

## 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

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>5</b>
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
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>46</b>
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	$3\omega$ -Methode für Volumenmaterial . . . . .	83
3.7.2	$3\omega$ -Methode für dünne Filme (Temperaturoffset-Methode) . . . . .	85
3.7.3	Messaufbau . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse und Modellierung</b>	<b>88</b>
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

<b>5 Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>139</b>
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
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>162</b>
<b>7 Summary and Outlook</b>	<b>164</b>
<b>A Anhang</b>	<b>166</b>
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
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>208</b>





# 1 Einleitung

Mit seinem Aufsatz „There's plenty of room at the bottom“ begründete Richard Feynman 1960, ohne es so zu nennen, das Gebiet der Nanotechnologie. Er beschrieb in dem vom Magazin *Engineering and Science* des California Institute of Technology veröffentlichten Artikel eine Reihe von faszinierenden Ideen, wie die Miniaturisierung von Objekten und damit die physikalischen Eigenschaften der Materie ausgenutzt werden könnte [1]. Zu den visionären Vorstellungen von R. Feynman gehörte 1960 beispielsweise, dass die gesamte Encyclopaedia Britannica auf einem Speicher, so groß wie ein Stecknadelkopf lokalisiert werden könnte, sollte es möglich sein, jedes Atom darin einzeln an seinen Ort zu platzieren [1]. Der Begriff „Nanotechnologie“ wurde allerdings erst 1974 von Norio Taniguchi [2] geprägt. Der Begriff Nanotechnologie ist heute definiert als die Anwendung wissenschaftlicher Methoden und Erkenntnisse zur Manipulation und Kontrolle von Materialien auf der Nanoskala um von den größen- und strukturabhängigen Eigenschaften und Phänomenen zu profitieren, die diese von anderen Materialien unterscheiden [3]. Um eben diese besonderen Eigenschaften nutzbar zu machen, ist ein Zusammenspiel mehrerer Fachgebiete der Natur- und Ingenieurwissenschaften notwendig [4, 5].

Feynman griff 1960 auch den Gedanken auf, dass die in den damaligen Technologien häufig verwendeten Materialien, die vorwiegend aus natürlich vorkommenden Mineralien gewonnen wurden, nur eine eingeschränkte, von der Natur vorgegebene atomare Anordnung bieten. Des Weiteren argumentierte er, dass andere, vom Mensch ausgedachte atomare Anordnungen (z. B. die gezielte Platzierung von Fremdatomen in einem Kristall oder die Herstellung von atomar kontrollierten Schichtstapeln aus unterschiedlichen Materialien) eine Vielzahl von interessanten neuen Eigenschaften besitzen werden [1]. Vorausblickend und nur auf theoretischen Grundlagen basierend hatte er damit die Möglichkeiten beschrieben, die sich in der heutigen Technologie im Bereich der Mikro- und Nanoelektronik, Schaltungstechnik, magnetische Datenspeicher usw. zum Standard entwickelt haben.

An diesen Gedanken anschließend beschrieb 1981 Herbert Gleiter die Wichtigkeit von Materialien, die auf der Skala von wenigen Nanometern strukturiert werden können, wie z. B. nanokristalline Materialien und ihre experimentelle Realisierung durch die sogenannte Methode der Edeltgaskondensation und anschließende Kompaktierung [6, 7, 8].

Per Definition bestehen nanokristalline Materialien aus kristallinen Bereichen von nanoskaligen Abmessungen und bilden insofern makroskopische Materialien, die eine nanoskalige

Substruktur aufweisen [6, 7, 8]. Die benachbarten kristallinen Bereiche (Körner) sind jeweils durch Grenzflächen (Korngrenzen) voneinander getrennt, so dass bei Korngrößen im Bereich weniger Nanometer ein Großteil von etwa 50% der Atome keiner kristallinen Anordnung unterliegen sondern einer völlig ungeordneten Korngrenzenstruktur [6, 7, 8]. Mit solchen neuen Materialstrukturen sind auf Grund der reduzierten Längenskala völlig neuartige Eigenschaften verknüpft. Zum Beispiel wird die elektrische und thermische Leitfähigkeit durch Streuung von Elektronen und Phononen an der Vielzahl von Defekten (Korngrenzen) sehr stark behindert und damit die Leitfähigkeit enorm reduziert, insbesondere wenn die mittlere freie Weglänge in den Bereich der Korngrösse gelangt [9, 10]. Die Barrierenfunktion für die Bewegung von Versetzungen führt zu einer hohen Aufhärtung eines Materiales, zumindest für Metalle, und die behinderte Bewegung von Blochwänden führt zu einer starken Änderung der magnetischen Eigenschaften [11, 12, 13].

Als Nanomaterial wird nach Definition der Internationalen Organisation für Normung grundsätzlich ein jedes Material bezeichnet, wenn die (mittlere) Größe der Bausteine des Materials kleiner als 100 nm ist [3], obwohl die relevanten Effekte oft erst im Größenbereich von etwa 10 nm deutlich werden. In nanokristallinen Materialien ist, aufgrund der geringen Korngrößen (im Nanometerbereich), der Volumenanteil der Atome, die sich innerhalb des ungeordneten Korngrenzenbereiches befinden relativ hoch. Diese Korngrenzenatome weisen im Vergleich mit der Kristallstruktur unterschiedliche Korrelationslängen auf. Zur Beschreibung der atomaren Struktur der Korngrenzen wurden in den letzten 50 Jahren verschiedene geometrische Modelle entwickelt, wie z. B. das CSL (engl. *coincidence site lattice*) Modell, das Modell struktureller Einheiten und verschiedene Volumenmodelle, um die Korrelation zwischen Struktur und Energie zu beschreiben [14]. Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten, diese Modelle vor allem an Bi-Kristallen zu validieren, ist ein allgemein akzeptiertes geometrisches Modell bis heute nicht existent. Hier kam der Durchbruch in den 80er Jahren durch die Realisierung nanokristalliner Materialien und entsprechenden Strukturuntersuchungen [6, 7, 8]. Seither hat sich das Verständnis dafür, wie einzelne oder eine Vielzahl von Korngrenzen zu den Eigenschaften des Gesamtmaterials beitragen, immer weiter entwickelt [6, 15]. Da Grenzflächen im Allgemeinen eine hohe Komplexität in Bezug auf die atomare Anordnung und den Verlauf in einem Poly- oder Nanokristall aufgrund des mechanischen Gleichgewichts aufweisen [14], ist aufgrund der hohen Grenzflächenanteile in diesen Materialien ein großer Fortschritt gelungen [16, 14]. Die meisten grundlegenden Untersuchungen wurden dabei an Metallen durchgeführt.

Durch die gerichtete Bindung kovalent gebundener Materialien und die Möglichkeit zu unterschiedlichen Hybridisierungen stellt Kohlenstoff (ebenso wie beispielsweise Silizium) gegenüber Metallen ein spezielles System dar. Diamant zeichnet sich durch eine Vielzahl besonderer Eigenschaften aus. Beispielsweise weist Diamant eine hohe Härte, eine hohe Wärmeleitfähigkeit und herausragende chemische Stabilität auf, wodurch es für eine Vielzahl von technischen Anwendungen von großer Bedeutung ist. Beispielsweise sind

---

konventionelle polykristalline Diamantbeschichtungen für Bohr- und Fräswerkzeuge<sup>1)</sup>, für Gleitringdichtungen und Elektroden zur Abwasserreinigung<sup>2),3)</sup> bereits etabliert.

Korngrenzen in Diamant sind zusätzlich auch im Vergleich mit Metallen oder auch Silizium in Bezug auf ihre Struktur und Energiebeziehungen kaum verstanden. Ein älterer Simulationsansatz von  $\Sigma 29$  Korngrenzen von Diamant zeigte, dass sich in Diamant ein Teil der Überschussenergie der Korngrenzenatome durch Änderung der Hybridisierung und der Bildung von  $sp^2$ -gebundenen Strukturen abbauen kann [17, 18, 19]. Dadurch existieren in Diamantkorngrenzen auch  $sp^2$ -gebundene Atome. Gleichzeitig existiert eine geringere Anzahl an Atomen, die benachbarte Körner miteinander verbinden [17].

Weitgehend unverstanden sind daher auch die mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften von Diamantschichten als Funktion der Korngröße. Kernziele der vorliegenden Arbeit waren deshalb

- Die Prozessparameter zur reproduzierbaren Herstellung großflächiger nanokristalliner Diamantschichten auf einkristallinen Siliziumsubstraten zu finden,
- Die mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften als Funktion der Korngröße mit modernen Messmethoden experimentell zu bestimmen und
- Ingenieurwissenschaftliche Anwendungen zu entwickeln.

Darüber hinausgehend und neben den Anwendungspotentialen von nanokristallinen Diamantfilmen sind beispielsweise folgende Fragestellungen hochrelevant, aber noch völlig offen, wie z. B.:

- Wie ist der Einfluss des Methangehalts, des Edelgasgehalts und des Ammoniakgehalts in der Gasphase auf die Kristallstruktur der synthetisierten Diamantfilme?
- Kann die Bruchspannung von nanokristallinen Diamantschichten gegenüber relativ spröden mikrokristallinen Diamantschichten verbessert werden?
- Kann das große Korngrenzenvolumen zur Erhöhung der Duktilität bzw. zu einer plastischen Verformbarkeit durch Superplastizität von ultrananokristallinen Diamantfilmen genutzt werden?

Diesen äußerst relevanten Fragestellungen wird in dieser Arbeit zur weiteren Abrundung nachgegangen.

Die Dissertation ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 1 wird eine kurze Einführung in die Arbeit gegeben. In Kapitel 2 sind die, zum Verständnis der Ergebnisse notwendigen theoretischen Grundlagen zur Hot-Filament Gasphasenabscheidung beschrieben, sowie die Struktur und Eigenschaften von konventionellen Diamantschichten dargelegt. Ebenfalls werden Grund-

---

<sup>1)</sup>CemeCon AG, Adenauerstraße 20 A4, 52146 Würselen, Deutschland

<sup>2)</sup>DiaCCon GmbH, Dr. Mack-Straße 81, 90762 Fürth, Deutschland

<sup>3)</sup>Advanced Diamond Technologies, Inc. 48 East Belmont Drive, Romeoville, IL, USA

lagen der Mikromechanik dargestellt. In Kapitel 3 werden die experimentellen Methoden beschrieben, die in dieser Dissertation genutzt, weiterentwickelt und appliziert wurden. Ebenso wird die Methodik zur Herstellung von Mikro- und Makroskopischen Balkenstrukturen mit Balkenbreiten zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 250  $\mu\text{m}$  vorgestellt. In Kapitel 4 werden die experimentellen Ergebnisse sowie Modelle zur Analyse und Interpretation der Ergebnisse vorgestellt. In Kapitel 5 werden die Ergebnisse und die wichtigsten neuen Erkenntnisse eingehend diskutiert. Kapitel 6 gibt schließlich eine Zusammenfassung der Arbeit.

# 2 Grundlagen

## 2.1 Synthetische Herstellung von Diamant

Im folgenden Kapitel wird nach einigen historischen Bemerkungen zur Geschichte der synthetischen Diamantherstellung im Speziellen auf die synthetische Herstellung von Diamant mit Hilfe des Hot Filament Gasphasenabscheidung (engl. *Chemical Vapor Deposition*) Verfahrens eingegangen. Die Diamantbeschichtung mittels Hot Filament CVD bietet im Gegensatz zu anderen Verfahren den Vorteil der möglichen Skalierung auf industrielle Fertigungsmaßstäbe. Da im Rahmen der hier vorgestellten Arbeit ausschließlich die Hot Filament Gasphasenabscheidung (HFCVD) zum Einsatz kam, wird auf die Vorstellung anderer Verfahren wie der Mikrowellenplasma-Assistierten Gasphasenabscheidung (MWCVD) [20, 21, 22], oder der Flammenbeschichtung (engl.: *combustion flame deposition*) [23, 24] verzichtet und auf die Literatur verwiesen [20, 21, 22, 23, 24].

### 2.1.1 Historische Bemerkungen

Nachdem 1797 erkannt wurde, dass Diamant aus Kohlenstoff besteht [25] wurden zahlreiche Versuche unternommen Diamant künstlich herzustellen. Die ersten Behauptungen künstlichen Diamant erzeugt zu haben, gehen mindestens bis 1828 zurück [26]. Diese frühen Versuche, bei denen behauptet wurde, erfolgreich Diamant hergestellt zu haben, inspirierten zwar die Science-Fiction Literatur [27] der Zeit, wurden aber im Nachhinein nicht als erfolgreich bewertet [28].

In der zweiten Hälfte des 20ten Jahrhunderts gab es erhebliche Fortschritte auf dem Weg der Diamantsynthese [28, 29, 30, 31, 32]. Das erste reproduzierbare Verfahren um synthetische Diamanten unter hohem Druck und bei hoher Temperatur herzustellen, wurden bei General Electrics von Bundy et al [28] entwickelt und 1955 vorgestellt.

Die ersten gelungenen Versuche Diamant bei niedrigem Druck abzuscheiden wurden 1952 von William Eversole durchgeführt [32] und 1962 von Union Carbide patentiert [29, 33, 34]. Dabei wurde im Wesentlichen Methan bei niedrigem Gasdruck über beheizte Diamantkristallite geströmt. Das Methan reagiert daraufhin mit der heißen Diamantoberfläche und es wächst Diamant auf den Kristalliten [29]. Das Wachstum ist dabei relativ schnell durch die

gleichzeitige Erzeugung von graphitischem Kohlenstoff begrenzt [29].

Der nächste wichtige Schritt um abseits des thermodynamischen Gleichgewichts Diamant herstellen zu können war 1978 die Erkenntnis, dass atomarer Wasserstoff die Bildung von Graphit unterdrückt und die Wachstumsrate gegenüber der Verwendung eines reinen Kohlenwasserstoff-Precursorgases erhöht [35, 32].

Matsumoto et al berichteten 1982 sehr detailliert über das Wachstum von Diamant aus einem Methan- und Wasserstoffgemisch, aktiviert durch einen heißen Draht [36, 37]. Dieses Verfahren der Gasphasenabscheidung per heißem Draht (Hot Filament) ist auch als Hot Filament Gasphasenabscheidung (HFCVD) bekannt.

### 2.1.2 Diamantwachstum mittels Hot Filament CVD

Der grundlegende Mechanismus, der zum Wachstum von Diamant in der thermisch unterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (HFCVD) führt, kann in mehrere Stufen unterteilt werden [38, 39]:

- Dissoziation des molekularen Wasserstoffs und Reaktion mit Kohlenwasserstoffspezies
- Transport des Gasgemisches zum Substrat
- Reaktionen des Gasgemisches mit dem Substrat

Die Art, wie der atomare Wasserstoff aus molekularem Wasserstoff erzeugt wird, sowie die Erzeugung von reaktiven Kohlenwasserstoffspezies hängt von dem verwendeten CVD Verfahren ab. In der Hot Filament CVD wird die Dissoziation der Wasserstoffmoleküle durch das heiße Filament erreicht [40, 36, 37]. Als Filamentmaterial wird meist Wolfram eingesetzt [40, 36, 37] (wobei auch Rhenium [41, 42, 43] oder Ta [44, 45, 46] in manchen Reaktoren zum Einsatz kommen). Das am häufigsten verwendete Gasgemisch ist Methan und Wasserstoff [40, 47, 48]. Im Folgenden wird der Wachstumsprozess von Diamant in der Hot Filament CVD spezifisch für die Verwendung von Wolframfilamenten und einem Methan/Wasserstoff Gasgemisch vorgestellt.

Wie von Langmuir [49] untersucht wurde, wird molekularer Wasserstoff an der Wolframoberfläche adsorbiert und anschließend werden atomare Wasserstoffatome ins Gas abgegeben. Da die Wolframfilamente gleichzeitig auch den Kohlenwasserstoffen ausgesetzt sind karburisieren diese [40, 47, 50]. Deshalb wird gewöhnlich vor dem eigentlichen Wachstumsprozess ein sogenannter Konditionierungslauf vorgenommen, bei dem die Filamente langsam karburisiert werden [47]. Dies ist nötig, da sich die Filamente durch die Karburisierung von W in  $W_2C$  umwandeln und nach einiger Zeit in WC. Da die spezifischen Widerstände von W,  $W_2C$  und WC verschieden sind (siehe Tabelle 2.1, bleibt bei einer Stromregelung die Filamenttemperatur nicht über den gesamten Zeitraum konstant [40, 50]. Da beide Wolf-

Tabelle 2.1: Spezifische Widerstände der unterschiedlichen Wolfram-Kohlenstoff-Phasen [50]

Phase	spezifischer Widerstand (Raumtemperatur)	spezifischer Widerstand (2200°C)
W	5, 28 $\mu\Omega$ cm	75 $\mu\Omega$ cm
W <sub>2</sub> C	80, 00 $\mu\Omega$ cm	125 $\mu\Omega$ cm
WC	25 $\mu\Omega$ cm	

ramkarbide eine höhere Härte aufweisen als reines Wolfram [50] und die Wolfram bzw. Wolframkarbidkörner während der Konditionierungsphase wachsen, erfahren die Filamente eine starke Versprödung während der Konditionierungsphase. Zusätzlich sind oft Risse entlang der karburisierten Filamentoberfläche beobachtbar, was zusätzliche die Instabilität der Drähte fördert.

Nicht nur die Temperaturänderung durch die oft verwendete Stromsteuerung der Filamente und die Veränderung des Karburisierungsgrades ändert die Bedingungen des Wachstums. Auch die Belegung der Filamentoberfläche mit Kohlenstoff verändert die Aktivität (Generation von atomarem Wasserstoff) der Filamente [41]. Für höhere Methanpartialdrücke und niedrigere Filamenttemperaturen tritt dieses Bewachsen der Filamentoberflächen schneller auf [38]. Dies gibt in gewissem Maße eine untere Grenze für die verwendete Filamenttemperatur vor. Die Wärmeausbreitung in der CVD Kammer geschieht zum einen durch Wärmestrahlung der heißen Filamente, sowie durch Konvektion und Wärmeleitung des Gases [51]. Die Abschätzung der Péclet-Zahl ergibt für typische Bedingungen einen sehr kleinen Wert [52, 53] (hier:  $Pe = 0,25$ , siehe Anhang A.13). Daraus folgt, dass der Wärmetransport durch Konvektion gegenüber dem Wärmetransport durch Wärmeleitung meist vernachlässigt werden kann [52, 53]. Nach den Simulationen von DebRoy et al [53] wird der Transport der zum Wachstum benötigten Kohlenwasserstoffe sowohl durch den Konzentrationsgradienten der Gasspezies als auch durch den Temperaturgradienten der Gasspezies getragen [53]. Ein weiterer, wichtiger Beitrag zum Wärmetransport erfolgt durch den, an den Filamenten erzeugten atomaren Wasserstoff. Die Rekombinationsreaktion ist eine stark exotherme Reaktion und muss daher als ein weiterer Weg des Wärmetransports betrachtet werden [54, 43].

