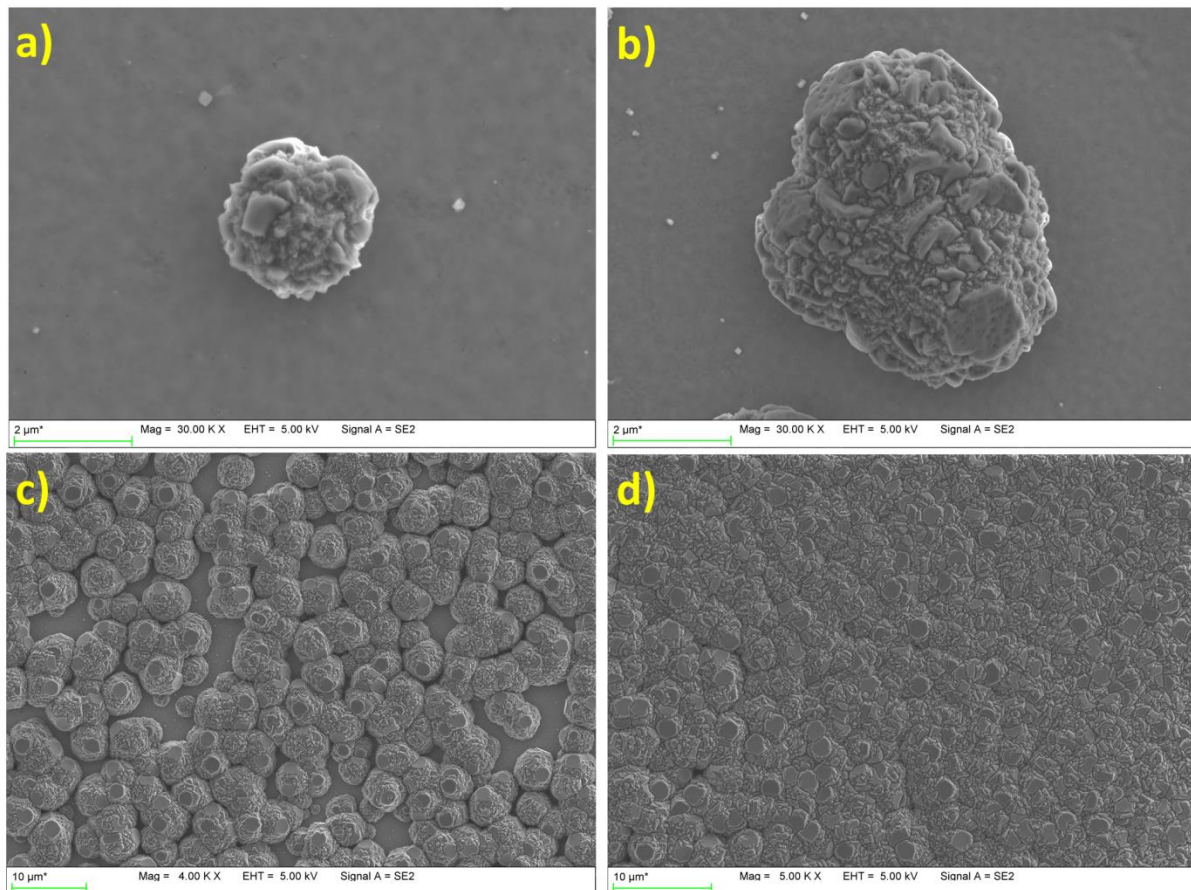


Abb. 21 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von mittels Gasphasenabscheidung erzeugten Diamanten nach a) 1h, b) 2h, c) 4h und d) 8h bei 5 kV Beschleunigungsspannung

Nach einer Stunde zeigten alle Partikel ein deutliches Wachstum auf ca. 3 μm. Es haben sich viele auf dem Siliziumsubstrat verteilte Diamantkugeln gebildet, an denen Wachstum stattfinden kann. Nur selten sieht man Partikel, die bereits ein benachbartes Partikel berühren. Nach zwei Stunden Wachstum sind die einzelnen Partikel auf ca. 5 μm herangewachsen. Es bilden sich erste facettierte Bereiche und einzelne Partikel kontaktieren benachbarte Partikel. Nach vier Stunden erreichen die Partikel eine Größe von ca. 5 μm – 10 μm. Ein Großteil der Diamantkugeln wächst mit benachbarten Partikeln zusammen. Das Siliziumsubstrat ist jedoch noch nicht vollständig bedeckt. Nach acht Stunden Wachstum hat sich ein Diamantfilm gebildet. Die Oberfläche zeigt viele facettierte Bereiche und das Siliziumsubstrat ist nicht länger sichtbar.

1.5.5 Diamantwachstum auf SiO₂ Partikel

Das Überwachsen von strukturierten Substraten aus SiO₂ mit Diamant kann dazu verwendet werden, dreidimensionale Diamantstrukturen zu erzeugen die eine besonders große Oberfläche oder auch Porosität aufweisen. Vor allem die Entwicklung von Nanosonden hat das Wachstum von Diamanten auf SiO₂ stark vorangebracht [126]. Diese Sonden bestehend aus einer Glasfaser die mit einer Schicht aus Diamant überwachsen wurde, konnten bereits in vielen Bereichen eingesetzt werden um Gase wie Wasserstoff [127] und Sauerstoff [128], wie auch den pH [129] und die Temperatur [130] zu detektieren. Aufgrund der hervorragenden Eigenschaften von SiO₂, seiner Hitzebeständigkeit und der vorhandenen Porosität wurde für die hier durchgeführten Versuche Kieselgel mit einer Partikelgröße von durchschnittlich 60 µm als Substrat ausgewählt, welches gemeinsam mit gemahlenem DND auf einem Siliziumsubstrat aufgebracht wurde. Zur Herstellung eines für das Diamantwachstum geeigneten Substrates werden 5 mg Kieselgelpartikel mit einer Größe von ca. 60 µm in 50 ml Wasser dispergiert. Zu dieser Dispersion werden 10 ml gemahlener DND als wässrige Dispersion mit 1 g/L gegeben. Das gereinigte Siliziumsubstrat wird mittig auf dem Boden des Becherglases platziert. Mit einem Spatel wird die Dispersion aus Kieselgel und DND vorsichtig aufgerührt. Über einen Zeitraum von 10 min beginnt das Kieselgel auf den Boden zu sinken, und setzt sich dabei auf dem Siliziumsubstrat ab. Über elektrostatische Anziehung lagern sich in diesem Zeitraum DND Partikel auf dem Siliziumsubstrat und dem Kieselgel an. Hat sich das Kieselgel vollständig abgesetzt, kann die überschüssige Dispersion mithilfe einer Pipette entfernt werden. Verbleibende Feuchtigkeit auf dem Siliziumsubstrat wird entfernt, indem das Substrat bei 130 °C für 30 min im Trockenschrank getrocknet wird, wobei noch mehr Diamantpartikel auf der Oberfläche des Kieselgels und des Siliziumsubstrats aufgebracht werden. Das so vorbereitete Substrat wird vorsichtig in die CVD-Anlage eingebracht. Zum Wachstum wird ein H₂-Fluss von 300 sccm und ein CH₄-Fluss von 9 sccm

eingestellt. Bei einer Mikrowellenleistung von 900 W wurde eine Temperatur von ca. 850 °C erreicht. Die Gasphasenabscheidung von Diamant wurde über einen Zeitraum von 8 Stunden durchgeführt. Nach Abkühlen der Probe wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen (Abb. 22), die die einzelnen Kieselgel-Partikel zeigen. Um das Wachstum von Diamant nachzuweisen, wurden ebenfalls ramanspektroskopische Untersuchungen durchgeführt (Abb. 23).

Die Aufnahmen mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigen deutlich die einzelnen Kieselgelpartikel. Trotz der schlechten Haftung der Partikel auf dem Siliziumsubstrat konnte eine hohe Partikeldichte auf der Oberfläche erzielt werden. Im Gegensatz zu den Experimenten mit Detonationsnanodiamanten und HPHT-Diamanten sind auf dem Kieselgel keine klaren Facetten oder Wachstumsrichtungen erkennbar.

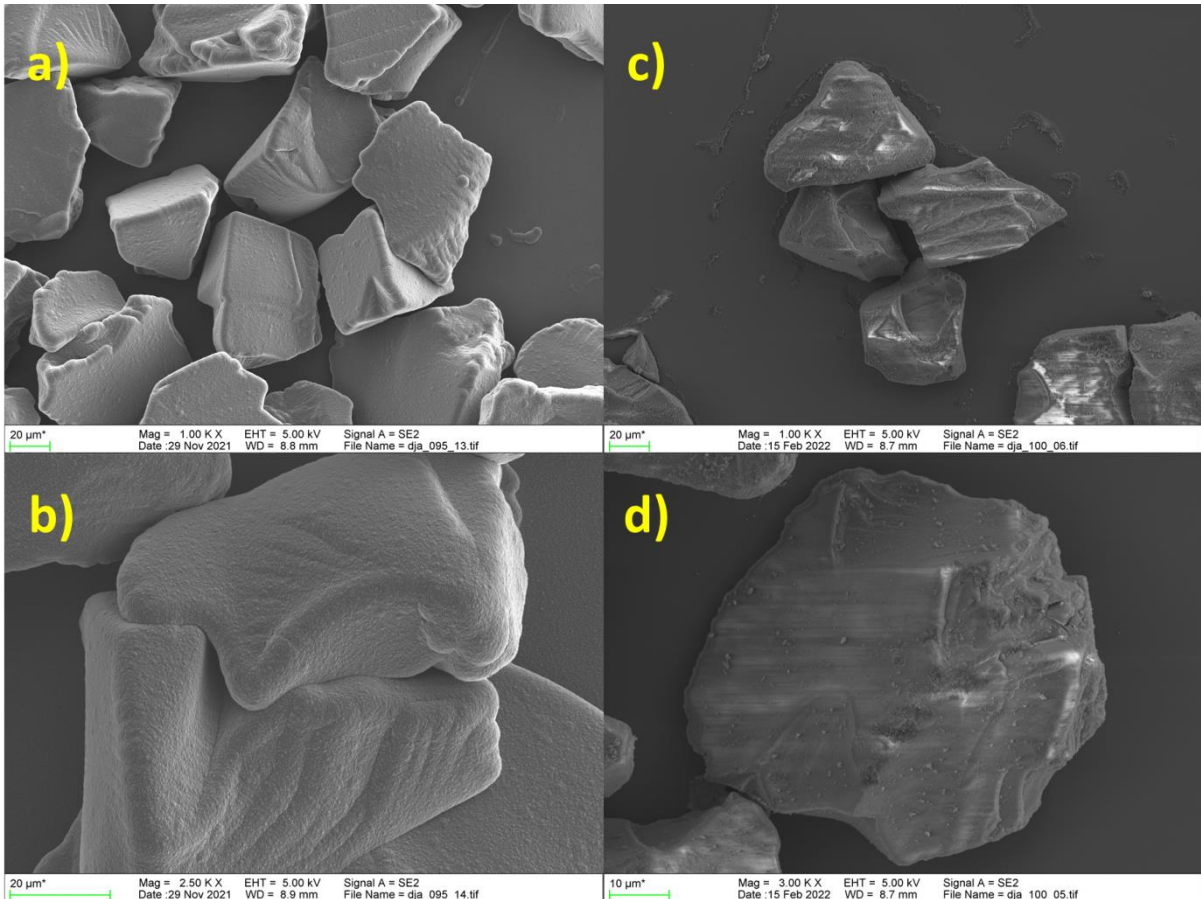


Abb. 22 Diamantwachstum auf Kieselgel-Substrat. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen repräsentativer Partikel, Beschleunigungsspannung 5kV, a), b) Kieselgelpartikel überwachsen mit Diamant, c), d) Kieselgelpartikel vor dem Diamantwachstum.

Dies kann auf die Methankonzentration von 3% in Wasserstoff zurückgeführt werden ab der gewachsener CVD-Diamant keine facettierung mehr zeigt [107]. Die hohe Methankonzentration wurde gewählt, um ein schnelleres Wachstum des Diamanten zu erreichen und um sicherzustellen, dass auch die Bereiche zwischen und unter den Kieselgelpartikel, die von dem Gasstrom aus dem Plasma nur schwer zu erreichen sind, Diamantwachstum zeigen [131, 132].

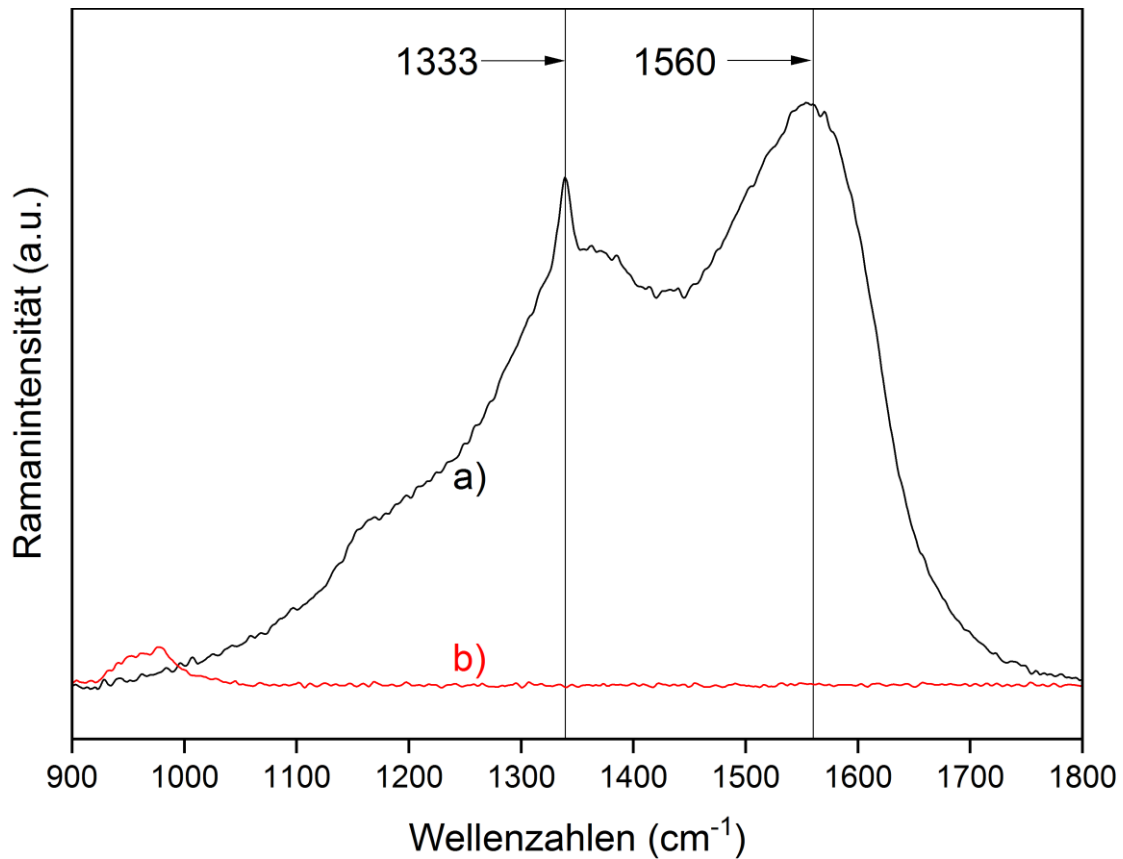


Abb. 23 Ramanspektrum gemessen mit einer Anregungswellenlänge von 445 nm. a) Spektrum des auf Kieselgel gewachsenen Diamanten sowie b) unbehandeltes Kieselgel auf Siliziumsubstrat

Das Ramanspektrum des auf dem Kieselgel gewachsenen Diamanten zeigt neben dem deutlichen Diamantpeak bei 1333 cm^{-1} auch einen starken D- und G-Peak. Dies ist zu erwarten, da bei dem Wachstum 3 % CH_4 verwendet wurden, was zu einer größeren Menge an sp^2 Kohlenstoff beim Wachstum führt. Auch die poröse Struktur des Kieselgels kann Grund für den ausgeprägten D- und G-Peak sein, da sich beim Wachstum kohlenstoffhaltige Fragmente, entstanden durch das Plasma, in die Poren einlagern können. Im Vergleich zu dem aufgenommenen Spektrum des unbehandelten Kieselgels ist ein deutlicher Anstieg an Signalen in dem für CVD-Diamanten typischen Bereich zu erkennen. Dieser erstreckt sich von ca. 1110 cm^{-1} erzeugt durch Transpolyacetylene über den Diamantpeak bei 1333 cm^{-1} den D-Peak bei 1345 cm^{-1} bis hin zum G-Peak bei 1560 cm^{-1} [121, 133, 134]. Das Verhältnis aus

Diamant zu G-Peak ist vergleichbar mit überwachsenen SiO₂ Strukturen aus der Literatur [135].

1.5.6 Zusammenfassung des Wachstum von Diamanten mittels MWCVD

Die als „Proof of Concept“ ausgelegten Versuche konnten wie oben genauer beschrieben in allen Experimenten beweisen, dass die Entwickelte und konstruierte Anlage in der Lage ist, Diamanten auf unterschiedlichen Nukleationskeimen wachen zu lassen. Es konnte gezeigt werden, dass Diamantwachstum mit unterschiedlicher Gaszusammensetzung wie auch das Überwachsen von SiO₂ Strukturen möglich ist. Die Konstruktion der Gaszuleitung erlaubt es neben Methan und Wasserstoff noch weitere Gase in die Anlage zu leiten, die dafür verwendet werden können, um den Diamanten zu dotieren oder Einfluss auf den Wachstumsprozess zu nehmen. Der modulare Grundaufbau und die Verwendung von Quarz als Einfassung für das Mikrowellenplasma erlauben einen schnellen, einfachen und vor allem günstigen Austausch der Reaktorkomponenten, was es ermöglicht, einen weiten Bereich an Additiven in die Anlage zu Leiten ohne diese permanent zu kontaminieren. Zuletzt konnte gezeigt werden, dass die Sicherheit der Anlage in weiten Bereichen verbessert werden konnte, indem eine Software entwickelt wurde, die permanent alle Parameter überwacht und die Anlage bei Zwischenfällen sicher und kontrolliert abschalten kann.

2 Efficient surface functionalization of detonation nanodiamond using ozone under ambient conditions


2.1 Einleitung

Die effiziente Modifizierung der Oberfläche von bulk-Diamant und Diamantpartikeln stellt einen wichtigen Aspekt zur Kontrolle der Eigenschaften von Diamantmaterialien dar. Neben der Hydrierung, die direkt nach dem Wachstum des Diamanten erfolgen kann, erlaubt die oxidative Aufarbeitung der Oberfläche einen wesentlich breiteren Bereich an Modifikationen. Das Erhitzen des Diamanten auf 750 °C unter Hochvakuum ermöglicht das Entfernen eines großen Teils der bereits vorhandenen Oberflächengruppen. Dies erhöht nicht nur den Anteil an sp^2 Kohlenstoff an der Oberfläche, sondern erlaubt auch den Aufbau einer neuen Oberfläche ohne den Einfluss der zuvor vorhandenen Oberflächengruppen. Die Verwendung von Ozon zur Reaktion mit sp^2 und sp^1 Kohlenstoff und der daraus resultierenden sekundär Ozonide erlauben ein breites Spektrum an Oberflächengruppen, die an der Oberfläche aufgebaut werden können. Je nach Aufarbeitung der Reaktion mit reduzierenden bzw. oxidierenden Reagenzien wie beispielsweise Natriumborhydrid oder auch Wasserstoffperoxid, kann eine Oberfläche erzeugt werden, deren Zusammensetzung hauptsächlich aus Alkoholen, Laktonen oder Carbonsäuren besteht. Welche Reagenzien und Reaktionsbedingungen für den Aufbau der einzelnen Gruppen benötigt werden, ist im folgenden Abschnitt zu finden.



Cite this: DOI: 10.1039/c9nr01716j

Efficient surface functionalization of detonation nanodiamond using ozone under ambient conditions†

Johannes Ackermann^a and Anke Krueger  ^{*a,b}

Oxidative treatment is an important method for the purification and functionalization of carbon nanomaterials. Here we report on the treatment of detonation diamond particles with ozone at low temperatures. The homogeneous reaction in colloidal dispersion opens up a novel path for the efficient and homogeneous functionalization of the surface of nanodiamond with ozonides. As these are stable under the chosen ozonolysis conditions, they can be transformed to a number of different surface groups in subsequent oxidative or reductive workup steps. This versatile method for the preparation of oxygen-terminated diamond nanoparticles provides excellent control over the composition of the surface moieties in a waste-free and easy to set up way.

Received 25th February 2019,
Accepted 27th March 2019

DOI: 10.1039/c9nr01716j

rsc.li/nanoscale

1 Introduction

Detonation nanodiamond has been applied in a large range of applications ranging from composite materials, tribology, imaging and drug delivery to thermal management.^{1–3} Many of these applications require a controlled surface termination or even secondary functionalization with small organic moieties such as aminated moieties⁴ or carboxylic acids^{5,6} to be able to attach functional molecules such as proteins, dyes or drugs onto their surface.^{7–9}

The large and rather highly reactive surface of detonation nanodiamond (DND) enables a broad range of chemical alterations like the oxidation of the surface to generate a high number of oxygen containing surface functional groups using oxidizers such as air, oxygen and ozone.^{7,8,10–13} These processes are not only used to modify the surface, but also to clean the DND from residues that are created during the detonation synthesis. These residues are mainly graphitic and other non-diamond carbons and are prone to oxidation at elevated temperatures.¹¹ After the first production of nanoscale diamond particles in the USSR in the 1960s,¹⁴ the main way of removing residues was the use of strong acids like concentrated nitric and sulfuric acid. This process is not only hazardous, but also generated up to

40% of the production cost of the DND.¹³ To mitigate the risk and reduce the cost of production, new methods were developed to clean the DND in a cheap and safe way. One option is the already mentioned use of gaseous oxidizers, like air, oxygen and ozone. The use of ozone not only provides a cheap and waste-free alternative to liquid oxidizers, but also leads to a DND surface that is accessible to further surface chemistry.

The results of ozone treatment at elevated temperature sparked interest to develop related methods to tailor a surface that is terminated mainly by one distinct functional group. Such a surface would facilitate the secondary functionalization of the diamond surface and enables to increase the surface loading of *e.g.* linker molecules due to the high amount of anchor groups.^{15,16} Considering the general mechanism of ozonolysis for a reaction with the surface of DND, one should be able to construct a wide variety of surface groups starting from the ozonides formed by the initial treatment with ozone.¹⁷

In this study, we report on an efficient method for the functionalization of DND using a combination of thermal annealing, the treatment with ozone and reducing and oxidizing agents at low temperature and in colloidal suspension. This treatment of DND not only enables cleaning and oxidation of the DND with ozone, but also allows to homogeneously modify the surface in a subsequent step. The composition of the surface has been analyzed qualitatively by FT-IR¹⁸ and Raman spectroscopy.¹⁹ To compare the number of functional surface groups the quantitative method of Boehm titration was used to determine the surface loading.²⁰

^aInstitute for Organic Chemistry, Julius-Maximilians University Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany. E-mail: anke.krueger@uni-wuerzburg.de

^bWilhelm Conrad Röntgen Center for Complex Materials Systems (RCCM),

Julius-Maximilians University Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

†Electronic supplementary information (ESI) available: Raman, XRD and IR spectroscopic data. See DOI: 10.1039/c9nr01716j

2 Results and discussion

2.1 Temperature dependency of ozone stability

Oxidation of DND with ozone has been used for cleaning and also modification of the surface. Commonly, this procedure is carried out at elevated temperatures to produce a large number of COOH, C=O and anhydride groups at the nanodiamond surface.¹³ It is known that the decomposition rate of ozone increases strongly at elevated temperature.²¹ This may lead to a decreasing ozone concentration or even a complete removal of the latter when the temperature is too high. To distinguish between the effect of ozone and that of oxygen that is inevitably contained in the gaseous mixture as carrier gas, experiments were therefore conducted at varying temperatures. The spectroscopic signature of ozone was followed by FTIR spectroscopy in the gas phase (Fig. 1).

At room temperature, the characteristic asymmetric stretching modes of gas phase carbon dioxide at 2361 cm⁻¹ and 2335 cm⁻¹ can be seen, also known as P and R branch.²² They serve as the reference for the normalization of the spectra. At lower wavenumbers, ozone shows four distinct bands at 1028 cm⁻¹ and 1056 cm⁻¹, representing the ν_3 antisymmetric stretch vibration, and at 2096 cm⁻¹ and 2122 cm⁻¹ for the $\nu_1 + \nu_3$ vibration with ν_1 being the symmetric stretch vibration.^{23,24} With increasing temperature, the intensity of the bands caused by the ozone fade, while the intensity of the bands caused by carbon dioxide persist. This implies, that at high temperatures a large part of the ozone is decomposed, thus not being available for the formation of ozonides on the diamond surface. Instead, high temperature treatment with ozone leads to results that are similar to the oxidation of DND with oxygen or air at these temperatures.^{10,11,24} To benefit from the properties of ozone and surface ozonides, all follow-

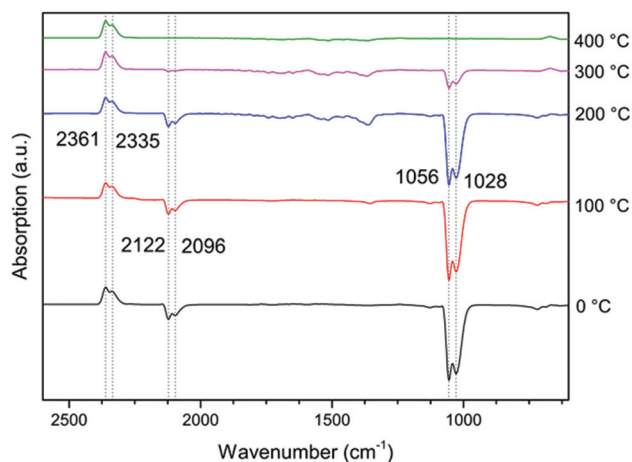


Fig. 1 FT-IR spectra of a gaseous mixture of carbon dioxide and ozone at varying temperatures. The concentration of carbon dioxide is not effected by a change in temperature thus the respective peak does not show a change in intensity. The decomposition of ozone on the other hand is dependent on the temperature showing a decrease in intensity with rising temperature.

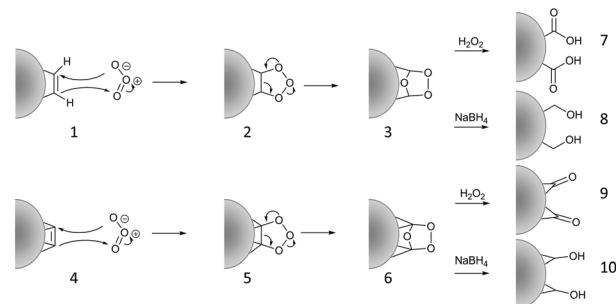
ing experiments were therefore conducted at room temperature to not only prevent the rapid decomposition of ozone but also to protect the ozonides that form during ozonolysis on the surface of the diamond and to exclude any reactions with elemental oxygen in the gas mixture (O₂ does not oxidize DND at ambient conditions). These ozonides are sensitive to high temperature and may decompose upon heating.^{17,25}

It is well known for the oxidation of unsaturated hydrocarbons that molozonides (2,5) that are initially formed upon reaction with ozone, rearrange to the ozonides (3,6). The hydrolysis of the latter under oxidizing conditions, *e.g.* using hydrogen peroxide, leads to the formation of carboxylic acids (7) in the case of π -bonds carrying at least one hydrogen atom, whereas fully alkylated π -bonds are transformed to ketones (9). Under reductive conditions, the primary (8) and secondary (10) alcohols are formed instead.¹⁷

This situation translates to the nature of the π -bonds on the diamond surface depending on the surface orientation. Scheme 1 exemplifies the reaction for the different types of diamond surface π -bonds.

2.2 Treatment of DND with ozone under ambient conditions

The treatment of DND with ozone at room temperature leads to the formation of ozonides which are stable under ambient conditions. In order to ensure a homogeneous reaction of all available surfaces, the treatment of powder samples with gaseous ozone was replaced by a method in a liquid system by dispersing the DND for the ozone treatment in dichloromethane (DCM) and introducing the ozone into this mixture. The high solubility of ozone in DCM represents an additional advantage over a solvent-free process, because it increases the concentration of ozone reacting with the surface. This solubility is temperature-dependent and is significantly increased at lower temperatures.^{26,27} During the reaction, the DND suspension is self-cooled to a temperature between -10 °C and 0 °C due to the evaporation of DCM, thereby further increasing the concentration of ozone in the solution. Experiments have shown that a reaction time of six hours is sufficient for the ozonolysis reaction to complete. This was determined by measuring FT-IR spectra in one hour intervals. After six hours, no noticeable further changes are observed in the spectra (Fig. S12[†]). A comparison of untreated DND and DND that has



Scheme 1 Reaction of ozone with π -bonds on diamond surfaces.

been treated for six hours in DCM with ozone can be seen in Fig. 2. The FT-IR spectra show a band at 960 cm^{-1} that is caused by ozonides present on the surface.^{28–32} Further bands of interest are located at 1630 cm^{-1} , representing the combination of C=C bonds,³³ hydroxyl groups²⁴ and adsorbed water. The band at 1728 cm^{-1} is composed of another ozone band^{23,28,31} and the carbonyl moieties already present in the starting material.³⁴

After the treatment with ozone, one can apply different reagents to transform the ozonides into other functional groups like carboxylic acids, carbonyl groups or alcohols.³⁵ As oxidative procedure, treatment with 30% aqueous hydrogen peroxide solution was chosen as a waste-free and green oxidation variant. The resulting oxidized **DNDox** was characterized using IR-spectroscopy and Boehm titration. Raman spectroscopy (Fig. S1–S3†) and powder XRD (Fig. S7†) confirmed the structural integrity of the diamond nanoparticles after the ozone treatment and the respective workup procedures (see ESI† for spectroscopic data). It was also shown that the workup treatment without prior ozone treatment did not result in a reaction of the DND surface under the applied conditions (Fig. S11†).

