

Reihe 5

Grund- und
Werkstoffe/
Kunststoffe

Dipl.-Ing. Markus Mohr,
Ulm

Nr. 761

Neuartige nanostrukturierte Diamantschichten mit optimierten mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften



**Neuartige nanostrukturierte Diamantschichten mit
optimierten mechanischen, elektrischen und thermischen
Eigenschaften**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

(DR.-ING.)

der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Informatik und Psychologie der Universität Ulm

von

Markus Mohr
aus Memmingen

Gutachter: Prof. Dr. Hans-Jörg Fecht
Prof. Dr. Alex Dommann

Amtierender Dekan: Prof. Dr. rer. nat. Frank Kargl

Ulm, 20.07.2017

Fortschritt-Berichte VDI

Reihe 5

Grund- und
Werkstoffe/
Kunststoffe

Dipl.-Ing. Markus Mohr,
Ulm

Nr. 761

Neuartige
nanostrukturierte
Diamantschichten
mit optimierten
mechanischen,
elektrischen und
thermischen
Eigenschaften

VDI verlag

Mohr, Markus

Neuartige nanostrukturierte Diamantschichten mit optimierten mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften

Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 Nr. 761. Düsseldorf: VDI Verlag 2017.

242 Seiten, 152 Bilder, 30 Tabellen.

ISBN 978-3-18-376105-0, ISSN 0178-952X,

€ 85,00/VDI-Mitgliederpreis € 76,50.

Für die Dokumentation: Chemische Gasphasenabscheidung – Nanokristalliner Diamant – Bruchspannung – Poissonzahl – Plastische Verformung – Wärmeleitfähigkeit – elektrische Leitfähigkeit

Die vorliegende Arbeit richtet sich an Ingenieure und Wissenschaftler, die sich für Herstellung, Eigenschaften und Anwendungspotentiale von nanokristallinen Diamantschichten interessieren. Im Fokus dieser Arbeit stehen die mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften von nanokristallinen Diamantschichten. Diese hängen von der Korngröße und der Struktur der Korngrenzen der Diamantschichten ab. Es wird auf einige Synthese-Parameter der verwendeten chemischen Gasphasenabscheidung eingegangen, mit Hilfe derer die Eigenschaften der synthetisierten Diamantschichten optimiert werden können. Unterschiedliche Verfahren werden genutzt um mechanische, elektrische und thermische Eigenschaften der Schichten zu charakterisieren. Mikromechanische Modelle werden verwendet um aus den ermittelten Materialkennwerten der Diamantschichten auf die Einflüsse der Korngrenzen zu schließen.

Bibliographische Information der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliographie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet unter <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Bibliothek

(German National Library)

The Deutsche Bibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliographie (German National Bibliography); detailed bibliographic data is available via Internet at <http://dnb.ddb.de>.

Dissertation Universität Ulm, 2017

© VDI Verlag GmbH · Düsseldorf 2017

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie), der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, im Internet und das der Übersetzung, vorbehalten.

Als Manuskript gedruckt. Printed in Germany.

ISSN 0178-952X

ISBN 978-3-18-376105-0

Vorwort

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter bei Herrn Prof. Dr. Hans-Jörg Fecht im Institut für Mikro- und Nanomaterialien an der Universität Ulm.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Hans-Jörg Fecht für viele wertvolle Denkanstöße und die Möglichkeit mich spannenden Themen rund um nanokristalline Diamantschichten zu widmen.

Ebenfalls bedanke ich mich bei Professor Dr. Alex Dommann für die bereitwillige Begutachtung der Arbeit.

Mein Dank gilt auch Herrn Professor Dr. Arnaud Caron für die Durchführung von Resonanzmessungen an mikrostrukturierten Diamantbalken, sowie für viele wertvolle Diskussionen. Ich danke ebenso allen Kolleginnen und Kollegen im Institut für Mikro- und Nanomaterialien der Universität Ulm für die gute Zusammenarbeit und das angenehme, konstruktive und inspirierende Arbeitsklima.

Weiterhin danke ich allen meinen ehemaligen Studentinnen und Studenten, die im Rahmen von Bachelor- und Masterarbeiten, sowie als studentische Hilfskräfte zu dieser Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich mich besonders bei meinen Eltern bedanken, die mir das Studium ermöglicht haben und mich stets unterstützt haben.