Der an den Filamenten erzeugte atomare Wasserstoff reagiert in der Folge mit den Kohlenwasserstoffen im Prozessgasgemisch zu einer Reihe von (reaktiven) Kohlenwasserspezies (wie z. B.  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_3$ ) [55, 56, 47]. Verschiedene chemische Reaktionen finden während der Diffusion der Kohlenwasserstoffe und des Wasserstoffs zwischen den heißen Filamenten und der Substratoberfläche statt [57, 58].

Bild 2.1 zeigt exemplarisch die 2D-Projektionen von (110) Oberflächen des Diamantgitters, betrachtet aus der (001) Richtung. In einem stark vereinfachten Wachstumsmodell [59, 60]

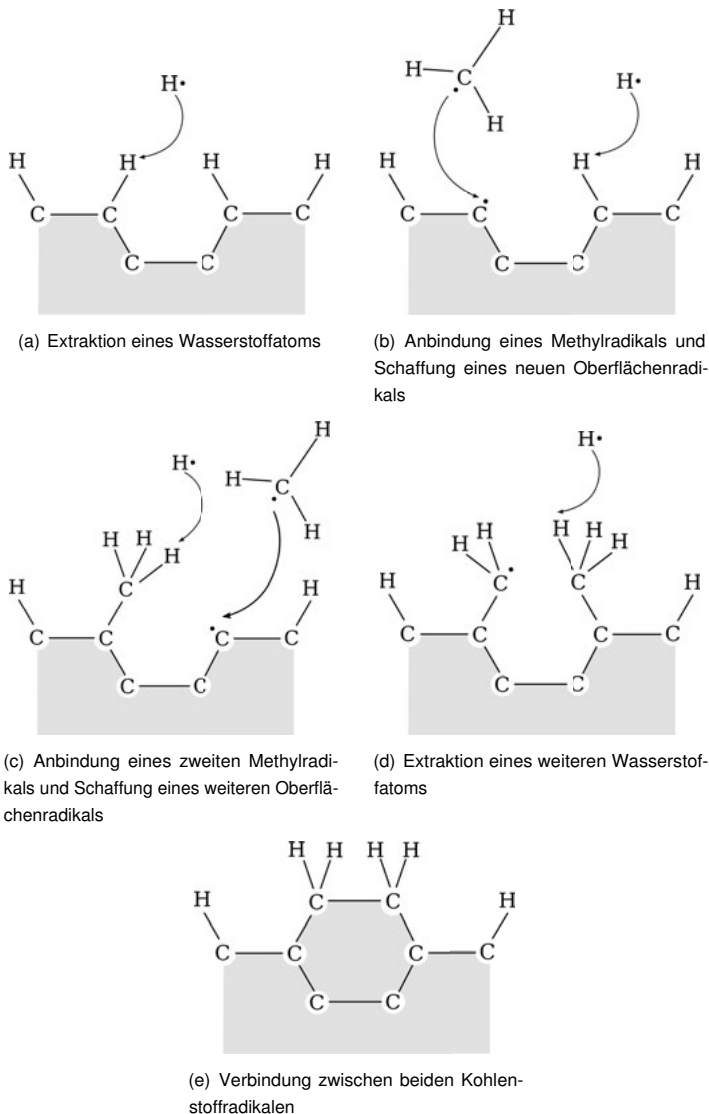


Bild 2.1: Vereinfachtes Wachstumsmodell nach Butler [59] und May [60]



wird zunächst durch ein Wasserstoffatom aus der Gasphase ein anderes Wasserstoffatom von der wasserstoffterminierten Diamantoberfläche extrahiert, siehe Bild 2.1(a). Dadurch wird ein Kohlenstoffradikal an der Oberfläche gebildet, an das sich ein Methylradikal ( $\text{CH}_3$ ) anbinden kann (Bild 2.1(b)). Anschließend wiederholt sich der Vorgang der Methylanbindung und der weiteren Wasserstoffextraktion, Bild 2.1(c). Nach Extraktion eines weiteren Wasserstoffatoms (Bild 2.1(d)) verbinden sich die beiden Kohlenwasserstoffradikale kovalent (Bild 2.1(e)). Das Modell des Wachstumsvorgangs von May [60] bzw. Butler [59] fokussiert sich auf das Wachstum für geringe Kohlenwasserstoffkonzentrationen (weniger als ein Volumenprozent) auf (110)-Oberflächen [59].

Neuere Wachstumsmodelle der Gasphasenabscheidung von Diamant zeigen, dass die entstehende Morphologie des wachsenden Diamantfilms vor allem vom Verhältnis von atomarem Wasserstoff zu  $\text{CH}_x$ -Radikalen an der Filmoberfläche abhängt [58], wohingegen Prozessdruck, Filament- und Substrattemperatur die Parameter sind, die dieses Verhältnis festlegen [58]. Wenn niedrige Konzentrationen von  $\text{CH}_3$  und H am Substrat vorliegen, sagt das Wachstumsmodell von May und Mankelevich [58] voraus, dass Filme mit kleinen Korngrößen entstehen.

Allerdings muss festgestellt werden, dass nicht alle Vorgänge während der Gasphasenabscheidung von Diamant verstanden sind. Trotzdem liefern die hier dargestellten Modelle Hinweise, wie das Schichtwachstum für die angestrebte Morphologie angepasst werden kann. Um nanokristalline Diamantschichten zu erzeugen ist es deshalb wichtig, dass das Wachstum regelmäßig unterbrochen wird und neue Kristallite entstehen zu lassen.

Dies wird möglich, wenn auf der Diamantoberfläche während des Wachstums lokale Defekte, also Abweichungen von der perfekten Kristallstruktur des Diamantgitters, erzeugt werden. Diese Defekte können lokal zur Unterbrechung des Wachstums und zur Nukleation von neuen Körnern (Renukulation) führen [61, 62, 63]. Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Defektgeneration wurde von Goodwin [64] eingeführt. Es beschreibt die Entstehung von Defekten während des Wachstums. In Bild 2.2 ist die Defektgeneration schematisch dargestellt. Die Modellvorstellung ist, dass zwei adsorbierte Methylgruppen miteinander reagieren,

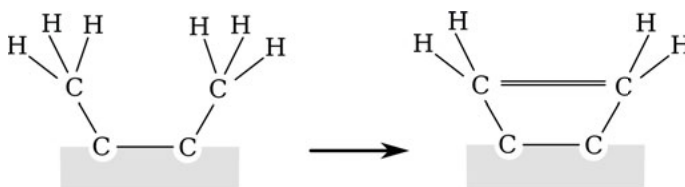


Bild 2.2: Vereinfachtes Modell der Defektgeneration nach Goodwin [64]. Der gewachsene Diamant ist grau dargestellt, nur die Kohlenstoffatome an der Oberfläche sind eingezeichnet. Die beiden Methylgruppen (links) reagieren miteinander zu einer ethylenartigen Struktur (rechts).

und dabei eine ethylenartige Struktur (zwei  $sp^2$ -gebundene Kohlenwasserstoffe) bilden. Die weitere Vorstellung ist, dass dieser Defekt dann durch nachfolgendes weiteres Wachstum überwachsen wird [64].

Die Wachstumsrate  $GR$  kann in dem einfachen Modell bei einer konstanten Substrattemperatur von 1200 K als Funktion der  $CH_3$ - und H-Konzentration angegeben werden [64]:

$$GR = 1,8 \cdot 10^{11} \frac{[CH_3][H]}{5 \cdot 10^{-9} + [H]}$$

Die Defektgenerationsrate  $DR$  ist proportional zum Verhältnis von  $GR^2/[H]^2$  [64]:

$$DR \propto \frac{GR^2}{[H]^2}$$

In Bild 2.3 ist die Wachstumsrate  $GR$ , als Funktion der atomaren Wasserstoffkonzentration für zwei unterschiedliche  $CH_3$ -Konzentrationen angegeben. Gleichzeitig ist das Verhältnis  $GR^2/[H]^2$  angegeben, das proportional zur Defektgenerationsrate und Renukleationsrate ist. Es wird aus Bild 2.3 deutlich, dass für eine hohe Defektgenerationsrate ein großes

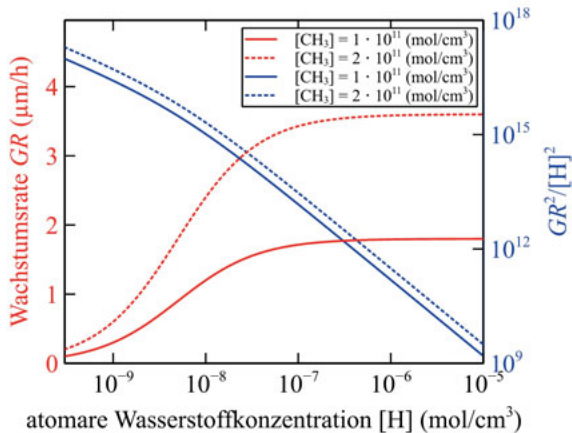


Bild 2.3: Nach dem einfachen Modell von Goodwin [64] berechnete Wachstumsrate als Funktion der  $CH_3$  und H-Konzentration (linke Achse), sowie das Verhältnis von  $GR^2/[H]^2$ , das proportional zur Defektgenerationsrate ist.

Verhältnis von  $CH_3/H$  nötig ist. Ebenso ist im Bereich hoher Defektgenerationsraten die Wachstumsrate geringer.

Um nun nanokristalline Diamantschichten erzeugen zu können, also kontrolliert eine kleine mittlere Korngröße zu erzielen, müssen die Wachstumsparameter so gewählt werden, dass

das  $\text{CH}_3/\text{H}$  Verhältnis hoch genug ist um eine ausreichend hohe Rate der Erzeugung von lokalen Defekten zu erzielen, die als Nukleationskeime dienen können. Die Renukleationsrate  $r$  (die Anzahl von Renukleationen pro Fläche und Zeitintervall) ist also vor allem vom  $\text{CH}_3/\text{H}$  Verhältnis abhängig, welches durch die Prozessparameter (Gasmixtur, Prozessdruck, Filament- und Substrattemperatur...) festgelegt ist. Die mittlere Korngröße  $D$  kann aus der Wachstumsrate  $GR$  und der Renukleationsrate  $r$  als [65]

$$D = \sqrt[3]{\frac{GR}{r}} \quad (2.1)$$

berechnet werden. In Bild 2.4 ist die erwartete Korngröße als Funktion der Renukleationsrate für unterschiedliche Wachstumsraten aufgetragen (nach Gleichung 2.1). Für gewünschte

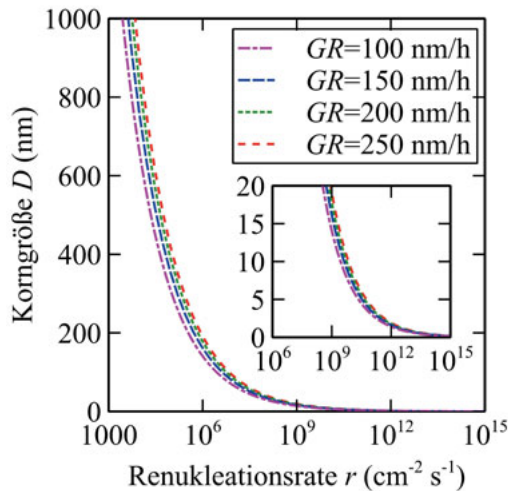
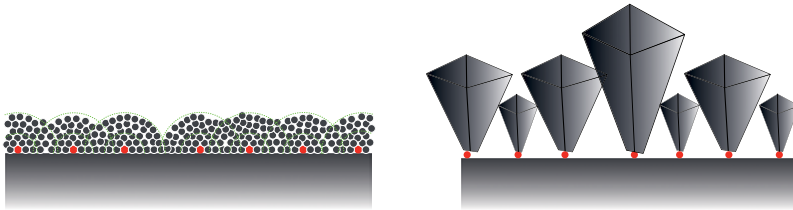


Bild 2.4: Korngröße als Funktion der Renukleationsrate (Gleichung 2.1)

Korngrößen zwischen 20 und 5 nm sind dementsprechend Renukleationsraten zwischen  $10^9$  und  $10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  nötig.

Das vorgestellte Modell gibt also Hinweise darauf, wie die Prozessparameter verändert werden müssen, um die gewünschte Korngröße in der Schicht zu erhalten. Allerdings hat das Modell auch Limitierungen. Für ganz geringe Renukleationsraten wird die Korngröße nicht mehr durch die Renukleationsrate allein bestimmt. Für sehr geringe Renukleationsraten entsteht eine evolutionsähnliche, mittlere Korngrößenzunahme entlang der Wachstumsrichtung [66, 67, 68]. Dies veranlasst manche Autoren entgegen früheren Definitionen [69, 70], ultrananokristalline Schichten als solche mit hoher Renukleationsrate (und dementsprechend

gleichbleibender Korngröße entlang der Wachstumsrichtung) und nanokristalline Schichten als solche mit niedriger Renukleationsrate (und einer Korngrößenevolution) zu bezeichnen [66, 71]. Der Wachstumsmodus, der bei sehr niedrigen Renukleationsraten dazu führt, dass die Korngröße entlang der Wachstumsrichtung zunimmt wird durch das sogenannte van der Drift Wachstumsmodell beschrieben [66, 68, 67]. In Bild 2.5 sind die beiden Wachstumsmodi dargestellt. Wie in Bild 2.5(a) dargestellt ist, wachsen die untexturierten nanokristallinen Körner in sogenannten „ballas“ um den Keim herum (in rot dargestellt). Bild 2.5(b) zeigt den evolutionsartigen van der Drift Wachstumsmodus, bei dem mit zunehmender Wachstumsdauer die großen Körner gegen die kleineren Körner gewinnen. Eine makroskopische,



(a) Schematische Darstellung des nanokristallinen Diamantwachstums bei dem die Korngröße durch die hohe Renukleationsrate bestimmt wird. In rot dargestellt sind die Wachstumskeime, von welchen die Körner in eine halbkugelförmigen Wachstumsfronten loswachsen. Die grün gestrichelten Linien zeigen zur besseren Orientierung die imaginierten Wachstumsfronten für zwei Zeitpunkte.

(b) Schematische Darstellung des texturierten Diamantwachstums, wie es durch das van der Drift Modell beschrieben wird. Es wird deutlich, dass mit fortschreitender Wachstumsdauer die großen Körner über die kleinen Körner dominieren.

Bild 2.5: Bildliche Verdeutlichung der beiden Wachstumsmodi mit (a) hoher Renukleationsrate und (b) sehr niedriger Renukleationsrate (beide Darstellungen wurden von einer ähnlichen Grafik in Referenz [66] inspiriert)

empirische Sicht auf das Wachstumsverhalten ergibt die Betrachtung der Textur der Filme als Funktion der Wachstumsbedingungen. Der von Wild et al definierte  $\alpha$ -Parameter [72]

$$\alpha = \sqrt{3} \frac{v_{100}}{v_{111}},$$

welcher die Wachstumsgeschwindigkeiten in (100)-Richtung ( $v_{100}$ ) und in (111)-Richtung ( $v_{111}$ ) verbindet, bietet die Möglichkeit, die Filmmorphologie mit den Wachstumsbedingungen zu verknüpfen. Die wichtigsten Wachstumsparameter, auf die damit der  $\alpha$ -Parameter abgebildet werden kann sind die Substrattemperatur und die Methankonzentration. In Bild 2.6 ist die  $\alpha$ -Karte dargestellt. Dargestellt sind Linien konstanten  $\alpha$ -Parameters. Die Textur von polykristallinen Diamantfilmen entwickelt sich mit steigendem  $\alpha$ -Parameter von einer

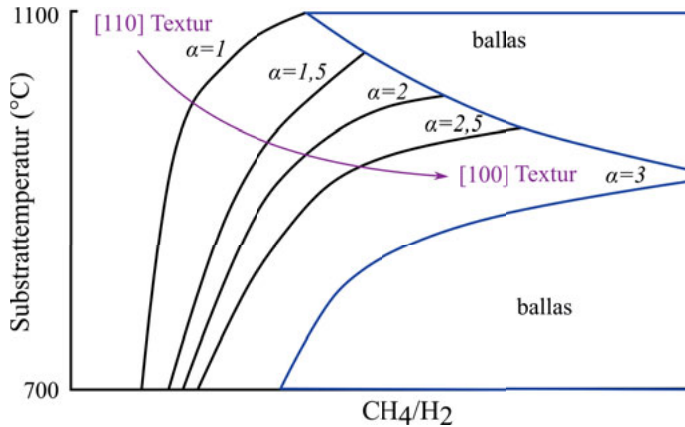


Bild 2.6: Die sogenannte  $\alpha$ -Karte, welche Auskunft über die beobachtete Textur als Funktion der Substrattemperatur und dem verwendeten  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis im Wachstumsgas gibt. Graphik nach Janischowsky [38] und Wild [72]

(110)-Textur zu einer (100)-Textur. Für große Werte von Substrattemperatur oder  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis werden sogenannte untexturierte „ballas“ gewachsen [38], was den, in dieser Arbeit im Fokus stehenden nano- und ultrananokristallinen Diamantfilmen entspricht.