The FT-IR spectrum of **DNDox** (Fig. 2, spectrum c) shows bands commonly found for DND.^{13,36} The treatment with ozone and subsequent oxidation with hydrogen peroxide leads to an overall increase in intensity of bands associated with carboxylic functional groups.³⁴ At 1710 cm^{-1} the stretch vibration of C=O and at 1630 cm^{-1} the bending vibration of hydroxyl groups from adsorbed water and surface OH groups³⁶ overlapped by the C=C symmetric stretch vibration can be seen.²⁴ Of further interest is the band at 1590 cm^{-1} , that is observed

for the starting material DND. It is caused by the asymmetric COO stretch vibration of carboxylates present at the DND surface.³⁴ It is even more pronounced after oxidative workup of the ozonized material due to a significant number of carboxylic groups being formed and undergoing deprotonation in the aqueous reaction mixture. Their nature can also be confirmed by the absence of the band after washing **DNDox** with dilute hydrochloric acid and the increase of the intensity at 1710 cm^{-1} due to protonation of carboxylates to carboxylic acids. The broadened shoulder to higher wavenumbers from the 1710 cm^{-1} peak indicates the presence of keto groups. A contribution from ozonides to this shoulder can be excluded due to the absence of the concomitant band at 960 cm^{-1} . The keto groups are generated by the oxidation of ozonides at secondary sites on the surface, occurring *e.g.* in surface areas oriented in the (100) direction. A magnified presentation of the spectral region between 1500 and 1800 cm^{-1} can be found in the ESI (Fig. S9†).

Ozone-treated DND was also submitted to a reductive workup using sodium borohydride. The resulting reduced **DNDred** was characterized by FTIR (Fig. 2) and Boehm titration. In comparison to **DNDox**, the reduced **DNDred** shows only a comparatively weak signal at 1710 cm^{-1} (in relation to the OH related peak at 1630 cm^{-1}). Again one can see a band at $\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ that vanishes after the washing with dilute hydrochloric acid in the workup after reduction. These carboxylates are not generated by the ozone treatment but originate from the starting material and are not affected by NaBH_4 .

The results of the IR analysis are corroborated by Boehm titration of **DND**, **DNDox** and **DNDred** (Table 1). The quantitative analysis shows an increase of carboxylic and phenolic groups for **DNDox**, while **DNDred** shows an overall decrease of detectable surface groups. This is consistent with the interpretation that mainly primary and secondary aliphatic OH groups are formed upon treatment with NaBH_4 (Scheme 1), which cannot be captured by Boehm titration.³⁷ However, these can be detected by FT-IR and are responsible for the pronounced OH peaks at 1630 and 3300 cm^{-1} and the very intense band at 1100 cm^{-1} induced by the C–C–O out of phase stretching vibration of secondary alcohols.³⁴ An estimation of the number of functional groups per nm^2 can be found in the ESI (Table S1†).

For **DNDox** a moderate number of phenolic OH groups is detected by Boehm titration although such groups cannot be

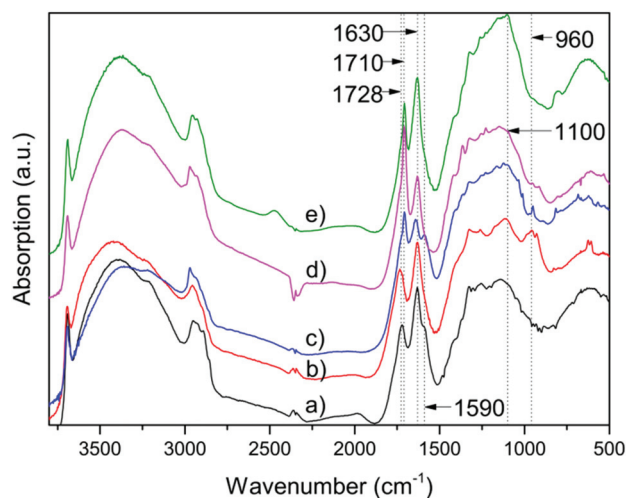


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) untreated DND (b) DND treated with ozone over a period of six hours (c) DND treated with ozone for 6 h and oxidation with hydrogen peroxide (d) DND treated with ozone for 6 h, oxidation with hydrogen peroxide and washing with dilute hydrochloric acid (e) DND treated with ozone for 6 h, reduction with sodium borohydride and washing with dilute hydrochloric acid (for magnification of region between 1500 – 1800 cm^{-1} see ESI Fig. S9†).

Table 1 Boehm titration of treated DND^a

Sample	Carboxylic ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Lactonic ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Phenolic ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
DND	246 ± 9	41 ± 12	6 ± 3
DNDox	232 ± 12	41 ± 13	54 ± 6
DNDred	199 ± 8	14 ± 6	2 ± 2

^a The Boehm titration of the ozonized DND cannot be carried out as the reagents used in the titration lead to partial hydrolysis of the ozonides.

explained by the reaction mechanism and the further experimental evidence. However, Boehm titration probes for pK_a values and not for the actual nature of the acidic groups. Therefore, other acidic OH functions such as in tertiary positions could be responsible for this finding.³⁸ Tertiary alcohols would be consistent with the proposed reaction as they cannot be further oxidized even with strong oxidants such as hydrogen peroxide. Additionally, it is known, that protons attached to fullerene-like structures can exhibit considerable acidity with pK_a values even below 4.^{39,40} Fullerene-like fragments are among the structural features that are present on pristine DND. On annealed diamond surfaces the fullerene-like properties have been confirmed in the past by respective reactivity *e.g.* in Bingel–Hirsch reactions.⁴¹

It has to be noted that oxygen containing surface groups existing at the beginning of the ozone treatment are not affected by this reaction.⁴² Only π -bonds on the diamond surface either in reconstructed surface areas or in grain boundaries, or areas with non-diamond carbon will be transformed into ozonides in the ozonolysis under ambient conditions. Therefore, OH and carboxyl groups of pristine DND will be present even after the surface treatment and can be detected in the respective IR spectra (Fig. 2).

2.3 Treatment of annealed DND with ozone

The efficiency of the ozone treatment not only depends on the available ozone concentration (which is controlled by the ozone generator setup, solvent and temperature) but also on the existence of reactive sites on the diamond surface. This translates to the number of C–C π -bonds on the surface, because other groups such as COOH and OH do not react with ozone.⁴² To increase the number of reaction sites on the surface, the amount of sp^2 -carbon has to be increased. This can be achieved by heating the DND at 750 °C in vacuum leading to annealed aDND.⁴³ Raman spectroscopy confirms a small increase in sp^2 -carbon (Fig. 3) after the annealing. This is indicated by the decreased intensity of the diamond peak at

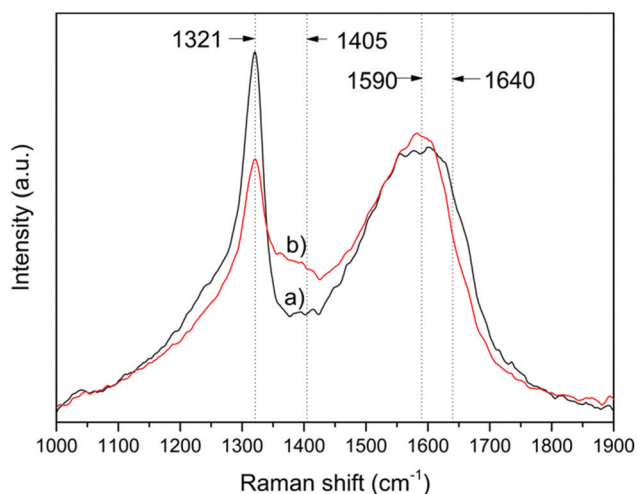


Fig. 3 Raman spectra of (a) DND and (b) aDND.

1321 cm^{-1} and the increased intensity for the D-band at 1405 cm^{-1} . Also the G-band at 1590 cm^{-1} is increased, while the band at 1640 cm^{-1} , primarily being caused by hydroxyl groups, is decreased.¹ After annealing, aDND is treated with ozone to form ozonides on the surface, which are visible in FT-IR spectroscopy (Fig. 4). Raman spectroscopy (Fig. S4–S6†) and powder XRD (Fig. S8†) confirmed the structural integrity of the diamond nanoparticles after the ozone treatment and the respective workup procedures.

A comparison of the FT-IR spectra of aDND before and after the treatment with ozone shows a significant change with similar patterns compared to pristine DND before and after ozone treatment. Again, a band at 960 cm^{-1} that is caused by ozonides on the surface is present, accompanied by the very intense ozonide peak at 1730 cm^{-1} .^{23,30} The band at 1632 cm^{-1} is caused by the bending vibration of hydroxyl groups from adsorbed water and residual OH groups and broadened by the C=C symmetric stretch vibration. It is clearly visible that in the case of aDND only a small fraction of this band is associated with alcohols. From the IR spectra of aDND after ozone treatment it can be seen, that the fraction of the band at lower wavenumbers is due to sp^2 -carbon. After ozonation, the π -bonds have reacted to ozonides, causing this band to be very small in intensity and the maximum shifting slightly to higher wavenumbers. The remaining signal is most likely due to adsorbed water as corroborated by the broad signal around 3300 cm^{-1} . Further, the C–H stretching mode is modified. This is due to *e.g.* the rehybridization of the carbon atoms of C=C surface bonds to sp^3 in the ozonides and the electronegative oxygen atoms to the carbon atom upon ozonation. Additionally, a prominent band at 1730 cm^{-1} appears caused by ozonides on the surface.^{23,30} As described for DND,

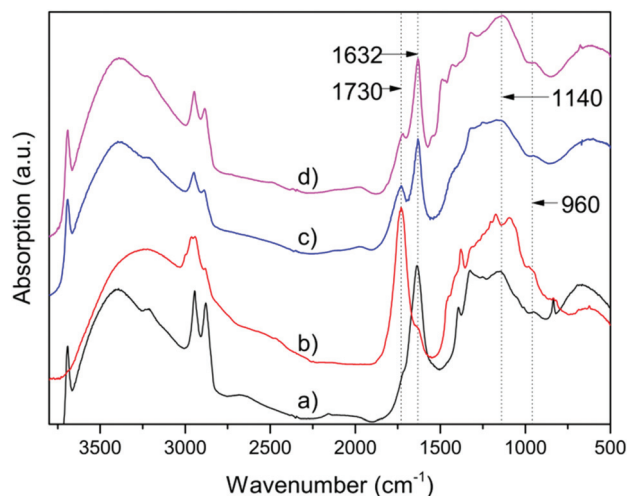


Fig. 4 FT-IR spectra of (a) untreated aDND (b) aDND treated with ozone over a period of six hours (c) aDND treated with ozone for 6 h, oxidation with hydrogen peroxide and washing with dilute hydrochloric acid (d) aDND treated with ozone for 6 h, reduction with sodium borohydride and washing with dilute hydrochloric acid (for magnification of region between 1500–1800 cm^{-1} see ESI Fig. S10†).

the ozonized **aDND** was subsequently treated either with 30% hydrogen peroxide solution (**aDNDox**), or reduced with sodium borohydride (**aDNDred**).

FT-IR spectra of **aDNDox** (Fig. 4) show again the transformation of the ozonides by the disappearance of the respective IR signals. Thus, the broad peak at $\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ is caused by the carboxyl and keto groups resulting from the hydrolysis of the ozonides. The reappearance of the OH peaks and the typical C–O vibrations of carboxyl groups in the range of $\sim 1100\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ corroborates this interpretation. At 1632 cm^{-1} the bands of hydroxyl groups, adsorbed water and residual C=C bonds overlap to form a single band. After oxidation, this band narrows and decreases in intensity due to transformation of sp^2 -carbon during the ozonolysis and subsequent oxidation.

Reduction of ozon-treated **aDND** proceeds similarly to the reduction of ozonized DND. FT-IR spectra of the reduced **aDNDred** can be seen in Fig. 4 showing the combination of C=C bonds and also hydroxyl groups at 1632 cm^{-1} . The intensity and the width of the band are decreased compared to **aDND**. The band at 1730 cm^{-1} confirms the presence of a small amount of carbonylic moieties (these can be formed in the hydrolysis when local NaBH_4 concentrations, *e.g.* in agglomerates do not suffice for an efficient *in situ* reduction). Furthermore, the very intense peak at 1140 cm^{-1} indicates the presence of large amounts of secondary and tertiary aliphatic alcohols.³⁴

Boehm titration of **aDND** shows the effect of annealing on the surface of the nanodiamond. Due to the high temperature during annealing, surface groups are desorbed in the form of water, carbon monoxide and carbon dioxide, leaving a surface with an increased amount of sp^2 -carbon.^{13,44} This is also confirmed by Boehm titration, showing a very low number of oxygen containing groups on the surface. Ozone treatment of the **aDND** then removes a fraction of sp^2 -carbon resulting in ozonides that can be oxidized or reduced in a subsequent step. This increases the amount of carboxylic groups roughly by a factor of 4 while lactones are increased by a factor of 2. The value attributed by Boehm to phenolic alcohols shows a similar behavior for **aDND** as for DND, occurring in higher numbers for oxidized diamond than for reduced diamond and can be related also to non-phenolic, tertiary alcohols (see above) and acidic protons attached to fullerene-like structural features. The removal of sp^2 -carbon during ozonolysis can also be detected by Raman spectroscopy (Fig. 5). **aDND** shows a band at 1405 cm^{-1} with increased intensity compared to the oxidized and reduced **aDND**. Also the diamond peak at 1321 cm^{-1} shows the lowest intensity for **aDND** compared to **aDNDox** and **aDNDred**. An estimation of the number of functional groups per nm^2 can be found in the ESI (Table S2†).

As can be seen from Tables 1 and 2, the initial amounts of the different functional groups for thermally treated **aDND** are very low compared to pristine DND. This is due to the thermal desorption and partial reconstruction of the DND surface at $750\text{ }^\circ\text{C}$. Furthermore, the number of carboxylic groups after ozonolysis and oxidative workup for **aDND** are increasing to

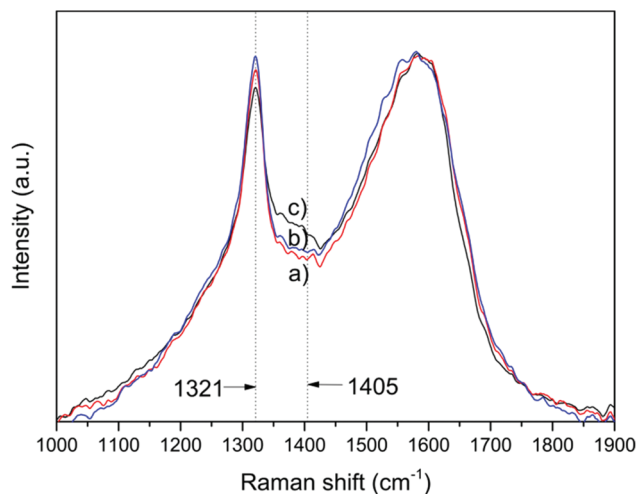


Fig. 5 Raman spectra of (a) **aDND** treated with ozone for 6 h and subsequent oxidation with hydrogen peroxide, (b) **aDND** treated with ozone for 6 h and reduction with sodium borohydride and (c) untreated **aDND**.

Table 2 Boehm titration of treated **aDND**

Sample	Carboxylic ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Lactonic ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Phenolic ($\mu\text{mol g}^{-1}$)
aDND	54 ± 2	11 ± 3	3 ± 1
aDNDox	222 ± 13	24 ± 10	25 ± 9
aDNDred	206 ± 7	25 ± 11	11 ± 3

values slightly lower than for pristine DND. This is related to the fact that all C=C bonds are ozonized and COOH and C=O groups are generated depending on the number of C–C bonds attached to the respective C=C bond.

3 Experimental

Safety note: All experiments using ozone require appropriate safety measures such as ventilation according to local legislation. Ozone can cause damage to the respiratory tract even at low concentrations.

3.1 Temperature dependency of ozone stability

The experimental setup consists of a glass tube with an inner diameter of 2 cm located inside a furnace. The furnace is heating a section of 15 cm of the glass tube. The glass tube is connected *via* PVC-tubing to an ozone generator OZ 502/10 by Fischer generating a mixture of ozone and oxygen at a power of 100 W with 1 liter per minute gas flow. The necessary oxygen is provided by an oxygen concentrator 525KS built by DeVilbiss, that feeds 93% oxygen into the ozone generator. The exiting gas, leaving the furnace, is then passed through a cuvette by Beckmann-RIIC Ltd, which is suitable to measure IR-spectra of gases. Both ends of the cuvette are capped with sodium chloride windows. The gas stream is passed through the cuvette for several minutes to flush it thoroughly. After the

cuvette was closed and disconnected from the setup, the FT-IR spectrum was immediately measured.

3.2 Preparation of annealed nanodiamond

A ceramic boat was filled with 10 g detonation nanodiamond purchased from Gansu Lingyun Corp. and dried for 24 h at 130 °C. The container was placed inside an airtight ceramic tube located inside a furnace. The ceramic tube was slowly evacuated over a period of 24 h. When the vacuum reached below 5×10^{-2} mbar the furnace was heated to 750 °C with 5 K min⁻¹. The pressure stayed below 10^{-2} mbar during the whole process. After two hours at 750 °C, the furnace was left to cool at 5 K min⁻¹ before the sample was taken out.

3.3 Ozonolysis

To a three-neck round-bottom flask equipped with a gas inlet and containing 5 g of diamond powder, 50 ml of dichloromethane were added using a dropping funnel connected to the flask. The dichloromethane was slowly added to prevent the rise of diamond material on the container walls. The oxygen concentrator 525KS by DeVilbiss was turned on to stabilize the flow rate and to flush the ozone generator with oxygen. After five minutes, the ozone generator OZ 502/10 by Fischer was turned on and set to a power of 100 W and a flow-rate of 1 l min⁻¹ producing ~ 6 g h⁻¹ of ozone. The ozone-oxygen mixture ($\sim 5\%$ O₃ in O₂) was bubbled through the diamond nanomaterial dispersion for six hours. After six hours the ozone generator was turned off, while the oxygen flow was maintained to remove unreacted ozone. The sample was recovered by centrifugation and dried at 130 °C for 2 h.

3.4 Oxidation of nanodiamond material

After the removal of the residual ozone, an aqueous solution of 30% hydrogen peroxide (Fischer Chemicals) was added in small portions. The gas flow that was produced by the oxygen generator and a water bath at 40 °C was used to slowly remove the dichloromethane simultaneously and gradually replacing it by hydrogen peroxide solution, to always keep the nanomaterial in dispersion. After complete removal of dichloromethane, the reaction was stirred over night at room temperature. The nanomaterial was then separated by centrifugation and washed several times with water and dilute hydrochloric acid to remove any residual hydrogen peroxide and other unwanted side products. For centrifugation, a Mikro 220R by Hettich was used at 15 000 rpm. After washing, the material was dried at 130 °C for 2 h and characterized.

3.5 Reduction of nanodiamond material

2 g of sodium borohydride (Acros Organics), was added to a 0.1 M sodium hydroxide solution (VWR). This solution was slowly added to a round bottom flask containing the nanodiamond suspension. The gas flow that was produced by the oxygen generator and a water bath at 40 °C was used to slowly remove the dichloromethane by evaporation. As the dichloromethane evaporates it was replaced by the sodium borohydride solution. After the removal of the dichloromethane, the reac-

tion mixture was stirred over night at room temperature. The solid nanomaterial was separated by centrifugation to remove the reducing solution and any present side products. After washing with dilute hydrochloric acid and water, the material was dried at 130 °C and characterized.

3.6 Analysis

Boehm titration. Boehm titration was performed using the method by Adelhelm *et al.*⁴⁵ Briefly, to analyze the existing groups on the carbon surface, two liters of 0.01 M sodium hydroxide (NaOH), sodium carbonate (Na₂CO₃) and sodium bicarbonate (NaHCO₃) solutions were prepared. The dried nanomaterial was mixed with each of the bases to allow for a reaction between the acidic surface groups and the base to occur. After 3 days of stirring, the solid was filtered off and 0.01 M hydrochloric acid was added. The last step includes the titration of the prepared solutions with 0.1 M sodium carbonate (Na₂CO₃) solution. For this titration the Autotitrator HI901 by Hanna Instruments was used in combination with a HI1330 pH-electrode. The amount of surface groups can then be determined by the consumption of the sodium carbonate (Na₂CO₃) solution.

IR spectroscopy. All shown DRIFT spectra were measured with the DRIFT spectrometer Nicolet iS5 by Thermo Fischer Scientific. Samples were dried for two hours at 130 °C and let stand to cool in a desiccator to keep moisture uptake at a minimum. The gaseous samples were measured with a FT/IR-430 by Jasco. While measuring, the gases were contained inside a UG-03 glass measurement chamber by Beckmann-Riic Ltd. with an optical path length of 10 cm. The chamber was closed on both sides with sodium chloride windows with a thickness of 5 mm.

Raman spectroscopy. Raman spectra were measured using a DXR Raman Microscope by Thermo Scientific. A laser with a wavelength of 445 nm was used in conjunction with an extended range grating.

XRD spectroscopy. Powder XRD spectra were measured using a AXS D8 Discover powder X-ray diffractometer equipped with Lynx-Eye detector in reflection geometry by Bruker using Cu-K_{α1} radiation ($\lambda = 154.06$ pm). The diffraction patterns were recorded and analyzed with the Bruker AXS Difracc-Suite.

4 Conclusions

We have shown that treatment of **DND** and **aDND** with ozone at ambient pressure and temperature in colloidal suspension leads to the efficient generation of ozonides on the nanodiamond surface and thus differs significantly from oxidation procedures using oxygen or air. The described ozone treatment procedure is suitable to alter the present moieties on the surface of diamond nanoparticles without the need for heating or increased pressure. Due to the stability of ozonides at room temperature on the diamond surface, one can use known reaction procedures for the further transformation of the ozonides. This opens up a wide variety of subsequent

alterations. Ozonolysis of DND and aDND followed by oxidation or reduction shows a general increase in the number of oxygen containing surface groups. These were mainly aliphatic alcohols, ketones and carboxylic acids. The reported method represents not only an efficient and waste-free tool for the surface modification of diamond but also for the removal on non-diamond carbon.

Author contributions

A. K. and J. A. conceived the experiments, J. A. carried out the experiments, J. A. and A. K. carried out data analysis and A. K. and J. A. wrote the paper.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The funding by the Deutsche Forschungsgemeinschaft in the framework of FOR1493 (KR3316/6-2) is gratefully acknowledged. We thank Dr Sara Ranjbar for support of the XRD measurements.

Notes and references

- V. N. Mochalin, O. Shenderova, D. Ho and Y. Gogotsi, *Nat. Nanotechnol.*, 2012, **7**, 11–23.
- O. A. Williams, *Nanodiamond*, Royal Society of Chemistry, 2014.
- H. Girard, J. Arnault, S. Perruchas, S. Saada, T. Gacoin, J.-P. Boilot and P. Bergonzo, *Diamond Relat. Mater.*, 2010, **19**, 1117–1123.
- G. Jarre, S. Heyer, E. Memmel, T. Meinhardt and A. Krueger, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2014, **10**, 2729–2737.
- J.-C. Arnault, T. Petit, H. Girard, A. Chavanne, C. Gesset, M. Sennour and M. Chaigneau, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 11481–11487.
- P. Happel, T. Waag, M. Schimke, S. Schweeberg, A. Muzha, K. Fortak, D. Heesch, L. Klask, M. Pilscheur and F. Hoppe, *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**, 1802873.
- I. Petrov, O. Shenderova, V. Grishko, V. Grichko, T. Tyler, G. Cunningham and G. McGuire, *Diamond Relat. Mater.*, 2007, **16**, 2098–2103.
- X. Xu, Z. Yu, Y. Zhu and B. Wang, *J. Solid State Chem.*, 2005, **178**, 688–693.
- T. Rendler, J. Neburkova, O. Zemek, J. Kotek, A. Zappe, Z. Chu, P. Cigler and J. Wrachtrup, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 14701.
- O. Shenderova, I. Petrov, J. Walsh, V. Grichko, V. Grishko, T. Tyler and G. Cunningham, *Diamond Relat. Mater.*, 2006, **15**, 1799–1803.
- S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin, S. O. Kucheyev and Y. Gogotsi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11635–11642.
- A. Krueger, M. Ozawa, G. Jarre, Y. Liang, J. Stegk and L. Lu, *Phys. Status Solidi A*, 2007, **204**, 2881–2887.
- O. Shenderova, A. Koscheev, N. Zaripov, I. Petrov, Y. Skryabin, P. Detkov, S. Turner and G. Van Tendeloo, *J. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 9827–9837.
- V. V. Danilenko, *Phys. Solid State*, 2004, **46**, 595–599.
- X. Q. Zhang, R. Lam, X. Xu, E. K. Chow, H. J. Kim and D. Ho, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 4770–4775.
- A. Krueger and D. Lang, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 890–906.
- R. Criegee, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1975, **14**, 745–752.
- T. Petit and L. Puskar, *Diamond Relat. Mater.*, 2018, **89**, 52–66.
- M. Mermoux, S. Chang, H. A. Girard and J.-C. Arnault, *Diamond Relat. Mater.*, 2018, **87**, 248–260.
- L. Schmidlin, V. Pichot, M. Comet, S. Josset, P. Rabu and D. Spitzer, *Diamond Relat. Mater.*, 2012, **22**, 113–117.
- C. Hewes and R. Davison, *AIChE J.*, 1971, **17**, 141–147.
- P. E. Martin and E. F. Barker, *Phys. Rev.*, 1932, **41**, 291–303.
- F. Su, J. G. Calvert and J. H. Shaw, *J. Phys. Chem.*, 1980, **84**, 239–246.
- T. Shimanouchi, *Tables of Molecular Vibrational Frequencies*, US Government Printing Office, Washington, DC, 1972.
- E. Bernatek and M. Hvatum, *Acta Chem. Scand.*, 1960, **14**, 836–840.
- J.-P. Deng, C.-Y. Mou and C.-C. Han, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, 1997, **5**, 1033–1044.
- M. P. Anachkov, F. Cataldo and S. K. Rakovsky, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, 2004, **12**, 745–752.
- H. Kühne, S. Vaccani, T.-K. Ha, A. Bauder and H. H. Günthard, *Chem. Phys. Lett.*, 1976, **38**, 449–455.
- C. K. Kohlmiller and L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 2578–2583.
- O. Horie and G. Moortgat, *Atmos. Environ., Part A*, 1991, **25**, 1881–1896.
- D. B. Mawhinney, V. Naumenko, A. Kuznetsova, J. T. Yates, J. Liu and R. Smalley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 2383–2384.
- D. Garvin and C. Schubert, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 807–808.
- D. Craig, J. Shipman and R. B. Fowler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 2885–2891.
- N. Colthup, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, Elsevier, 2012.
- S. G. Van Ornum, R. M. Champeau and R. Pariza, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 2990–3001.
- A. Krüger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A. Aleksenskii, A. Y. Vul' and E. Osawa, *Carbon*, 2005, **43**, 1722–1730.
- H. Boehm, *Carbon*, 1994, **32**, 759–769.
- W. Reeve, C. M. Erikson and P. F. Aluotto, *Can. J. Chem.*, 1979, **57**, 2747–2754.
- P. J. Fagan, P. J. Krusic, D. H. Evans, S. A. Lerke and E. Johnston, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9697–9699.

- 40 G. Van Lier and P. Geerlings, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **289**, 591–601.
- 41 P. Betz and A. Krueger, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 2578–2584.
- 42 R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.*, 1973, **33**, 145–178.
- 43 G. Jarre, Y. Liang, P. Betz, D. Lang and A. Krueger, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 544–546.
- 44 Y. V. Butenko, V. Kuznetsov, E. Paukshtis, A. Stadnichenko, I. Mazov, S. Moseenkov, A. Boronin and S. Kosheev, *Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostruct.*, 2006, **14**, 557–564.
- 45 J. Schönherr, J. Buchheim, P. Scholz and P. Adelhelm, *C*, 2018, **4**, 21.