Ulm, August 2017

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Grundlagen | 5 |
| 2.1 | Synthetische Herstellung von Diamant | 5 |
| 2.1.1 | Historische Bemerkungen | 5 |
| 2.1.2 | Diamantwachstum mittels Hot Filament CVD | 6 |
| 2.1.3 | Substratauswahl | 14 |
| 2.2 | Struktur von Diamant | 15 |
| 2.2.1 | Kristallstruktur von Diamant | 15 |
| 2.2.2 | Atomare Struktur von nanokristallinem Diamant | 17 |
| 2.2.3 | Anteil der Korngrenzen am Gesamtmaterial | 18 |
| 2.2.4 | Modell der Korngrenzenelastizität | 20 |
| 2.2.5 | Bandstruktur von Diamant | 21 |
| 2.3 | Eigenschaften von Diamant | 23 |
| 2.3.1 | Mechanische Eigenschaften | 23 |
| 2.3.2 | Elektrische Eigenschaften | 29 |
| 2.3.3 | Thermische Eigenschaften | 31 |
| 2.4 | Mikromechanik | 38 |
| 2.4.1 | Statische Biegung von Mikrobiegebalken | 38 |
| 2.4.2 | Resonante Vibration von Mikrobiegebalken | 39 |
| 2.4.3 | Balken mit verschiedenen Aspektverhältnissen | 40 |
| 3 | Experimentelle Methoden | 46 |
| 3.1 | Synthese von Diamant mittels Hot Filament CVD | 46 |
| 3.1.1 | Substratvorbehandlung | 46 |
| 3.1.2 | Aufbau der Hot Filament CVD | 47 |
| 3.2 | Röntgenstrukturanalysen | 48 |
| 3.2.1 | Phasenbestimmung | 48 |
| 3.2.2 | Korngrößenbestimmung | 51 |
| 3.2.3 | Texturmessungen | 52 |
| 3.3 | Dichtemessungen | 54 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.4 | Herstellung von Mikrobalkenstrukturen | 55 |
| 3.4.1 | Mikrobalkenstrukturen zur Bestimmung von Elastizitätsmodul, mechanischer Verspannung und Verspannungsgradient | 55 |
| 3.4.2 | Mikrobalkenstrukturen zur Bestimmung von Elastizitätsmodul, Schermodul, Poissonzahl und Bruchspannung | 56 |
| 3.5 | Messung mechanischer Eigenschaften | 59 |
| 3.5.1 | Nanoindentation | 59 |
| 3.5.2 | Balkenbiegung zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls | 62 |
| 3.5.3 | Biegung von mikrostrukturierten Balken mittels AFM | 66 |
| 3.5.4 | Biegung von mikrostrukturierten Balken mittels Nanoindenter | 69 |
| 3.5.5 | Dynamische Messung von Elastizitäts-, Schermodul und Poissonzahl | 71 |
| 3.5.6 | Bestimmung des mechanischen Verspannungszustandes | 74 |
| 3.6 | Messung der elektrischen Leitfähigkeit | 80 |
| 3.7 | Messung der Wärmeleitfähigkeit | 82 |
| 3.7.1 | 3ω -Methode für Volumenmaterial | 83 |
| 3.7.2 | 3ω -Methode für dünne Filme (Temperaturoffset-Methode) | 85 |
| 3.7.3 | Messaufbau | 85 |
| 4 | Experimentelle Ergebnisse und Modellierung | 88 |
| 4.1 | Synthese von (ultra-)nanokristallinen Diamantschichten | 88 |
| 4.2 | Strukturuntersuchungen | 92 |
| 4.2.1 | Morphologie | 92 |
| 4.2.2 | Korngrößenbestimmung | 93 |
| 4.2.3 | Texturmessungen | 96 |
| 4.2.4 | Wachstumsgeschwindigkeit | 99 |
| 4.2.5 | Renukleationsraten | 101 |
| 4.3 | Mechanische Eigenschaften | 103 |
| 4.3.1 | Härte | 103 |
| 4.3.2 | Elastizitätsmodul | 106 |
| 4.3.3 | Messung der Poissonzahl | 110 |
| 4.3.4 | Messung der Bruchspannung | 111 |
| 4.3.5 | Bestimmung des mechanischen Verspannungszustands im Film | 115 |
| 4.3.6 | Hochtemperaturplastizität von nanokristallinem Diamant | 117 |
| 4.4 | Elektrische Leitfähigkeit | 128 |
| 4.5 | Thermische Leitfähigkeit von nanokristallinen Diamantfilmen | 129 |
| 4.5.1 | Der Wärmeübergang zwischen Diamantschicht und Silizium Substrat | 129 |
| 4.5.2 | Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit | 133 |
| 4.5.3 | Modellierung der Wärmeübergangsleitfähigkeit der Korngrenzen | 133 |
| 4.5.4 | Modellierung der Korngrenzenelastizität | 135 |

| | |
|---|------------|
| 5 Diskussion der Ergebnisse | 139 |
| 5.1 Herstellung von (ultra-)nanokristallinen Diamantschichten | 139 |
| 5.2 Strukturuntersuchungen | 140 |
| 5.3 Balkenstrukturen zur Materialcharakterisierung | 143 |
| 5.4 Mechanische Eigenschaften | 144 |
| 5.4.1 Härte | 145 |
| 5.4.2 Elastizitäts-, Schermodul und Poissonzahl | 146 |
| 5.4.3 Bruchspannung | 149 |
| 5.4.4 Bestimmung der mechanischen Verspannungen | 150 |
| 5.4.5 Plastische Verformbarkeit | 151 |
| 5.5 Elektrische Eigenschaften | 156 |
| 5.6 Vergleich der mechanischen und elektrischen Eigenschaften | 156 |
| 5.7 Thermische Leitfähigkeit von nanokristallinen Diamantfilmen | 159 |
| 6 Zusammenfassung und Ausblick | 162 |
| 7 Summary and Outlook | 164 |
| A Anhang | 166 |
| A.1 Tabellen | 166 |
| A.2 REM Aufnahmen | 174 |
| A.3 Texturmessungen | 178 |
| A.4 Röntgenuntersuchungen (EMPA CH) | 183 |
| A.5 Simulationen FEM (FhG) | 186 |
| A.6 Filamentalterung | 187 |
| A.7 Laserstrukturierung von Diamant | 189 |
| A.8 Graphiken | 191 |
| A.9 Fotos | 192 |
| A.10 Simulationen der Wärmeausbreitung in den verwendeten CVD Kammern . . | 194 |
| A.10.1 Wärmetransport in der Hot Filament CVD | 194 |
| A.10.2 Simulation des Temperaturprofils auf dem Substrat in der Hot Filament CVD | 195 |
| A.11 Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches | 200 |
| A.12 Herleitung von E_{GB} aus 2-Phasen-Modell | 202 |
| A.13 Abschätzung der Péclet-Zahl | 203 |
| A.14 Publikationsliste des Autors | 204 |
| A.15 Konferenzbeiträge des Autors | 206 |
| Literaturverzeichnis | 208 |