Neuere Wachstumsmodelle [57, 58] stellen heraus, dass das oben in Bild 2.1 betrachtete Modell von May [60] und Butler [59] nicht alle erzeugbaren Filmmorphologien erklären kann. Insbesondere scheint das Verhältnis von Kohlenstoffmonomeren ( $\text{C}$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ) zu  $\text{CH}_3$  eine wichtige Rolle zu spielen, ob (für hohes  $\text{C}/\text{CH}_3$ ) nanokristalline Diamantfilme oder (für niedriges  $\text{C}/\text{CH}_3$ ) mikrokristalline Diamantfilme wachsen [57]. Auch die Art, wie die Wachstumsspezies an die Diamantoberfläche angebunden werden, ist unterschiedlich für unterschiedliche Filmmorphologien [58]. So wird angenommen, dass ultrananokristalliner Diamant vorwiegend durch Anbindung von  $\text{CH}_3$  an Stellen mit zwei benachbarten Oberflächenradikalen entsteht [58]. Die geringe atomare Wasserstoffkonzentration an der Oberfläche erlaubt dann die Entstehung von Defekten, wie jene von Goodwin [64] vorgestellten Defekte, welche zur Renukulation führen können. Demgegenüber wird mikrokristalliner Diamant durch  $\text{CH}_3$  Anbindung an ähnlich vielen Stellen mit einzelnen Oberflächenradikalen und Stellen mit zwei benachbarten Oberflächenradikalen erzeugt. Die hohe atomare Wasserstoffkonzentration an der Substratoberfläche führt dann dazu, dass die meisten reaktiven Stellen durch Wasserstoffanbindung davon abgehalten werden, durch Querverbindung Defekte zu erzeugen [58].

### 2.1.3 Substratauswahl

In diesem Kapitel wurde bis hier vorgestellt, wie Diamant auf Diamant wächst. Da Diamantfilme meist als Beschichtung von anderen Substratmaterialien verwendet werden, wird im Folgenden noch darauf eingegangen, wie die Voraussetzungen für das Wachstum von Diamant auf nicht-Diamant Substraten sind.

Eine wichtige Voraussetzung ist die Stabilität des Substrats bei den Temperaturen (Substrattemperaturen von ca. 800° C) während des Beschichtungsprozesses. Die hohen Substrattemperaturen, sowie reaktive Kohlenstoff und Wasserstoffspezies können dazu führen, dass die Substratoberfläche durch chemische Reaktionen verändert wird [73, 74]. Ebenso können unerwünschte zusätzliche Phasen durch die Diffusion von Kohlenstoff entstehen [75]. Ebenso sind geringe Unterschiede des thermische Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und Substrat für eine gute Haftung vorteilhaft [73].

Als Substratmaterial zur Verfügung stehen dementsprechend Materialien wie Cu, Ag, Au, die keine oder nur eine sehr geringe Löslichkeit von Kohlenstoff aufweisen [73, 76, 74]. Auch Materialien die eine höhere Löslichkeit von Kohlenstoff aufweisen können als Substrat genutzt werden, insofern sich eine schnelle Sättigung der Kohlenstoffkonzentration durch die Bildung eines stabilen Metallkarbides an der Substratoberfläche einstellt [76]. Dies ist für einige karbidbildende Materialien wie Si, Ti, Hf, Nb, Ta, Mo und W unterschiedlich schnell der Fall [74].

Auf Substraten, welche stabile Karbide bilden (Si, Mo, W) findet man eine höhere Nukleationsrate als auf Substraten, welche keine Karbide bilden (Cu, Au) [74]. Die hohe Reaktivität mancher karbidbildender Metalle wie beispielsweise Co führt demgegenüber zu schlechter Haftung auf der Substratoberfläche und Behinderung des Diamantwachstums [77]. Um die Nukleationsdichte zu erhöhen und dadurch eine schnellere Koaleszenz der Diamantschicht zu erreichen muss die Oberfläche vorbehandelt werden. Dabei werden beispielsweise durch Ultraschallbehandlung Nanodiamant-Partikel aus einer Lösung auf dem Substrat abgeschieden [78],[79]. Dadurch können Keimdichten von bis zu  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  erreicht werden [48]. Andere Methoden sind Bias-Enhanced Nucleation und das Aufrauen der Oberfläche durch Kratzen/Sandstrahlen des Substrats [48].

Orientiertes, heteroepitaktisches Wachstum von Diamant auf nicht-Diamant Substraten konnte wegen der kleinen Gitterfehlانpassung von 1,3% nur auf kubischem Bornitrid (c-BN) ohne Vorbehandlung erzielt werden. Die Verfügbarkeit von nur kleinen c-BN Kristalliten verhindert allerdings, dass großflächige, heteroepitaktische Diamantfilme gewachsen werden. [80]. Durch die Verwendung von Multilagensystemen wie Ir/YSZ/Si bzw. Ir/SrTiO<sub>3</sub>/Si konnten homogene, heteroepitaktische Diamantfilme auf Iridium gewachsen werden [80].

## 2.2 Struktur von Diamant

### 2.2.1 Kristallstruktur von Diamant

Kohlenstoff ist das kleinste Atom in der vierten Hauptgruppe im Periodensystem der Elemente. Die Elektronenkonfiguration von Kohlenstoff ist dementsprechend folgendermaßen aufgebaut: Es befinden sich zwei Elektronen im  $1s$ -Orbital, zwei Elektronen im  $2s$ -Orbital und zwei Elektronen im  $2p$ -Orbital ( $1s^2 2s^2 2p^2$ ).

Daher eröffnen sich mehrere Möglichkeiten der Bindung zwischen Kohlenstoffatomen. Durch die Mischung der Zustände können vier gleichartige  $sp^3$ -Hybrid Orbitale entstehen, welche zur Bindung an vier Nachbaratome tetragonal angeordnet sind und den gleichen Bindungswinkel zueinander einnehmen [81]. Diese Bindungen werden  $\sigma$ -Bindungen genannt und besitzen eine Bindungsenergie von 348 kJ/mol [82]. Ebenso ist eine  $sp^2$ -Hybridisierung möglich (die  $2s$  und ein  $p$  Orbital sind gemischt und bilden drei gleiche  $sp^2$ -hybridisierte Orbitale). Dann kann zwischen zwei Kohlenstoffatomen eine  $\sigma$ -Bindung sowie eine schwächere  $\pi$ -Bindung entstehen [81]. Zudem kann eine sogenannte  $sp$ -Hybridisierung entstehen, wobei ein Kohlenstoffatome zwei  $\sigma$ -Bindungen zu zwei Nachbaratomen bildet und zusätzlich je eine  $\pi$ -Bindungen mit dem Nachbaratom eingeht. Diese Struktur ist beispielsweise in  $\text{CO}_2$  zu finden [82].

Diamant kristallisiert gewöhnlich als ein kubischer Kristall, der aus zwei kubisch flächenzentrierten Gittern aufgebaut ist, die um ein Viertel der Raumdiagonale gegeneinander verschoben sind [83]. Hierzu sind die Kohlenstoffatome  $sp^3$ -hybridisiert und jedes Kohlenstoffatom hat vier kovalente Bindungen zu den benachbarten Atomen. Der Winkel zwischen den Bindungen beträgt  $109,47^\circ$ , wodurch die kubische Symmetrie entsteht [84, 85]. In Bild 2.7 ist die Einheitszelle der Diamantstruktur zu sehen. Die Packungsdichte der Diamantstruktur

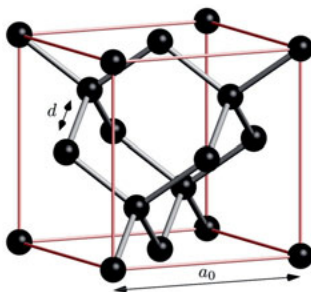


Bild 2.7: Einheitszelle von Diamant

ist 34% und damit deutlich kleiner als von bcc, fcc oder hcp Strukturen [83]. Dadurch, dass Kohlenstoff das kleinste Atom der vierten Hauptgruppe ist und deshalb das kleinste

Atom, welches durch  $sp^3$ -Hybridisierung zu einer tetrahedrischen Struktur der kovalenten Bindungen führt, ergibt sich eine hohe Dichte der Bindungselektronen [84, 85]. Diese bedingt die hohe Bindungsenergie (6,3 eV/Atom [86] bzw. 7,3 eV/Atom [87]). Die Bindungslängen  $d$  zwischen den kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen in der Diamantstruktur sind  $d = 0,154$  nm und die Länge der Einheitszelle  $a_0$  beträgt 0,356 nm [88, 89, 90]. Damit hat Diamant in der vierten Hauptgruppe unter denen, in Diamantstruktur kristallisierenden Elementen (C, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn) die kleinste Bindungslänge [83] und dadurch die höchste Valenzelektronendichte [85]. Dadurch nimmt Diamant eine Sonderstellung in der vierten Hauptgruppe ein, was sich in seinen extremen Eigenschaften äußert.

Es existiert zusätzlich eine hexagonale Form des Diamants, über die allerdings nur wenig bekannt ist. Die Lonsdaleit genannte hexagonale Form von Diamant wurde zuerst in einem Meteoriten identifiziert [91]. Diese Form des Diamant liegt in der Wurtzitstruktur vor [91] und kann in der Natur durch Hochtemperaturkompression von Graphit auftreten [92]. In gleicher Weise kann während der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) von Diamant zusätzlich Lonsdaleit entstehen [93, 94, 95]. Normalerweise tritt Lonsdaleit in der Natur und auch im CVD Wachstum von Diamant nur in kleiner Menge auf (in Form eines Stapelfehlers im kubischen Diamant) [92, 96]. Mehr zur Struktur des Stapelfehlers und den dadurch entstehenden Röntgenbeugungsreflexen wird in Kapitel 3.2 dargestellt.

Diamant ist nur eine mögliche kristalline Form des Kohlenstoffs. Wie aus dem pT-Diagramm

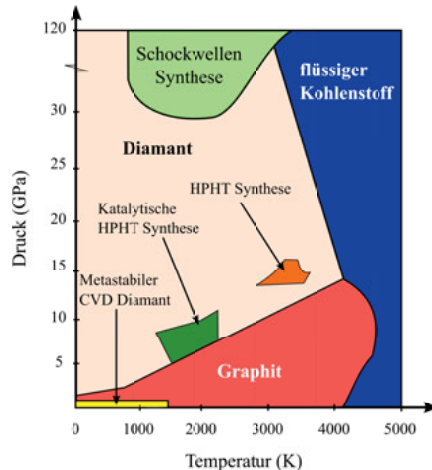


Bild 2.8: pT-Diagramm von Kohlenstoff (nach [97, 98, 99]). Ebenfalls sind die Bereiche eingezeichnet, die für die unterschiedlichen Methoden der Diamantsynthese relevant sind.

von Kohlenstoff (Bild 2.8) ersichtlich wird, ist Diamant nur unter hohem Druck und hoher Temperatur die stabile Phase von Kohlenstoff. Eine Energiebarriere hindert Diamant un-



ter normalen Umgebungsbedingungen an der Umwandlung in die stabile Phase Graphit. Diamant ist somit eine metastabile Phase des Kohlenstoffs [82].

### 2.2.2 Atomare Struktur von nanokristallinem Diamant

Nanokristalliner Diamant ist aus Kristalliten mit nanoskaligen Abmessungen aufgebaut. Die kristallinen Bereiche (Körner) sind durch Grenzflächen voneinander getrennt, welche als Korngrenzen bezeichnet werden. Dadurch ist die Struktur von nanokristallinem Diamant auf Nanometerskala heterogen, worauf die besonderen Eigenschaften von nanokristallinem Diamant beruhen. Aus Simulationen von Keblinski et al [17, 18] geht hervor, dass sich

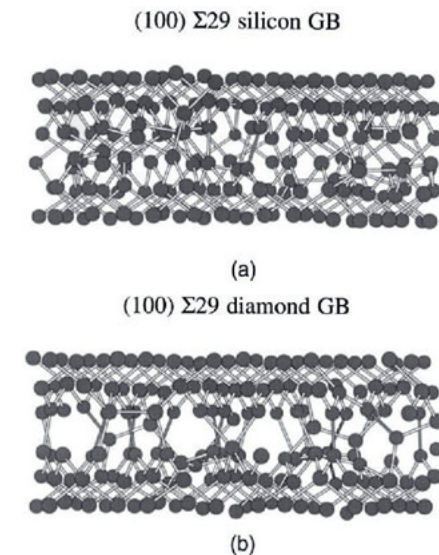


Bild 2.9:  $\Sigma 29$  Korngrenze in (a) Silizium und (b) Diamant. [17] P. Keblinski, D. Wolf, S. R. Phillpot, H. Gleiter, "Role of bonding and coordination in the atomic structure and energy of diamond and silicon grain boundaries", *Journal of Materials Research*, 13, 8, Seite 2089, (1998), reproduziert mit Genehmigung.

in den Korngrenzen von Diamant sowohl dreifach als auch vierfach koordinierte Atome befinden. Im Gegensatz dazu sind die meisten Atome in Korngrenzen von Silizium vierfach koordiniert [17, 18]. Der Grund hierfür ist, dass in Diamant ein Teil der Korngrenzenenergie durch die Änderung der Hybridisierung von Kohlenstoffatomen in der Korngrenze reduziert wird. Dies führt zu strukturell gesehen geordneteren  $sp^2$ -gebundenen Strukturen, jedoch aus chemischer Sicht stärker ungeordneten Korngrenzen, bestehend aus  $sp^3$ - und  $sp^2$ -Bindungen. Dies hat des Weiteren zur Folge, dass in Diamantkorngrenzen deutlich weniger

Atome an Bindungen zwischen zwei benachbarten Körnern beteiligt sind als in Silizium [17]. In Bild 2.9 ist eine  $\Sigma 29$  Korngrenze für Silizium (a) und Diamant (b) zu sehen. Es ist erkennbar, dass sich durch die häufige Dreifachkoordination der Kohlenstoffatome in der Diamantkorngrenze deutlich weniger Bindungen über die Korngrenze erstrecken.

### 2.2.3 Anteil der Korngrenzen am Gesamtmaterial

Für die Abschätzung des Anteils des Korngrenzenvolumens am Gesamtmaterial bestehen mehrere Möglichkeiten [100, 101, 102, 103, 104]. Palumbo et al [100], sowie Corrigan et al [101] verwenden einen Oktaederstumpf um äquiaxiale Körner raumerfüllend darzustellen. Nichtsdestotrotz bestimmen Sie anschließend den Volumenanteil der Korngrenzen durch Verwendung einer eingeschriebenen Kugel [100, 101, 102]. Auch in meiner Abschätzung [104] wurden Kugeln zur Repräsentation der Körner verwendet. Galanis et al [103] verwenden eine Voronoi-Zerlegung des Raums um die Volumina der Körner und Korngrenzen zu bestimmen. Alle diese Vorgehensweisen basieren prinzipiell darauf, das Volumen des Korns  $V$  mit dem Volumen der Korngrenzen  $V_{gb}$  ins Verhältnis zu setzen. Dabei ist immer eine Annahme über die durchschnittliche Korngrenzendicke  $\Delta$  notwendig.

Der Volumenanteil der Korngrenze  $f_{gb}$  kann bestimmt werden als

$$f_{gb} = V_{gb}/V$$

und für die unterschiedlichen Polyeder kann mit der durchschnittlichen Dicke der Korngrenze  $\Delta$  und der Oberfläche  $A$  des Polyeders daraus abgeleitet werden:

$$f_{gb} = \frac{A\Delta}{V} \quad (2.2)$$

Es existieren mehrere Polyhedra, welche im dreidimensionalen Raum raumerfüllend angeordnet werden können [105]. Insbesondere existieren fünf reguläre, konvexe Polyeder, welche raumerfüllend angeordnet werden können [106].

Beim Diamantwachstum wird die Kristallform generell durch das Verhältnis der Wachstumsgeschwindigkeiten der (100) und (111)-Kristallebenen bestimmt [107]. Die möglichen Kristallformen sind in Bild 2.10 als Funktion eines Wachstumsparameters  $\alpha$  dargestellt, welcher in Kapitel 2.1 eingeführt wird.

Im Folgenden werden die Korngrenzenanteile für Körner mit kubischer Form ( $\alpha = 1$ ) abgeschätzt. Ebenso für Körner mit  $\alpha = 2$ , welche die Form eines regulären Oktaederstumpfs (alle Kantenlängen gleich) besitzen. Ausserdem wird als letztes Extrem für ein reguläres Oktaeder ( $\alpha = 3$ ) die Korngrenzenanteile abgeschätzt. Dabei muss erwähnt werden, dass sowohl der Würfel ( $\alpha = 1$ ), als auch der Oktaederstumpf ( $\alpha = 2$ ) raumerfüllende Geometrien sind, wohingegen das reguläre Oktaeder nicht raumerfüllend angeordnet werden kann.

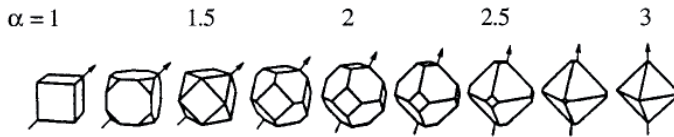


Bild 2.10: Kristallitformen für unterschiedlichen Wachstumsparameter  $\alpha$ . Die Pfeile deuten in die schnellste Wachstumsrichtung [107]. Nachgedruckt mit Genehmigung von CRC PRESS LLC, aus „Diamond films handbook“, J. Asmussen, 2002; Genehmigung übertragen durch Copyright Clearance Center, Inc.

Zum Vergleich wird die Kugel als ebenfalls nicht raumerfüllende Geometrie vorgestellt, da diese in der Literatur oft verwendet wird (siehe [100, 101, 104, 102]).

Tabelle 2.2: Gegenüberstellung der betrachteten konvexen Polyeder, zusammen mit der Kugelgeometrie zur Abschätzung des Anteils des Korngrenzenvolumens am Gesamtvolumen

Name	Oberfläche $A$	Volumen $V$	$A/V$	$D = V^{1/3}$	$f_{gb} = \frac{A\Delta}{V}$
<b>Würfel</b>	$6a^2$	$a^3$	$6,0/a$	$a$	$\frac{6\Delta}{D}$
<b>Oктаederstumpf</b>	$(6 + 12\sqrt{3})a^2$	$8\sqrt{2}a^3$	$2,4/a$	$2,25a$	$\frac{5,38\Delta}{D}$
<b>Oктаeder</b>	$2a^2\sqrt{3}$	$\frac{a^3}{3}\sqrt{2}$	$7,4/a$	$0,78a$	$\frac{5,72\Delta}{D}$
<b>Kugel</b>	$\pi a^2$	$\frac{\pi a^3}{6}$	$3,0/a$	$\left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{1}{3}}a$	$\frac{2,42\Delta}{D}$

In Bild 2.11 sind die Korngrenzenvolumenanteile am Gesamtmaterial für eine angenommene Korngrendicke von  $\Delta = 0,5 \text{ nm}$  dargestellt.