Modification of detonation nanodiamond surfaces using ozone under ambient conditions

Johannes Ackermann, Anke Krueger*

Institute for Organic Chemistry, Julius-Maximilians University Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg, Germany

*anke.krueger@uni-wuerzburg.de

Supporting information

Raman spectra:

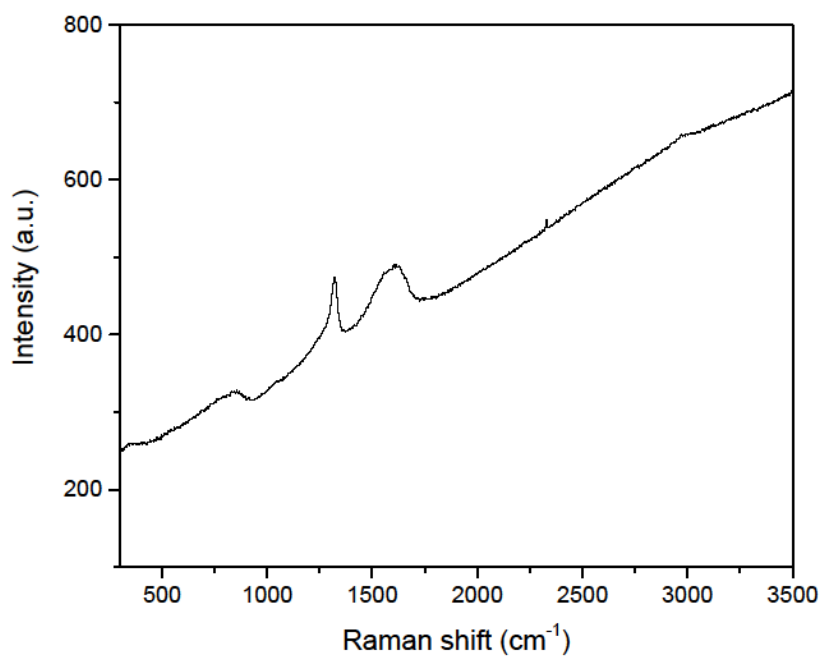


Fig. S1 Raman spectra of DND

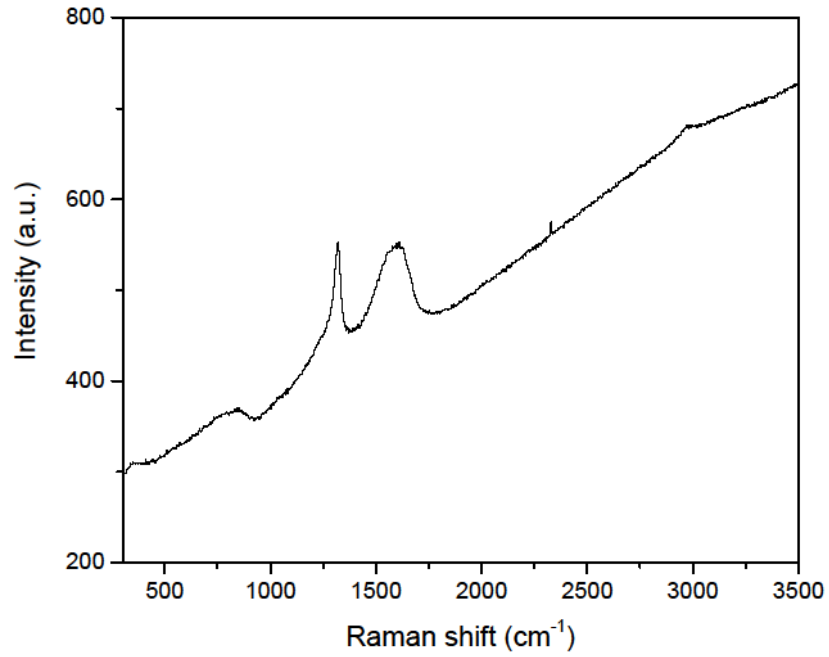


Fig. S2 Raman spectra of DNDox

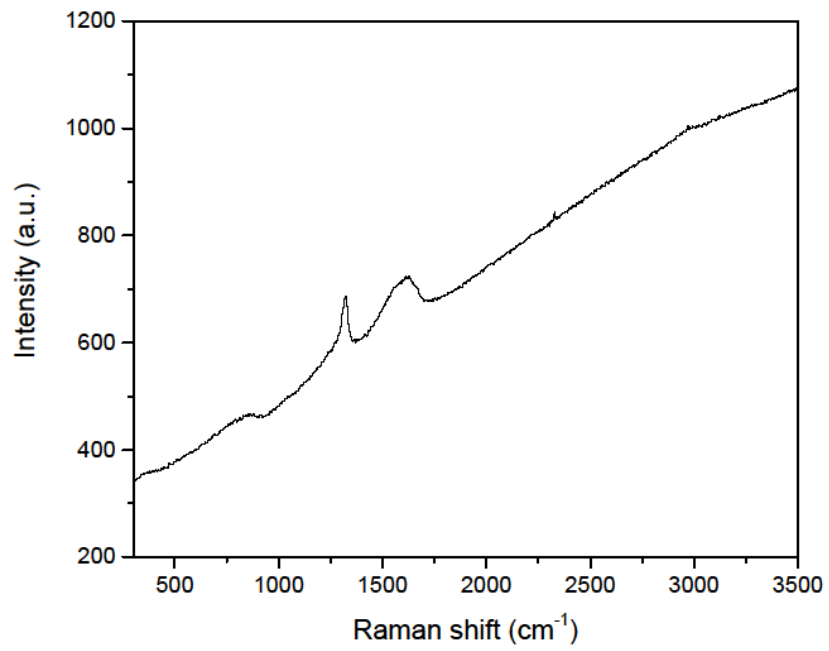


Fig. S3 Raman spectra of DNDred

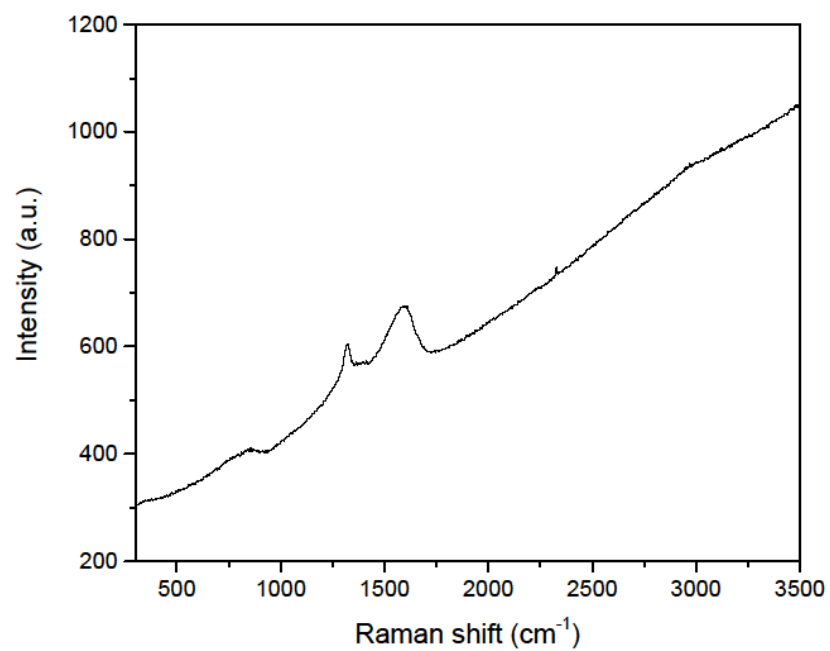


Fig. S4 Raman spectra of aDND

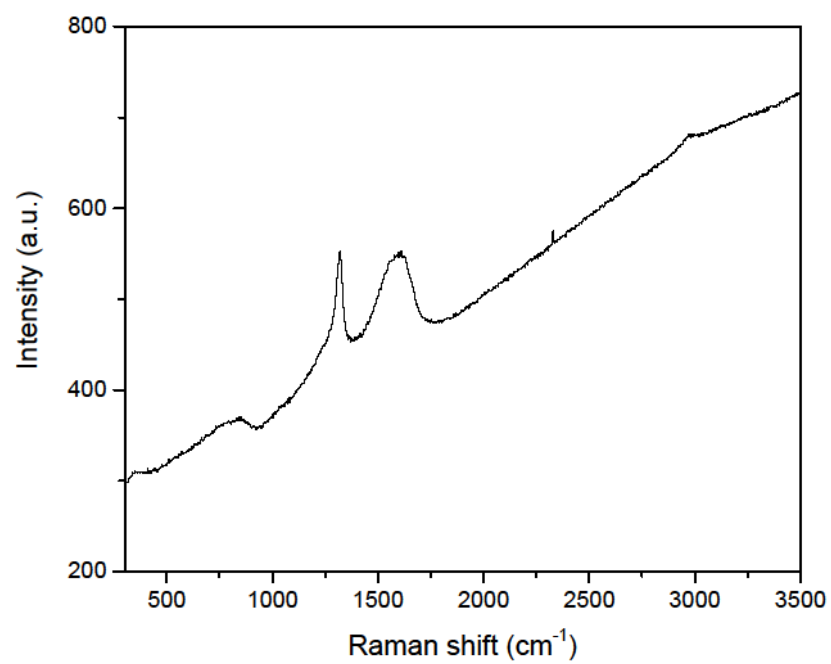


Fig. S5 Raman spectra of aDNDox

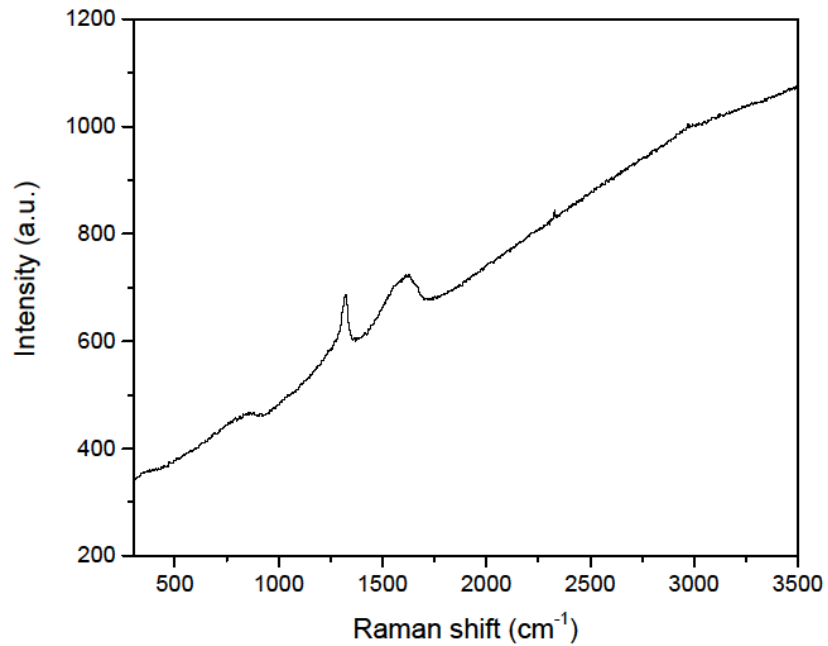


Fig. S6 Raman spectra of aDNDred

XRD spectra:

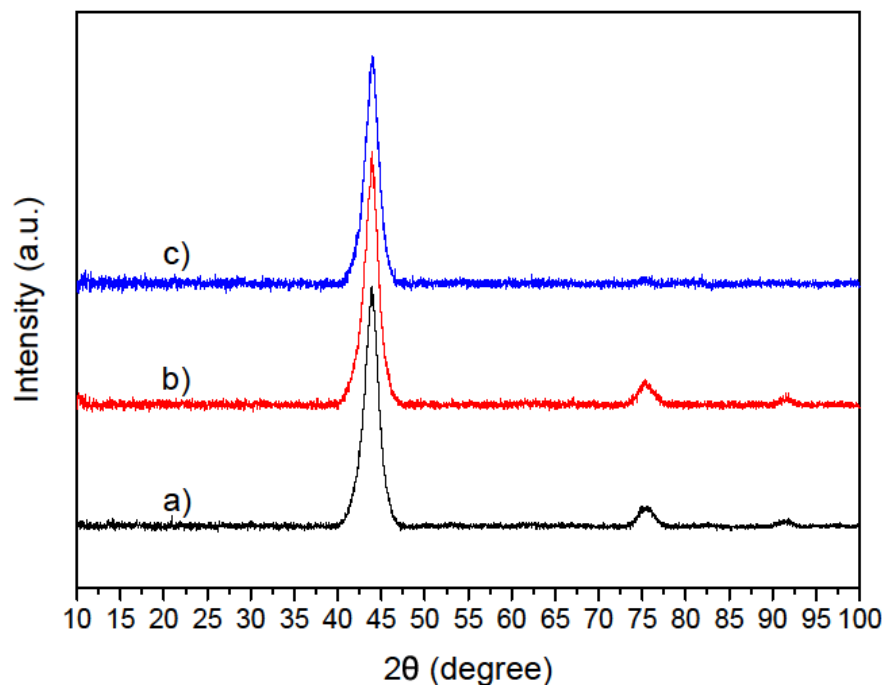


Fig. S7 XRD spectra of a) untreated DND b) DND treated with ozone and oxidized with H_2O_2 c) DND treated with ozone and reduced with $NaBH_4$

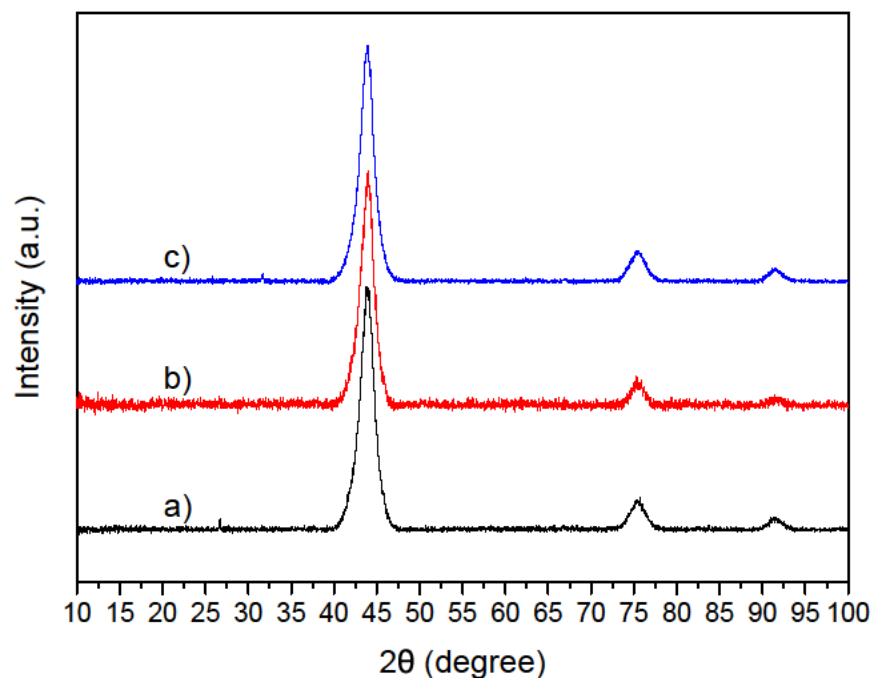


Fig. S8 XRD spectra of a) untreated aDND b) aDND treated with ozone and oxidized with H_2O_2 c) aDND treated with ozone and reduced with $NaBH_4$

Determination of required reaction time

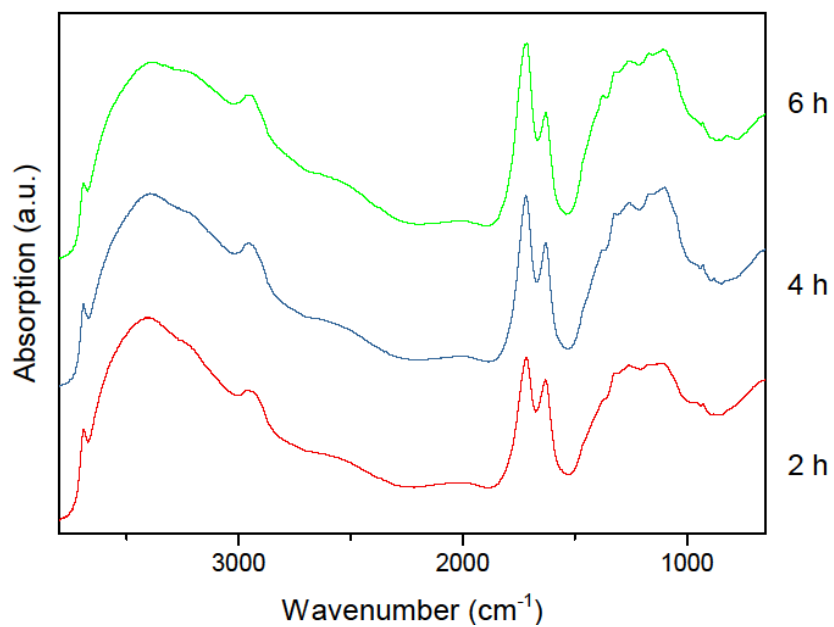


Fig. S9: IR spectra of ozone treated DND after different reaction times for ozonolysis under ambient conditions.

3 Highly sensitive and reproducible quantification of oxygenated surface groups on carbon nanomaterials

3.1 Einleitung

Wie effektiv eine Methode zur Modifizierung der Oberfläche von Diamant ist, kann nur überprüft werden, indem die Zusammensetzung der Oberfläche qualitativ und quantitativ untersucht wird. Seit vielen Jahren werden Verfahren wie die Infrarotspektroskopie, Ramanspektroskopie, TPD oder XPS verwendet, um einen Einblick in die Zusammensetzung der Oberfläche zu erhalten. Alle aufgelisteten Methoden sind vorzüglich geeignet, um qualitative Analysen der Oberfläche zu erstellen, jedoch sind sie gar nicht bzw. nur bedingt in der Lage, die Oberfläche auch quantitativ zu analysieren. Aus diesem Grund wurde ein Verfahren weiterentwickelt, welches schon seit mehreren Jahrzehnten als Boehm-Titration bekannt ist. Diese Methode erlaubt eine präzise Quantifikation azider sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen wie beispielsweise Alkohole, Laktone und Carbonsäuren. Verwendet werden zur Analyse drei Basen mit unterschiedlicher Basenstärke. Diese Basen, in steigender Basenstärke Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat und Natriumhydroxid reagieren in einem nasschemischen Prozess mit den auf der Oberfläche befindlichen Gruppen in Abhängigkeit von deren pKs Wert. Die durch die Reaktion bedingte Veränderung der Konzentration der Basenlösungen kann mithilfe eines mehrstufigen Titrationsprozess exakt bestimmt werden, was im folgenden Abschnitt näher erläutert wird.



Highly sensitive and reproducible quantification of oxygenated surface groups on carbon nanomaterials

Johannes Ackermann^a, Anke Krueger^{a, b, *}

^a Institute for Organic Chemistry, Julius-Maximilians University Würzburg, Am Hubland, D-97074, Würzburg, Germany

^b Wilhelm Conrad Röntgen Center for Complex Materials Systems (RCCM), Julius-Maximilians University Würzburg, Am Hubland, D-97074, Würzburg, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 October 2019

Received in revised form

21 February 2020

Accepted 29 February 2020

Available online 6 March 2020

ABSTRACT

The quantification of surface groups is a key characterization for different carbon materials as their behavior in colloidal dispersion, their interaction with proteins, drugs or polymers as well as their aggregation behavior strongly depend on the type and number of surface groups. Some of the most challenging groups are those containing oxygen as the typical characterization methods do not allow for a highly sensitive and reproducible quantification of carboxylic, lactonic and alcoholic groups. The only known wet-chemical method that is able to yield quantitative results is the Boehm titration. However, this method is also known to be extremely demanding regarding procedure compliance, requires large amounts of sample, and leads to rather large standard deviations. Here we report on a significantly improved titration method for the quantification of oxygen containing surface groups. All methodical aspects like sample preparation, reaction time, filtration medium, volumetric and gravimetric methods have been optimized, leading to the detection of carboxylic, lactonic and alcoholic groups with a standard deviation of $\pm 1 \mu\text{mol/g}$ while using only small amounts of sample material. The method has been successfully applied on a broad variety of hydrophilic and hydrophobic carbon materials including nanodiamond, partially graphitized nanodiamond, multiwall carbon nanotubes and acetylene black.

© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Control and knowledge of the amount and type of carbon surface functional groups (CSF) is essential to understand the interaction between carbon nanomaterials and their surroundings [1–4]. Especially oxygen containing CSF are important to understand the interaction with aqueous systems that can typically be found in biological systems. They are responsible for a variety of interactions such as hydrogen bonds and electrostatic forces. Established methods like temperature programmed desorption (TPD), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) or elemental analysis can be used to calculate the total amount of oxygen containing CSF. However, when it comes to the quantification of accessible groups and the actual type of e.g. acidic groups, additional information is needed as the above-mentioned methods determine all groups, including those buried

in aggregates etc. For carbon materials with low amounts of CSF like carbon nanotubes [5–7] or carbon nanoions [8] these methods are often not precise enough to give results for comparison [9]. TPD and TGA model-based signal deconvolution and comparison with literature is needed to specify the exact amount of CSF [10]. However, values are most often not available for truly comparable materials. A more cost effective and precise method to determine the kind and amount of CSF is the acid-base titration of the groups with different acidity. This titration, named after its inventor *H. P. Boehm* [11], has drawn increasing attention over the last 20 years by scientists interested in the composition of the surface of carbon materials. The method provides a convenient way to characterize the surface of particles and has been used for a wide range of materials [12–15]. Originally developed in 1994, it is used for the quantification of oxygen containing surface groups, such as phenolic hydroxyl groups (and other acidic OH groups), lactones and carboxylic acids. The quantification is achieved by treating the materials with three different base solutions of different basicities, i.e. sodium hydroxide (NaOH), sodium carbonate (Na_2CO_3) and sodium bicarbonate (NaHCO_3) [11]. The required normality of the solution is still under discussion and commonly varies between 0.01 M and 0.1 M,

* Corresponding author. Institute for Organic Chemistry, Julius-Maximilians University Würzburg, Am Hubland, D-97074, Würzburg, Germany.

E-mail address: anke.krueger@uni-wuerzburg.de (A. Krueger).

depending on the reference used [2,6,9,11,12,15–19]. Investigations by Adelhelm et al. [9,18], showed no difference in the results obtained using a normality in the given range for the base solution [18]. The reaction of the existing surface functional groups with the base solution depends on their respective pK_a values and thus bases with different strength will lead to the deprotonation of different types of groups. This process is greatly affected by external influences such as CO_2 in the air, the setup of the titration itself, the materials used, the time it takes for the solutions to equilibrate and many more. Major efforts have been made to standardize the Boehm titration and to remove these external influences, leading to comparable and precise results with the goal of a cheap and easy analysis tool for detecting and quantifying carbon surface functional groups (CSF) [9,17,18]. Despite the method's ability to analyze nearly any material that can be prepared for titration, some materials have proven to be difficult in analysis due to factors like nanoscopic structural features, hydrophobicity, adsorption on the surface and in pores [17], as well as the formation of molecules during pyrolysis processes that alter the acid base reaction and need to be removed prior to analysis [20].

Here we report on the further development of the method towards applicability also for very hydrophilic and hydrophobic nanocarbons with high and low surface group coverage, and a significantly improved reproducibility. The latter enabled us to apply this new procedure even to multi-walled carbon nanotubes with extremely low surface functionalization. For all investigated carbon nanomaterials the error from triplicate measurements could be reduced by more than an order of magnitude.

2. Materials and methods

2.1. Materials and solutions

Detonation nanodiamond (DND) was purchased from *Gansu Lingyun Corp.* Acetylene black (AB) was obtained from *Alfa Aesar* (Carbon Black, acetylene 39724), multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) from *Bayer Material Science* (baytubes® C 150 P). Sodium carbonate and sodium bicarbonate solution (0.01 N) were prepared from powdered sodium carbonate purchased from *Grüsing GmbH* and sodium bicarbonate from *Fisher Chemical*. Sodium hydroxide and hydrochloric acid solutions (0.01 N) were prepared using 0.1 N standard solutions. For sodium hydroxide *AVS Titrimorm* 0.1 N by *VWR Chemicals* was used. The required sodium hydroxide solutions were prepared from this standard solution that was sealed to prevent any reaction with carbon dioxide. The hydrochloric acid solution was prepared using 0.1 N hydrochloric acid by *Fisher Chemicals*.

2.2. Surface modification of carbon materials

2.2.1. Annealing of DND

aDND is produced by adding 5 g DND to a ceramic vial that was dried for 24 h at 130 °C. The vial was placed inside an airtight ceramic tube located inside a vacuum furnace. The ceramic tube is evacuated over a period of 24 h. When the vacuum reached below 5×10^{-2} mbar, the vacuum furnace is heated to 750 °C at a rate of 5 K min^{-1} . The pressure stayed below 10^{-2} mbar during the process. After 2 h at 750 °C, the furnace is left to cool to room temperature at 5 K min^{-1} before the sample is taken out of the furnace [21].

2.2.2. Oxidation of carbon materials

The oxidation is carried out according to a procedure previously published by us [21]. In brief, 200 ml dichloromethane and 5 g of carbon material are added to a 300 ml round bottom flask. The

carbon powder is dispersed using an ultrasonic bath (*Bandelin Sonorex Digitec*). The dispersion is stirred for 6 h while a stream of ozone and oxygen is bubbled through the flask. The ozone is prepared using an ozone generator (*Fischer OZ 502/10*) connected to an oxygen concentrator (*DeVilbiss 525 KS*). The ozone generator is set to a power of 100 W and to a flow of 1 L per minute. After 6 h, 100 ml of 30% hydrogen peroxide solution (*Fisher Chemicals*) are added for the oxidative hydrolysis of the ozonides. The flask is heated to 50 °C to evaporate the dichloromethane. After all dichloromethane is evaporated, the reaction mixture is left to cool over night while stirring the dispersion. 100 ml of 0.5 M hydrochloric acid are added. The carbon material is then separated using centrifugation and washed several times with water until the solution shows neutral pH. The carbon powder is dried over night at 130 °C.

2.3. Experimental setup

The titrations are carried out using the potentiometric titrator HI 901 with a HI 1330 pH probe by *Hanna Instruments*. The titrator is capable of using a dynamic titration method cutting down on time and increasing the precision. A single titration takes roughly 5 min. For the titrator solution a 0.01 M sodium carbonate solution is used. The specific settings for the machine can be found in chapter S1 in the supporting information.

2.4. Titration procedure

The procedure is visualized in a flow chart in the supporting information (chapter S8) indicating all experimental steps and ensuing calculations (see SI for scheme). All measurements are carried out in an air-conditioned laboratory at 20 °C.

2.4.1. Sample and reagent preparation

To ensure that all CSF are in their equilibrium state for neutral conditions (irrespective of prior treatments), the samples are washed with doubly distilled water (free of dissolved carbon dioxide and stored in an airtight container) at pH 7 (see Fig. 1). The sample material is added to a sealable flask that is flushed with nitrogen to remove any residual carbon dioxide. The doubly distilled water is added and the flask is sealed. It is then placed inside an ultrasonic bath for 30 min until the sample is dispersed evenly throughout the water. For hydrophobic samples this process can take longer. The sample is isolated using centrifugation, ensuring only minor contact to carbon dioxide from the atmosphere. The supernatant is tested with a pH indicator and the washing is repeated until the pH is neutral. The sample is dried in a desiccator under vacuum. After the vacuum drying, the sample is placed in a 130 °C drying cabinet for another 24 h. This ensures the removal of any residual water that is adsorbed on the surface or trapped in cavities and pores. If drying leads to the formation of larger aggregates, these are crushed using a mortar. To ensure homogeneous particle size, a sieve with a mesh size of 300 μm is used to provide small particles that can be easily dispersed using an ultra-sonic bath.

The 0.01 N hydrochloric acid solution, that is needed for back titration is prepared by diluting a 0.1 N hydrochloric acid solution of high purity (at least analytical grade).

To ensure an accurate normality determination, all solutions are titrated with a 0.01 N sodium carbonate solution. This titrant is prepared by drying 2 g of high purity sodium carbonate at 130 °C. This ensures the removal of any hydrates that may have formed due to the hygroscopic nature of the sodium carbonate. Temperatures above 120 °C also remove any sodium bicarbonate by transforming it to sodium carbonate at the given temperature [22,23]. 1.06 g of

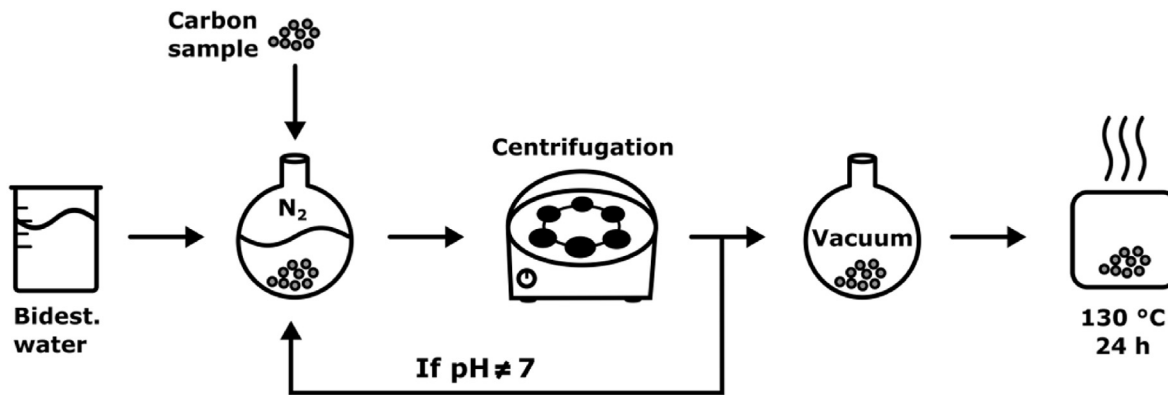


Fig. 1. Sample preparation prior to titration.

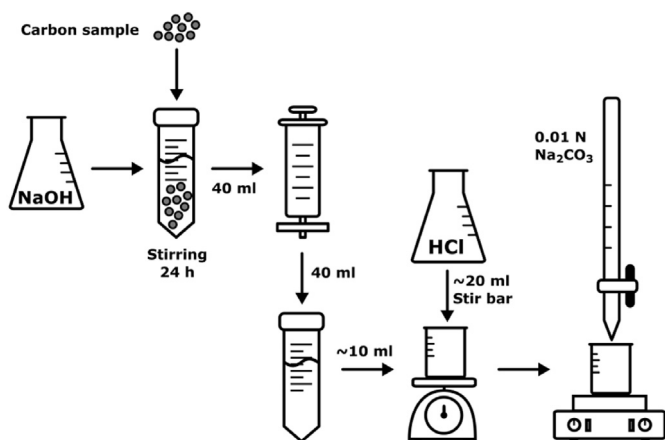


Fig. 2. Pre-determination of the overall amount of functional groups.

dried sodium carbonate are then added to a 2 L volumetric flask. The exact weight (to the microgram) is noted and doubly distilled water is filled up to the 2 L mark. The exact normality can be calculated using the volume of the sodium carbonate solution ($V_{sol.}$) and the weight of the sodium carbonate ($m_{Na_2CO_3}$) using Equation 1 (see [supporting information](#)).

The normality of all other solutions is referenced to the sodium carbonate solution. Therefore it is of utmost importance to eliminate any possible errors at this point. Nevertheless, using a crystalline (and weighable) reference substance of the highest obtainable purity is highly recommended over the utilization of a standard solution.

All solutions are shaken thoroughly before use to ensure even normality throughout the volume. Hydrochloric acid normality is determined by adding 10 ml of 0.01 N hydrochloric acid solution to a 50 ml beaker. The exact weight is noted (m_{HCl}). A stir bar is added and titrated with a 0.01 N sodium carbonate solution using an automatic titrator ($V_{Na_2CO_3}$). The normality can be determined using Equation 2 (see [SI](#)).

2.4.2. Pre-determination of sample material

Depending on the number of CSF, the required amount of sample material for an accurate quantification varies to a large extent. To ensure precise determination of all accessible CSF while simultaneously minimizing the required amount of sample material, a pre-determination of the overall amount of CSF is performed (see [Fig. 2](#)). For the pre-determination, about 100 mg of the

previously prepared sample material are added to a 50 ml sample tube (made of polypropylene or polyethylene). To this, ~40 ml of 0.01 N sodium hydroxide solution are added, recording the exact weight of the sample (m_{sample}) and the NaOH solution ($m_{BaseTotal}$). To a second empty sample tube 50 ml of 0.01 N sodium hydroxide solution is added as reference. A stir bar is added to both tubes and the sample and reference are stirred for 24 h. After stirring, both the reference and the sample solution are filtered through a syringe filter (pore size 0.2 μ m), removing all solids.

The sodium hydroxide reference solution normality is determined by adding 10 ml of the base solution from the reference tube to 20 ml of hydrochloric acid solution in a 50 ml beaker. Again, the exact weights are noted (m_{Ref} , m_{HCl}). A stir bar is added and the solution is titrated with 0.01 N sodium carbonate solution using an automatic titrator ($V_{Na_2CO_3}$). Normality of the reference can be determined using Equation 3 ([SI](#)). The sample solution is analyzed by adding ~10 ml of sample solution and 20 ml of 0.01 N HCl solution to a 50 ml beaker. The exact weights are noted and a stir bar is added (m_{Base} , m_{HCl}). The solution is titrated with 0.01 N sodium carbonate solution ($V_{Na_2CO_3}$). An example measurement could be in the following order: HCl, Sample, Reference. With the obtained data, Equation 4 (see [SI](#)) allows the determination of the total amount of functional groups accessible by the titration and thus the calculation of the required sample amount for the actual CSF quantification using Equation 6 ([SI](#)).

In cases where large amounts of sample are required, it is nevertheless recommended to use a maximum of 500 mg of sample per 50 ml sample tube to avoid clogging of the syringe filter.

2.4.3. Sample titration

The preparation of the solutions follows the same procedure as described in 2.4.2. In contrast to previously published procedures [9,18], the main titration is carried out as follows (see [Fig. 3 and 4](#)). Instead of volumetric measurement, all solutions are weighed. This improves precision and allows for a faster workflow. Standard measuring pipettes provide precision of typically ± 0.03 ml, corresponding to a gravimetric error of ± 30 mg, while the scale that was used for Boehm titration offers a precision of ± 0.01 mg. Due to the low normality of the solutions, their densities at 20 °C can be assumed as 998.203 g/l [24]. To increase the precision and to also have the ability to evaluate the performance of the titration, the sample material is analyzed in triplicates (sample series S1, S2 and S3). For each series the sample material is prepared with the bases sodium hydroxide (B1), sodium carbonate (B2) and sodium bicarbonate (B3). This gives a total of 9 sample-base combinations with the labels S1B1, S1B2, S1B3, S2B1 ... S3B3. To further increase the precision, each sample is titrated three times resulting in a total of

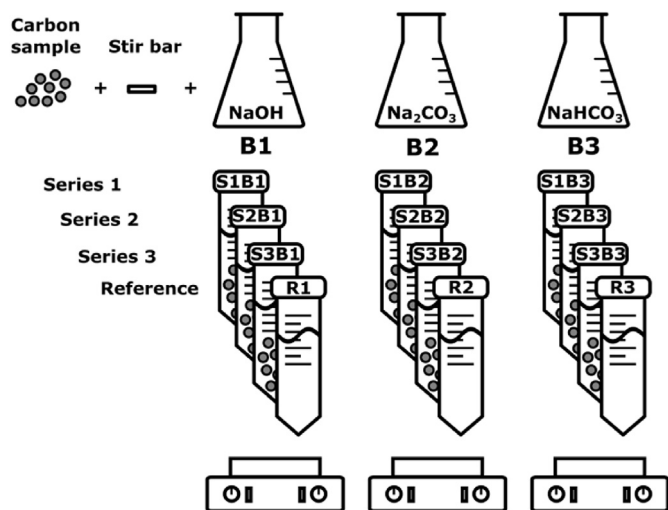


Fig. 3. Preparation of the sample sets needed for the triplicate measurements using three different bases.

27 titrations. Preparation of the 9 samples starts with adding the pre-determined amount of carbon material (see 2.4.2) to a 50 ml sample tube noting the exact weight of the added carbon material (m_{Sample}). Subsequently, about 40 ml of base solution is added. Sodium hydroxide solution is added to the sample S1B1, S2B1 and S3B1. Sodium carbonate solution is added to the sample S1B2, S2B2 and S3B2. And sodium bicarbonate solution is added to the sample S1B3, S2B3 and S3B3. The exact weight of the added base solutions is noted for each tube ($m_{\text{BaseTotal}}$). As reference, about the same amount of the respective base is added to an empty 50 ml sample tube resulting in the reference sample R1 for sodium hydroxide, R2 for sodium carbonate and R3 for sodium bicarbonate and the exact weight is noted in each case (m_{Ref}). A stir bar is added to each container (S_xB_y and R_x) and the samples are stirred for 72 h.

The 0.01 N hydrochloric acid solution is prepared on the day of the titration. The exact normality of the acid solution is determined during sample titration using Equation 2 (see 2.4.1 and SI). As all solutions are referenced to the sodium carbonate solution, high accuracy is needed while determining the exact normality. To ensure this requirement all three base reference solutions and hydrochloric acid solutions are titrated 5 times. This results in 15 titrations for the base reference solutions and 5 titrations for the hydrochloric acid solution. These titrations also serve as the system suitability test. With these additional titrations, the resulting modified Boehm titration consists of an overall of 47 titrations. 3 x each S1B1 – S3B3 (27 titrations), 5 x R1 (sodium hydroxide reference, 5 titrations), 5 x R2 (sodium carbonate reference, 5 titrations), 5 x R3 (sodium bicarbonate reference, 5 titrations) and HCl1 – HCl5 (hydrochloric acid solution, 5 titrations). To ensure the equilibration of the pH electrode, it is recommended to perform a blank measurement using one of the three bases. This blank measurement should be performed at the beginning of the measurement as well as after any stop longer than a few minutes.

After 72 h of stirring, the reaction of the respective base solutions with the surface should be complete (see 3.3 for discussion). For the titration, the solid sample material has to be removed from the base solution. Using a syringe one can push the dispersion through a nylon syringe filter of 0.2 μm pore size into a clean 50 ml sample tube. This is also done with the reference solutions to cancel out any influence of the filtration media on the normality of the solution. For the titration, a 50 ml glass beaker is used. The beaker is put on a scale and 10 ml–20 ml of hydrochloric acid solution is

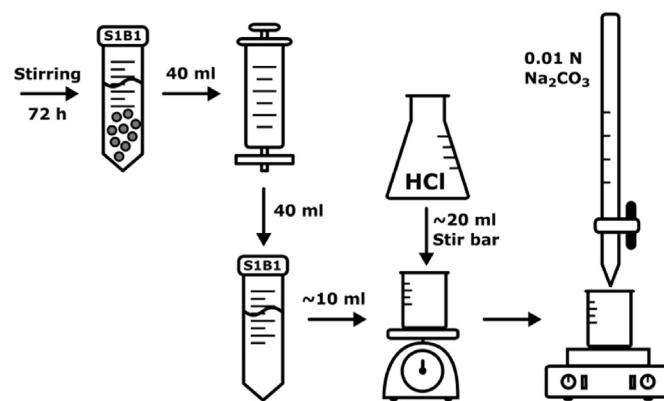


Fig. 4. Quantification of surface groups using titration of a defined set of samples and bases.

added while noting the exact weight (m_{HCl}). Subsequently, 5 ml–10 ml of the sample solution are added. To ensure acidic pH and prevent the absorption of CO_2 , the amount of the added hydrochloric acid solution has to be about double compared to the amount of sample base solution. After the addition of the sample solution, its exact weight is noted (m_{Base}) and the walls of the beaker are washed with a small amount of doubly distilled water to remove any droplets from the wall and to increase the solution volume to about 20 ml–30 ml. A stir bar is added and the solution is stirred. A small amount of titrant solution (sodium carbonate solution, see preparation in 2.4.1) is rinsed out of the burette connector tube before introducing it into the titration vessel to ensure constant normality. Automatic titration is started. After the titration has finished, the amount of consumed titrant is noted ($V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$). For the titration of hydrochloric acid, ~10 ml of acid solution are added to a 50 ml beaker. Reference solution normality is determined by adding 10 ml of the base solution with 20 ml of hydrochloric acid solution to a 50 ml beaker. Again, the exact weights are noted (m_{Ref} , m_{HCl}). A stir bar is added and the solution is titrated with 0.01 N sodium carbonate solution using an automatic titrator ($V_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$). HCl has to be titrated during the course of the procedure as described in 2.4.1 (SI, Eq. 2). As the full set of titrations typically takes about 6–8 h, a potential drift in the pH electrode is possible. It is also possible for other influences to occur over this time span like change in temperature or small changes in the behavior of the autotitrator. To minimize this influence, it is highly recommended to randomize the order of titrations (of S_xB_y , B_y and HCl).

After all titrations are completed, all noted weights and volumes are used to calculate the total amount of functional surface groups according to Equations 1–5 (see SI) and the standard deviation for all samples that occurred during titration. To calculate the amount of specific carbon surface groups, Equations 7–9 are applied for each series S_x . To obtain the final result of the modified Boehm titration, the mean value for every functional group is calculated over all three series S_x using Equation 10 (SI). Using the standard deviations calculated for the titration of HCl the system suitability is assessed. The titration is considered valid when the obtained standard deviation is below $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. If the titrator used for the measurements yields higher standard deviations a higher overall error in the final results will ensue.

3. Results and discussion

3.1. Sample preparation

Many carbon materials show high acidity when dispersed in

water. This includes carbon black, biochars, and also to some extent, DND [11]. This acidity can be caused by carboxylic functions on the surface, by anhydrides that react with water to form carboxylic acid groups, alcohols such as phenols or fullerenols and acidic protons on unsaturated carbons [25–27]. Some biochars also contain residual fragments from the pyrolysis process with acidic or basic properties. These molecules need to be removed to determine the correct amount of surface functional groups on the surface of the carbon material proper [20], e.g. by washing with distilled water or hydrochloric acid (not recommended, see below). It is strongly advised to refrain from using basic solutions to wash away these molecules on the surface since a basic solution will hydrolyze existing lactones on the surface, thus rendering them undetectable in the upcoming titration (see SI for washing experiments). The treatment of carbon materials with acidic or basic solutions not only prevents the detection of some of the accessible surface functional groups, but also changes the state of protonation. The pH-dependent protonation state of the different functional groups (Fig. 5) makes a thorough pre-treatment of the samples a prerequisite for accurate measurements.

Washing with hydrochloric acid would protonate most of the present functional groups. Additionally, chloride would be present in the solution and end up in the dried sample in varying amounts depending on the number and type of protonable CSF (thus contributing to the measured weight). Therefore, in the interest of reproducibility and comparability, it is strongly advised to wash all analyzed carbon materials with deionized water at pH 7 until the pH of the solution is neutral. This ensures the removal of unwanted molecules from the surface and the equilibration of the CSF for a highly reproducible state of the materials' surface at the starting point, and separates this pre-treatment from the actual titration.

3.2. Pre-determination of required sample material

The accuracy of the Boehm titration can be influenced by many parameters. Great efforts were made to eliminate factors like the interaction with atmospheric carbon dioxide, reaction time and base normality [9,16–18]. Nonetheless, many parameters have still to be optimized and sensitivity needs to be improved, namely for carbon samples with a low CSF coverage. Accuracy of the Boehm titration can be greatly influenced by the amount of surface functional groups per sample mass. For measurements with high precision, a base consumption of 10%–20% ($0.1 < x < 0.2$) should be achieved [28]. This ensures complete reaction of acidic surface functional groups with an excess of base solution, while giving enough change in normality for an easy and accurate detection via titration. Using currently established procedures, this target corridor for x is difficult to meet due to the varying amounts of surface groups on different materials. For instance, carbon nanotubes and carbon blacks typically possess only 5–10 μmol of CSF per gram [11,18], while materials like oxidized DND exhibit up to 500 μmol of acidic surface functional groups per gram [19,29–31]. Hence, using a fixed mass of sample material, can lead to nearly no base consumption for nanotubes and carbon blacks, while for

oxidized DND the amount of base consumption can exceed the 20% mark by far. To ensure a base consumption of roughly 10%–20%, the pre-determination step has been introduced to determine the required amount of sample material (m_s). This is achieved using sodium hydroxide as it deprotonates all three classes of detectable surface groups. The amount of CSF is determined following the procedure in 2.4.2. Using Equation 6 (SI), the required sample amount (m_s) to reach a base consumption of 10%–20% is determined. It should be noted that m_s may be rather high for samples with very low CSF surface coverage. This pre-determination step thus significantly improves the quality of the actual titration procedure.

3.3. Quantification of oxygen-containing surface groups

In order to achieve the most accurate and reproducible results, several external parameters were assessed for their influence on the titration results. This included the following considerations: The material of storage containers for the solutions plays a role for the presence of detrimental factors such as CO_2 or silicates. The use of PE or PP bottles prevents the dissolution of silicates in basic solution (which would occur in glass containers under basic conditions) that could alter the normality of the solution. On the other hand, PE and PP allow carbon dioxide to permeate, which would alter the acid or base normality of the solution as well [17]. This means that the simultaneous exclusion of these two factors cannot be achieved with one container material. PE or PP are the recommended container materials as the normality of the base solutions can (and has to) be determined at the moment of the sample titration. As additional benefit, this also facilitates the preparation of these base solutions as their normality does not need to be meticulously adjusted during preparation because the reference samples (R1–R3, see 2.4.3) are titrated simultaneously.

Depending on the properties of the carbon sample, the required reaction time of the functional surface groups with the base may vary. A broad range of hydrophilic and hydrophobic carbon materials known to have complex three-dimensional structures with complex systems of interconnected, tortuous pores and cavities have been analyzed by Boehm titration in the past [3–8,11,16,17,32–35]. These structures may be accessible to analysis methods like BET, but prove to be intricate for aqueous analysis methods. To ensure complete reaction of all accessible acidic surface functional groups, it is necessary to allow enough reaction time for diffusion processes into and out of pores that can be accessed by water and base molecules. Several experiments have been performed to ensure sufficient reaction time [9,16–18], indicating that 3 days of agitation ensure the complete reaction even in the most complex structures. In this report, additional experiments with detonation nanodiamond were conducted that confirmed the currently postulated reaction time of three days as sufficient also for highly functionalized carbon materials. In brief, the required reaction time was determined by dispersing detonation nanodiamond in 0.01 N sodium hydroxide solution. Over a timespan of seven days, each day an aliquot was filtered and titrated resulting in

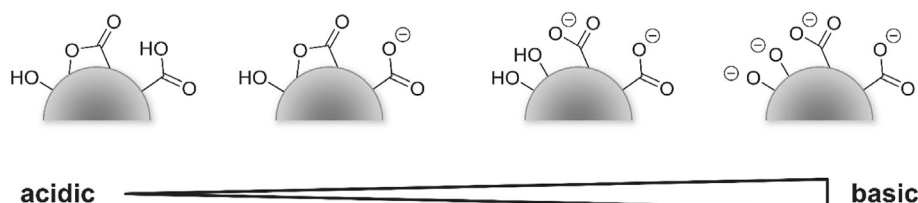


Fig. 5. Protonation of the detectable surface functional groups depending on the pH value.

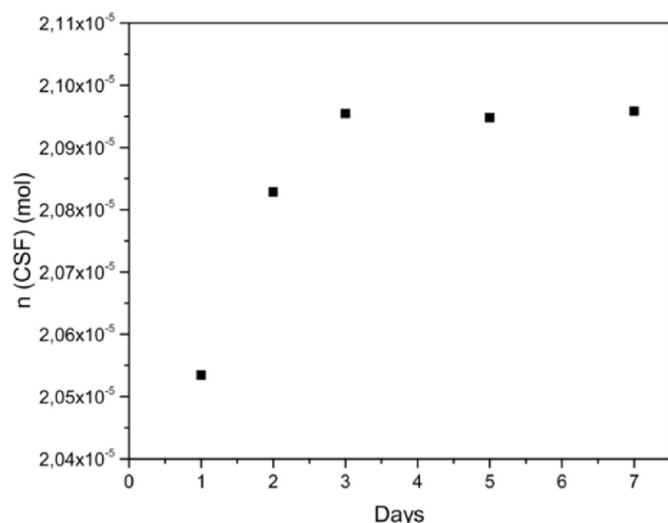


Fig. 6. Detected amount of surface functional groups as a function of agitation duration for detonation nanodiamond. The values obtained confirm the completion of all deprotonation reaction in less than three days as reported for other carbon materials in literature [9,17,18].

the graph shown in Fig. 6.

It was observed that no significant change occurs anymore after 3 days indicating that all accessible surface groups have reacted by then. Of further interest is the fact, that after one day more than 98% of the detectable surface functional groups have already reacted with the base solution, justifying to use a predetermination step with 1 day reaction time for the calculation of the required sample amount. This accelerated process can also be applied to the actual CSF titration when high accuracy is only of minor importance. To ensure the correctness of this statement, required reaction times should be tested for every specific carbon used in the Boehm titration because different agglomeration etc. could lead to different accessibility of functional groups.

Separation of sample material from the used base solution has been investigated previously for different types of carbon [17,18]. Adelhelm et al. showed that syringe filters are the most accurate and also practicable way of filtering the sample materials. Due to the small size of detonation nanodiamond (DND) particles used in our experiments, syringe filter with pore sizes of 0.2 μm were used instead of 0.45 μm . The filter membrane material was also changed from cellulose acetate (stability range only pH 4–8) to nylon. The latter material is stable over the whole relevant pH range of 3–14. To ensure the suitability of the filter, all three base solutions were filtered and afterwards titrated showing no relevant changes in normality. Nevertheless, for comparability reasons, all reference solutions were filtered as well.

The following materials were analyzed using the titration method presented in 2.4.3: detonation nanodiamond (DND), annealed detonation nanodiamond (aDND), multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and acetylene black (AB). All materials except AB were also oxidized using the described ozone oxidation [29]. These seven samples were prepared and titrated using the presented method, resulting in the amount of carbon surface functional groups shown in Table 1.

Due to the improved sample preparation and titration method, the results show a very low standard deviation, about one order of magnitude lower than for conventional Boehm titrations. A major advantage of the method presented here, besides the improved sample preparation, is the use of gravimetric instead of volumetric measurements, which increases the precision while minimizing

Table 1

CSF coverage determined by titration. All samples were treated equally and sample preparation, including washing to pH 7, was identical for every sample, following procedures in 2.4.1–2.4.3.

Material	Carboxylic ($\mu\text{mol/g}$)	Lactonic ($\mu\text{mol/g}$)	Phenolic ^a ($\mu\text{mol/g}$)
DND	214 \pm 3	23 \pm 4	0 \pm 7
DND ox.	232 \pm 12	41 \pm 13	54 \pm 6
aDND	54 \pm 2	11 \pm 3	3 \pm 1
aDND ox.	222 \pm 13	24 \pm 10	25 \pm 9
MWCNT	-6 \pm 5	6 \pm 6	3 \pm 2
MWCNTox.	111 \pm 5	22 \pm 6	78 \pm 4
AB	3 \pm 4	-3 \pm 4	5 \pm 3

^a Phenolic groups and further hydroxyl functions with similar pK_a values are detected.

effects like evaporation. For carbon materials that have been oxidized, the standard deviation is typically higher as compared to untreated samples.

As can be seen in chapter S3 of the supporting information, the application of the previously published method [11] leads to errors in the range of 20–100 $\mu\text{mol g}^{-1}$. With the modified method, the results are highly reproducible, even for hydrophobic samples with extremely low numbers of functional groups. For MWCNTs and AB, the amount of CSF is negligible, leading to apparent errors reaching into the negative. As expected, all materials show an overall increase in CSF after oxidation. These changes are also reflected in the IR spectra of the diamond materials (see chapter 4 in the SI, note that for MWCNT and AB no sufficient signal in IR spectroscopy can be collected due to the intense black coloration). The signals for different types of carbonyl and alcoholic groups are increased after oxidation. However, IR is only suitable for qualitative assessments of functional groups. Adelhelm et al. discussed the use of XPS for the quantification of oxygen containing CSFs [9]. They concluded that the method is not suitable either due to contribution of further components to the oxygen signal and the difficult peak deconvolution, especially for low intensity signals. Other methods like combustion analysis are not able to distinguish between different types of CSF, or give ambiguous results due to peak overlapping such as in temperature-programmed desorption mass spectrometry (TPD-MS). The selective titration of the oxygen-containing surface groups thus remains the only method for a quantitative measurement of these groups. The presented modifications render the method now extremely robust, accurate and simple to use.

4. Conclusion

In summary, we have developed a modified method for the Boehm titration of carbon surface functional groups using a combination of acid and base treatments. The presented method allows now for the highly accurate quantification and classification of CSF not only for high surface coverages with oxygen containing surface groups but also in the case of very low numbers of groups due to the replacement of volumetric quantification by gravimetric measurement. Furthermore, the procedure is now applicable without error-prone degassing steps to remove CO_2 by the simultaneous titration of a reference and typical commercially available acids and bases can be used. By using a pre-determination step, the required sample amount is optimized while ensuring unaltered precision of the titration.

The modified Boehm titration is thus turned into an improved tool for the in-depth characterization of oxidized carbon surfaces of different types and can be used for all types of carbon materials for biological as well as catalytic and energy applications.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

CRediT authorship contribution statement

Johannes Ackermann: Methodology, Investigation, Validation, Writing - original draft, Visualization. **Anke Krueger:** Conceptualization, Methodology, Writing - review & editing, Visualization, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Acknowledgement

We gratefully acknowledge the financial support of this research by the Deutsche Forschungsgemeinschaft under project KR3316/6-2 (FOR 1493). We thank Andreas Muzha for support of the preliminary experiments.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.02.088>.

References

- [1] G. Reina, L. Zhao, A. Bianco, N. Komatsu, Chemical functionalization of nanodiamonds: opportunities and challenges ahead, *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 17918–17929.
- [2] A. Contescu, C. Contescu, K. Putyera, J.A. Schwarz, Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration, *Carbon* 35 (1997) 83–94.
- [3] H. Guedidi, L. Reinert, J.M. Leveque, Y. Soneda, N. Bellakhal, L. Duclaux, The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen, *Carbon* 54 (2013) 432–443.
- [4] Y. Kato, M. Machida, H. Tatsumoto, Inhibition of nitrobenzene adsorption by water cluster formation at acidic oxygen functional groups on activated carbon, *J. Colloid Interface Sci.* 322 (2008) 394–398.
- [5] Y.S. Kim, S.J. Yang, H.J. Lim, T. Kim, K. Lee, C.R. Park, Effects of carbon dioxide and acidic carbon compounds on the analysis of Boehm titration curves, *Carbon* 50 (2012) 1510–1516.
- [6] Y.S. Kim, S.J. Yang, H.J. Lim, T. Kim, C.R. Park, A simple method for determining the neutralization point in Boehm titration regardless of the CO₂ effect, *Carbon* 50 (2012) 3315–3323.
- [7] S. Hanelt, G. Orts-Gil, J.F. Friedrich, A. Meyer-Plath, Differentiation and quantification of surface acidities on MWCNTs by indirect potentiometric titration, *Carbon* 49 (2011) 2978–2988.
- [8] M.E. Plonska-Brzezinska, A. Lapinski, A.Z. Wilczewska, A.T. Dubis, A. Villalta-Cerdas, K. Winkler, L. Echegoyen, The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis, *Carbon* 49 (2011) 5079–5089.
- [9] J. Schönherr, J. Buchheim, P. Scholz, P. Adelhelm, Boehm titration revisited (Part II): a comparison of boehm titration with other analytical techniques on the quantification of oxygen-containing surface groups for a variety of carbon materials, *Chimia* 4 (2018) 22.
- [10] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfao, Characterization of active sites on carbon catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 4110–4115.
- [11] H.P. Boehm, Some aspects of the surface-chemistry of carbon-blacks and other carbons, *Carbon* 32 (1994) 759–769.
- [12] I.I. Salame, T.J. Bandosz, Surface chemistry of activated carbons: combining the results of temperature-programmed desorption, boehm, and potentiometric titrations, *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 252–258.
- [13] Y.P. Guo, D.A. Rockstraw, Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation, *Microporous Mesoporous Mater.* 100 (2007) 12–19.
- [14] M. Seredych, D. Hulicova-Jurcakova, G.Q. Lu, T.J. Bandosz, Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance, *Carbon* 46 (2008) 1475–1488.
- [15] R.B. Fidel, D.A. Laird, M.L. Thompson, Evaluation of modified boehm titration methods for use with biochars, *J. Environ. Qual.* 42 (2013) 1771–1778.
- [16] S.L. Goertzen, K.D. Thériault, A.M. Oickle, A.C. Tarasuk, H.A. Andreas, Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination, *Carbon* 48 (2010) 1252–1261.
- [17] A.M. Oickle, S.L. Goertzen, K.R. Hopper, Y.O. Abdalla, H.A. Andreas, Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant, *Carbon* 48 (2010) 3313–3322.
- [18] J. Schönherr, J. Buchheim, P. Scholz, P. Adelhelm, Boehm titration revisited (part i): practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials, *Chimia* 4 (2018) 21.
- [19] L. Schmidlin, V. Pichot, M. Comet, S. Josset, P. Rabu, D. Spitzer, Identification, quantification and modification of detonation nanodiamond functional groups, *Diamond Relat. Mater.* 22 (2012) 113–117.
- [20] L. Tsechansky, E.R. Graber, Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration, *Carbon* 66 (2014) 730–733.
- [21] Y.J. Liang, T. Meinhardt, G. Jarre, M. Ozawa, P. Vrdoljak, A. Scholl, F. Reinert, A. Krueger, Deagglomeration and surface modification of thermally annealed nanoscale diamond, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 23–30.
- [22] M. Hartman, K. Svoboda, M. Pohorely, M. Syc, Thermal decomposition of sodium hydrogen carbonate and textural features of its calcines, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 10619–10626.
- [23] W. Hu, J.M. Smith, T. Dogu, G. Dogu, Kinetics of sodium-bicarbonate decomposition, *AIChE J* 32 (1986) 1483–1490.
- [24] P. Bigg, Density of water in SI units over the range 0–40 C, *Br. J. Appl.* 18 (1967) 521.
- [25] P.J. Fagan, P.J. Krusic, D.H. Evans, S.A. Lerke, E. Johnston, Synthesis, chemistry, and properties of a monoalkylated buckminsterfullerene derivative, tert-BuC₆₀ anion, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 9697–9699.
- [26] G. Van Lier, P. Geerlings, Acidity and delocalisation of C70-substituted hydrofullerenes: an ab initio quantum-chemical study, *Chem. Phys. Lett.* 289 (1998) 591–601.
- [27] Y. Matsumura, S. Hagiwara, H. Takahashi, Automatic potentiometric titration of surface acidity of carbon-black, *Carbon* 14 (1976) 163–167.
- [28] H.-P. Boehm, Surface Chemical Characterization of Carbons from Adsorption Studies, *Adsorption by Carbons*, Elsevier2008, pp. 301–327.
- [29] J. Ackermann, A. Krueger, Efficient surface functionalization of detonation nanodiamond using ozone under ambient conditions, *Nanoscale* 11 (2019) 8012–8019.
- [30] G.C.C. Costa, O. Shenderova, V. Mochalin, Y. Gogotsi, A. Navrotsky, Thermochemistry of nanodiamond terminated by oxygen containing functional groups, *Carbon* 80 (2014) 544–550.
- [31] F. Hajjal, A. Shojaei, Silane functionalization of nanodiamond for polymer nanocomposites—effect of degree of silanization, *Colloids Surf., A* 506 (2016) 254–263.
- [32] S.J. Park, Y.S. Jang, J.W. Shim, S.K. Ryu, Studies on pore structures and surface functional groups of pitch-based activated carbon fibers, *J. Colloid Interface Sci.* 260 (2003) 259–264.
- [33] A.H. Van Pelt, O.A. Simakova, S.M. Schimming, J.L. Ewbank, G.S. Foo, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, C. Sievers, Stability of functionalized activated carbon in hot liquid water, *Carbon* 77 (2014) 143–154.
- [34] M.F. Tennant, D.W. Mazyck, The role of surface acidity and pore size distribution in the adsorption of 2-methylisoborneol via powdered activated carbon, *Carbon* 45 (2007) 858–864.
- [35] A.S. Mestre, J. Pires, J.M.F. Nogueira, A.P. Carvalho, Activated carbons for the adsorption of ibuprofen, *Carbon* 45 (2007) 1979–1988.