Es wird aus Bild 2.11 deutlich, dass die relativen Korngrenzenvolumen nicht nur von der Korngröße, sondern ebenfalls ganz leicht von den unterschiedlichen möglichen Formen der Körner abhängt. Die Dicke von realen Korngrenzen in nanokristallinem Diamant sind abhängig von den Wachstumsbedingungen und somit unterschiedlich. Beispielsweise sind die Korngrenzen von nanokristallinen Diamantschichten, gewachsen mit HFCVD von Wiora et al [108] nur wenige Atomlagen breit (0,5 nm bzw. 0,6 nm), wohingegen Bhattacharyya in Ref. [109] für Plasma CVD gewachsene ultrananokristalline Diamantfilme Korngrenzenbreiten im Bereich von nm zeigt.

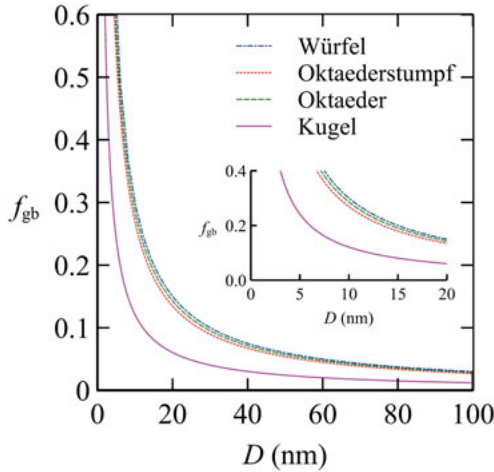


Bild 2.11: Korngrenzenvolumenanteil  $f_{gb}$  für unterschiedliche Kornformen und Korngrößen  $D$ . Gleichzeitig ist der, in dieser Arbeit relevante Korngrößenbereich vergrößert dargestellt.

## 2.2.4 Modell der Korngrenzenelastizität

Ein sehr einfaches Modell wird vorgestellt, mit welchem die Steifigkeit der Korngrenzen modelliert werden kann. Dazu werden, wie in Bild 2.12 dargestellt ist, die Körner als isotrope und homogene Würfel mit Kantenlänge  $D_g$  und Elastizitätsmodul  $E_G$  modelliert. Die Korngrenze ist dabei als homogen, isotropes Material mit einem Elastizitätsmodul  $E_{GB}$  und Dicke  $\Delta$  angenommen. Das Elastizitätsmodul der einzelnen Körner  $E_G$  wird als 1143 GPa [110] angenommen. Die Kantenlänge  $D_g$  kann mit der Korngröße  $D$  der nanokristallinen Diamantfilme assoziiert werden.

Das Elastizitätsmodul der Korngrenze  $E_{GB}$  kann dann durch folgende Gleichung aus der Korngröße  $D$  und der Elastizität des Gesamtmaterials  $E_{GB}$  errechnet werden (die Herleitung ist in Kapitel A.12 zu finden):

$$E_{GB} = \left( \frac{D + \Delta}{\Delta E} - \frac{D}{\Delta E_G} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

Das resultierende Elastizitätsmodul des Gesamtmaterials  $E$  kann als Funktion des relativen Korngrenzenvolumens  $f_{gb}$  ausgedrückt werden als

$$E = \frac{f_{gb} + 6}{\frac{f_{gb}}{E_{GB}} + \frac{6}{E_G}} \quad (2.4)$$

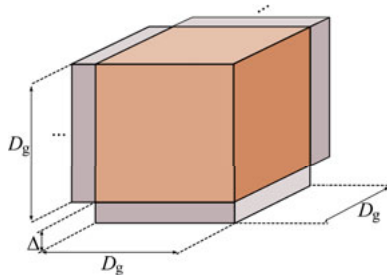
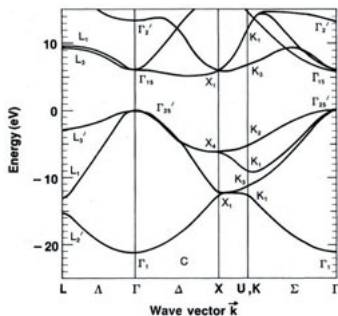


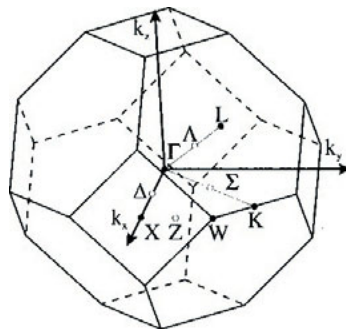
Bild 2.12: Repräsentatives Volumenelement des einfachen 2-Phasenmodells, zusammengesetzt aus einem Korn mit Elastizitätsmodul  $E_G$  und einer Korngrenzen-Phase mit Elastizitätsmodul  $E_{GB}$ . *Nachgedruckt aus Acta Materialia, 122, Mohr et al., „Influence of grain boundaries on elasticity and thermal conductivity of nanocrystalline diamond films“, 92-98, Copyright (2017), mit Genehmigung von Elsevier*

## 2.2.5 Bandstruktur von Diamant

In Bild 2.13(a) ist das Banddiagramm von Diamant entlang verschiedener Richtungen im  $k$ -Raum dargestellt und zur Verdeutlichung in Bild 2.13(b) die erste Brillouinzone im  $k$ -Raum. Das Valenzbandminimum liegt bei  $k = 0$  (im  $\Gamma$ -Punkt) und das erste Leitungsband hat sein Minimum bei  $k = 0,76$  der Brillouinzone in der (001)-Richtung (bei 76% der Strecke zwischen dem  $\Gamma$ -Punkt und dem X-Punkt) [90]. Die Bandlücke von  $E_G = 5,5$  eV [90, 89] ist somit ein indirekter Bandübergang. Die strukturell ähnlich aufgebauten Elemente Silizium und Germanium weisen erheblich kleinere Bandlücken auf (Si:  $E_G = 1,11$  eV [111], Ge:  $E_G = 0,67$  eV [111]). Am  $\Gamma$ -Punkt ist das Valenzband zweifach entartet und das Energieband der leichten und schweren Löcher haben die gleiche Energie bei  $k = 0$ . Durch die Spin-Bahn-Kopplung ist das split-off-Band am  $\Gamma$ -Punkt um 0,006 eV von den leichten und schweren Löchern abgespaltet [114]. Die hohe elektronische Bandlücke führt zu der guten Transparenz von Diamant im sichtbaren Licht. Aufgrund der hohen Bandlücke ist die intrinsische Ladungsträgerkonzentration bei Raumtemperatur in Diamant verschwindend gering [115]. Die elektrische Leitfähigkeit von undotiertem, einkristallinen Diamant ist deshalb bei Raumtemperatur vernachlässigbar.



(a) Elektronischer Bandverlauf entlang verschiedenen Richtungen im  $k$ -Raum [112]. Nachgedruckt mit Genehmigung von James R. Chelikowsky and Steven G. Louie, *Physical Review B*, 29, 3470, 1984. Copyright (1984) by the American Physical Society. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.29.3470>



(b) Brillouinzone im  $k$ -Raum für Diamant [113]. Nachgedruckt mit Genehmigung von Calzaferri, G. and Rytz, R., *J. Phys. Chem.*, 100, 11122, 1996. Copyright (1996) American Chemical Society.

Bild 2.13: Banddiagramm von Diamant

## 2.3 Eigenschaften von Diamant

### 2.3.1 Mechanische Eigenschaften

#### 2.3.1.1 Elastizitätsmodul, Poissonzahl und Schermodul von Diamant

Ein elastisches Material genügt folgendem Zusammenhang zwischen Spannung  $\sigma = F/A$  (Kraft  $F$  pro Querschnittsfläche  $A$ ) und Dehnung  $\epsilon = \Delta L/L$  (Verlängerung  $\Delta L$  pro Länge  $L$ ), der das Hookesche Gesetz darstellt

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

wobei  $E$  das Elastizitätsmodul genannt wird.

Die Kristallstruktur von Diamant führt zu seinen anisotropen elastischen Eigenschaften, denn wie das Neumannsche Prinzip<sup>1)</sup> besagt, muss die Symmetrie der physikalischen Eigenschaften die gleiche sein, wie die kristallographische Symmetrie [116].

Im Allgemeinen ist der Zusammenhang abhängig von der Ebene, in der Spannung und Dehnung betrachtet werden. Dementsprechend kann das Elastizitätsmodul als ein Tensor vierten Ranges beschrieben werden [117, 118, 119]. Generell hat dieser Tensor 81 Komponenten, die auf 21 unabhängige Komponenten reduziert werden können [118]. Aufgrund der Symmetrie des kubischen Kristallgitters benötigt man zur Beschreibung des elastischen Verhaltens von kubischen Kristallen wie Diamant nur drei unabhängige elastische Koeffizienten [119]. Für ein Koordinatensystem, dessen Koordinatenachsen parallel zu den Kanten der Einheitszelle liegen ergibt sich das Hookesche Gesetz als

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \epsilon_{yz} \\ \epsilon_{xz} \\ \epsilon_{xy} \end{pmatrix}$$

Die allgemein anerkannten Werte für Diamant [84] sind [120]  $C_{11} = 1080,4 \pm 0,5$  GPa;  $C_{12} = 127,0 \pm 1$  GPa;  $C_{44} = 576,6 \pm 0,5$  GPa. Andere, recht ähnliche, gemessene Werte sind in [121, 122] zu finden.

Das Elastizitätsmodul  $E$  kann durch Koordinatentransformation für jede beliebige Raumrichtung berechnet werden [123, 124] und ist definiert als das Verhältnis aus der einachsigen Spannung  $\sigma_i$  der in die  $i$ -Richtung wirkt und eine Dehnung  $\epsilon_i$  in die gleiche Richtung verur-

<sup>1)</sup>Franz Ernst Neumann (\*1798; †1895)

sacht

$$E_i = \sigma_i / \epsilon_i$$

Die Poissonszahl für ein anisotropes Material hängt von zwei Richtungen ab und ist definiert als die negative Querkontraktion in  $j$ -Richtung für eine Dehnung in  $i$ -Richtung

$$\nu_{ij} = -\epsilon_j / \epsilon_i$$

In Bild 2.14 sind die richtungsabhängigen Elastizitätsmoduli von Diamant in der (100)-Ebene und in der (110)-Ebene dargestellt. In Bild 2.15 ist die richtungsabhängige Poissonszahl von

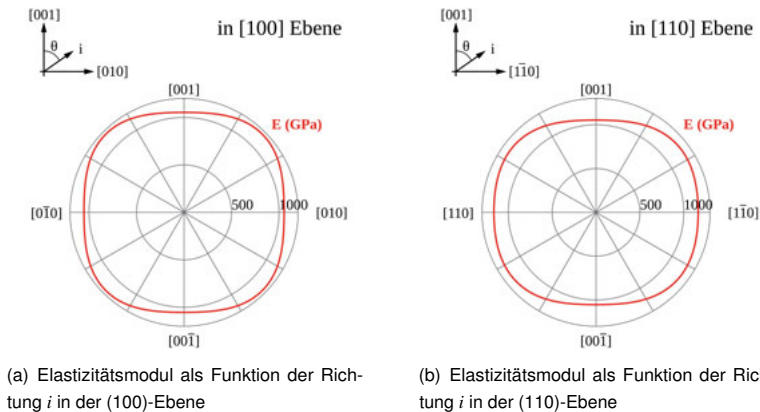


Bild 2.14: Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls (a) in der (100)-Ebene und (b) in der (110)-Ebene

Diamant in der (100)-Ebene und in der (110)-Ebene dargestellt, wobei Richtung  $i$  und  $j$  sich in der gleichen Ebene befinden. In Bild 2.16 ist die Richtungsabhängigkeit des  $E$ -Moduls von Diamant dreidimensional dargestellt. Häufig sind nicht die richtungsabhängigen elastischen Eigenschaften von Bedeutung, sondern jene, die im Falle eines polykristallinen Materials mit zufällig angeordneten Körnern gelten. Solch ein polykristallines Material verhält sich makroskopisch betrachtet isotrop. In diesem Fall gilt für das Schermodul  $G$ , dem Widerstand gegen Scherung des Materials

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}.$$

Die richtungsunabhängigen elastischen Größen können aus den elastischen Koeffizienten mittels des Hershey-Kröner-Eshelby Verfahrens ermittelt werden [126]. Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 2.3 dargestellt.



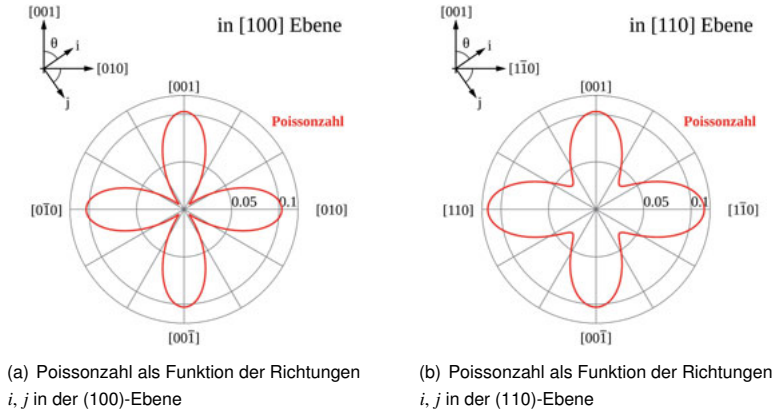


Bild 2.15: Richtungsabhängigkeit der Poissonzahl (a) in der  $(100)$ -Ebene und (b) in der  $(110)$ -Ebene

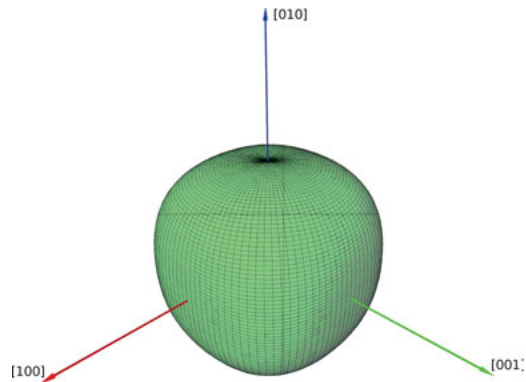


Bild 2.16: Dreidimensionale Darstellung der Richtungsabhängigkeit des Elastizitätsmoduls von Diamant (erstellt mittels des Computerprogramms EIAM (Elastic Anisotropy Measures) von A. Marmier [125])

Tabelle 2.3: Richtungsgemittelte Werte elastischer Größen von Diamant

Elastizitätsmodul (GPa)	1130
Schermodul (GPa)	537
Poissonzahl	0.07

### 2.3.1.2 Poissonszahl

Die Poissonszahl ist das negative Verhältnis zwischen Querkontraktion und Dehnung (siehe Kapitel 2.3.1.1). Ebenso ist die Poissonszahl ein Maß für die Möglichkeit der Formänderung pro Volumenänderung eines Materials [127, 128, 129], was durch das Verhältnis von Kompressions- zu Schermodul deutlich wird

$$\frac{B}{G} = \frac{2}{3} \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu}$$

welches genau genommen nur für homogene, elastisch isotrope Materialien gilt. Die Poissonszahl, bzw. das  $B/G$ -Verhältnis erlaubt es, die unterschiedlich steifen Materialien untereinander hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Formänderung bzw. Kompressibilität zu vergleichen. Dabei kann das Konzept der Poissonszahl auf allen Größenordnungen angewendet werden, was den Vergleich zwischen Materialien mit komplexen inneren Strukturen (wie beispielsweise Holz, Kork) mit kristallinen Materialien oder amorphen Materialien ermöglicht. Sowohl die „Architektur“ (also der innere Aufbau des Materials), als auch die Stärke der „Verbindungen“ (also beispielsweise der atomaren Bindungen des Materials) haben Einfluss auf die Poissonszahl [128]. In Bild 2.17 sind die (richtungsgemittelten) Poissonszahlen einer

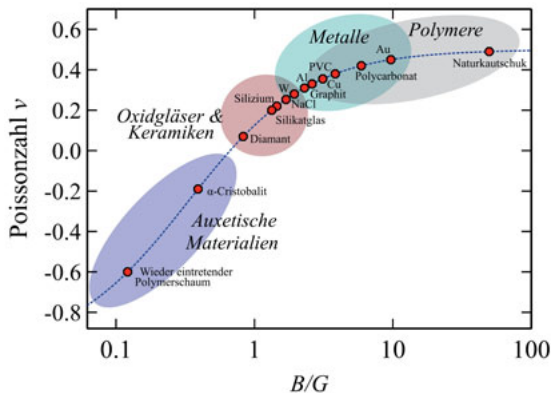


Bild 2.17: Auftragung der Poissonzahl verschiedener Materialien als Funktion des Verhältnisses  $B/G$ . Die dargestellten Werte sind entnommen aus Referenz [127, 130, 131, 132].

Vielzahl von Materialien als Funktion des Verhältnisses von Kompressions- zu Schermodul aufgetragen. Da viele der hier gezeigten Elementen eine elastische Anisotropie aufweisen, wird in allen Fällen ein, über alle Kristallorientierungen gemittelter Wert für die Poissonzahl angegeben.

Einen Spezialfall stellen die sogenannten „auxetischen“ Materialien dar [133], welche eine

negative Poissonszahl besitzen. Negative Poissonzahlen können vor allem für verschiedene poröse Polymere, sowie Schäume gefunden werden [133, 127, 128].

Die meisten Materialien besitzen jedoch positive Poissonszahlen (werden also unter tensiler Belastung dünner). Mit steigender Poissonzahl nimmt das Verhältnis  $B/G$  zu und so besitzen Materialien mit geringer Poissonzahl (wie beispielsweise Keramiken oder Oxidgläser) ein geringes Vermögen zur Formänderung. Für zunehmende Poissonzahl nimmt dieses jedoch zu. So sind Polymere im Allgemeinen leichter formbar als Metalle oder als Keramiken. In der Tendenz sind Polymere auch weniger spröde als Metalle oder Keramiken.