Highly sensitive and reproducible quantification of oxygenated surface groups on carbon nanomaterials

J. Ackermann^a, A. Krueger^{a, b*}

Supporting information

S1. Titrator Settings

The following settings were used for all presented titrations. These settings result in a titration time of roughly 5 min per titration. The titrator is set to measure the potential in mV from the pH electrode. At the beginning of the titration the automatic titrator adds a set amount of 0.05 ml of sodium carbonate solution. After the first addition, the titrator waits until the measured potential stays stable in a range of ± 0.4 mV for at least two seconds. After the signal is stable it waits for at least 5 seconds after addition to ensure complete stabilization of the pH electrode. After this it calculates the slope of the titration curve by using the amount of added titrant compared to the change in electrode potential. It then adds the calculated amount to reach the equivalence point as fast as possible. This leads to the addition of greater amounts of titrant at the beginning of the titration and a decreasing amount of addition when approaching the equivalence point. To prevent overshooting, the maximum allowed addition is set to 0.5 ml. This dynamic dosing offers a fast titration at the beginning, while still providing the highest possible accuracy around the equivalence point. The titrator measures three to four points after the equivalence point is reached to interpolate the measured potential. It then uses the first derivative of the interpolated function to find the maximum which is corresponding to the equivalence point. To minimize noise in the electrode and electronic setup, all points are measured three times and the average is used for calculating the titration curve.

S2 Calculations

Variable [unit]	Explanation
$N_{Na_2CO_3}$ [mol/l]	Calculated normality of the prepared Na_2CO_3 solution
$m_{Na_2CO_3}$ [g]	Mass of the dried Na_2CO_3 used for the preparation of the Na_2CO_3 solution
$M_{Na_2CO_3}$ [g/mol]	Molar mass of Na_2CO_3
$V_{sol.}$ [l]	The volume of the Na_2CO_3 solution
N_{HCl} [mol/l]	Determined normality of the HCl solution
$V_{Na_2CO_3}$ [l]	Volume of the Na_2CO_3 solution added by the titrator
ρ [g/l]	Density of solution of 998.203 g/l (density of water at 20 °C, [24])
m_{HCl} [g]	Mass of the added HCl solution
N_{Ref} [mol/l]	Determined normality of the base reference solution ($NaOH$, Na_2CO_3 and $NaHCO_3$)
m_{Ref} [g]	Mass of the titrated aliquot of the reference solution
n_{CSF} [mol]	Determined amount of CSF

$m_{BaseTotal}$ [g]	Total mass of the $NaOH$, Na_2CO_3 or $NaHCO_3$ solution, that has been added to the carbon sample in the preparation step
m_{Base} [g]	Mass of the filtrated aliquot of $NaOH$, Na_2CO_3 or $NaHCO_3$ solution (after the reaction of the carbon sample with $m_{BaseTotal}$) that was used for the individual titration
\bar{n}_{CSF} [mol]	Average of the three calculated n_{CSF} values.
m_{Sample} [g]	Mass of the carbon sample for the individual sample container used for the reaction with the respective base solution ($m_{BaseTotal}$)
n_{CSFg} [mol/g]	Determined amount of CSF per gram sample mass
x	Fraction of the desired base consumption (between 0.1 and 0.2)
m_s [g]	Required sample mass to consume x fractions of the added base solution

S2.1 Calculation of reagent normalities

Equation 1 Calculation of the sodium carbonate normality. Mass of used sodium carbonate $m_{Na_2CO_3}$, molar mass of sodium carbonate $M_{Na_2CO_3}$ and volume of water V_{sol} .

$$N_{Na_2CO_3} = \frac{m_{Na_2CO_3} * 2}{M_{Na_2CO_3} * V_{sol}}$$

Note: the normality of sodium carbonate solution is 2 times the concentration.

Equation 2 Calculation of the hydrochloric acid normality. Volume of sodium carbonate solution $V_{Na_2CO_3}$, mass of hydrochloric acid m_{HCl} .

$$N_{HCl} = \frac{V_{Na_2CO_3} * N_{Na_2CO_3} * \rho}{m_{HCl}}$$

S2.2 Calculation of the reference base solution's normality and number of CSF

Equation 3 Calculation of the normality of the reference solution. Mass of the reference solution m_{Ref} .

$$N_{Ref} = \frac{\frac{m_{HCl}}{\rho} * \bar{N}_{HCl} - V_{Na_2CO_3} * N_{Na_2CO_3}}{\frac{m_{Ref}}{\rho}}$$

Note: The reference solution is the base solution that was treated exactly like the sample solution with the exception that no carbon material was in contact with it. This is to ensure that all environmental effects are properly taken into account (such as CO₂ diffusion). The normality \bar{N}_{HCl} is the average normality calculated from the normalities obtained by 5 titrations using eq. 2

Equation 4 Calculation of the amount of CSF with m_{Base} being the total mass of base solution used in the sample preparation.

$$n_{CSF} = \frac{m_{BaseTotal}}{m_{Base}} * \left(\frac{m_{Base}}{\rho} * \bar{N}_{Ref} - \frac{m_{HCl}}{\rho} * \bar{N}_{HCl} + V_{Na_2CO_3} * N_{Na_2CO_3} \right)$$

The normality \bar{N}_{Ref} is the average normality calculated from the normalities obtained from 5 titrations using eq. 3

Equation 5 Calculation of the amount of CSF per gram sample material. The average \bar{n}_{CSF} of all n_{CSF} calculations (from 3 titration in the series) is used in combination with the mass of the sample material m_{Sample}

$$n_{CSFg} = \frac{\bar{n}_{CSF}}{m_{Sample}}$$

Equation 6 Determination of the required sample amount per reaction vessel. The desired amount of base consumption x can be specified from 0 to 1 and should lie between 0.1 and 0.2.

$$m_s = \frac{x * m_{BaseTotal} * N_{Ref} * m_{Sample}}{n_{CSF} * \rho}$$

Note: x was taken in accordance to Boehm [28] and is chosen between 10 and 20% consumption of base by the CSF to ensure complete reaction while still obtaining titration volumes in the dynamic range of the titrator. Here, x was chosen as 0.15. m_s is the amount of sample that would deliver the best possible result. However, when restrictions such as sample availability or samples with very low powder density exist, lower amounts can be applied taking into account that the obtained titration results may have a higher error.

S2.3 Determination of the individual types of functional groups

Equation 7 The amount of carboxylic sites $n_{Carboxyl S_x}$ is equal to the amount of CSF found by reaction with sodium

bicarbonate $n_{CSFg NaHCO_3}$.

$$n_{Carboxyl S_x} = n_{CSFg NaHCO_3}$$

Note: $n_{CSF(NaHCO_3)}$ is the n_{CSF} for the reaction of the sample with $NaHCO_3$ following the flow diagram using eq. 1-5.

Equation 8 The amount of lactones $n_{Lactone S_x}$ is equal to the difference between the amount of CSF found by sodium

carbonate $n_{CSFg Na_2CO_3}$ and sodium bicarbonate $n_{CSFg NaHCO_3}$.

$$n_{Lactone S_x} = n_{CSFg Na_2CO_3} - n_{CSFg NaHCO_3}$$

Note: $n_{CSFNa_2CO_3}$ is the n_{CSF} for the reaction of the sample with Na_2CO_3 following the flow diagram using equations 1-5.

Equation 9 The amount of phenolic alcohols $n_{Phenolic S_x}$ is equal to the difference between the amount of CSF found by

sodium hydroxide $n_{CSFg NaOH}$ and sodium carbonate $n_{CSFg Na_2CO_3}$.

$$n_{Phenolic S_x} = n_{CSFg NaOH} - n_{CSFg Na_2CO_3}$$

Note: The amount of phenolic groups includes all hydroxyl functions with pK_a values similar to phenols.

$n_{CSFNaOH}$ is the n_{CSF} for the reaction of the sample with $NaOH$ following the flow diagram using equations 1-5.

Equation 10 The amount of each detected CSF type is calculated by averaging the values of the respective groups from

all three series S_x ($x=1,2,3$). Eq. 10 shows the example for carboxylic CSF ($n_{Carboxyl}$). The equation can be used for

lactonic and phenolic CSF accordingly.

$$n_{Carboxyl} = \frac{\sum_{x=1}^3 n_{Carboxyl S_x}}{3}$$

S3. Results for Boehm titrations following the classical procedure

The procedure published in reference [11] was followed for this benchmarking experiment.

Material	Carboxylic ($\mu\text{mol/g}$)	Lactonic ($\mu\text{mol/g}$)	Phenolic ($\mu\text{mol/g}$)
DND	175 ± 18	33 ± 34	-13 ± 58
DND ox.	392 ± 33	224 ± 19	86 ± 18
aDND	104 ± 18	62 ± 20	378 ± 99
aDND ox.	268 ± 57	436 ± 110	35 ± 16

Errors have been obtained from triplicate measurements.

Multiwalled carbon nanotubes could not be measured as the low number of surface groups resulted in negligible consumption of titrator solutions, thus impeding a meaningful quantification.

S4. Infrared spectra of oxidized and non-oxidized diamond materials

All IR spectra have been measured of the neat sample powders using a Nicolet iS5 spectrometer (Thermo Fisher Scientific) in diffuse reflectance mode (DRIFT).

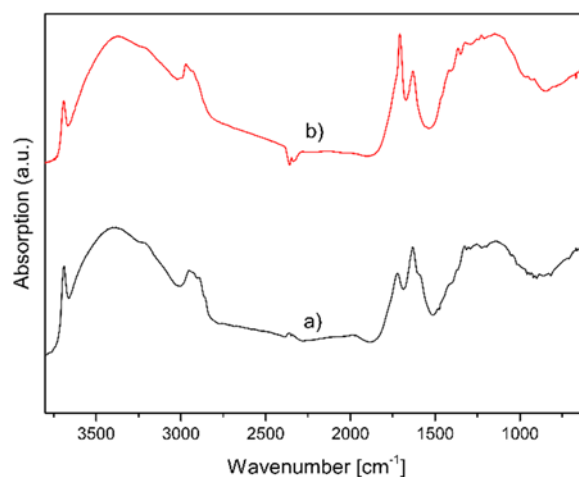


Figure S4.1. DRIFT IR spectra of a) pristine detonation nanodiamond (DND) and b) oxidized detonation nanodiamond (DNDox).

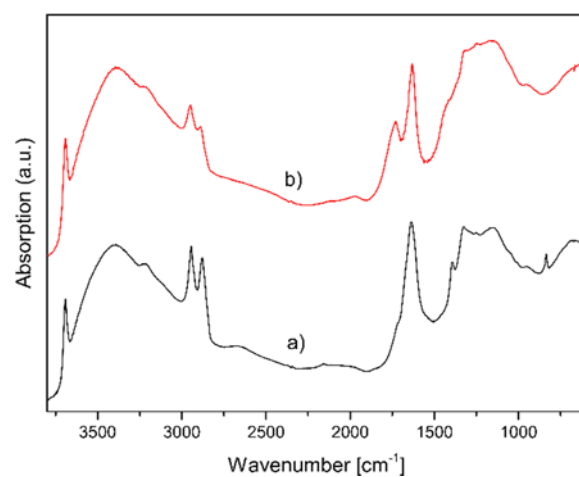


Figure S4.2. DRIFT IR spectra of a) annealed detonation nanodiamond (aDND) and b) oxidized annealed detonation nanodiamond (aDNDox).

The spectra of both oxidized nanodiamond samples clearly show the presence of a larger amount of carbonyl based groups (strong peaks at ~ 1750 cm⁻¹) as well as alcoholic groups.

S5. Results of the Boehm titration of DND washed with 0.01N hydrochloric acid and sodium hydroxide solution.

Carboxylic ($\mu\text{mol/g}$)	Lactonic ($\mu\text{mol/g}$)	Phenolic^a ($\mu\text{mol/g}$)
256 \pm 5	-8 \pm 11	28 \pm 6

^a phenolic groups and further hydroxyl functions with similar pK_a values are detected

Note: Many carbon materials show high acidity when dispersed in water. This acidity can be caused by carboxylic functions on the surface, by anhydrides that react with water to form carboxylic acid groups, alcohols such as phenols or fullerenols and acidic protons on unsaturated carbons etc. [25-27] It should be noted, that for the sake of reproducibility the washing with either acid or base should be avoided and replaced by washing with bidistilled water in order to avoid any possible premature reactions of surface groups.

S6. Exemplary results of the Boehm titration of DND

Boehm titration		Sample name	
Name:		Date:	

Titer	m(Tare)[g]	m(Na ₂ CO ₃)[g]	V(sol.)[L]
Na ₂ CO ₃ -Lsg.	0	1.06076	2

Sample preparation	1. NaOH[g]	2. Na ₂ CO ₃ [g]	3. NaHCO ₃ [g]
S1	C1	C2	C3
Mass(sample)	0.2961	0.2991	0.2806
Mass(base)	47.987	48.9381	46.3064
S2	C1	C2	C3
Mass(sample)	0.3037	0.2903	0.285
Mass(base)	46.2844	47.6685	48.2301
S3	C1	C2	C3
Mass(sample)	0.3007	0.3317	0.3225
Mass(base)	46.1659	47.9701	48.8141

Titration	m(HCl)[g]	m(Base)[g]	V(Na ₂ CO ₃)[L]
1. HCl1	10.9495		0.010481
2. R2	18.8892	8.2377	0.009859
3. S2C2	16.7628	7.9432	0.009155
4. S3C3	17.8629	8.2224	0.010092
5. R1	17.7844	9.0706	0.007818
6. S1C1	28.9738	11.4658	0.017745
7. S3C2	19.2134	8.8986	0.010956
8. R3	20.5658	10.9781	0.00873
9. S2C1	18.1275	8.8361	0.009731
10. HCl2	12.811		0.01224
11. S2C3	22.6654	11.5606	0.011661
12. R2	15.9928	7.8747	0.00737
13. S3C1	17.4933	8.7203	0.009175
14. R1	16.4711	9.9544	0.005637
15. S1C3	16.7283	6.8618	0.010052
16. R3	17.8132	10.1707	0.007002

Titration	m(HCl)[g]	m(Base)[g]	V(Na ₂ CO ₃)[L]
17. S1C2	17.6273	6.9482	0.010897
18. S2C2	16.2003	7.6557	0.008971
19. HCl3	11.8824		0.011364
20. R1	21.4682	5.5591	0.014857
21. S1C3	18.3158	7.0684	0.011521
22. S2C1	19.9405	8.6059	0.011615
23. R3	15.0026	8.2635	0.006177
24. S1C1	22.4371	7.1161	0.015285
25. S3C1	16.4139	6.7168	0.009878
26. R2	16.1821	6.044	0.00937
27. S2C3	19.4193	6.6721	0.012814
28. S1C2	18.0219	6.8759	0.011337
29. S3C3	18.8651	7.2172	0.011959
30. HCl4	10.2379		0.009802
31. R3	23.8035	10.8055	0.012078
32. S3C2	15.5753	6.8037	0.009158
33. S1C2	17.0443	7.2803	0.010024
34. R1	23.5302	10.2416	0.012065
35. S3C1	20.6508	10.5447	0.010598
36. R2	16.5215	7.1182	0.008668
37. S2C3	21.2355	7.3736	0.014005
38. S1C3	15.5497	9.1506	0.00699
39. S2C2	15.1848	10.7184	0.005313
40. R3	16.2496	7.7242	0.007882
41. S1C1	15.692	8.9581	0.00724
42. S3C3	16.6314	5.5355	0.011165
43. HCl5	13.8464		0.013231
44. S3C2	19.4242	10.1432	0.010062
45. R1	20.6001	10.7901	0.008698
46. S2C1	15.596	8.2549	0.007788
47. R2	14.4019	6.069	0.007693

S7. Titration data sheet for the Boehm titration of carbon materials according to the described procedure

The titration data sheets are provided as an Excel file as supporting material. An open access version in .ods formation can be requested from the authors.

Predetermination of required sample amount:

Predetermination		Sample name	
Name:		Date:	
Titer	m(Tare)[g]	m(Na ₂ CO ₃)[g]	V(sol.)[L]
Na ₂ CO ₃ -Lsg.			
Sample preparation	m(sample)[g]	m(NaOH sol.)[g]	
Titration	m(HCl)[g]	m(base)[g]	V(Na ₂ CO ₃)[L]
1. HCl			
2. Reference			
3. Sample			

Sample titration:

Boehm titration	Sample name
Name:	Date:

Titer	m(Tare)[g]	m(Na ₂ CO ₃)[g]	V(sol.)[L]
Na ₂ CO ₃ -Lsg.			

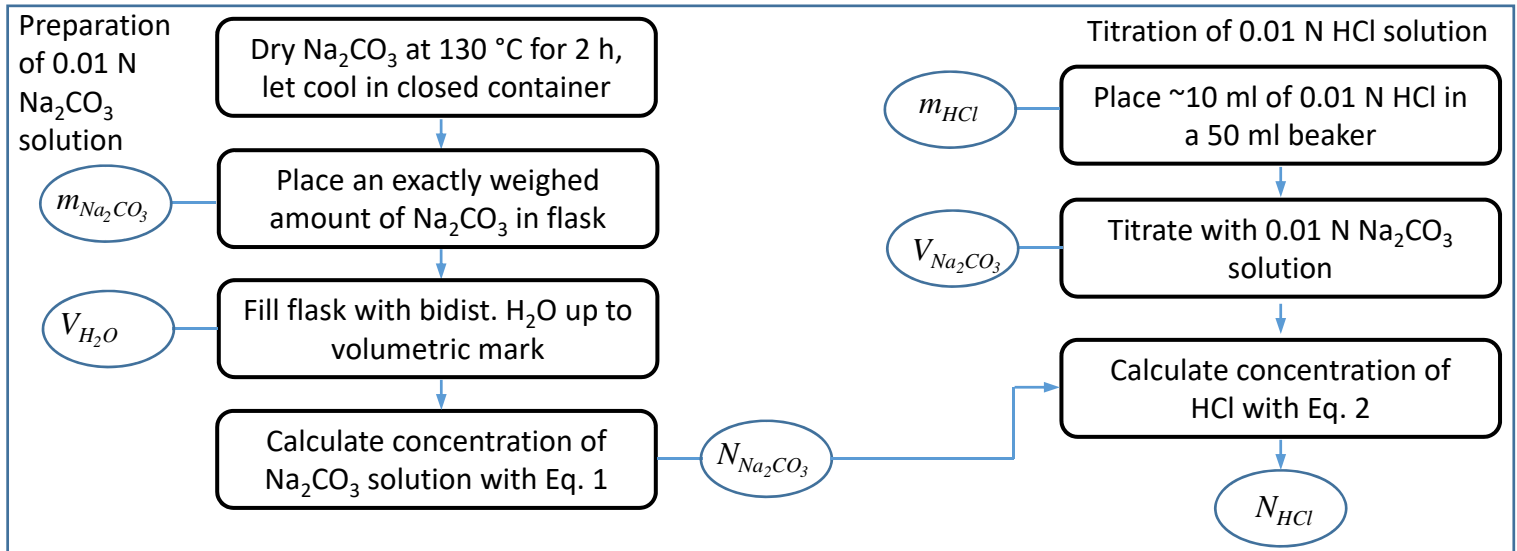
Sample preparation	1. NaOH[g]	2. Na ₂ CO ₃ [g]	3. NaHCO ₃ [g]
S1	C1	C2	C3
Mass(sample)			
Mass(base)			
S2	C1	C2	C3
Mass(sample)			
Mass(base)			
S3	C1	C2	C3
Mass(sample)			
Mass(base)			

Titration	m(HCl)[g]	m(Base)[g]	V(Na ₂ CO ₃)[L]
1. HCl1			
2. R2			
3. S2C2			
4. S3C3			
5. R1			
6. S1C1			
7. S3C2			
8. R3			
9. S2C1			
10. HCl2			
11. S2C3			
12. R2			
13. S3C1			
14. R1			
15. S1C3			
16. R3			

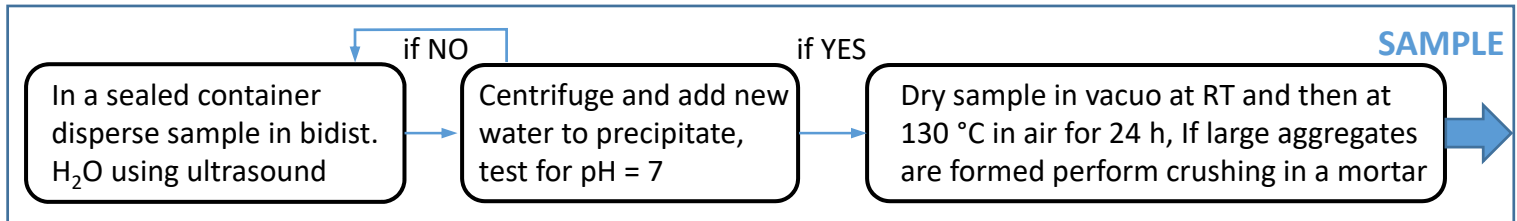
Titration	m(HCl)[g]	m(Base)[g]	V(Na ₂ CO ₃)[L]
17. S1C2			
18. S2C2			
19. HCl3			
20. R1			
21. S1C3			
22. S2C1			
23. R3			
24. S1C1			
25. S3C1			
26. R2			
27. S2C3			
28. S1C2			
29. S3C3			
30. HCl4			
31. R3			
32. S3C2			
33. S1C2			
34. R1			
35. S3C1			
36. R2			
37. S2C3			
38. S1C3			
39. S2C2			
40. R3			
41. S1C1			
42. S3C3			
43. HCl5			
44. S3C2			
45. R1			
46. S2C1			
47. R2			

S8. Flow diagram for the overall procedure of the modified Boehm titration

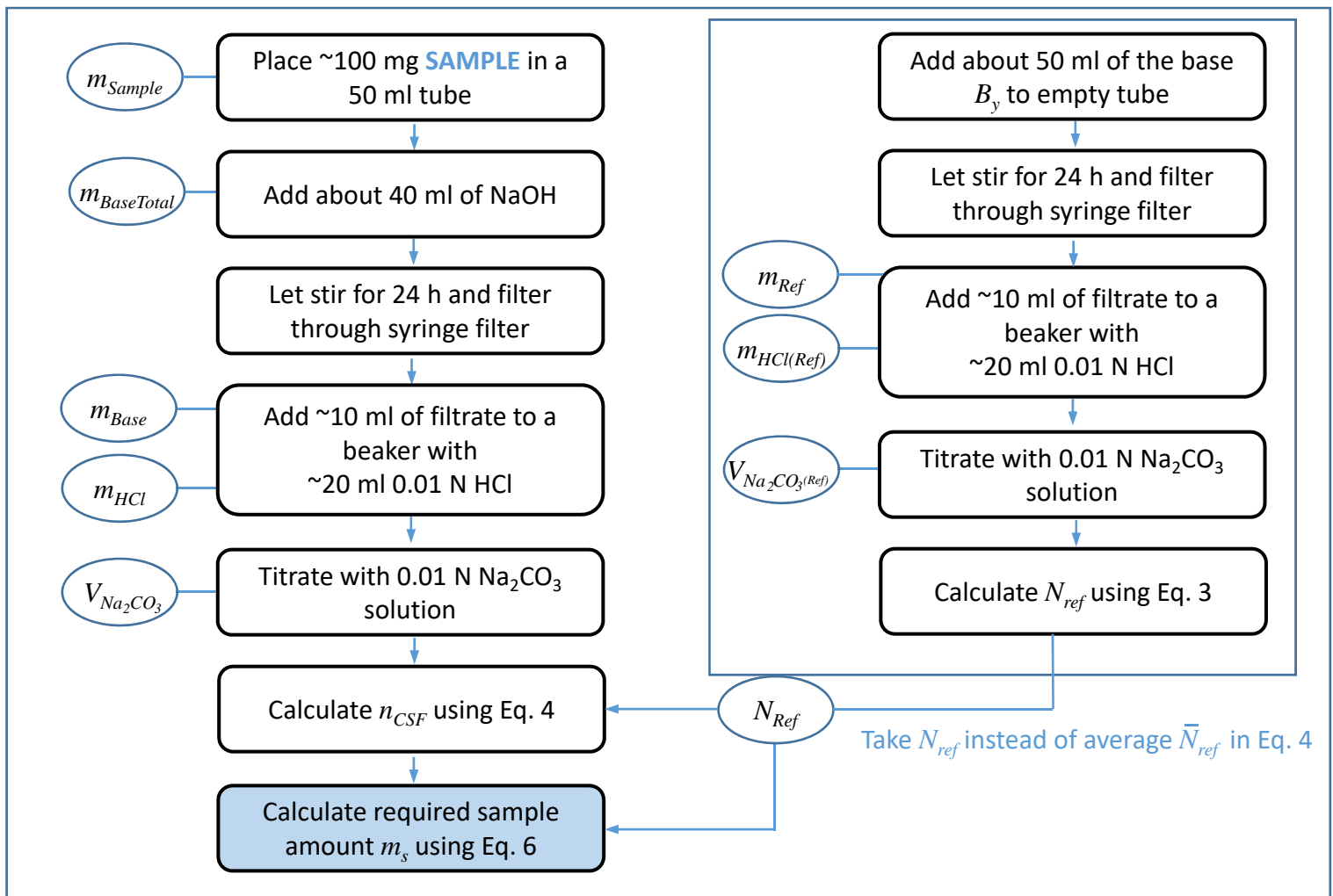
Quantification of Na_2CO_3 and HCl concentration (2.4.1)



Sample preparation (2.4.1)



Pre-determination of required sample amount by determining the upper limit for overall CSF content (2.4.2)



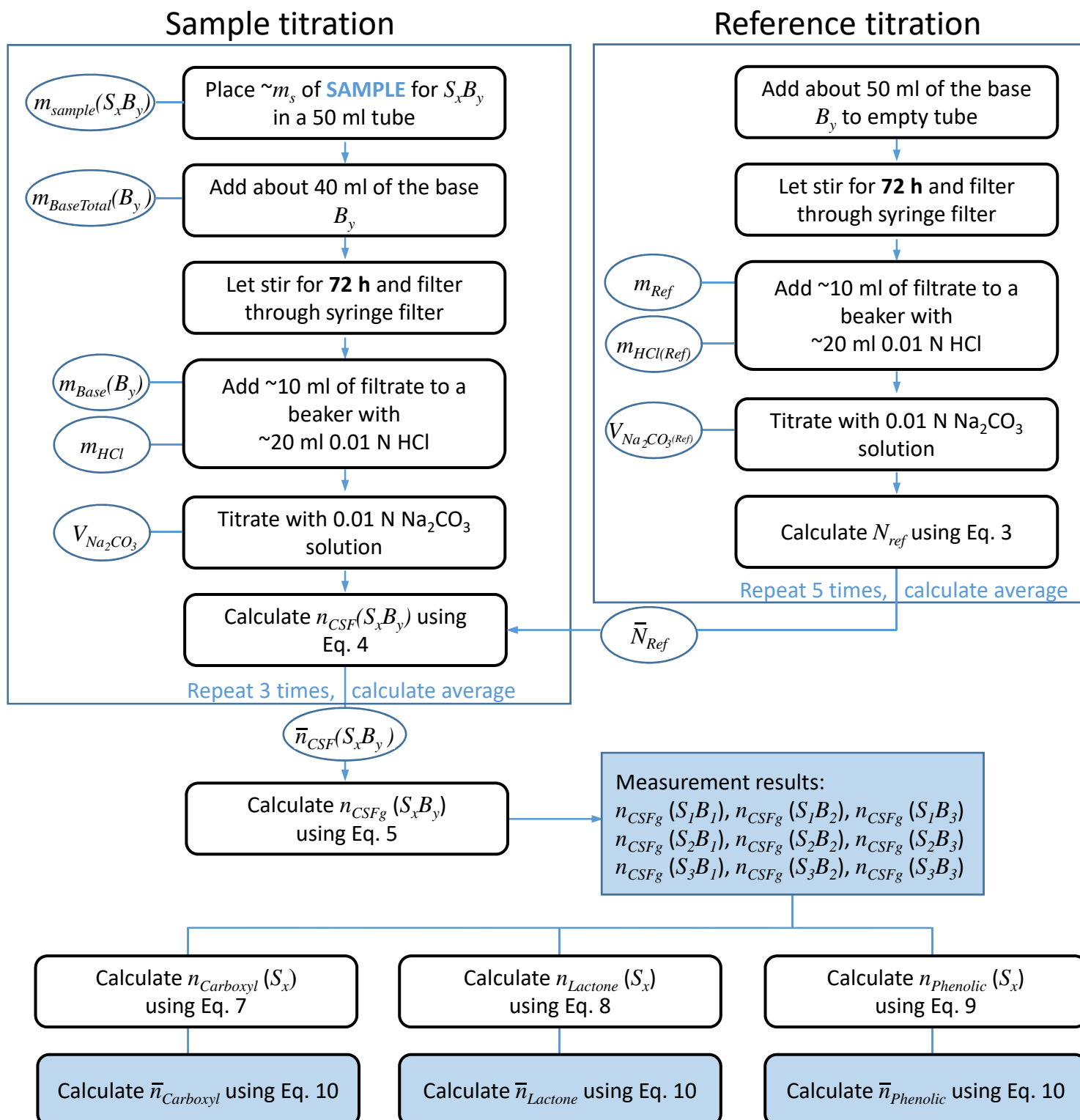
Titration of the sample series (2.4.3)

3 series (S_1 , S_2 and S_3) are titrated. 9 samples have to be prepared (S_{xy}). Each series consists of treatments with all 3 bases B_1 (NaOH), B_2 (Na₂CO₃), B_3 (NaHCO₃). All titrations are repeated 3 times to minimize error.