Eine besondere Eigenschaft von Diamant ist die sehr niedrige (positive) Poissonzahl von  $\nu = 0,07$ . Eine niedrige (positive) Poissonzahl und dementsprechend ein niedriges Verhältnis von  $B/G$  deutet tendenziell auf einen hohen Widerstand gegen Formänderung pro Volumenänderung hin. Dies gilt ebenfalls für nichtkristalline Materialien. Wie Lewandowski et al [134] im Fall von metallischen Gläsern gezeigt hat, sind diese unterhalb eines gewissen Verhältnisses von  $B/G$  spröder und oberhalb duktiler. Die niedrige Poissonzahl und das geringe Verhältnis von  $B/G$  deutet darauf hin, dass Diamant einen hohen Widerstand gegen Formänderung pro Volumenänderung besitzt [127, 128, 129]. Dies spiegelt sich auch in der Sprödigkeit von Diamant wider.

Durch den Übergang von einkristallinem Diamant zu nanokristallinem Diamant, welcher sowohl aus Kristalliten mit Diamantstruktur, als auch aus Korngrenzen besteht, könnte also eine Änderung von sowohl „Architektur“ (Nanostrukturierung) als auch eine Änderung der Stärke der „Verbindungen“ (Korngrenzen) einen Einfluss auf die Poissonzahl und dementsprechend auf das Verformungsverhalten haben. Nanokristalliner Diamant mit höher Poissonzahl und dadurch geringerem Widerstand gegen Formänderung könnte den Vorteil einer geringeren Sprödigkeit aufweisen.

Simulationen der elastischen Eigenschaften von ultrananokristallinem Diamant sagen einen geringen Anstieg der Poissonzahl hin zu kleinen Korngrößen voraus [135, 136], jedoch geben diese Simulationen nur ein qualitatives Bild, da die genaue atomare Struktur von realen Korngrenzen nicht bekannt ist.

### 2.3.1.3 Kompressionsmodul

Als Folge der geringen Bindungslängen und des geringen Einheitszellenvolumens weist Diamant einen hohen Widerstand gegen Volumenänderung auf [84, 85, 110].

Zwar ist das Verhältnis von  $B/G$  ist für Diamant besonders gering, der Widerstand von Diamant gegen Volumenänderung selbst, das Kompressionsmodul  $B$  ist jedoch im Vergleich mit anderen Materialien besonders hoch. Dies ist eine Folge der geringen Bindungslängen und des geringen Einheitszellenvolumens von Diamant [84, 85, 110]. Das Kompressionsmodul  $B$  ist definiert ist als das negative Verhältnis der nötigen Druckänderung  $dp$  für eine relative

Volumenänderung  $dV/V$ :

$$B = -\frac{dp}{dV/V}$$

Für Diamant beträgt es  $B = 433 \pm 5$  GPa [84, 137]. Der Trend, dass auf eine kleine Bindungslänge in kovalent gebundenen Kristallen ein hohes Kompressionsmodul folgt, wurde beispielsweise durch Cohen et al durch die empirische Gleichung  $B = 1972 \cdot d^{-3.5}$  für die Gruppe-4 Elemente ausgedrückt (wobei  $d$  die Bindungslänge bezeichnet) [138]. In Bild 2.18 wird Diamant mit anderen Elementen aus der vierten Hauptgruppe verglichen. Es ist zu sehen, dass das Kompressionsmodul  $B$  für Diamant das größte ist, im Vergleich zu den anderen in der vierten Hauptgruppe. Kompressibilität ist nur für elastische Verformun-

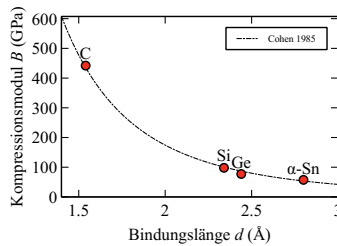


Bild 2.18: Die Kompressionsmoduli der Elemente der vierten Hauptgruppe, die in Diamantstruktur kristallisieren, als Funktion der kovalenten Bindungslängen (Werte stammen aus [138, 139]). Es ist zu sehen, dass das Kompressionsmodul  $B$  für Diamant das größte ist, im Vergleich mit den anderen Elementen der vierten Hauptgruppe.

gen definiert und daher nicht gleichbedeutend mit Härte, die (je nach Härteskala etwas unterschiedlich) definiert ist als ein Maß für den Widerstand gegen plastische Verformung. Trotzdem gilt, dass die Härte  $H$  von Materialien mit hohem Kompressionsmodul  $B$  tendenziell hoch ist. Einkristalliner Diamant zeigt im Einklang damit eine sehr hohe Härte von ungefähr  $H = 100$  GPa [84, 140]. Diamant gilt als das härteste Material auf der Erde, könnte aber von anderen Materialien wie Bornitrid in Wurtzitstruktur (w-BN) überholt werden [141].

### 2.3.1.4 Inverse Hall-Petch Beziehung

Eine wichtige Eigenschaft, die durch die große Anzahl und Dichte von Korngrenzen in nanokristallinen Materialien verändert werden kann, ist die Festigkeit. Korngrenzen stellen Hindernisse für die Versetzungsbewegungen dar, wodurch die Fließgrenze  $\sigma_y$  für viele Metalle der sogenannten Hall-Petch Gleichung folgend proportional zur inversen Wurzel der Korngröße ist [142]

$$\sigma_y \propto D^{-1/2}$$

Nach der Hall-Petch Beziehung nimmt die Fließgrenze  $\sigma_y$  mit kleinerer Korngröße  $D$  zu. Dieser Zusammenhang wird gelegentlich auch auf die Härte eines Materials angewendet, wodurch dann gilt

$$H \propto D^{-1/2}$$

Dieses Verhalten wird vorwiegend in Metallen beobachtet [143]. Es wird nicht nur festgestellt, dass Metalle bei Verringerung der Korngröße im Allgemeinen eine erhöhte Härte aufweisen, sondern auch eine verringerte Duktilität [143]. Beides wird darauf zurückgeführt, dass durch die hohe Dichte an Korngrenzen die Bewegung von Versetzungen behindert wird [143, 119].

Das gegenteilige Phänomen, eine zunehmende Duktilität und reduzierte Härte für die Abnahme der Korngröße kann im Gegensatz dazu generell in nanokristallinen Keramiken beobachtet werden [143, 144]. Dies wird als inverse Hall-Petch Beziehung [145, 146] bezeichnet und kann ausgedrückt werden als

$$H \propto D^{1/2}$$

Es wird postuliert, dass plastische Verformung in diesem Fall durch Abgleiten in den weichen Korngrenzen erfolgen und dadurch leichter als durch Versetzungsbewegungen stattfinden [143, 145, 11]. Ebenso spielt oft diffusionsgetriebener Massentransport entlang der Korngrenzen bei der plastischen Verformung von nanokristallinem Material eine Rolle [11].

Von Fyta et al wurde in Simulationen gezeigt, dass die Fließspannung in Diamant vom  $sp^2$ -Gehalt in den Korngrenzen abhängt [136]. Nanokristalliner Diamant folgt (zumindest qualitativ) generell der inversen Hall-Petch Beziehung, wie in Simulationen bestätigt wurde [135, 147, 103].

## 2.3.2 Elektrische Eigenschaften

### 2.3.2.1 Elektrische Eigenschaften von Diamant

Die elektrische Leitfähigkeit jedes Materials hängt sowohl von der Anzahl, als auch der Beweglichkeit von Ladungsträgern ab. In halbleitenden Materialien wie Diamant sind die Ladungsträger Elektronen und Löcher [111]. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma_{el}$  eines halbleitenden Materials lässt sich daher als

$$\sigma_{el} = q \cdot (\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p)$$

schreiben, wobei  $q$  die Elementarladung bezeichnet,  $\mu_n$  die Beweglichkeit von Elektronen und  $\mu_p$  die Beweglichkeit von Löchern. Die Elektronendichte im Leitungsband ist  $n$  und

die Dichte der Löcher im Valenzband ist  $p$ . Die Ladungsträgerdichte (der Elektronen) im Leitungsband kann beschrieben werden als

$$n = \int_{E=E_C}^{\infty} D(E) \cdot f(E) dE$$

mit der Zustandsdichte  $D(E)$  im Leitungsband und der Fermiverteilung  $f(E)$ . Äquivalent ergibt das Integral des Produktes aus Zustandsdichte und Fermiverteilung von  $E = -\infty$  bis zur Valenzbandkante die Löcherkonzentration. Die Fermiverteilung lautet

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}$$

mit der Fermienergie  $E_F$  und der Boltzmannkonstante  $k_B$ . Für die Beweglichkeit von Elektronen in einkristallinem, undotiertem Diamant wurde zwischen  $1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $4500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  gemessen [148]. Die gemessene Löcherbeweglichkeit von einkristallinem Diamant liegt zwischen  $2100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  und  $3800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [149]. Die Ladungsträgerbeweglichkeiten werden allerdings deutlich kleiner, wenn polykristalliner Diamant betrachtet wird [150], was durch die vielen Streumöglichkeiten an Defekten zu erklären ist. Wie in Abschnitt 2.2.5 erläutert wurde, ist die Bandlücke von Diamant  $E_g = 5,5 \text{ eV}$  [90, 89] und damit sind bei Raumtemperatur keine Ladungsträger im Leitungsband [115]. Mittels Dotierung kann Diamant jedoch leitend gemacht werden. Die Dotierung von Diamant ist jedoch eine große Herausforderung [151]. Bisher wurden noch keine flachen Dotierungen für Diamant gefunden [151].

Die erfolgreichste Dotierung ist die p-Dotierung mit Bor. Das Akzeptorniveau von Bor liegt etwa  $0,37 \text{ eV}$  über der Valenzbandkante [152]. Daher sind die Akzeptoren bei Raumtemperatur nicht vollständig ionisiert. Allerdings kann beobachtet werden, dass die Aktivierungsenergie des Bor-Akzeptors mit zunehmender Dotierkonzentration abnimmt [153]. Dies wird durch die Bildung eines Störstellenbandes erklärt [154, 111].

### 2.3.2.2 Elektrische Eigenschaften von nanokristallinem Diamant

Eine neuartige, interessante Möglichkeit in Diamant eine Leitfähigkeit vom n-Typ zu erzeugen wurde in ultrananokristallinen Diamantschichten entdeckt [109, 155, 156, 157, 158]. Diese Leitfähigkeit wurde durch Zugabe von Stickstoff ins Wachstumsgas erreicht [109, 155, 159]. Das Energieniveau des substitutionell eingebauten Stickstoffs liegt  $1,7 \text{ eV}$  unterhalb der Leitungsbandkante, daher scheidet eine klassische Dotierung mit Stickstoff aus [160]. Die Leitfähigkeit scheint jedoch nicht direkt mit der Menge des zugegebenen Stickstoffs zu korrelieren [157, 156, 159]. Vielmehr scheint die Zugabe von Stickstoff (oder Ammoniak [157, 156]) die Ordnung und die Menge der  $sp^2$ -gebundenen Kohlenstoffatome in der Korngrenze zu beeinflussen, welche für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sind [159]. Unterstützt

wird diese Erklärung durch Simulationen der Zustandsdichten in Diamantkorn Grenzen [161, 162]. In Bild 2.19 ist die simulierte Zustandsdichte von Diamant dargestellt (links oben), sowie

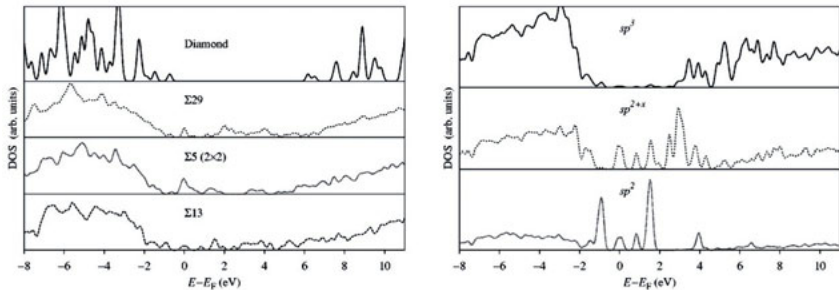


Bild 2.19: Zustandsdichten, errechnet für Diamant und Korngrenzen in Diamant [162]. Links dargestellt sind Zustandsdichten von Diamant und drei unterschiedlichen Korngrenzen. Rechts zu sehen, die Zustandsdichten einer  $\Sigma 13$ -Korngrenze, aufgeteilt nach den Anteilen aus rein  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen,  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit Dangling Bonds ( $sp^{2+x}$ ), sowie rein  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffstrukturen. Nachgedruckt mit Genehmigung aus Peter Zapol, Michael Sternberg, Larry A. Curtiss, Thomas Frauenheim, Dieter M. Gruen, *Physical Review B*, 65, 045403 (2001), Copyright (2001) American Physical Society

die Zustandsdichte innerhalb von Korngrenzen unterschiedlicher Missoorientierung (links). Auf der rechten Seite von Bild 2.19 sind die unterschiedlichen Beiträge zur Zustandsdichte in einer  $\Sigma 13$ -Korngrenze dargestellt. Dabei werden die Beiträge aus rein  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen,  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen mit Dangling Bonds ( $sp^{2+x}$ ), sowie rein  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffstrukturen dargestellt [162]. Es ist ersichtlich, dass sowohl die  $sp^3$ -Atome in der Korngrenze einen Beitrag zur Zustandsdichte in der Bandlücke von Diamant verursachen, jedoch die  $sp^2$ -Bindungen den größten Beitrag zur Zustandsdichte in der Bandlücke leisten. Diese elektrischen Zustände sind teilweise lokalisiert und teilweise delokalisiert [161]. Demnach ist eine Hopping-Leitfähigkeit entlang der Korngrenzen plausibel [161].

### 2.3.3 Thermische Eigenschaften

#### 2.3.3.1 Wärmeleitfähigkeit von Diamant

In Festkörpern setzt sich die Wärmeleitfähigkeit aus einem elektronischen und einem durch Gitterschwingungen (Phononen) getragenen Anteil zusammen [81]. Der elektronische Wärmetransport ist vor allem für Metalle von Bedeutung. Isolatoren, bei denen keine freien Ladungsträger vorhanden sind, transportieren Wärme vorwiegend durch Phononen [81].

Die thermische Leitfähigkeit ist aus makroskopischen Größen ableitbar als das negative Verhältnis der Wärmestromdichte  $j_{th}$  zur Temperaturänderung  $\partial T$  pro infinitesimaler Länge  $\partial x$ .

$$\lambda = - \frac{j_{th}}{\partial T / \partial x} \quad (2.5)$$

Die Wärmestromdichte  $j_{th}$  bezeichnet hierbei die Wärmemenge  $\partial Q$ , die pro Zeit  $\partial t$  durch eine infinitesimale Einheitsfläche fließt [163]. Allgemeiner lässt sich der Zusammenhang (das Fouriersche Gesetz der Wärmeleitung) in differentieller Form schreiben [163]

$$\vec{j}_{th}(\vec{r}) = -\lambda \vec{\nabla} T(\vec{r})$$

wobei die Wärmestromdichte hier in vektorieller Form verwendet wird. Aufgrund des Energieerhaltungssatzes wird die Wärmemenge in einem geschlossenen System als konstant betrachtet. Daraus lässt sich die Kontinuitätsgleichung der Wärme aufstellen

$$\frac{\partial q(\vec{r})}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_{th}(\vec{r}) = 0,$$

wobei  $q(\vec{r})$  die zeitliche Änderung der Wärmedichte  $q(\vec{r}) = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta Q(\vec{r})}{\Delta V}$  am Ort  $\vec{r}$  darstellt. Betrachten wir die makroskopische Definition für die Wärmekapazität  $c$  [164]

$$c = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

die besagt, dass die Wärmekapazität  $c$  der Proportionalitätsfaktor ist, der angibt, wie viel Wärmemenge  $\Delta Q$  pro Masse  $m$  eine Temperaturerhöhung  $\Delta T$  erzeugt. In infinitesimalen Größen ausgedrückt wird daraus

$$c = \frac{1}{\rho} \frac{\partial q}{\partial T}$$

wobei  $\rho$  die Massendichte bezeichnet. Setzen wir dies in die Kontinuitätsgleichung ein, erhalten wir

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_w \Delta T$$

die Wärmeleitungsgleichung [163]. Es wird hier die Wärmediffusionskonstante  $D_w$  eingeführt, für die gilt

$$D_w = \frac{\lambda}{c\rho}$$

Wenn Phononen als Pseudopartikel betrachtet werden, die sich zum Wärmetransport durch den Festkörper bewegen, kann die Wärmeleitfähigkeit wie folgt beschrieben werden

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v v l$$

wobei  $c_v$  die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen ist,  $v$  die Geschwindigkeit des Phonons und  $l$  die mittlere freie Weglänge eines Phonons [165, 9]. Bei dieser



Betrachtung wird vereinfachend angenommen, dass alle Phononen die gleiche Geschwindigkeit und (mittlere) freie Weglänge haben (Dies entspricht der Debye'schen Näherung [83, 166, 9]). Die spezifische Wärmekapazität und die Geschwindigkeit der Phononen sind relativ unabhängig von der Mikrostruktur des Materials [165]. Demgegenüber ist die freie Weglänge der Phononen abhängig von der Häufigkeit von Streuung an verschiedenen Hindernissen, wie Kristallfehlstellen, Fremdatomen, Stapelfehlern, Korngrenzen usw. [167]. Wenn die Streumechanismen sich nicht gegenseitig beeinflussen, dann kann die mittlere freie Weglänge mittels Matthiesscher Regel berechnet werden als

$$\frac{1}{l} = \sum_i \frac{1}{l_i}$$

Später wird nur auf den, für diese Arbeit wichtigsten Streueffekt, die Streuung an Grenzflächen eingegangen (siehe Kapitel 2.3.3.2, 4.5). Für die Betrachtungen von weiteren Streumechanismen sei auf die Literatur verwiesen [167, 165, 168, 9].

Diamant verfügt über die höchste bekannte Wärmeleitfähigkeit unter den Mineralen. Die Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem Diamant liegt zwischen 600 W/mK für Typ Ia-Diamanten und 2200 W/mK für Typ IIa-Diamanten [169, 170, 171, 172]. Die Wärmeleitfähigkeit findet in Diamant ausschließlich durch Phononen statt (insofern nicht durch Dotierung freie Elektronen existieren), wobei die starre Gitterstruktur die hohe Wärmeleitfähigkeit bedingt [169]. Diamant kommt dementsprechend in bestimmten Fällen als Kühlelement zum Einsatz [173].

### 2.3.3.2 Wärmeleitung in nanokristallinem Diamant

Der wichtigste Streumechanismus, der zu einer niedrigeren thermischen Leitfähigkeit von nanokristallinen Materialien im Vergleich zu ihrem einkristallinen Gegenstücken führt, ist sicherlich die Streuung an Korngrenzen (und an Poren, falls vorhanden) [174, 175]. Im Folgenden wird daher ein makroskopisches Modell betrachtet [174, 176, 177, 178], das vor allem die Streuung an der Korngrenze berücksichtigt. Ohne die atomaren Vorgänge der Phononenstreuung an Grenzflächen genauer zu betrachten, verwendet das Modell den sogenannten Kapitza-Widerstand [179, 180] um die Streuung an der Korngrenze zu beschreiben. Der Kapitza-Widerstand  $R_k$  ist ein Wärmewiderstand, der an den Grenzflächen zwischen zwei Medien auftritt und dadurch einen Temperatursprung verursacht [180]. Er ist definiert als  $R_k = \Delta T_{gb} / j_{th}$ , wobei  $\Delta T_{gb}$  der Temperaturabfall über die Grenzfläche ist und  $j_{th}$  der Wärmestrom (die Wärmemenge, die pro Zeit und Querschnittsfläche durch die Grenzfläche fließt) [181]. Das gleiche Phänomen, ein Temperatursprung an der Grenzfläche zwischen zwei kristallinen Bereichen gleichen Materials (also an Korngrenzen), kann in polykristallinen Materialien auftreten [174]. Dies konnte in Simulationen des Wärmestroms über Korngrenzen von polykristallinem Silizium [182] und Diamant [183] gezeigt werden.

Eine allumfassende, verständliche mikroskopische Erklärung für das Phänomen wird noch gesucht [174].

Die effektive thermische Leitfähigkeit eines polykristallinen Materials kann im Rahmen des Modells wie folgt beschrieben werden [174],[176]

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{1 + R_k \lambda_0 / D} \quad (2.6)$$

dabei ist  $\lambda$  die effektive thermische Leitfähigkeit,  $\lambda_0$  die Einkristall-Wärmeleitfähigkeit des Materials,  $R_k$  ist der Kapitza-Widerstand und  $D$  ist die mittlere Korngröße des Materials. Dieser Ansatz beschreibt letztlich eine Reihenschaltung des Wärmewiderstands der Korngrenze (Kapitza-Widerstand  $R_k$ ) und des Wärmewiderstandes des Kornes. Dadurch wird die Wärmeleitung entlang einer Korngrenze nicht betrachtet, was aufgrund der geringen Querschnittsfläche im Vergleich zur Querschnittsfläche der Körner gerechtfertigt ist. Die Modell-Vorstellung ist in Bild 2.20 dargestellt.

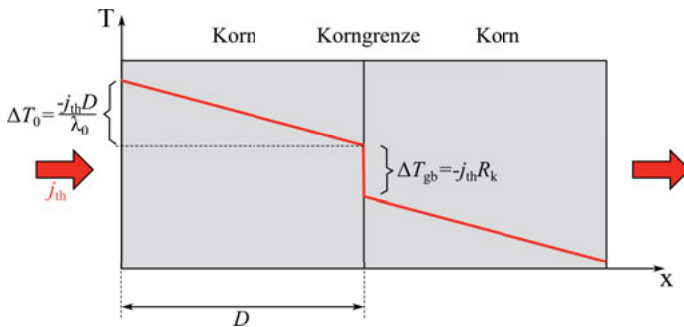


Bild 2.20: Modellvorstellung der Wärmeleitung über Korngrenzen. Rot ist der Verlauf der Temperatur eingezeichnet, wobei eine konstante Wärmeleitfähigkeit der Körner angenommen ist. Der Temperatursprung an der Korngrenze kann durch den Kapitza-Widerstand  $R_k$  ausgedrückt werden.

Die Temperaturdifferenz entlang der Reihenschaltung von Korn und Korngrenze kann als Summe aus dem Temperatursprung der Grenzfläche  $\Delta T_{gb}$  und der Temperaturdifferenz entlang des Korninneren  $\Delta T_0$  angegeben werden ( $\Delta T = \Delta T_0 + \Delta T_{gb}$ ). Diese gesamte Temperaturdifferenz  $\Delta T$  kann nun in die Definition der Wärmeleitfähigkeit (Gleichung 2.5), eingesetzt werden:

$$j_{th} = -\lambda \cdot \left( \frac{\Delta T_0 + \Delta T_{gb}}{D} \right)$$

und dementsprechend gilt für die gesamte Wärmeleitfähigkeit

$$\lambda = \frac{-j_{th} D}{\Delta T_0 + \Delta T_{gb}}$$

mit der Definition für den Kapitawiderstand kann  $\Delta T_{gb} = -j_{th} R_k$  eingesetzt werden. Gleichzeitig gilt für die Wärmeleitfähigkeit des Korninneren  $\lambda_0 = -j_{th} d / \Delta T_0$ . Beides eingesetzt liefert dann Gleichung 2.6.

Dadurch, dass die mittlere freie Weglänge der Phononen in Diamant etwa 180 nm beträgt [178] ist diese für alle, in dieser Arbeit betrachteten Diamantschichten größer als die Korngröße  $D$ . Der Phononentransport wird in diesem Fall ( $l_0 \ll D$ ) als ballistisch bezeichnet [184]. Das Fourier'sche Gesetz der Wärmeleitung (Gleichung 2.5 in Kapitel 2.3.3.1) setzt voraus, dass die mittlere freie Weglänge der Phononen deutlich geringer ist als die Korngröße [184]. Eine Möglichkeit diesem Umstand Rechnung zu tragen besteht darin, eine neue mittlere freie Weglänge der Phononen  $l_{mean}$  zu bestimmen, die eine Funktion der Korngröße darstellt. Der meist verwendete Ansatz ist der, eine von der Phononenfrequenz unabhängige freie Weglänge  $l_{mean}$  zu bestimmen, die mit Hilfe der Matthies'schen Regel als

$$l_{mean}(D) = \frac{1}{\frac{1}{l_0} + \frac{1}{l_{add}}}$$

berechnet wird. Dabei ist  $l_{add}$  eine zusätzliche Phononenweglänge, die die Verringerung der mittleren freien Weglänge der Phononen durch die Streuung an den Korngrenzen beschreibt. Zwar wird dieser Korngrößeneffekt in einigen Veröffentlichungen vernachlässigt [183, 175], der am öftesten verwendete Ansatz ist,  $l_{add}$  einfach der Korngröße gleichzusetzen [184, 185].

$$l_{add}(D) = D$$

Hier muss trotzdem angemerkt werden, dass dies eine erste Näherung ist, welche nicht für alle Temperaturen befriedigende Übereinstimmung mit Experimenten zeigt [185].

Dong et al [178] modifiziert den Modellansatz in Gleichung 2.6 dahingehend, dass die zusätzliche mittlere freie Weglänge der Phononen  $l_{add}$  (für  $D < l_0$ ) als [178]

$$l_{add}(D) = D^{0,75}$$

beschrieben wird.

Die Wärmeleitfähigkeit des Korninneren  $\lambda_0$  kann nun durch die verringerte mittlere freie Phononenweglänge modifiziert werden, wodurch sich die effektive Wärmeleitfähigkeit von nanokristallinem Material berechnen lässt als

$$\lambda = \frac{\lambda_{intra}}{1 + R_k \lambda_{intra} / D}$$

mit der reduzierten Wärmeleitfähigkeit des nanokristallinen Korninneren

$$\lambda_{intra} = \frac{\lambda_0}{1 + l_0 / l_{add}}. \quad (2.7)$$

Für das von Dong et al verwendete Modell ergibt sich dadurch [178]

$$\lambda = \frac{\lambda_0/(1 + l_0/D^{0.75})}{1 + R_k(\lambda_0/(1 + l_0/D^{0.75}))/D}. \quad (2.8)$$

In Bild 2.21 ist die errechnete mittlere freie Weglänge der Phononen für die beiden unterschiedlichen Ansätze aufgetragen (unter Annahme der freien Phononenweglänge in Diamant  $l_0 = 180$  nm [178]). Es ist erkennbar, dass sich die errechnete mittlere freie Weglänge für

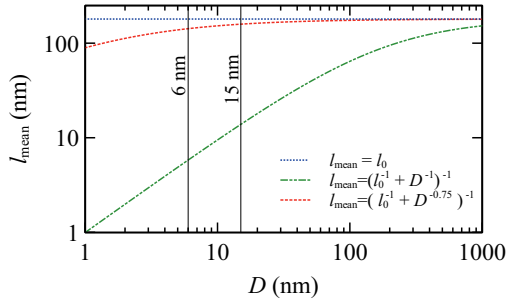


Bild 2.21: Errechneter Verlauf der mittleren freien Weglänge der Phononen in Abhängigkeit der Korngröße. Die drei in der Literatur bekannten unterschiedliche Ansätze sind dargestellt. Ebenso ist der, in Kapitel 4.5 untersuchte Korngrößenbereich markiert.

den Korngrößenbereich, der hier untersucht wird (6 nm - 15 nm) nur um 5% bzw. 10% variiert. Dementsprechend variiert die berechnete effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , die mit Gleichung 2.7 unter Verwendung beider Ansätze für die Reduktion der mittleren Phononenweglänge nicht besonders stark. Dies ist in Bild 2.22 dargestellt. Dabei ist erwartungsgemäß zu erkennen, dass für geringere Kapitza-Widerstände  $R_k$  (höhere Kapitza-Leitwerte  $G_k$ ) der Unterschied zwischen den errechneten Wärmeleitfähigkeiten  $\lambda$  für die beiden Ansätze der zusätzlichen Phononenweglänge  $l_{\text{add}}$  zunimmt. Mit bekannten Werten für die freie Phononenweglänge  $l_0$  für einkristallinen Diamant, der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda_0$  für einkristallinen Diamant, der Korngröße  $D$  des nanokristallinen Diamant und einem Wert für den Kapitza-Widerstand  $R_k$  kann dann die effektive Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  eines nanokristallinen Diamantfilmes modelliert werden. Je nachdem, wie der Korngrößeneffekt auf die mittlere freie Phononenweglänge modelliert wird, werden für gleiche angenommene Korngrößen und Kapitza-Widerstände leicht unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten errechnet.

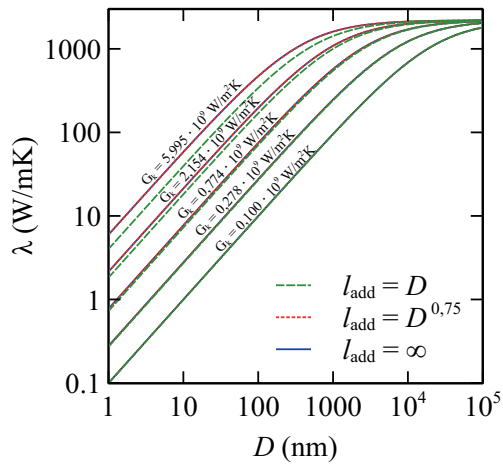


Bild 2.22: Modellerte effektive Wärmeleitfähigkeit für unterschiedliche Kapitza-Widerstände errechnet für die drei unterschiedlichen Ansätze zur Bestimmung der mittleren freien Weglänge der Phononen

## 2.4 Mikromechanik

### 2.4.1 Statische Biegung von Mikrobiegebalken

Betrachten wir einen einseitig eingespannten dünnen Balken mit Dicke  $h$ , Breite  $b$  ( $y$ -Koordinate) und Länge  $L$  ( $x$ -Koordinate). Am Balkenende wirke senkrecht zum Balken ( $z$ -Koordinate) eine Kraft  $F$ . Siehe Bild 2.23. Um einen Zusammenhang zwischen der Bal-

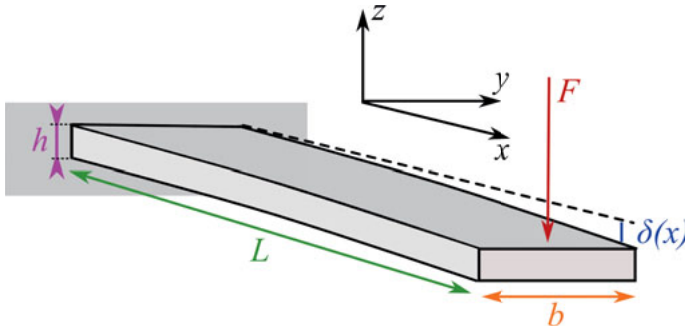


Bild 2.23: Skizze eines einseitig eingespannten Balkens der am Balkenende mit der Kraft  $F$  belastet wird

kengeometrie, der Elastizität des Balkens und der Steifigkeit herzustellen betrachten wir die Grundgleichung der Biegung [186].

$$\frac{1}{R} = -\frac{M}{E \cdot I}$$

Wobei  $R$  der Biegeradius ist,  $M$  das Biegemoment,  $E$  das Elastizitätsmodul und  $I$  das Flächenträgheitsmoment ( $I = bh^3/12$  für rechteckige Balkenquerschnitte). Für kleine Durchbiegungen  $\delta(x)$ , wenn  $d\delta(x)/dx \ll 1$  gilt

$$\frac{1}{R} = \frac{d^2\delta(x)}{dx^2}$$

und damit erhält man folgende Differentialgleichung, aus der die Biegelinie abgeleitet werden kann

$$E \cdot I \cdot \frac{d^2\delta(x)}{dx^2} = -M \quad (2.9)$$

Durch Einsetzen des Biegemoments  $M = -F \cdot (L - x)$  und zweifaches Integrieren nach  $x$  und mit der Berücksichtigung der Randbedingungen, die aus den Lagerbedingungen (einseitige Einspannung) folgen ( $\delta(x=0) = 0$ ,  $\partial\delta(x)/\partial x|_{x=0} = 0$ ), erhält man die Biegelinie

$$\delta(x) = \frac{F \cdot L^3}{E \cdot I} \cdot \left( \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{x}{L} \right)^2 - \frac{1}{6} \cdot \left( \frac{x}{L} \right)^3 \right)$$

Die Biegesteifigkeit des Balkens  $k = F/\delta(L)$ , folgt dann durch Umstellen und Einsetzen von  $x = L$

$$k = \frac{3 \cdot E \cdot I}{L^3} \quad (2.10)$$

## 2.4.2 Resonante Vibration von Mikrobiegebalken

### 2.4.2.1 Biegeresonanzen

Wird Gleichung 2.9 genommen und auf beiden Seiten zweimal nach dem Ort abgeleitet, so erhält man

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( EI \frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} \right) = - \frac{\partial^2 M}{\partial x^2}$$

Setzt man für die rechte Seite, die eine kontinuierliche Last darstellt (mit der Massendichte des Balkens  $\rho$  und der Querschnittsfläche  $A$ )

$$-\rho A \frac{\partial^2 \delta}{\partial t^2}$$

was der Kraftwirkung der Inertialkraft auf den Balken entspricht, so erhält man die Grundgleichung, welche die Biegevibration eines Balkens beschreibt [187]

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( EI \frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} \right) = -\rho A \frac{\partial^2 \delta}{\partial t^2}$$

Die Resonanzfrequenz  $f_{b,n}$  für einen einseitig fest eingespannten Balken wird daraus abgeleitet als

$$f_{b,n} = \left( \frac{\pi(2n-1)}{2} \right)^2 \frac{1}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad (2.11)$$

Dabei ist  $n$  die Modenzahl der Schwingung,  $L$  die Länge des Balkens,  $I$  das Flächenträgheitsmoment,  $A$  die Querschnittsfläche des Balkens und  $\rho$  die Massendichte des Balkenmaterials.

### 2.4.2.2 Torsionsresonanzen

Die Bewegungsgleichung, die den Torsionsschwingungen eines Balkens zugrunde liegt, ist [188]

$$c_T \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \rho I_p \frac{\partial^2 \theta}{\partial t^2} = 0 \quad (2.12)$$

wobei  $\theta$  der Torsionswinkel ist,  $I_p$  das polare Flächenträgheitsmoment und  $c_T$  die Torsionssteifigkeit. Für einen rechteckigen Balkenquerschnitt gilt  $I_p = \frac{b^3 h}{12}$  und  $c_T = \frac{bh^3 G}{3} = 4 \cdot G \cdot I_y$ , mit  $I_y = \frac{bh^3}{12}$ . Daraus können die  $n$ -ten Torsionsresonanzfrequenzen  $f_{t,n}$  für einen einseitig fest eingespannten Balken abgeleitet werden als

$$f_{t,n} = \frac{(2n-1)}{2} \frac{h}{b \cdot L} \sqrt{\frac{G}{\rho}}$$

## 2.4.3 Balken mit verschiedenen Aspektverhältnissen

### 2.4.3.1 Statische Biegung

Wird ein Balken, beispielsweise mit rechteckiger Querschnittsfläche gebogen, dann wird im Allgemeinen angenommen, dass der Querschnitt während der Biegung der Gleiche bleibt. Die Dehnung in  $x$ -Richtung einer Faser im Balken kann als Quotient der  $z$ -Koordinate (wobei der Achsenursprung in der Balkenmitte liegt) und dem Biegeradius ausgedrückt werden [189]

$$\epsilon_x = \frac{z}{R}$$

Dementsprechend muss eine Dehnung in  $x$ -Richtung eine Kompression um  $\epsilon_x \cdot \nu$  in den Richtungen senkrecht dazu bewirken [189]. In Bild 2.24 ist die Situation eines gebogenen Balkens dargestellt, dessen Querschnitt aufgrund der Biegung verzerrt ist. Die Querschnittsfläche

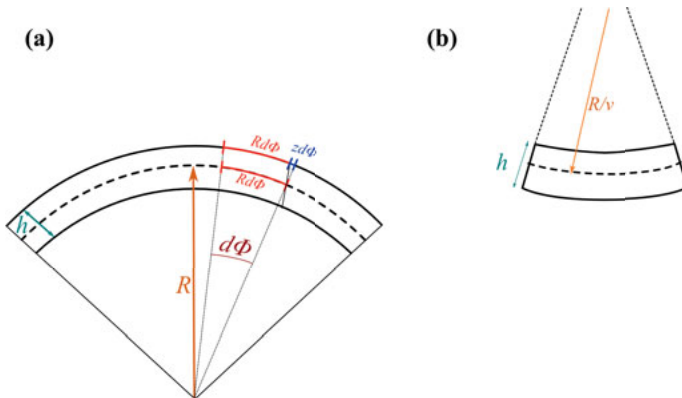


Bild 2.24: Skizze eines gebogenen Balkens (a) in der Seitenansicht (b) Ansicht der Querschnittsfläche

eines dünnen, breiten Balkens hingegen kann nicht eine solche Veränderung durchführen, der Querschnitt bleibt wie im ursprünglichen Zustand, nur die Kantenbereiche werden verzerrt [189]. Dabei bleibt die neutrale Faser eine Gerade. Würde sich die Querschnittsfläche so stark krümmen, dass seitliche Teile oberhalb der neutralen Faser liegen, wären die seitlichen Querschnittsbereich durchgängig unter tensiler Belastung, was eine Kraftresultierende erzeugt, die der Verkrümmung des Balkenaußenbereichs entgegenwirkt [189]. Dies führt zu einer Versteifung des dünnen, breiten Balkens. Dadurch muss die Biegesteifigkeit durch einen Korrekturfaktor  $\beta$  berichtigt werden:

$$k = \frac{3EI}{L^3} \cdot \beta$$



Für große  $b/h$  Verhältnisse ist  $\beta = 1/(1 - \nu^2)$  [189].