The procedure for each entry S_xB_y is as follows:

HCl titration as described in 2.4.1 (and repeated 5 times over the course of the whole titration process), sample titration and reference titrations are carried out as follows:

Note: The actual order of the titrations of the samples S_{xy} , the references R_y and HCl should be randomized to prevent systematic errors



4 Summary

4.1 Development of a chemical vapor deposition system

The methods described in this work show that it is possible to influence the properties of diamond in a reliable manner by systematically applying different methods for production and modification. Many of the characteristic properties of the diamond can be influenced using the CVD growth process when the diamond is being created. Dopants can be used to incorporate elements other than carbon into the diamond lattice. The growth directions and the sp^2 content can be controlled by adding nitrogen or oxygen, and treatment with pure hydrogen can change the surface during growth. The system described in this work shows progress in many aspects compared to the systems described in the literature [112]. The development of a differential pump stage effectively prevented the ingress of atmospheric gases and at the same time created a flexible connection between the internal quartz tube and the KF-components.

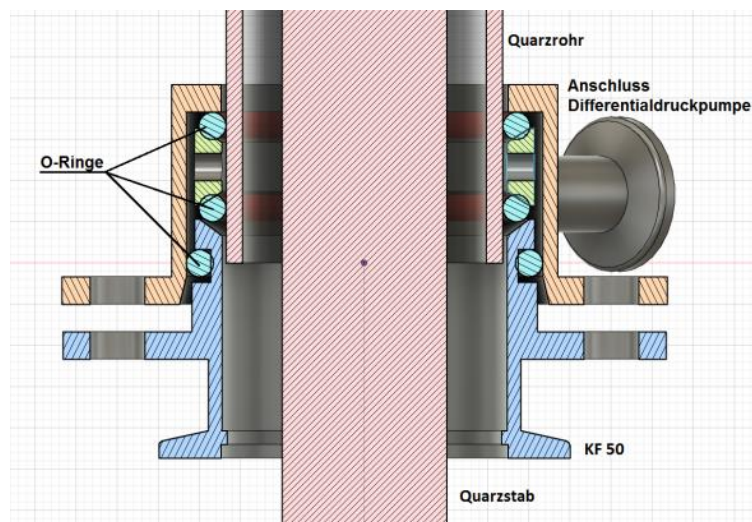


Abb. 24 Sectional drawing of the developed differential pump stage for connecting the quartz tube to the KF-components

The seal also prevents hydrogen, methane or other gases from escaping. The development of a bespoke software for controlling the system made it possible to increase the security of the growth process in addition to the exact control of the process parameters. Since flammable gases are used during operation, which can form explosive mixtures with oxygen, the safety aspect was an important consideration when developing the components and software right from the start.

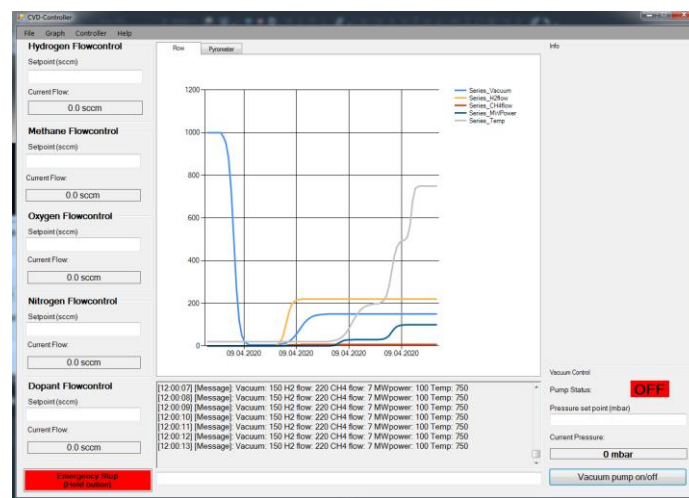


Abb. 25 User interface of the developed software to control the processes during the growth process

With this developed system it could be shown that diamond growth is possible under different conditions. Growth at low methane concentrations of only 1% methane in hydrogen using detonation nanodiamonds for seeding silicon substrates resulted in diamond films with characteristics comparable to those known from the literature [18, 63, 83, 131]. Furthermore, diamond films based on HPHT diamond nucleation seeds could be produced at an increased methane concentration of 2% methane in hydrogen, which were also characterized using Raman spectroscopy and scanning electron microscopy.

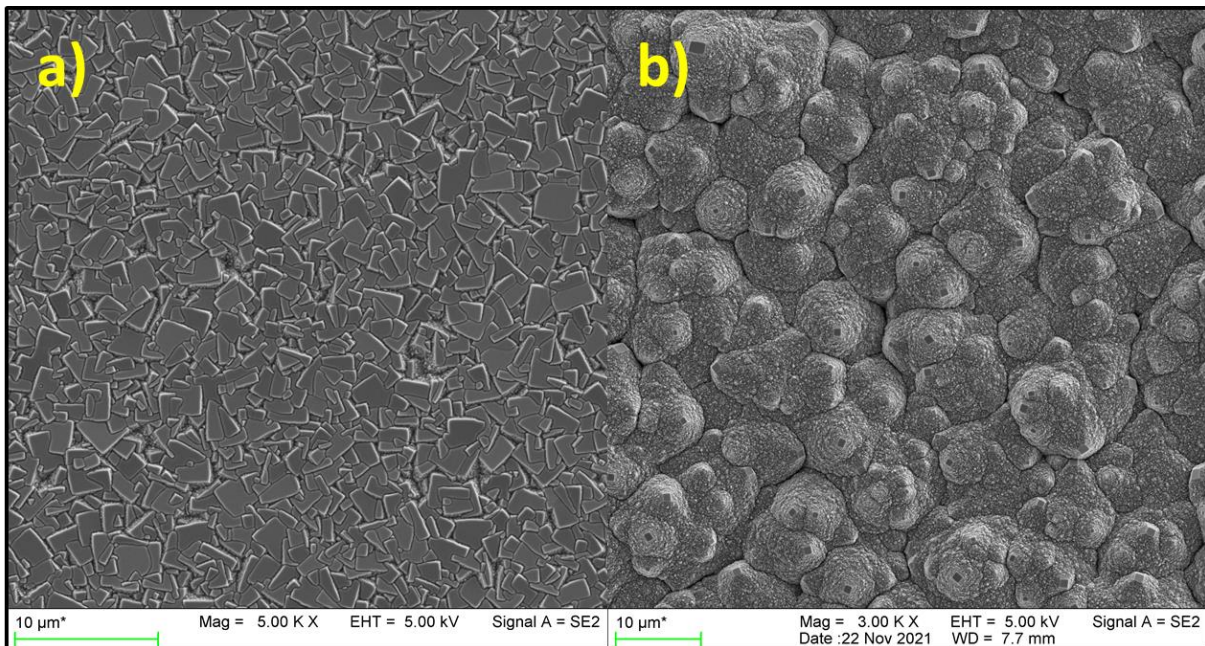


Abb. 26 Scanning electron micrograph of grown diamond films. Accelerating voltage: 5 keV.
 a) Diamond film grown at 1% methane in hydrogen with detonation nanodiamonds as seed material, b) Diamond film grown at 2% methane in hydrogen with HPHT diamonds as seed material

4.2 Surface treatment of diamond-based materials

It could be shown that treatment of diamond-based materials with ozone in dichloromethane at ambient pressure and temperature in colloidal suspension can be effectively applied to form ozonides on the surface of nanodiamond. This process differs significantly from oxidation processes with oxygen or air at elevated temperatures. Using infrared spectroscopy, it could be proven that ozone decomposes quickly at elevated temperatures, resulting in the reaction of the substrate with oxygen but not ozone. For this reason, the ozone treatment was carried out at room temperature in dichloromethane. It was found that substrates with elevated contents of sp^2 carbon were particularly susceptible to the reaction as surface pi-bonds are the main reaction sites for the attack of ozone. This was initially only the case for materials such as graphite or carbon nanotubes. In order to increase the number of sites on the surface of nanodiamond that can react with ozone, an additional step in the sample preparation was introduced, which takes place before the actual ozone treatment. By treating the material at

750 °C in a vacuum, most of the existing surface groups are removed. This also makes it possible to modify materials that already have a large number of functional groups on their surface, such as detonation nanodiamonds.

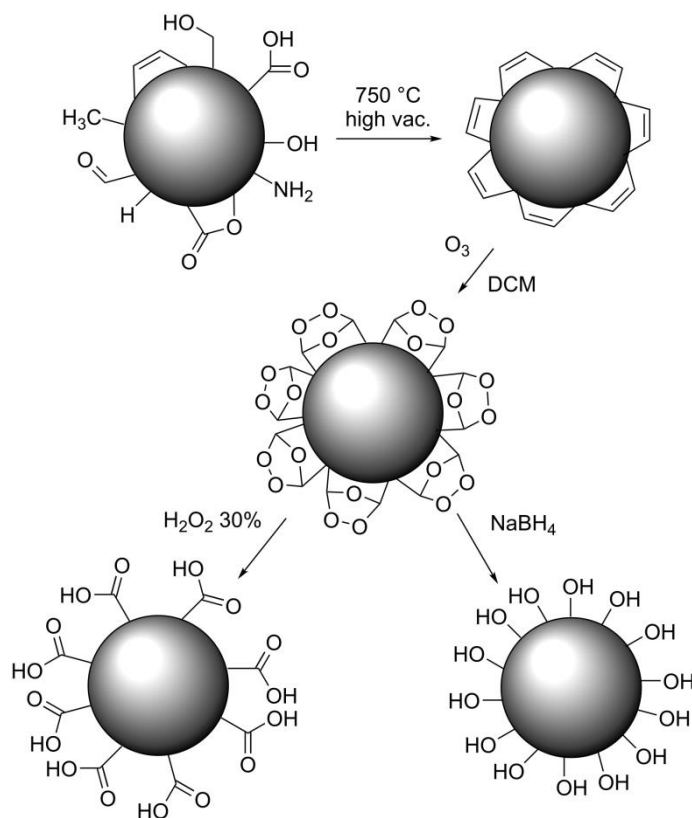


Abb. 27 Schematic representation of the method for modifying surfaces using ozone.

The existing surface functional groups react at this temperatures to form CO, CO₂ and H₂O and leave behind a surface containing a much higher fraction of sp² carbon. In the subsequent ozonolysis, it could be shown that the oxidation or reduction leads to an increased proportion of the desired functional group if the surface groups were previously removed by the high-temperature treatment. The method described allows the surface of different materials to be modified and adapted according to the required properties. The protocol is a resource efficient and inexpensive tool for the oxidation of carbon surfaces as it uses ozone produced from ambient air at room temperature and dichloromethane, which can be easily recycled.

4.3 Qualitative and quantitative analysis of oxygen-containing surface groups

The modification of the Boehm titration proposed in this work allows a wet-chemical investigation of oxygen-containing functional groups on the surface of carbon materials by a combination of acid and base treatments. The method described allows a highly precise quantification of surface groups requiring only a sample amount of less than one gram. By introducing a pre-determination of the sample material, the required sample amount could be reduced while simultaneously increasing the accuracy.

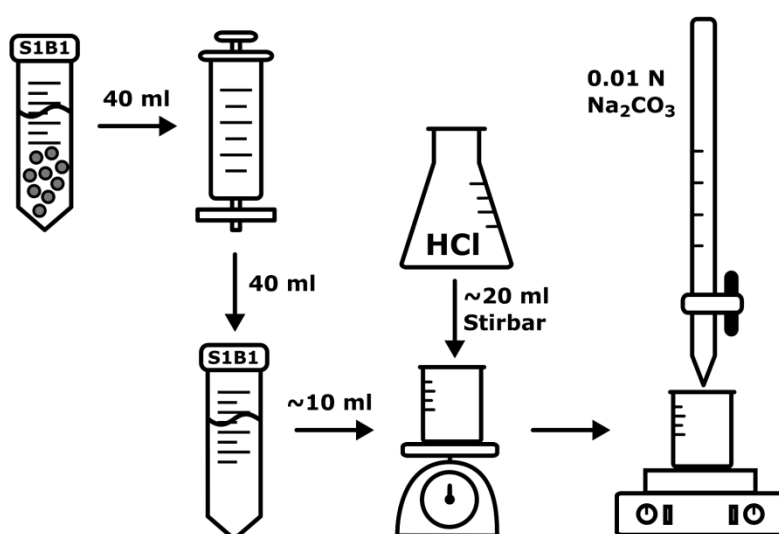


Abb. 28 Schematic representation of the quantification of surface groups of carbon nanomaterials using the modified Boehm titration

By exchanging the titrant from sodium hydroxide to sodium carbonate, the influence of CO₂ could be completely excluded. This applies not only to the CO₂ that is produced when sodium carbonate or sodium bicarbonate reacts with hydrochloric acid, but also to the CO₂ that reacts from the atmosphere with the water in the base solution to form carbonic acid and its salts. This allows a greatly simplified construction of the measuring apparatus and reduces the susceptibility of the method to errors, which can occur due to insufficient shielding against CO₂. Switching to triplicate determination of each sample has shown that this not only improves the accuracy, but that the determination of the standard deviation can also be used to

make a statement as to whether the setup used for the titration is suitable for a measurement in this precision range. With the changes and improvements described, the classic Boehm titration could be further developed into an efficient and precise method in the analysis of surfaces on carbon nanomaterials. It allows the study of a wide range of materials such as detonation nanodiamonds, ground diamonds, carbon nanooxions, polystyrene particles and carbon black.

5 Zusammenfassung

5.1 Entwicklung einer Anlage zur chemischen Gasphasenabscheidung

Die in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren zeigen, dass es möglich ist, durch systematische Anwendung verschiedener Methoden zur Herstellung und Modifizierung die Eigenschaften von Diamant gezielt und verlässlich zu beeinflussen. Schon bei der Erzeugung des Diamanten können mithilfe des CVD-Wachstumsprozess viele der elementaren Eigenschaften des Diamanten beeinflusst werden. Es können Dotiermittel verwendet werden, um Elemente neben Kohlenstoff in das Diamantgitter einzubauen. Durch die Zugabe von Stickstoff und Sauerstoff können die Wachstumsrichtungen und der sp^2 -Anteil kontrolliert werden und durch eine Behandlung mit reinem Wasserstoff kann die Oberfläche bereits beim Wachstum verändert werden. Die in dieser Arbeit beschriebene Anlage stellt in vielen Aspekten einen Fortschritt gegenüber den in der Literatur beschriebenen Anlagen dar [112]. Durch die Entwicklung einer Differentialpumpstufe konnte das Eindringen von atmosphärischen Gasen effektiv verhindert werden und gleichzeitig eine flexible Verbindung zwischen dem innenliegenden Quarzrohr und den KF-Komponenten hergestellt werden.

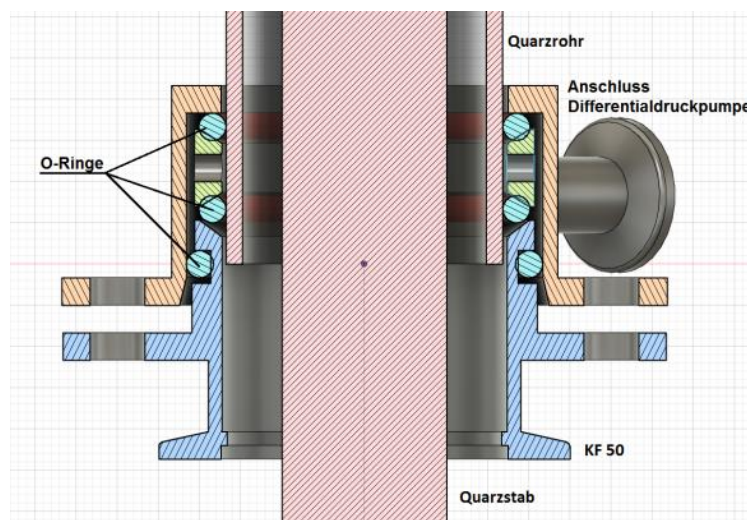


Abb. 29 Schnittzeichnung der entwickelten Differentialpumpstufe zur Verbindung der Quarzrohre mit den KF-Komponenten

Durch die Abdichtung wird ausserdem ein Austreten von Wasserstoff, Methan oder anderen Gasen verhindert. Die Entwicklung eigener Software zur Steuerung der Anlage erlaubte es, neben der exakten Kontrolle der Prozessparameter auch die Sicherheit des Wachstumsprozesses zu erhöhen. Da während des Betriebs mit brennbaren Gasen gearbeitet wird, die mit Sauerstoff explosive Gemische bilden können, wurden bei der Entwicklung der Bauteile und der Software den Sicherheitsaspekten besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

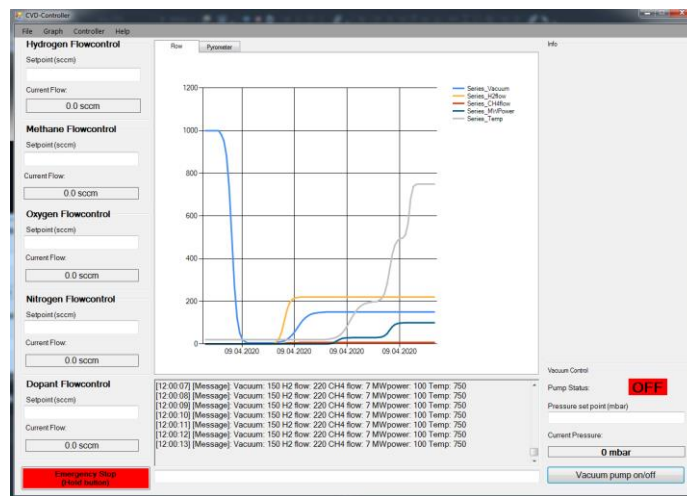


Abb. 30 Benutzeroberfläche der entwickelten Software zur Steuerung der Abläufe während dem Wachstumsprozess

Mit dem in dieser Arbeit entwickelten CVD-System konnte gezeigt werden, dass Diamantwachstum unter unterschiedlichen Bedingungen möglich ist. Das Wachstum bei niedriger Methankonzentration von nur 1 % Methan in Wasserstoff unter Verwendung von Detonationsnanodiamanten zum Seeding von Siliziumsubstraten resultierte in Diamantfilmen deren Charakteristika mit denen aus der Literatur vergleichbar sind [18, 63, 83, 131].

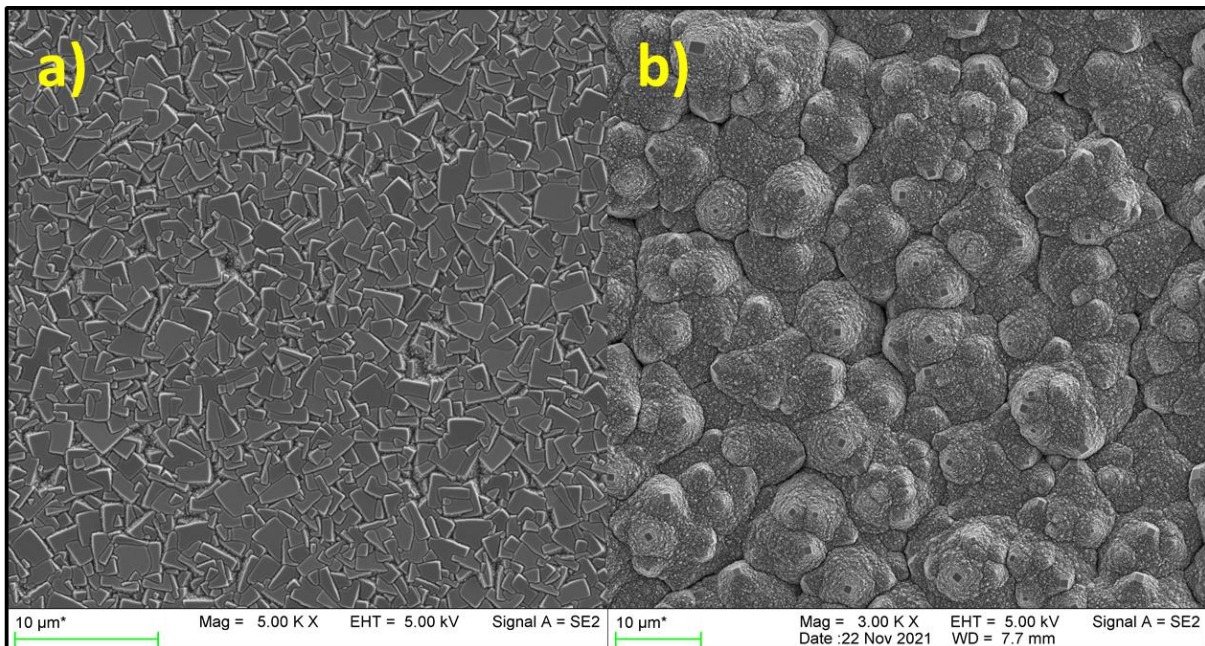


Abb. 31 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme gewachsener Diamantfilme. Beschleunigungsspannung: 5 keV. a) Diamantfilm gewachsen bei 1% Methan in Wasserstoff mit Detonationsnanodiamanten als Nukleationskeime, b) Diamantfilm gewachsen bei 2% Methan in Wasserstoff mit HPHT-Diamanten als Nukleationskeime.

Weiter konnten Diamantfilme auf Basis von HPHT-Diamanten bei erhöhter Methankonzentration von 2 % Methan in Wasserstoff hergestellt werden, die ebenfalls mit Hilfe von Ramanspektroskopie und Rasterelektronenmikroskopie charakterisiert wurden.

5.2 Oberflächenbehandlung diamantbasierter Materialien

Es konnte gezeigt werden, dass die Behandlung diamantbasierter Materialien mit Ozon in Dichlormethan bei Umgebungsdruck und -temperatur in kolloidaler Suspension effektiv zur Bildung von Ozoniden auf der Oberfläche angewendet werden kann. Dieses Verfahren unterscheidet sich damit deutlich von Oxidationsverfahren mit Sauerstoff oder Luft bei erhöhten Temperaturen. Es konnte mithilfe von Infrarotspektroskopie nachgewiesen werden, dass sich Ozon bei erhöhten Temperaturen schnell zersetzt und daher eine Reaktion mit dem zu behandelnden Material unter diesen Bedingungen nicht mit Ozon, sondern mit Sauerstoff

stattfindet. Aus diesem Grund wurde die Ozonbehandlung bei Raumtemperatur in Dichlormethan durchgeführt. Da für die Reaktion mit Ozon sp^2 -Kohlenstoff benötigt wird, waren vor allem Proben von Vorteil, die bereits eine große Menge an sp^2 -Kohlenstoff an der Oberfläche aufweisen. Dies war jedoch nur bei Materialien wie beispielsweise Graphit oder Kohlenstoffnanoröhren ohne weitere Vorbehandlung der Fall. Um im Fall von Nanodiamant die Anzahl der funktionellen Gruppen, die mit Ozon reagieren können, zu erhöhen, wurde ein weiterer Schritt in der Methode eingeführt, der vor der eigentlichen Ozonbehandlung stattfindet.

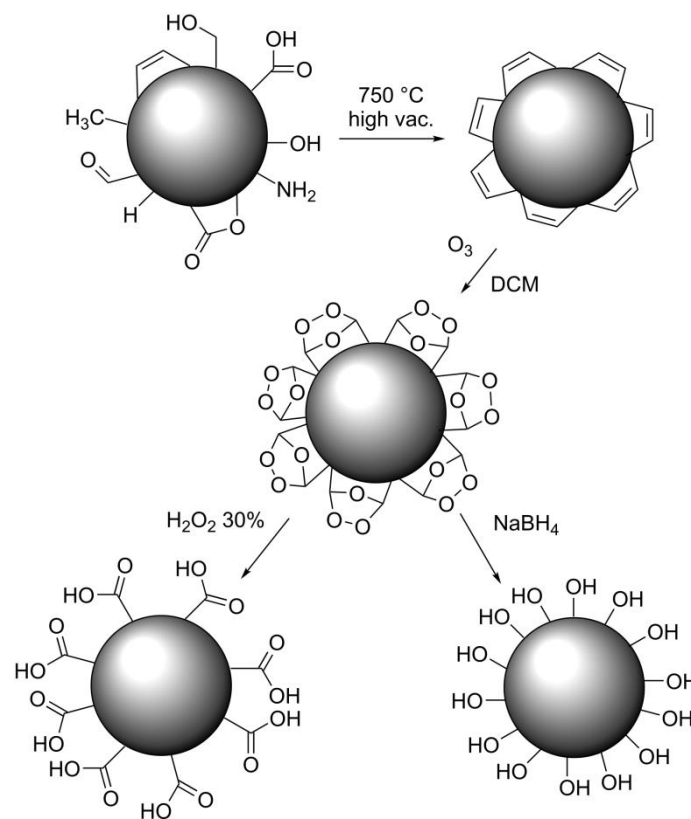


Abb. 32 Schematische Darstellung der Methode zur Modifikation von Oberflächen unter der Verwendung von Ozon.

Durch Behandlung des Materials bei 750 °C im Vakuum wird ein Großteil der vorhandenen Oberflächengruppen entfernt. Dadurch wird es auch möglich, Materialien zu modifizieren, die bereits eine große Anzahl an verschiedenen funktionellen Gruppen auf deren Oberfläche aufweisen. Diese werden vor der Ozonierung durch die thermische Behandlung entfernt, was

sich u.a. für Detonationsdiamanten eignet. Die vorhandenen Gruppen reagieren bei den gegebenen Temperaturen zu CO, CO₂ und H₂O und hinterlassen eine Oberfläche, die einen weit höheren Anteil an sp²-Kohlenstoff aufweist. Bei der anschließenden Ozonolyse konnte gezeigt werden, dass die Oxidation bzw. Reduktion der Ozonide zu einem erhöhten Anteil der erwünschten funktionellen Gruppe führt, wenn zuvor die Oberflächengruppen durch die Hochtemperaturbehandlung entfernt wurden. Die beschriebene Methode erlaubt es, die Oberfläche von unterschiedlichen Materialien zu modifizieren und den benötigten Eigenschaften anzupassen. Durch die Verwendung von Ozon, hergestellt aus Sauerstoff aus der Umgebungsluft und die Wiederverwendung des benötigten Dichlormethans kann die Methode als sehr ressourcenschonend und kostengünstig betrachtet werden und erlaubt den Verzicht auf starke Oxidationsmittel wie Nitriersäure oder Königswasser.