Für Verhältnisse  $b/h$ , die nicht extremal sind ergeben sich andere Korrekturfaktoren, die wie in Referenz [190],[191] gezeigt wurde, sowohl von der Breite  $b$  und Dicke  $h$  des Balkens, als auch vom Krümmungsradius  $\rho$  abhängen. Der Parameter, von dem der Korrekturfaktor der Balkensteifigkeit abhängt ist der sogenannte Searle Parameter  $S = b^2/(Rh)$  [191],[192]. Für einen einfach eingespannten Balken mit rechteckigem Balkenquerschnitt, auf den am Balkenende ( $x = L$ ) eine Kraft  $F$  wirkt, lässt sich der Searle Parameter berechnen als [193]

$$S = \frac{b^2}{Rh} = \frac{12 \cdot b \cdot F \cdot L}{E \cdot h^4} = \frac{b^2 \cdot F \cdot L}{h \cdot E \cdot I}$$

und mit Einsetzen der Definition der Biegesteifigkeit  $k = F/\delta = 3EI/L^3$  ergibt sich

$$S = \frac{3 \cdot b^2}{L^2 h} \cdot \delta$$

mit der Durchbiegung  $\delta$  am Balkenende.

Die Korrektur der Balkensteifigkeit hängt zudem noch von der Poissonzahl ab. Der Korrekturfaktor errechnet sich, wie von Ashwell [190], Angeli et al [194] und Campanile [191] vorgestellt als [191]

$$\beta = \frac{1}{1 - \nu^2} \left( 1 - \nu^2 \left( \frac{3}{2\mu} \frac{\cosh(\mu) - \cos(\mu)}{\sinh(\mu) + \sin(\mu)} + \frac{\sinh(\mu) \sin(\mu)}{(\sinh(\mu) + \sin(\mu))^2} \right) \right) \quad (2.13)$$

mit  $\mu = (3(1 - \nu^2))^{\frac{1}{4}} \sqrt{S}$ . In Bild 2.25 ist der Korrekturfaktor  $\beta$  für verschiedene Poissonzahlen und Searle Parameter nach Gleichung 2.13 berechnet und graphisch dargestellt. Gleichung

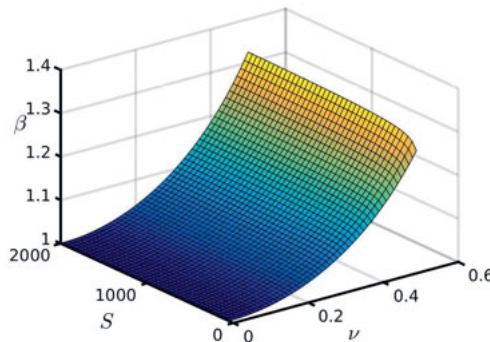


Bild 2.25: Nach Gleichung 2.13 berechnete Korrekturfaktoren für die Balkenversteifung in Abhängigkeit vom Searle Parameter und der Poissonzahl des Materials

2.13 nähert sich für große  $S$ -Werte der, unter anderem von Timoshenko [189] vorgeschlagenen Näherung  $1/(1 - \nu^2)$ . Das ist in Bild 2.26 illustriert, wo  $\Delta = 1/(1 - \nu^2) - \beta$  aufgetragen ist.

Für große Poissonzahlen  $\nu$  und kleine Searle Parameter  $S$ , der nicht nur vom Verhältnis  $b/L$  abhängt, weicht der Korrekturfaktor  $1/(1 - \nu^2)$  von Gleichung 2.13 um bis zu 3% ab.

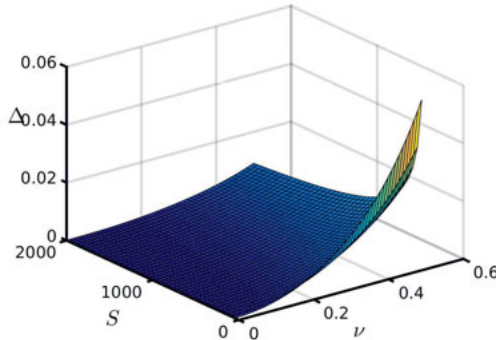


Bild 2.26: Abweichung zwischen der Näherung  $1/(1 - \nu^2)$  und dem Korrekturfaktor  $\beta$ , wie er in Gleichung 2.13 berechnet wird

Berechnete Werte für den Korrekturfaktor  $\beta$  sind auch für verschiedene Poissonzahlen und Searle Parameter in Referenz [192] aufgelistet.

Eine weitere Korrektur der Steifigkeit ist vorzunehmen, wenn der Balken beispielsweise einseitig fest eingespannt ist und dadurch die Verzerrung der Querschnittsfläche zusätzlich behindert wird. Dadurch und als Konsequenz der Abhängigkeit des Korrekturfaktors vom Biegeradius wird zusätzlich das Verhältnis von  $b/L$  wichtig [191]. Für kleinere Poissonzahlen wird der Korrekturfaktor kleiner [195]. Meijaard stellt in [196] eine analytische Lösung für die Balkensteifigkeit eines einseitig eingespannten Balkens mit einer Poissonzahl von  $\nu = 0, 3$  vor:

$$k = \frac{E \cdot I}{\frac{L^3}{3} - 0,0368L^2b + 0,0144Lb^2 + 0,0093b^3} \quad (2.14)$$

Die, in diesem Abschnitt vorgestellten Gleichungen 2.13 und 2.14, sowie die Korrekturfaktoren, die in [192] tabelliert sind können verwendet werden um die nötige Korrektur der Balkensteifigkeit vorzunehmen bzw. den Fehler ohne Korrektur abzuschätzen.

### 2.4.3.2 Biegeresonanzen

Bei großen Aspektverhältnissen von Breite zu Länge  $b/L > 0.1$  weichen die realen Biegeresonanzfrequenzen von denen, mittels klassischer Balkentheorie errechneten merklich ab.

Laut Looker et al [197] muss die Biegeresonanzfrequenz für große Aspektverhältnisse um einen Korrekturfaktor  $C_b$  korrigiert werden. Dieser Korrekturfaktor berechnet sich als [197]

$$C_b(\nu, b/L) = \frac{f_{b, \text{Looker}}}{f_b} = \sqrt{\frac{1 + Z(\nu)(b/L)}{1 + (1 - \nu^2)Z(\nu)(b/L)}} \quad (2.15)$$

Dabei ist  $f_b$  die, als Gleichung 2.11 in Kapitel 2.4.2.1 hergeleitete Biegeresonanzfrequenz.  $Z(\nu)$  ist eine Funktion, die nur von der Poissonzahl abhängt. Sie lautet [197]

$$Z(\nu) = \frac{4(\sqrt{5}(1 - \nu) + \sqrt{1 - \nu^2})}{\sqrt{3}\sqrt{1 - \nu^2}(\sqrt{5 - 5\nu - \sqrt{10}\sqrt{2 - 5\nu + 3\nu^2}} + \sqrt{5 - 5\nu + \sqrt{10}\sqrt{2 - 5\nu + 3\nu^2}})}$$

In Bild 2.27 ist der Korrekturfaktor  $C_b(\nu, b/L)$  dargestellt. Der Korrekturfaktor  $C_b(\nu, b/L)$  steigt

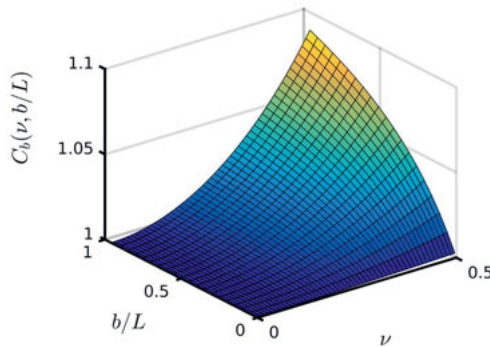


Bild 2.27: Korrekturfaktor als Funktion der Poissonzahl  $\nu$  und des Aspektverhältnisses  $b/L$  nach Looker et al [197]

für steigende Poissonzahl und für steigendes Aspektverhältnis  $b/L$ . Für das, in Kapitel 4.3.3 relevante Aspektverhältnis von  $b/L = 0,1333$  ist der Korrekturfaktor als Funktion der Poissonzahl in Bild 2.28 aufgetragen.

### 2.4.3.3 Torsionsresonanzen

Für große Aspektverhältnisse  $b/L$  nimmt auch die Genauigkeit, der in Gleichung 2.4.2.2 gegebenen Lösung der Torsionsresonanzfrequenzen ab [198, 197]. Reissner und Stein [198] haben ein Lösungsverfahren entwickelt, dass für beliebige Aspektverhältnis eine genaue Lösung der Torsionsresonanzfrequenzen von einseitig eingespannten Biegebalken liefert [198]. Die Torsionsresonanzfrequenzen berechnen sich als

$$f_t = f_{t, StV} \cdot C_t(\nu, b/L)$$

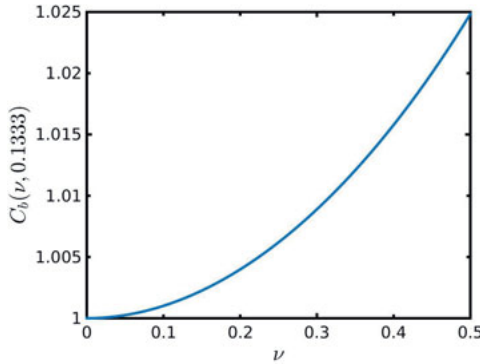


Bild 2.28: Korrekturfaktor als Funktion der Poissonzahl  $\nu$  bei einem konstanten Aspektverhältnis von  $b/L = 0,1333$  nach Looker et al [197]

wobei  $f_{t,STV}$  die Torsionsresonanzfrequenz nach Gleichung 2.4.2.2 ist und  $C_t$  die Lösung der folgenden Gleichung [198]

$$1 + \frac{4\lambda}{\pi} \frac{1}{C_t(\nu, b/L)} \sinh(\beta) \sin(\gamma) + \left(1 + \frac{32\lambda^2}{\pi^2} \frac{1}{C_t(\nu, b/L)}\right) \cosh(\beta) \cos(\gamma) = 0$$

mit

$$\lambda = \left( \frac{L}{b} \sqrt{\frac{3}{2} (1 - \nu)} \right),$$

$$\beta = \sqrt{8 \cdot \lambda^2 \left( \sqrt{1 + \frac{\pi^2}{16\lambda^2} (C_t(\nu, b/L))^2} + 1 \right)}$$

und

$$\gamma = \sqrt{8 \cdot \lambda^2 \left( \sqrt{1 + \frac{\pi^2}{16\lambda^2} (C_t(\nu, b/L))^2} - 1 \right)}$$

In Bild 2.29 ist der Korrekturfaktor  $C_t(\nu, b/L)$  dargestellt. Es ist erkennbar, dass die, nach Reissner und Stein berechneten Resonanzfrequenzen für große Aspektverhältnisse stark von der klassischen Theorie abweichen. Der Einfluss der Poissonzahl ist dagegen klein. Für das, in Kapitel 4.3.3 wichtige Aspektverhältnis von  $b/L = 0.1333$  ist der Korrekturfaktor  $C_t$  als Funktion der Poissonzahl  $\nu$  in Bild 2.30 dargestellt. Es wird sichtbar, dass die Abweichung zwischen der klassischen Theorie und der von Reissner und Stein bei einem Aspektverhältnis von  $b/L = 0.1333$  in etwa 3% beträgt.

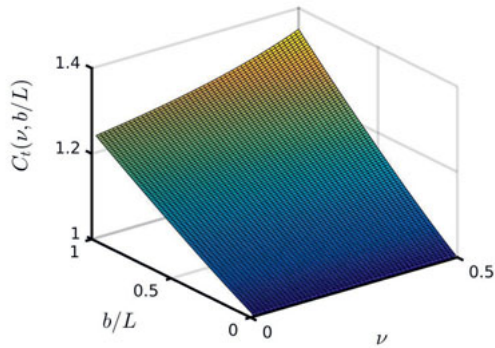


Bild 2.29: Korrekturfaktor als Funktion der Poissonzahl  $\nu$  und des Aspektverhältnisses  $b/L$  nach Reissner und Stein [198]

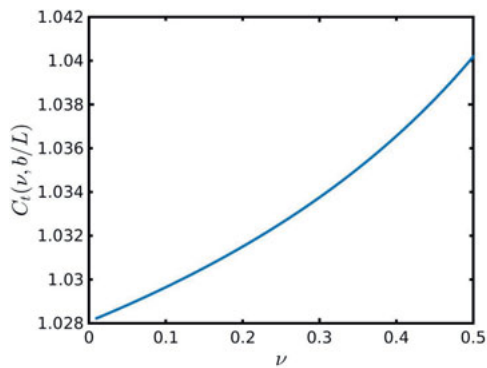


Bild 2.30: Korrekturfaktor als Funktion der Poissonzahl  $\nu$  bei einem konstanten Aspektverhältnis von  $b/L = 0,1333$  nach Reissner und Stein [198]

## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Synthese von Diamant mittels Hot Filament CVD

Wie in Abschnitt 2.1.3 erläutert wurde, benötigt das Wachstum von Diamantfilmen Wachstumskeime, an welchen das Filmwachstum starten kann. Das hier verwendete Ultraschallbeimungsverfahren wird in diesem Kapitel vorgestellt. Ebenfalls wird ein Überblick über die verwendete Diamant CVD gegeben.

#### 3.1.1 Substratvorbehandlung

Zur Keimbildung wurde für die hier vorgestellten Diamantfilme ein Ultraschallbeimungsverfahren verwendet, wie es ähnlich in den Referenzen [79, 78] vorgestellt ist. Dabei wurden die Siliziumsubstrate für 10 Minuten in einer Suspension mit Diamant-Nanopartikeln<sup>1)</sup> aus Detonationssynthese mit nominellem Durchmesser von 5 nm dem Ultraschallbad ausgesetzt. Anschließend wurden die bekeimten Substrate in Isopropanol und Wasser gereinigt. Zuletzt wurden die bekeimten Siliziumsubstrate mit Druckluft bzw. Stickstoff trockengeblasen.

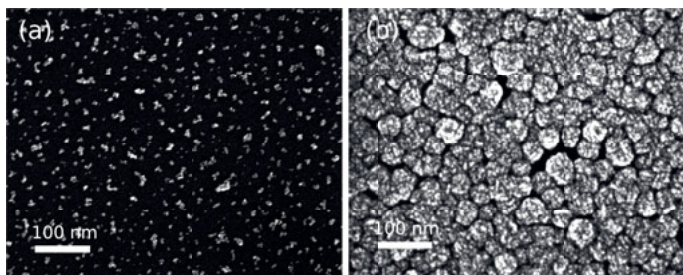


Bild 3.1: (a) Rasterelektronenmikroskopieaufnahme einer mit Diamant-Nanopartikeln bekeimten Siliziumoberfläche (b) Gleiche Probe nach 30 Minuten Wachstum von nanokristallinem Diamant

In Bild 3.1(a) ist die Aufnahme eines bekeimten Siliziumwafers zu sehen, die mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) erstellt wurde. Daneben (Bild 3.1(b)) ist die gleiche Oberfläche

<sup>1)</sup>NanoCarbon Institute Co., Ltd., Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Japan

nach 30 minütigem Diamantwachstum zu sehen. Es ist erkennbar, dass die Koaleszenz des Films fast abgeschlossen ist.

#### 3.1.2 Aufbau der Hot Filament CVD

Die verwendete Anlage zur Gasphasenabscheidung war ein Reaktor der CemeCon AG<sup>2)</sup>. Die beiden in dieser Arbeit eingesetzten Kammer setups unterscheiden sich nur in der eingesetzten Filamentdicke, sowie dem Filament-Filament Abstand und dem Abstand zwischen Filament und Substrat. Die genauen Abmessungen sind in Anhang A.10 zu finden. In Bild

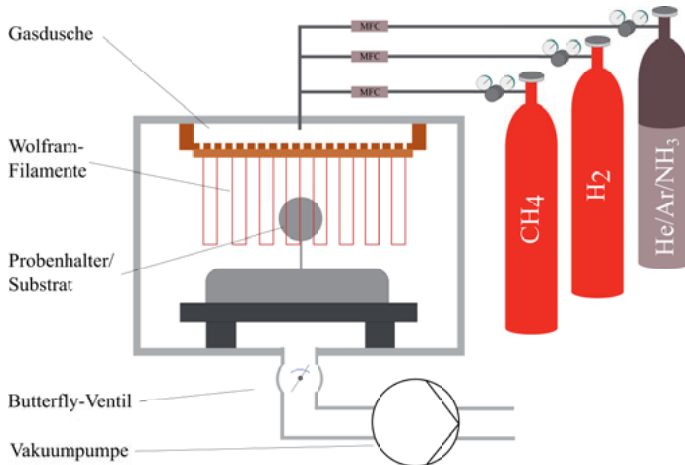


Bild 3.2: Schematische Darstellung der, in dieser Arbeit verwendete CemeCon CC800/Dia Hot Filament CVD.