5.3 Qualitative und quantitative Analyse von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen

Die hier vorgestellte Weiterentwicklung der Boehmitration erlaubt eine quantitative, nasschemische Untersuchung von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von Kohlenstoffmaterialien durch eine Kombination aus Säure- und Basenbehandlungen. Die beschriebene Methode erlaubt eine hochgenaue Quantifizierung von Oberflächengruppen bei einer Probenmenge von unter einem Gramm. Durch die Einführung einer Vorbestimmung des größenordnungsmäßigen Gehalts an Oberflächengruppen konnte neben der Reduzierung der benötigten Probenmenge auch eine Erhöhung der Genauigkeit erzielt werden. Dies ist möglich, da durch die Vorbestimmung die Menge an Probenmaterial errechnet werden kann, die erforderlich für eine höchstmögliche Genauigkeit ist. Durch den Austausch des Titranten von Natriumhydroxid zu Natriumcarbonat konnte der Einfluss von CO₂ vollständig ausgeschlossen werden.

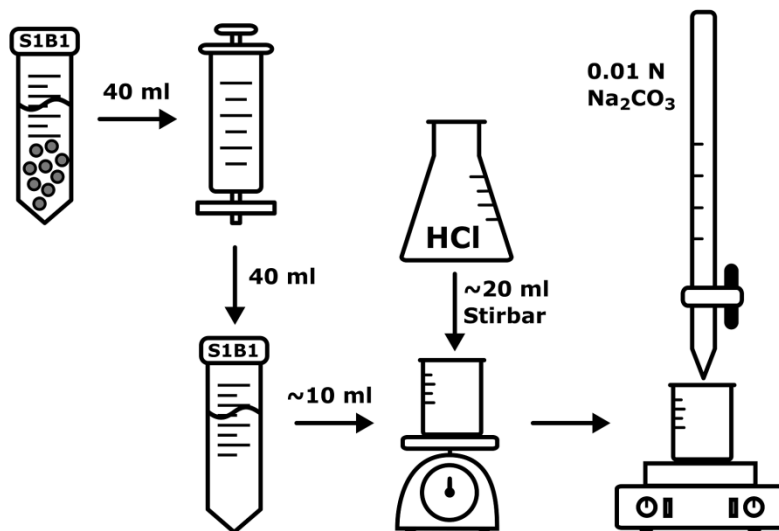


Abb. 33 Schematische Darstellung der Untersuchung von Kohlenstoffnanomaterialien mithilfe der modifizierten Boehmitration

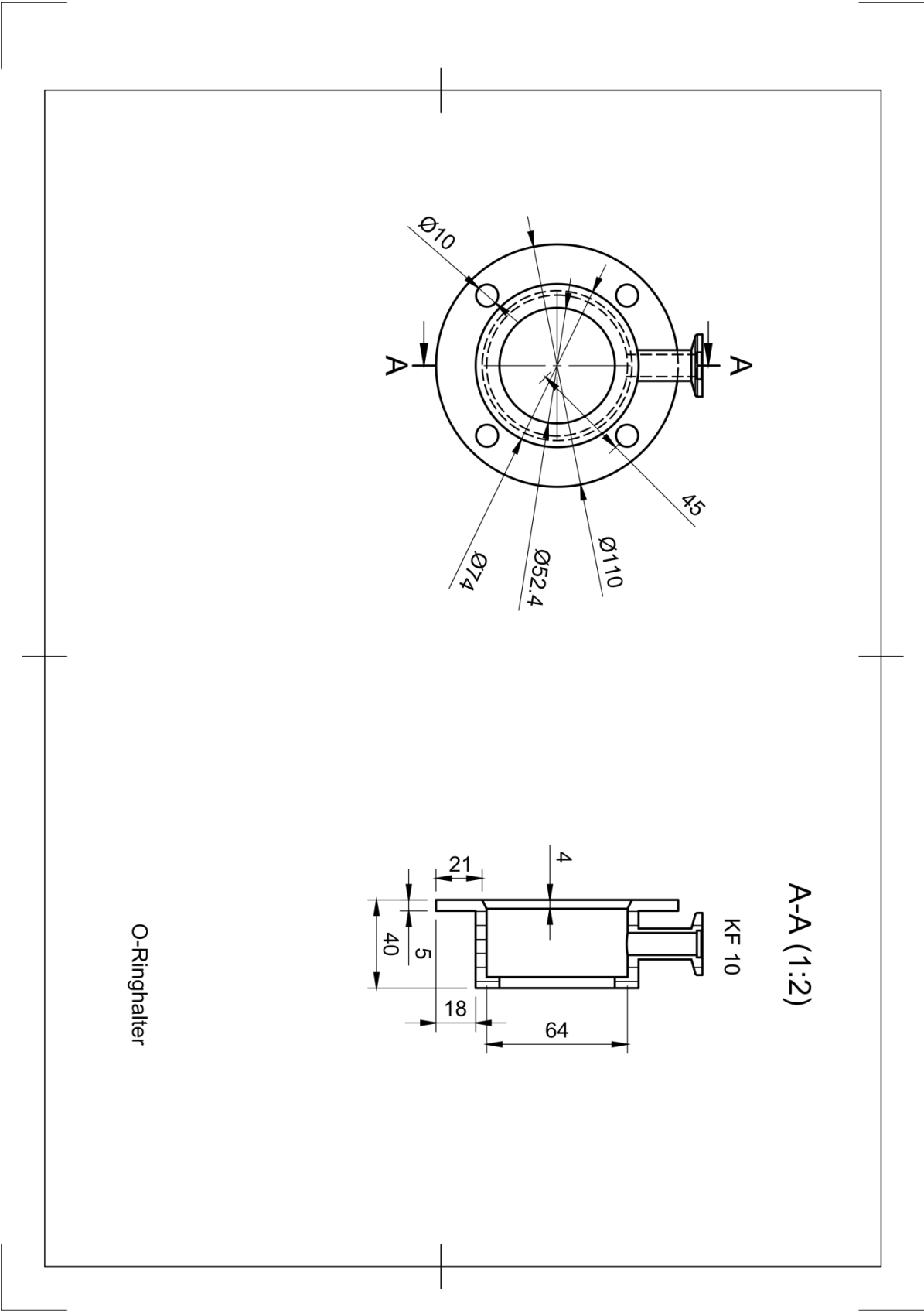
Dies betrifft nicht nur das CO_2 , welches bei der Reaktion von Natriumcarbonat oder Natriumhydrogencarbonat mit Salzsäure entsteht, sondern auch das CO_2 , welches aus der Atmosphäre mit dem Wasser aus der Basenlösung zu Kohlensäure und deren Salzen reagiert. Dies erlaubt einen stark vereinfachten Aufbau der Messapparatur und reduziert die Fehleranfälligkeit der Methode, die auf mangelhafte Abschirmung gegen CO_2 zurückgeführt werden kann. Die Umstellung auf das dreifache Titrieren jeder Probe hat gezeigt, dass dadurch nicht nur die Genauigkeit verbessert werden konnte, sondern die Bestimmung der Standardabweichung auch dafür genutzt werden kann, um eine Aussage zu treffen, ob das verwendete Setup zur Titration für eine Messung in diesem Präzisionsbereich geeignet ist. Mit den beschriebenen Veränderungen und Verbesserungen konnte die klassische Boehmitration zu einem effizienten und präzisen Verfahren in der Analytik von Oberflächen auf Kohlenstoffnanomaterialien weiterentwickelt werden. Sie erlaubt die Untersuchung eines breiten Spektrums an Materialien wie Detonationsnanodiamanten, gemahlene Diamanten, Kohlenstoffnanozwiebeln, Polystyrolpartikel und Rußen.

6 Anhang

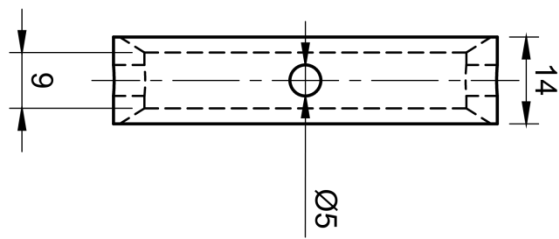
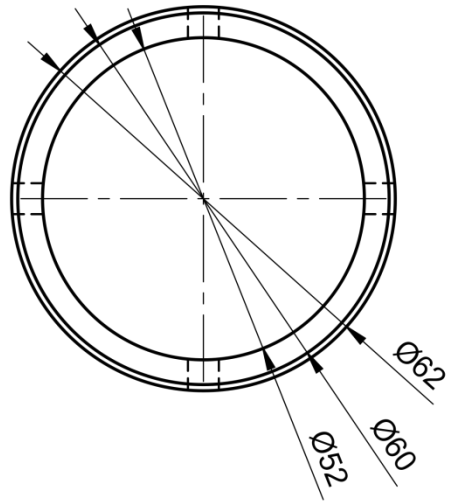
6.1 Ablauf zur Inbetriebnahme der CVD-Anlage

- PC einschalten
- Luftkühlung einschalten
- Wasserkühlung einschalten und einstellen auf 20 °C
- Belüftungsventil schließen
- Quarzstab mit Substrat einsetzen
- Differentialdruckpumpe einschalten warten bis Druck < 1mbar
- Membranpumpe einschalten
- Software mit Peripherie verbinden
- Kammerdruck auf 7 mbar abpumpen
- Wasserstoffgenerator einschalten
- H₂-MFC auf 300 sccm einstellen
- Mikrowellengenerator einschalten
- MW-Leistung auf 350 W einstellen
- Plasma zünden mit START
- Position des Plasmas einstellen
- Kammerdruck auf gewünschten Werte erhöhen
- Position des Plasmas einstellen
- CH₄-MFC auf gewünschten Wert einstellen
- Temperatur mit MW-Leistung steuern
- Anlage regelmäßig kontrollieren bis Wachstum beendet ist
- Mikrowellengenerator ausschalten
- Alle MFC's schließen
- Kammerdruck auf 7 mbar abpumpen
- Wenn Substrat abgekühlt, gesamte Peripherie ausschalten
- Kammer belüften
- Substrat entnehmen

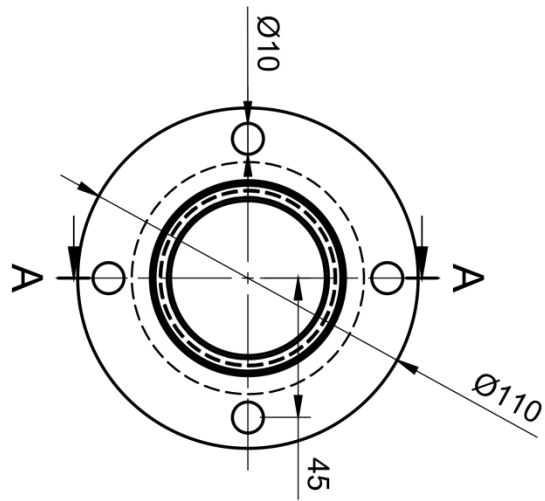
6.2 Technische Zeichnungen



O-Ringhalter

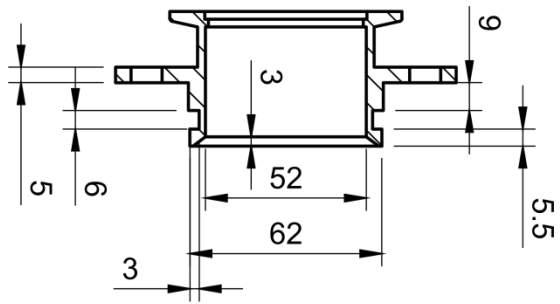


Klemmring

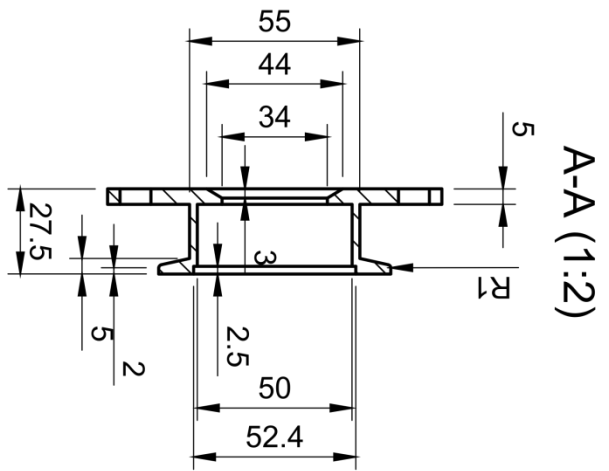
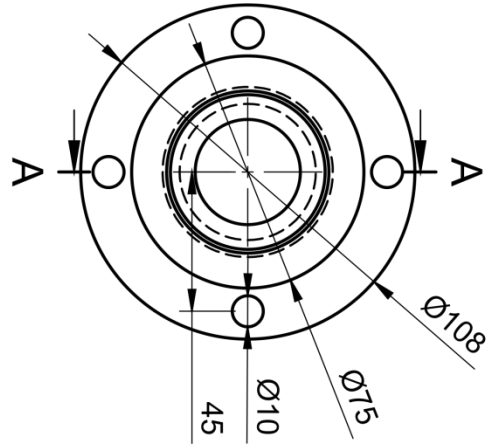


KF 50

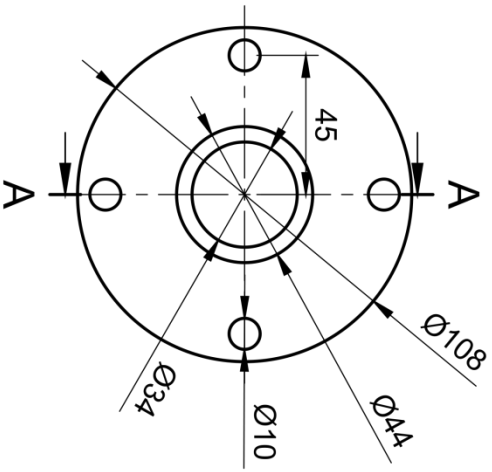
A-A (1:2)



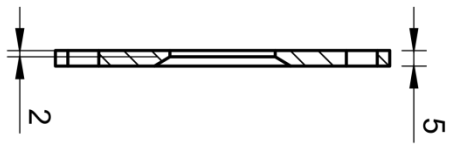
Flansch unten



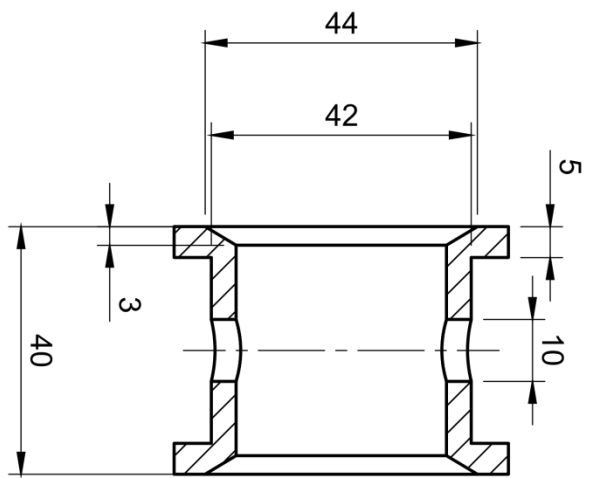
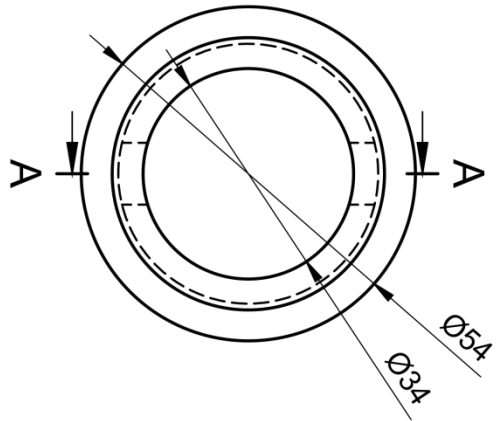
Quarzstabhalter



A-A (1:2)



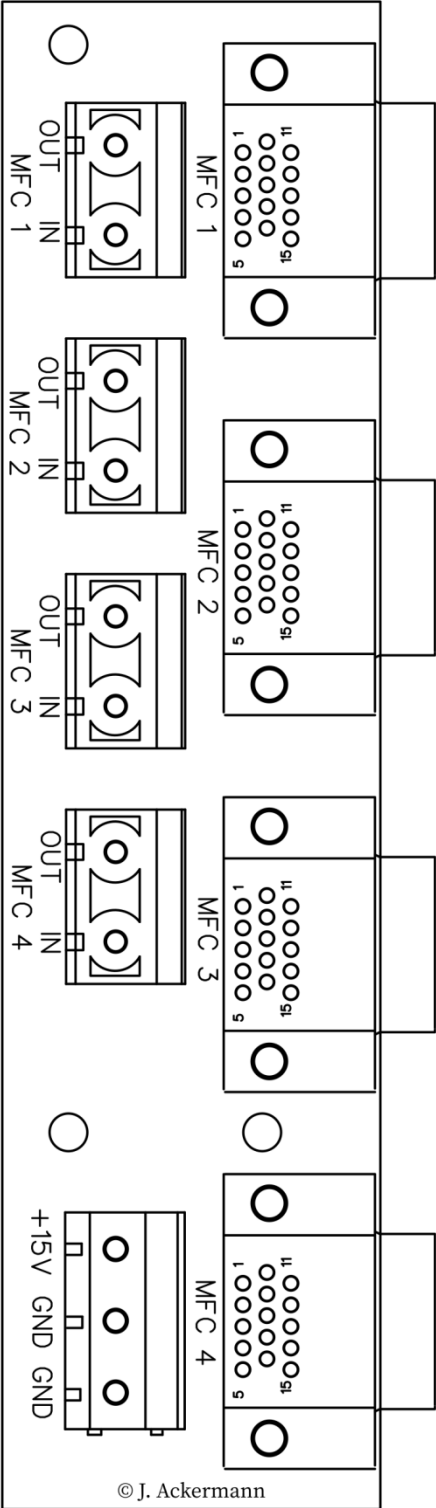
Quarzstabhalter Gegenstück

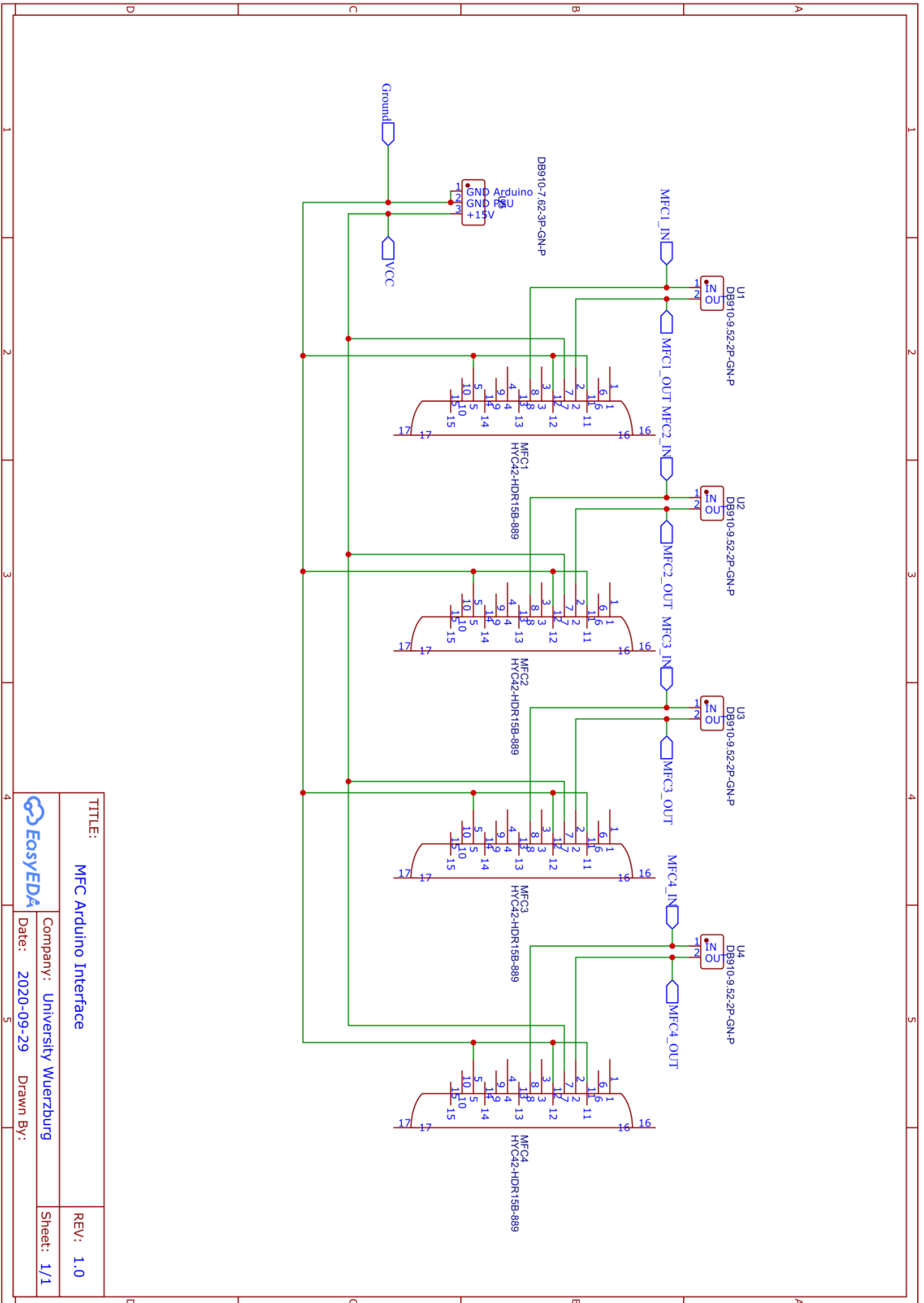


A-A (1:1)

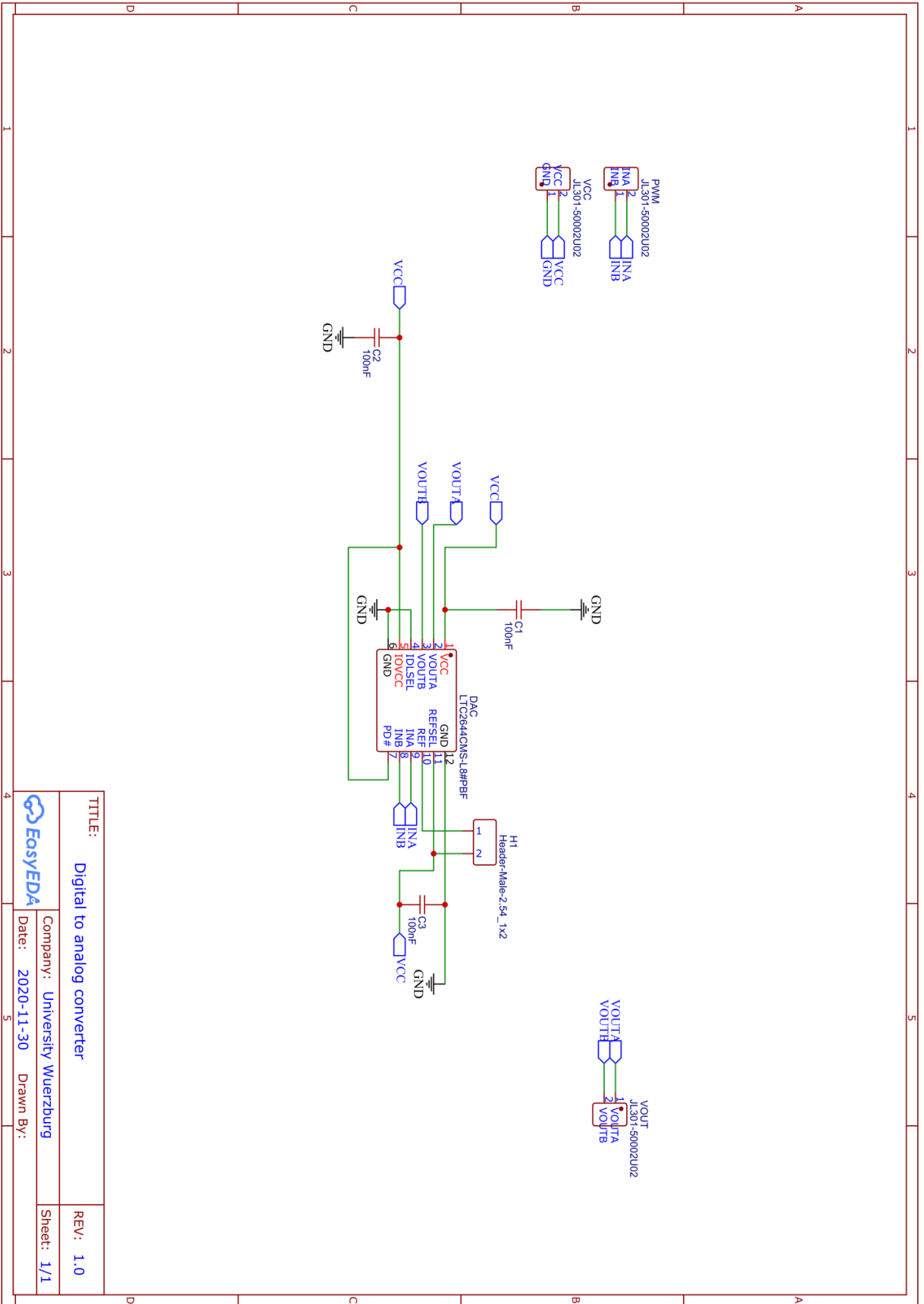
Quarzstabhalter Mittelstück

63 Schaltpläne





TITLE: MFC Arduino Interface		REV: 1.0
Company: University Wuerzburg		Sheet: 1/1
Date: 2020-09-29	Drawn By:	



TITLE: Digital to analog converter		REV: 1.0
Company: University Wuerzburg		Sheet: 1/1
Date: 2020-11-30	Drawn By:	

7 Quellen

- [1] Girard, H.A.; Arnault, J.-C.; Perruchas, S.; Saada, S.; Gacoin, T.; Boilot, J.-P.; Bergonzo, P. Hydrogenation of nanodiamonds using MPCVD: A new route toward organic functionalization. *Diamond and Related Materials*, **2010**, *19*, 1117–1123.
- [2] Williams, O.A. *Nanodiamond*; Royal Society of Chemistry, **2014**.
- [3] Mochalin, V.N.; Shenderova, O.; Ho, D.; Gogotsi, Y. The properties and applications of nanodiamonds. *Nature nanotechnology*, **2012**, *7*, 11–23.
- [4] Holt, K.B. Diamond at the nanoscale: applications of diamond nanoparticles from cellular biomarkers to quantum computing. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **2007**, *365*, 2845–2861.
- [5] Krueger, A. Diamond nanoparticles: jewels for chemistry and physics. *Advanced Materials*, **2008**, *20*, 2445–2449.
- [6] Krueger, A. Beyond the shine: recent progress in applications of nanodiamond. *Journal of Materials Chemistry*, **2011**, *21*, 12571–12578.
- [7] Schrand, A.M.; Hens, S.A.C.; Shenderova, O.A. Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, **2009**, *34*, 18–74.
- [8] Vaijayanthimala, V.; Chang, H.C. Functionalized fluorescent nanodiamonds for biomedical applications. *1743-5889*, **2009**.
- [9] Shenderova, O.A.; Zhirnov, V.V.; Brenner, D.W. Carbon nanostructures. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, **2002**, *27*, 227–356.
- [10] Shenderova, O.A.; Gruen, D.M. *Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications*; William Andrew, **2012**.
- [11] Arnault, J.-C. Surface modifications of nanodiamonds and current issues for their biomedical applications. *Novel aspects of diamond*, **2015**, 85–122.

- [12] Chang, B.-M.; Lin, H.-H.; Su, L.-J.; Lin, W.-D.; Lin, R.-J.; Tzeng, Y.-K.; Lee, R.T.; Lee, Y.C.; Yu, A.L.; Chang, H.-C. Highly fluorescent nanodiamonds protein - functionalized for cell labeling and targeting. *Advanced Functional Materials*, **2013**, *23*, 5737–5745.
- [13] Krüger, A.; Liang, Y.; Jarre, G.; Stegk, J. Surface functionalisation of detonation diamond suitable for biological applications. *Journal of Materials Chemistry*, **2006**, *16*, 2322–2328.
- [14] Paget, V.; Sergent, J.A.; Grall, R.; Altmeyer-Morel, S.; Girard, H.A.; Petit, T.; Gesset, C.; Mermoux, M.; Bergonzo, P.; Arnault, J.-C. Carboxylated nanodiamonds are neither cytotoxic nor genotoxic on liver, kidney, intestine and lung human cell lines. *Nanotoxicology*, **2014**, *8*, 46–56.
- [15] Gracio, J.J.; Fan, Q.H.; Madaleno, J.C. Diamond growth by chemical vapour deposition. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **2010**, *43*, 374017.
- [16] McCauley, T.G.; Gruen, D.M.; Krauss, A.R. Temperature dependence of the growth rate for nanocrystalline diamond films deposited from an Ar/CH₄ microwave plasma. *Applied physics letters*, **1998**, *73*, 1646–1648.
- [17] Reshi, B.A.; Kumar, S.; Misra, A.; Varma, R. Multivariable study on growth of diamond on diamond substrates by microwave plasma chemical vapour deposition. *Materials Research Express*, **2019**, *6*, 46407.
- [18] Ali, M.; Ürgen, M. Surface morphology, growth rate and quality of diamond films synthesized in hot filament CVD system under various methane concentrations. *Applied Surface Science*, **2011**, *257*, 8420–8426.
- [19] Michaelson, S.; Hoffman, A. Hydrogen in nano-diamond films. *Diamond and Related Materials*, **2005**, *14*, 470–475.
- [20] Popov, C.; Kulisch, W.; Gibson, P.N.; Ceccone, G.; Jelinek, M. Growth and characterization of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by MWCVD. *Diamond and Related Materials*, **2004**, *13*, 1371–1376.

- [21] Corat, E.J.; Goodwin, D.G. Temperature dependence of species concentrations near the substrate during diamond chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, **1993**, *74*, 2021–2029.
- [22] Koizumi, S.; Nebel, C.; Nesladek, M. *Physics and applications of CVD diamond*; John Wiley & Sons, **2008**.
- [23] Liang, Q.; Yan, C.; Meng, Y.; Lai, J.; Krasnicki, S.; Mao, H.; Hemley, R.J. Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, **2009**, *18*, 698–703.
- [24] Lobaev, M.A.; am Gorbachev; Bogdanov, S.A.; Vikharev, A.L.; Radishev, D.B.; Isaev, V.A.; Chernov, V.V.; Drozdov, M.N. Influence of CVD diamond growth conditions on nitrogen incorporation. *Diamond and Related Materials*, **2017**, *72*, 1–6.
- [25] Yan, C.; Vohra, Y.K.; Mao, H.; Hemley, R.J. Very high growth rate chemical vapor deposition of single-crystal diamond. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **2002**, *99*, 12523–12525.
- [26] Michl, J.; Teraji, T.; Zaiser, S.; Jakobi, I.; Waldherr, G.; Dolde, F.; Neumann, P.; Doherty, M.W.; Manson, N.B.; Isoya, J. Perfect alignment and preferential orientation of nitrogen-vacancy centers during chemical vapor deposition diamond growth on (111) surfaces. *Applied physics letters*, **2014**, *104*, 102407.
- [27] Müller - Sebert, W.; Wörner, E.; Fuchs, F.; Wild, C.; Koidl, P. Nitrogen induced increase of growth rate in chemical vapor deposition of diamond. *Applied physics letters*, **1996**, *68*, 759–760.
- [28] Yiming, Z.; Larsson, F.; Larsson, K. Effect of CVD diamond growth by doping with nitrogen. *Theoretical Chemistry Accounts*, **2014**, *133*, 1–12.
- [29] Foord, J.S.; Lau, C.H.; Hiramatsu, M.; Jackman, R.B.; Nebel, C.E.; Bergonzo, P. Influence of the environment on the surface conductivity of chemical vapor deposition diamond. *Diamond and Related Materials*, **2002**, *11*, 856–860.

- [30] Maki, T.; Shikama, S.; Komori, M.; Sakaguchi, Y.; Sakuta, K.; Kobayashi, T.
Hydrogenating effect of single-crystal diamond surface. *Japanese Journal of applied physics*, **1992**, *31*, L1446.
- [31] Burleson, T.; Yusuf, N.; Stanishevsky, A. Surface modification of nanodiamonds for biomedical application and analysis by infrared spectroscopy. *J Ach Mat Manufac Eng*, **2009**, *37*, 258–263.
- [32] Zou, Q.; Li, Y.G.; Zou, L.H.; Wang, M.Z. Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation. *Materials Characterization*, **2009**, *60*, 1257–1262.
- [33] Butler, J.E.; Sumant, A.V. The CVD of nanodiamond materials. *Chemical Vapor Deposition*, **2008**, *14*, 145–160.
- [34] Jang, D.M.; Myung, Y.; Im, H.S.; Seo, Y.S.; Cho, Y.J.; Lee, C.W.; Park, J.; Jee, A.-Y.; Lee, M. Nanodiamonds as photocatalysts for reduction of water and graphene oxide. *Chemical Communications*, **2012**, *48*, 696–698.
- [35] Cunningham, G.; am Panich; Shames, A.I.; Petrov, I.; Shenderova, O. Ozone-modified detonation nanodiamonds. *Diamond and Related Materials*, **2008**, *17*, 650–654.
- [36] Khan, M.; Hamid, A.; Tiehu, L.; Zada, A.; Attique, F.; Ahmad, N.; Ullah, A.; Hayat, A.; Mahmood, I.; Hussain, A. Surface optimization of detonation nanodiamonds for the enhanced mechanical properties of polymer/nanodiamond composites. *Diamond and Related Materials*, **2020**, *107*, 107897.
- [37] Reineck, P.; Lau, D.W.M.; Wilson, E.R.; Fox, K.; Field, M.R.; Deeleepojananan, C.; Mochalin, V.N.; Gibson, B.C. Effect of surface chemistry on the fluorescence of detonation nanodiamonds. *ACS nano*, **2017**, *11*, 10924–10934.
- [38] Shenderova, O.; Petrov, I.; Walsh, J.; Grichko, V.; Grishko, V.; Tyler, T.; Cunningham, G. Modification of detonation nanodiamonds by heat treatment in air. *Diamond and Related Materials*, **2006**, *15*, 1799–1803.

- [39] Shenderova, O.; Koscheev, A.; Zaripov, N.; Petrov, I.; Skryabin, Y.; Detkov, P.; Turner, S.; van Tendeloo, G. Surface chemistry and properties of ozone-purified detonation nanodiamonds. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*, 9827–9837.
- [40] Arnault, J.-C.; Petit, T.; Girard, H.A.; Gesset, C.; Combis - Schlumberger, M.; Sennour, M.; Koscheev, A.; Khomich, A.A.; Vlasov, I.; Shenderova, O. Surface graphitization of ozone - treated detonation nanodiamonds. *physica status solidi (a)*, **2014**, *211*, 2739–2743.
- [41] Jarre, G.; Liang, Y.; Betz, P.; Lang, D.; Krueger, A. Playing the surface game—Diels–Alder reactions on diamond nanoparticles. *Chemical Communications*, **2011**, *47*, 544–546.
- [42] Ackermann, J.; Krueger, A. Efficient surface functionalization of detonation nanodiamond using ozone under ambient conditions. *Nanoscale*, **2019**, *11*, 8012–8019.
- [43] Figueiredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Órfão, J.J.M. Characterization of active sites on carbon catalysts. *Industrial & engineering chemistry research*, **2007**, *46*, 4110–4115.
- [44] Kim, Y.S.; Yang, S.J.; Lim, H.J.; Kim, T.; Lee, K.; Park, C.R. Effects of carbon dioxide and acidic carbon compounds on the analysis of Boehm titration curves. *Carbon*, **2012**, *50*, 1510–1516.
- [45] LeQuan, X.C.; Kang, W.P.; Davidson, J.L.; Guo, M.; Choi, B.K. Micro-Raman, SEM, XPS, and electron field emission characterizations of nitrogen-induced shallow defects on nanodiamond films fabricated with different growth parameters. *Diamond and Related Materials*, **2009**, *18*, 191–195.
- [46] Plonska-Brzezinska, M.E.; Lapinski, A.; Wilczewska, A.Z.; Dubis, A.T.; Villalta-Cerdas, A.; Winkler, K.; Echegoyen, L. The synthesis and characterization of carbon nano-onions produced by solution ozonolysis. *Carbon*, **2011**, *49*, 5079–5089.

- [47] Shenderova, O.; am Panich; Moseenkov, S.; Hens, S.C.; Kuznetsov, V.; Vieth, H.-M. Hydroxylated detonation nanodiamond: FTIR, XPS, and NMR studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2011**, *115*, 19005–19011.
- [48] Xie, F.Y.; Xie, W.G.; Gong, L.; Zhang, W.H.; Chen, S.H.; Zhang, Q.Z.; Chen, J. Surface characterization on graphitization of nanodiamond powder annealed in nitrogen ambient. *Surface and Interface Analysis*, **2010**, *42*, 1514–1518.
- [49] Boehm, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, **1994**, *32*, 759–769.
- [50] Contescu, A.; Contescu, C.; Putyera, K.; Schwarz, J.A. Surface acidity of carbons characterized by their continuous pK distribution and Boehm titration. *Carbon*, **1997**, *35*, 83–94.
- [51] Fidel, R.B.; Laird, D.A.; Thompson, M.L. Evaluation of modified Boehm titration methods for use with biochars. *Journal of environmental quality*, **2013**, *42*, 1771–1778.
- [52] Goertzen, S.L.; Thériault, K.D.; Oickle, A.M.; Tarasuk, A.C.; Andreas, H.A. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, **2010**, *48*, 1252–1261.
- [53] Oickle, A.M.; Goertzen, S.L.; Hopper, K.R.; Abdalla, Y.O.; Andreas, H.A. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon*, **2010**, *48*, 3313–3322.
- [54] Schönherr, J.; Buchheim, J.R.; Scholz, P.; Adelhelm, P. Boehm titration revisited (part i): Practical aspects for achieving a high precision in quantifying oxygen-containing surface groups on carbon materials. *C*, **2018**, *4*, 21.
- [55] Schönherr, J.; Buchheim, J.R.; Scholz, P.; Adelhelm, P. Boehm titration revisited (part II): A comparison of boehm titration with other analytical techniques on the quantification of oxygen-containing surface groups for a variety of carbon materials. *C*, **2018**, *4*, 22.

- [56] Ackermann, J.; Krueger, A. Highly sensitive and reproducible quantification of oxygenated surface groups on carbon nanomaterials. *Carbon*, **2020**, *163*, 56–62.
- [57] Balmer, R.S.; Brandon, JR; Clewes, S.L.; Dhillon, H.K.; Dodson, J.M.; Friel, I.; Inglis, P.N.; Madgwick, T.D.; Markham, M.L.; Mollart, T.P. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2009**, *21*, 364221.
- [58] Spitsyn, B.V.; Derjaguin, B.V. A technique of diamond growth on a diamond face. *USSR Inventor's Certificate N*, **1956**, *339*, 134.
- [59] Spitsyn, B.V.; Deryagin, B.V. Process for growing diamond grains. *Author's patent certificate dated July*, **1956**, *10*, 1956.
- [60] Eversole, W.G. Synthesis of diamond. *US patents*, **1958**, *3*.
- [61] Angus, J.C.; Argoitia, A.; Gat, R.; Li, Z.; Sunkara, M.; Wang, L.; Wang, Y. Chemical vapour deposition of diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, **1993**, *342*, 195–208.
- [62] Eversole, W.G. *Synthesis of diamond*; Google Patents, **1962**.
- [63] Angus, J.C.; Will, H.A.; Stanko, W.S. Growth of diamond seed crystals by vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, **1968**, *39*, 2915–2922.
- [64] Sevillano, E.; Williams, B. Reactor development for microwave plasma deposition of diamond. *Diamond Films and Technology*, **1998**, *8*, 73–91.
- [65] Fedoseev, D.V.; Uspenskaya, K.S.; Varnin, V.P.; Vnukov, S.P. Effect of hydrogen on diamond growth from a gaseous phase. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, **1978**, *27*, 1088–1091.
- [66] Matsumoto, S.; Sato, Y.; Tsutsumi, M.; Setaka, N. Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas. *Journal of materials Science*, **1982**, *17*, 3106–3112.
- [67] Kamo, M.; Sato, Y.; Matsumoto, S.; Setaka, N. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma. *Journal of crystal growth*, **1983**, *62*, 642–644.

- [68] Mortet, V.; Daenen, M.; Teraji, T.; Lazea, A.; Vorlicek, V.; D'Haen, J.; Haenen, K.; D'Olieslaeger, M. Characterization of boron doped diamond epilayers grown in a NIRIM type reactor. *Diamond and Related Materials*, **2008**, *17*, 1330–1334.
- [69] Chu, C.J.; d' Evelyn, M.P.; Hauge, R.H.; Margrave, J.L. Mechanism of diamond growth by chemical vapor deposition on diamond (100),(111), and (110) surfaces: Carbon - 13 studies. *Journal of Applied Physics*, **1991**, *70*, 1695–1705.
- [70] Bundy, F.P.; Hall, H.T.; Strong, H.M. Wentorf jun, RH Man-Made Diamonds. *Nature*, **1955**, *176*, 51–55.
- [71] Spear, K.E.; Dismukes, J.P. *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*; John Wiley & Sons, **1994**.
- [72] Spitsyn, B.V.; Deryagin, B.V. author's certificate dated 10 July 1956. *USSR patent*, **1980**, 339.
- [73] Deryagin, B.V.; Fedoseev, D.V. Epitaxial synthesis of diamond in the metastable region. *Russian Chemical Reviews*, **1970**, *39*, 783.
- [74] Prelas, M.A.; Popovici, G.; Bigelow, L.K. *Handbook of industrial diamonds and diamond films*; Routledge, **2018**.
- [75] Matsui, Y.; Matsumoto, S.; Setaka, N. TEM—electron energy loss spectroscopy study of the diamond particles prepared by the chemical vapour deposition from methane. *Journal of materials science letters*, **1983**, *2*, 532–534.
- [76] Matsumoto, S.; Sato, Y.; Kamo, M.; Setaka, N. Vapor deposition of diamond particles from methane. *Japanese Journal of applied physics*, **1982**, *21*, L183.
- [77] Sawabe, A.; Inuzuka, T. Growth of diamond thin films by electron assisted chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, **1985**, *46*, 146–147.
- [78] Sawabe, A.; Inuzuka, T. Growth of diamond thin films by electron-assisted chemical vapour deposition and their characterization. *Thin Solid Films*, **1986**, *137*, 89–99.

- [79] Kitahama, K.; Hirata, K.; Nakamatsu, H.; Kawai, S.; Fujimori, N.; Imai, T.; Yoshino, H.; Doi, A. Synthesis of diamond by laser - induced chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, **1986**, *49*, 634–635.
- [80] Matsumoto, S. Chemical vapour deposition of diamond in RF glow discharge. *Journal of materials science letters*, **1985**, *4*, 600–602.
- [81] Hirose, Y.; Ananuma, S.; Okada, N.; Komaki, K. 1st Intl. Symp. on Diamond and Diamond-Like Films. *The Electrochem. Soc. Pennington, NJ, Proceedings*, **1989**, *89*, 12.
- [82] Kurihara, K.; Sasaki, K.; Kawarada, M.; Koshino, N. High rate synthesis of diamond by dc plasma jet chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, **1988**, *52*, 437–438.
- [83] Angus, J.C.; Gardner, N.C. *Low Pressure Vapor Growth of Diamond*, **1972**.
- [84] Cui, J.; Ma, Y.; Fang, R. Species characterization for a direct - current - biased hot filament growth of diamond using spatial resolved optical emission spectroscopy. *Applied physics letters*, **1996**, *69*, 3170–3172.
- [85] Rego, C.A.; May, P.W.; Henderson, C.R.; Ashfold, M.N.; Rosser, K.N.; Everitt, N.M. In-situ mass spectrometric study of the gas-phase species involved in CVD of diamond as a function of filament temperature. *Diamond and Related Materials*, **1995**, *4*, 770–774.
- [86] Tsang, R.S.; May, P.W.; Cole, J.; Ashfold, M.N. Simulations of the hot-filament diamond CVD gas-phase environment: direct comparison with experimental measurements. *Diamond and Related Materials*, **1999**, *8*, 1388–1392.
- [87] Celi, F.G.; Butler, J.E. Direct monitoring of CH₃ in a filament - assisted diamond chemical vapor deposition reactor. *Journal of Applied Physics*, **1992**, *71*, 2877–2883.
- [88] Celi, F.G.; Pehrsson, P.E.; Wang, H.-T.; Butler, J.E. Infrared detection of gaseous species during the filament - assisted growth of diamond. *Applied physics letters*, **1988**, *52*, 2043–2045.

- [89] Corat, E.J.; Goodwin, D.G. Temperature dependence of species concentrations near the substrate during diamond chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, **1993**, *74*, 2021–2029.
- [90] Ferreira, N.G.; Corat, E.J.; Trava-Airoldi, V.J.; Leite, N.F. Gas phase study with CF₄ and CCl₂F₂ addition in microwave CVD diamond growth. *Diamond and Related Materials*, **1998**, *7*, 272–275.
- [91] Goodwin, D.G.; Gavillet, G.G. Numerical modeling of the filament - assisted diamond growth environment. *Journal of Applied Physics*, **1990**, *68*, 6393–6400.
- [92] Harris, S.J.; Weiner, A.M. Methyl radical and H - atom concentrations during diamond growth. *Journal of Applied Physics*, **1990**, *67*, 6520–6526.
- [93] Harris, S.J.; Weiner, A.M.; Perry, T.A. Measurement of stable species present during filament - assisted diamond growth. *Applied physics letters*, **1988**, *53*, 1605–1607.
- [94] Loh, K.P.; Foord, J.S.; Jackman, R.B. Diamond growth chemistry: its observation using real time in situ molecular beam scattering techniques. *Diamond and Related Materials*, **1997**, *6*, 219–223.
- [95] McMaster, M.C.; Hsu, W.L.; Coltrin, M.E.; Dandy, D.S. Experimental measurements and numerical simulations of the gas composition in a hot - filament - assisted diamond chemical - vapor - deposition reactor. *Journal of Applied Physics*, **1994**, *76*, 7567–7577.
- [96] Rego, C.A.; Tsang, R.S.; May, P.W.; Ashfold, M.N.; Rosser, K.N. Gas - phase composition measurements during chlorine assisted chemical vapor deposition of diamond: A molecular beam mass spectrometric study. *Journal of Applied Physics*, **1996**, *79*, 7264–7273.
- [97] de Patterson; Chu, C.J.; Bai, B.J.; Xiao, Z.L.; Komplin, N.J.; Hauge, R.H.; Margrave, J.L. Thermal activation of diamond growth in carbon-hydrogen-halogen systems. *Diamond and Related Materials*, **1992**, *1*, 768–772.

- [98] Proffitt, S.; Thompson, C.H.B.; Gutierrez-Sosa, A.; Paris, N.; Singh, N.K.; Jackman, R.B.; Foord, J.S. Understanding the chemistry of low temperature diamond growth: an investigation into the interaction of chlorine and atomic hydrogen at CVD diamond surfaces. *Diamond and Related Materials*, **2000**, *9*, 246–250.
- [99] Schmidt, I.; Benndorf, C. Low temperature CVD diamond deposition using halogenated precursors—deposition on low melting materials: Al, Zn and glass. *Diamond and Related Materials*, **2001**, *10*, 347–351.
- [100] Haenen, K.; Meykens, K.; Nesládek, M.; Knuyt, G.; Stals, L.M.; Teraji, T.; Koizumi, S.; Gheeraert, E. Phonon-assisted electronic transitions in phosphorus-doped n-type chemical vapor deposition diamond films. *Diamond and Related Materials*, **2001**, *10*, 439–443.
- [101] Haenni, W.; Rychen, P.; Fryda, M.; Comninellis, C. Thin-film diamond part B. In: *Semiconductors and Semimetals series*; Academic Press, **2004**; p. 149.
- [102] Chang, C.-P.; Flamm, D.L.; Ibbotson, D.E.; Mucha, J.A. Diamond crystal growth by plasma chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, **1988**, *63*, 1744–1748.
- [103] Kapoor, S.; Kelly, M.A.; Hagström, S.B. Synthesis of diamond films using sequential chemistry: Enhanced growth rate by atomic oxygen. *Journal of Applied Physics*, **1995**, *77*, 6267–6272.
- [104] Kawato, T.; Kondo, K. Effects of oxygen on CVD diamond synthesis. *Japanese Journal of applied physics*, **1987**, *26*, 1429.
- [105] Liou, Y.; Inspektor, A.; Weimer, R.; Knight, D.; Messier, R. The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Materials Research*, **1990**, *5*, 2305–2312.
- [106] Mucha, J.A.; Flamm, D.L.; de Ibbotson. On the role of oxygen and hydrogen in diamond - forming discharges. *Journal of Applied Physics*, **1989**, *65*, 3448–3452.

- [107] Ashfold, M.N.; May, P.W.; Rego, C.A.; Everitt, N.M. Thin film diamond by chemical vapour deposition methods. *Chemical Society Reviews*, **1994**, *23*, 21–30.
- [108] Barbosa, D.C.; Almeida, F.A.; Silva, R.F.; Ferreira, N.G.; Trava-Airoldi, V.J.; Corat, E.J. Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture. *Diamond and Related Materials*, **2009**, *18*, 1283–1288.
- [109] Tallaire, A.; Rond, C.; Benedic, F.; Brinza, O.; Achard, J.; Silva, F.; Gicquel, A. Effect of argon addition on the growth of thick single crystal diamond by high - power plasma CVD. *physica status solidi (a)*, **2011**, *208*, 2028–2032.
- [110] Tzeng, Y.; Liu, Y.K. Diamond CVD by microwave plasmas in argon-diluted methane without or with 2% hydrogen additive. *Diamond and Related Materials*, **2005**, *14*, 261–265.
- [111] van der Weide, J.; Nemanich, R.J. Argon and hydrogen plasma interactions on diamond (111) surfaces: Electronic states and structure. *Applied physics letters*, **1993**, *62*, 1878–1880.
- [112] Thomas, E.L.H.; Ginés, L.; Mandal, S.; Klemencic, G.M.; Williams, O.A. A simple, space constrained NIRIM type reactor for chemical vapour deposition of diamond. *AIP Advances*, **2018**, *8*, 35325.
- [113] Daenen, M.; Williams, O.A.; D'haen, J.; Haenen, K.; Nesládek, M. Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates. *physica status solidi (a)*, **2006**, *203*, 3005–3010.
- [114] Polushin, N.I.; Laptev, A.I.; Spitsyn, B.V.; Alexenko, A.E.; Polyansky, A.M.; Maslov, A.L.; Martynova, T.V. Deposition of boron-doped thin CVD diamond films from methane-triethyl borate-hydrogen gas mixture. *Processes*, **2020**, *8*, 666.

- [115] Ma, Y.; Tsurumi, T.; Shinoda, N.; Fukunaga, O. Effect of bias enhanced nucleation on the nucleation density of diamond in microwave plasma CVD. *Diamond and Related Materials*, **1995**, *4*, 1325–1330.
- [116] Sevillano, E. Microwave-plasma deposition of diamond. In: *Low-Pressure Synthetic Diamond*; Springer, **1998**; pp. 11–39.
- [117] Schonhuber, M.J. Breakdown of gases below Paschen minimum: basic design data of high-voltage equipment. *IEEE Transactions on Power apparatus and Systems*, **1969**, 100–107.
- [118] Liu, Y.K.; Tso, P.L.; in Lin; Tzeng, Y.; Chen, Y.C. Comparative study of nucleation processes for the growth of nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, **2006**, *15*, 234–238.
- [119] Scorsone, E.; Saada, S.; Arnault, J.C.; Bergonzo, P. Enhanced control of diamond nanoparticle seeding using a polymer matrix. *Journal of Applied Physics*, **2009**, *106*, 14908.
- [120] Pandey, M.; D’cunha, R.; Tyagi, A.K. Defects in CVD diamond: Raman and XRD studies. *Journal of alloys and compounds*, **2002**, *333*, 260–265.
- [121] Praver, S.; Nemanich, R.J. Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **2004**, *362*, 2537–2565.
- [122] Clausing, R.E.; Heatherly, L.; More, K.L.; Begun, G.M. Electron microscopy of the growth features and crystal structures of filament assisted CVD diamond films. *Surface and Coatings Technology*, **1989**, *39*, 199–210.
- [123] Jin, S.; Moustakas, T.D. Effect of nitrogen on the growth of diamond films. *Applied physics letters*, **1994**, *65*, 403–405.

- [124] Achard, J.; Silva, F.; Brinza, O.; Tallaire, A.; Gicquel, A. Coupled effect of nitrogen addition and surface temperature on the morphology and the kinetics of thick CVD diamond single crystals. *Diamond and Related Materials*, **2007**, *16*, 685–689.
- [125] Cao, G.Z.; Schermer, J.J.; van Enckevort, W.J.; Elst, W.; Giling, L.J. Growth of {100} textured diamond films by the addition of nitrogen. *Journal of Applied Physics*, **1996**, *79*, 1357–1364.
- [126] Culshaw, B.; Kersey, A. Fiber-optic sensing: A historical perspective. *Journal of lightwave technology*, **2008**, *26*, 1064–1078.
- [127] Kim, K.T.; Song, H.S.; Mah, J.P.; Hong, K.B.; Im, K.; Baik, S.-J.; Yoon, Y.-I. Hydrogen sensor based on palladium coated side-polished single-mode fiber. *IEEE Sensors Journal*, **2007**, *7*, 1767–1771.
- [128] Chu, C.-S.; Lo, Y.-L. High-performance fiber-optic oxygen sensors based on fluorinated xerogels doped with Pt (II) complexes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2007**, *124*, 376–382.
- [129] Fritzsche, M.; Barreiro, C.G.; Hitzmann, B.; Scheper, T. Optical pH sensing using spectral analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **2007**, *128*, 133–137.
- [130] Plucinski, J.; Hyszer, R.; Wierzba, P. Str akowski, M.; Jedrzejewska-Szczerska, M.; Maciejewski, M.; Kosmowski, BB Optical low-coherence interferometry for selected technical applications. *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci*, **2008**, *56*, 155–172.
- [131] Achard, J.; Tallaire, A.; Sussmann, R.; Silva, F.; Gicquel, A. The control of growth parameters in the synthesis of high-quality single crystalline diamond by CVD. *Journal of crystal growth*, **2005**, *284*, 396–405.
- [132] Li, X.; Perkins, J.; Collazo, R.; Nemanich, R.J.; Sitar, Z. Investigation of the effect of the total pressure and methane concentration on the growth rate and quality of diamond thin films grown by MPCVD. *Diamond and Related Materials*, **2006**, *15*, 1784–1788.

- [133] Ferrari, A.C.; Robertson, J. Origin of the 1150- cm^{-1} Raman mode in nanocrystalline diamond. *Physical review B*, **2001**, *63*, 121405.
- [134] Ferrari, A.C.; Robertson, J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical review B*, **2001**, *64*, 75414.
- [135] Bogdanowicz, R.; Śmietana, M.; Gnyba, M.; Ficek, M.; Straňák, V.; Goluński, Ł.; Sobaszek, M.; Ryl, J. Nucleation and growth of CVD diamond on fused silica optical fibres with titanium dioxide interlayer. *physica status solidi (a)*, **2013**, *210*, 1991–1997.

Erklärung zur Autorenschaft

„Efficient surface functionalization of detonation nanodiamond using ozone under ambient conditions“

Ackermann, J.; Krueger, A.. Nanoscale, 2019, 11, 8012–8019

Autor/in 1 (J.A.), Autor/in 2 (A.K.),												
Autor	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	∑ in Prozent
Konzeptionierung des Vorhabens	4	6										10%
Methodenentwicklung	8	2										10%
Ozonierungsexperimente	10	0										10%
spektroskopische Charakterisierung	10	0										10%
Auswertung der experimentellen Daten	14	1										15%
Diskussion der Daten	5	5										10%
Verfassen der Veröffentlichung	10	5										15%
Korrektur der Veröffentlichung	4	6										10%
Koordination der Veröffentlichung	2	8										10%
Summe	67	33										100%

Die Mitautoren der in dieser (teil-)kumulativen Dissertation verwendeten Manuskripte sind sowohl über die Nutzung als auch über die angegebenen Eigenanteile informiert und stimmen dem zu.

Erklärung zur Autorenschaft

„Highly sensitive and reproducible quantification of oxygenated surface groups on carbon nanomaterials“

Ackermann, J.; Krueger, A. Carbon, **2020**, 163, 56–62

Autor/in 1 (J.A.), Autor/in 2 (A.K.),

Autor	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	∑ in Prozent
Konzeptionierung des Vorhabens	4	6										10%
Experimentelle Durchführung	30	0										30%
Auswertung der experimentellen Daten	18	2										20%
Diskussion der Daten	5	5										10%
Verfassen der Veröffentlichung	10	0										20%
Korrektur der Veröffentlichung	4	6										10%
Koordination der Veröffentlichung	2	8										10%
Summe	73	27										100%

Die Mitautoren der in dieser (teil-)kumulativen Dissertation verwendeten Manuskripte sind sowohl über die Nutzung als auch über die angegebenen Eigenanteile informiert und stimmen dem zu.