3.2 wird eine schematische Darstellung der verwendeten CemeCon CC800/Dia gezeigt. Zu sehen sind die Prozessgase, deren Gasflüsse über Massenströmungskontrollventile (MFC) eingestellt werden können, sowie die Gasdusche, die eine möglichst gute Verteilung des Gasflusses erzeugen soll. Ausserdem sind die Wolframfilamente zu sehen, die im ursprünglichen CemeCon Kammer setup U-förmig aufgehängt sind. Dahinter befindet sich der Probenhalter mit dem zu beschichtenden Substrat. Vor der Vakuumpumpe befindet sich ein Butterfly-Ventil mithilfe dessen der Druck eingeregelt werden kann.

<sup>2)</sup>CemeCon AG, Adenauerstraße 20 A4, 52146 Würselen

## 3.2 Röntgenstrukturanalysen

### 3.2.1 Phasenbestimmung

Fällt ein monochromatischer Röntgenstrahl der Wellenlänge  $\lambda$  unter einem Winkel  $\theta$  auf eine einkristalline Probe, so muss die sogenannte Braggbedingung erfüllt sein, so dass unter einem Ausfallswinkel von ebenfalls  $\theta$  konstruktive Interferenz der gestreuten Röntgenstrahlung auftritt. Die Bragg-Gleichung lautet [199]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (3.1)$$

wobei  $n$  die Beugungsordnung bezeichnet,  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und  $d_{hkl}$  den Netzebenenabstand. Diese Bedingung ist nicht hinreichend für eine konstruktive Interferenz. Die zweite Bedingung, die Auswahlregeln, leiten sich aus der tatsächlichen Kristallstruktur der Probe ab [200].

In Bild 3.3 ist exemplarisch eine Röntgenbeugungsmessung an einem nanokristallinen Diamantfilm dargestellt. Zu sehen ist der Diamant (111)-Peak, der Diamant (220)-Peak und der Diamant (311)-Peak. Der Diamant (400)-Peak der bei etwa  $2\theta = 120^\circ$  auftritt, ist nicht mehr dargestellt. Wirft man einen genaueren Blick auf den (111)-Peak von nanokristalli-

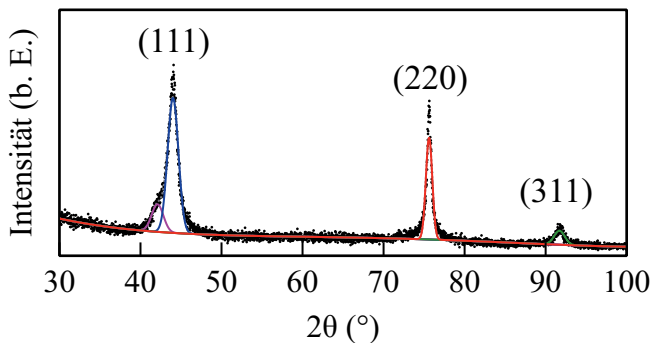


Bild 3.3: Exemplarische Röntgenbeugungsmessung an einem nanokristallinen Diamantfilm, aufgenommen unter Verwendung einer monochromatischen Kupfer  $K\alpha$  Strahlung.

nen Diamantfilmen, dann bemerkt man oft einen zweiten Peak, der bei etwas kleineren  $2\theta$ -Werten auftaucht. Dieser stammt von der Streuung an den vorher vorgestellten planaren Stapelfehlern [68].



Wie 1918 von Paul Scherrer gezeigt wurde, verbreitern sich die Beugungspeaks, wenn die kohärenten Domänen an denen die Beugung erfolgt kleiner werden [201, 202]. Die Halbwertsbreite  $\beta_s$  des Peaks kann wie folgt beschrieben werden

$$\beta_s = \frac{K \cdot \lambda}{\langle D \rangle \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)} \quad (3.2)$$

wobei  $\lambda$  wieder die Wellenlänge der Röntgenstrahlung ist,  $\theta$  der Winkel des betrachteten Peaks. Der Durchmesser der Partikel wird mit  $\langle D \rangle$  bezeichnet und  $K$  ist eine Konstante, die je nach Form der Partikel leicht unterschiedlich ist. Für kugelförmige Partikel beträgt  $K \approx 1$  [203]. Des weiteren können mikroskopische Verzerrungen des Kristallgitters die Gitterkonstante lokal ändern, was oft durch Versetzungen oder Kristallbaufehler entstehenden mikroskopischen Verzerrungen hervorgerufen wird. Diese Verzerrungsfelder können sich über mehrere hundert Einheitszellen erstrecken [203]. Daher ist der Gitternetzebenenabstand  $d_{hkl}$  keine feste Größe mehr, sondern variiert in einem gewissen Bereich. Dadurch können Versetzungen zu einer Peakverbreiterung führen. Homogene, makroskopische Verzerrungen (beispielsweise durch eine von aussen angelegte Kraft), verschieben die Peakposition ohne die Peakbreite zu verändern, da sich dabei  $d_{hkl}$  im ganzen Volumen um den gleichen Betrag ändert.

Um die Korngröße einer Probe messen zu können, ist es also günstig, die Peakverbreiterung, die durch lokale Verzerrungen und die Peakverbreiterung welche durch die endliche Korngröße hervorgerufen wird voneinander zu trennen.

Die Peakverbreiterung durch eine mikroskopische Gitterverzerrung  $\beta_{\text{strain}}$  kann hergeleitet werden als [203]

$$\beta_{\text{strain}} = 2 \cdot K_D \cdot \epsilon_{rms} \cdot \tan(\theta)$$

wobei  $\epsilon_{rms}$  dem quadratischen Mittelwert der Verzerrung entspricht und  $K_D$  ein Skalierfaktor ist, der von der genaueren Art der Verzerrung abhängt.

Wird nun die gesamte Peakverbreiterung als Summe der Peakverbreiterung durch die endliche Korngröße und durch mikroskopische Verzerrungen betrachtet als

$$\beta = \beta_s + \beta_{\text{strain}} = \frac{K \cdot \lambda}{\langle D \rangle \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)} + 2 \cdot K_D \cdot \epsilon_{rms} \cdot \tan(\theta)$$

und damit gilt

$$\frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda} = \frac{K}{\langle D \rangle} + \epsilon_{rms} K_D \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}$$

so wird erkenntlich, dass beide Komponenten eine unterschiedliche  $\theta$ -Abhängigkeit besitzen. Diese Eigenschaft machen sich Verfahren wie das Verfahren nach Williamson-Hall [204] zunutze, um die Peakverbreiterung durch Mikroverzerrungen und durch die endliche Korngröße zu trennen. Wird nun  $\frac{\beta \cos(\theta)}{\lambda}$  als Funktion von  $\frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}$  aufgetragen erhält man den sogenannten

Williamson-Hall-Plot. Aus der Steigung lässt sich somit die Verzerrung bestimmen und aus dem y-Achsenabschnitt lässt sich die Korngröße bestimmen.

Nicht immer kann ein solch einfaches Modell für die Verteilung der Verzerrungen angewandt werden und es werden oftmals Versetzungskontrastfaktoren  $C$  eingeführt (dabei wird  $K_D = \sqrt{C}$ ), welche die Richtungsabhängigkeit des Verzerrungsfelds für Schrauben- und Stufenversetzungen berücksichtigen können [205, 206, 207].

Auch dieser modifizierte Ansatz führt für nanokristalline Diamantfilme nicht immer zum Erfolg (dies wurde an unseren gemessenen Filmen bemerkt und so ähnlich auch in Referenz [208] festgestellt). In Bild 3.4 ist der Williamson-Hall-Plot eines untexturierten, nanokristallinen Diamantfilms dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich keine Gerade ergibt. Die Peakbreite

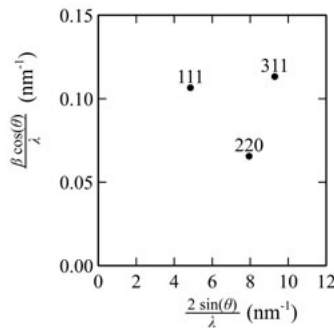


Bild 3.4: Williamson-Hall-Plot einer untexturierten nanokristallinen Diamantprobe.

des (111) und (311)-Peaks ist breiter als der (220)-Peak im Vergleich. Fayette et al machen für dieses Verhalten Stapelfehler entlang der (111)-Richtung verantwortlich [208]. Genauer handelt es sich hierbei um eine Rotation der (111)-Ebene um  $60^\circ$ , was einer Spiegelung der (111)-Ebene entspricht. Dadurch entsteht ein hexagonales Gitter, wie es in Bild 3.5 dargestellt ist. In Bild 3.6 ist der (111)-Peak aus der, in Bild 3.3 vorgestellten Messung zu sehen, verglichen mit dem simulierten Beugungsreflex für Diamant mit einer Wahrscheinlichkeit von 80% für kubische Stapelung (und 20% Wahrscheinlichkeit für den oben beschriebenen Stapelfehler). Es ist erkennbar, dass der, dem (111)-Peak vorgelagerte Peak durch den Stapelfehler erzeugt wird. Aus diesem Grund wurde das Verfahren nach Williamson-Hall zur Bestimmung der mittleren Korngröße nicht verwendet. Es existieren noch weitere Verfahren zur Bestimmung der mittleren Korngröße, wie das Warren-Averbach Verfahren, welches mittels Fouriertransformation der gemessenen Peakform die Auswirkung der Mikroverzerrungen und der finiten Korngröße trennt [203].

Zur Abschätzung der mittleren Korngröße wurde jedoch das im Folgenden vorgestellte einfachere, jedoch ungenauere Verfahren nach Scherrer verwendet.

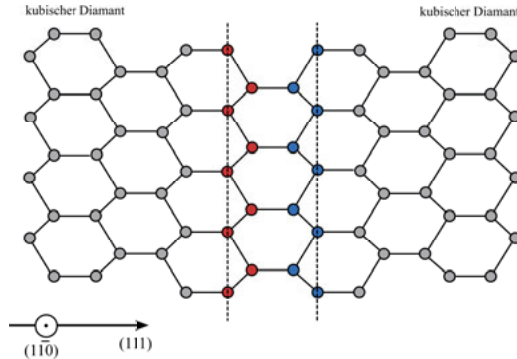


Bild 3.5: Lonsdaleit-ähnlicher Stapelfehler der (111)-Ebene, das kubische Diamantgitter (links) wird durch eine gespiegelte Ebene fortgesetzt, wodurch trotzdem alle beteiligten Atome ihre  $sp^3$ -Hybridisierung behalten

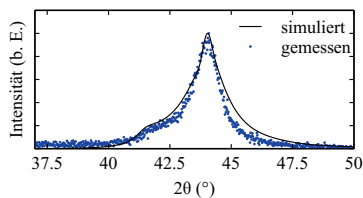


Bild 3.6: Mit DIFFaX simulierter Beugungsreflex des (111)-Peaks von Diamant mit einer Wahrscheinlichkeit von 20% für den beschriebenen hexagonalen Stapelfehler.

### 3.2.2 Korngrößenbestimmung

Es wurde eine Röntgenröhre mit Cu Anode und Monochromator verwendet, die eine monochromatische Cu  $K_{\alpha}$  Strahlung erzeugte. Diese besteht aus der  $K_{\alpha,1}$  und der  $K_{\alpha,2}$  Linie, mit den Wellenlängen 1,540598 Å und 1,544426 Å.

Um die Korngröße abzuschätzen wurden Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt und aus der Peakverbreiterung des (111)-Peaks unter Verwendung der Scherrerformel die Korngrößen der Diamantfilme berechnet. Dabei wurde angenommen, dass die Peakverbreiterung nur von der endlichen Korngröße verursacht wird und eine weitere Peakverbreiterung, die durch innere Verzerrungen hervorgerufen werden könnte, vernachlässigt. Die verwendete Röntgenquelle war eine monochromatische Cu  $K_{\alpha,1,2}$  Strahlung. Es wurde eine Standard Bragg-Brentano Anordnung für die Messung verwendet.

Die instrumentelle Peakverbreiterung  $\beta_{\text{instr}}$ , die durch das Röntgengerät selbst verursacht

wird, wurde durch Messung eines  $\text{LaB}_6$  Standards erfasst. Die wirkliche Peakverbreiterung  $\beta$  kann dann aus der gemessenen Peakverbreiterung der Probe  $\beta_{\text{mess}}$  berechnet werden [203].

#### 3.2.3 Texturmessungen

Die Kristallite von polykristallinen Schichten sind nicht immer zufällig orientiert. Oftmals wird durch die Herstellungsbedingungen eine Wachstumsrichtung bevorzugt, wodurch es zu einer Textur, d. h. einer bevorzugten Ausrichtung der Kristallite in eine Richtung kommen kann. Um festzustellen, wie die Körner von polykristallinen Materialien texturiert sind, kann die hier vorgestellte Methode der Texturmessung (die Reflektionsmethode nach Schulz [209]) herangezogen werden.

Die Textur einer polykristallinen Schicht kann vollständig durch eine Orientierungsdichtefunktion  $ODF(\vec{g})$  (engl.: orientation distribution function) beschrieben werden [203, 210]. Die ODF

$$ODF(\vec{g}) = \frac{1}{V} \frac{dV(\vec{g})}{dg}$$

beschreibt dabei den Volumenanteil der Körner mit einer bestimmten Orientierung  $\vec{g}$  am Gesamtmaterial. Dabei gibt  $V$  das Probenvolumen an und  $dV(\vec{g})$  bezeichnet das Volumen aller Kristallite, die eine Orientierung  $\vec{g}$  innerhalb des Winkелеlements  $dg$  besitzen [211]. Um die Orientierungsdichtefunktion zu bestimmen, werden zunächst Polfiguren für mehrere Braggreflektionen der Probe gemessen. Polfiguren sind stereographische Projektionen, welche die Verteilung der kristallographischen Richtungen der Körner der Probe darstellen [212, 211, 210]. Um die Polfigur für eine bestimmte Braggreflektion zu bestimmen, wird zunächst der entsprechende  $\theta$ -Winkel zwischen Probenoberfläche und Röntgenquelle, sowie zwischen Probenoberfläche und Detektor eingestellt. Anschließend wird der Neigewinkel  $\Psi$  von  $0^\circ$  bis  $90^\circ$  variiert, wobei für jeden Winkel der Azimutwinkel  $\Phi$  von  $0^\circ$  bis  $360^\circ$  durchvariiert wird. Gleichzeitig wird die vom Detektor gemessene Intensität aufgezeichnet. In Bild 3.7 ist exemplarisch eine Polfigur der (111)-Reflektion der Probe NCD dargestellt. Das eingesetzte Röntgendiffraktometer war ein Philips X'Pert Diffraktometer mit einer Vierkreis-Eulerwiege, wie sie schematisch in Bild 3.8 dargestellt ist. Für die Texturmessungen wurde eine monochromatische Kupfer- $K\alpha$ -Strahlung verwendet. Aufgrund der geringen Intensitäten der (311)-Peaks konnten nur die Polfiguren der (111) und (220)-Peaks ausgewertet werden. Alle gemessenen Polfiguren wurden hinsichtlich Defokussierung und Hintergrund korrigiert. Sind Polfiguren für unterschiedliche Braggreflektionen vorhanden, kann daraus die Orientierungsdichtefunktion abgeleitet werden [211, 213]. In dieser Arbeit wurde der MTEX Algorithmus verwendet [214, 215] um aus den Polfiguren die Orientierungsdichtefunktion, sowie die inverse Polfigur zu berechnen.

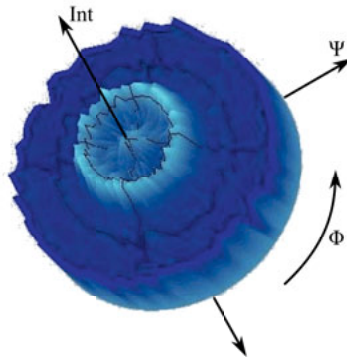


Bild 3.7: Repräsentative Polfigur, gemessen für die (111)-Braggreflektion der Probe NCD. Die erhöhte Intensität bei einem Winkel  $\Psi = 35.3^\circ$  deutet auf die (110)-Textur hin, da die (111)-Ebenen in einem Winkel von  $35,3^\circ$  zu den (110)-Ebenen verkippt sind. Nachgedruckt aus M. Mohr et al., *Journal of Applied Physics*, 116, 124308, 2014 mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing.

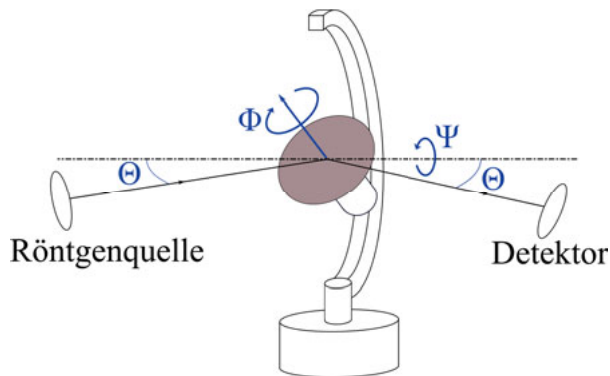


Bild 3.8: Vierkreis-Eulerwiege mit variablen Azimuthwinkel  $\Phi$  und Neigewinkel  $\Psi$

Es existieren eine Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten um die Orientierung von Kristalliten zu beschreiben. Da in dieser Arbeit alle Filme, die eine Texturierung aufwiesen eine axialsymmetrische Textur (relativ zur Probennormalen) besaßen, wird eine einfache Konvention gewählt um die Kristallitorientierung bzw. Textur zu beschreiben. In Bild 3.9 ist die Konvention dargestellt mit der in dieser Arbeit die Orientierung der Körner beschrieben wird. Die Orientierung der Körner wird im Folgenden immer als die kristallographische Richtung beschrieben, die parallel zur Probennormalen verläuft. Dementsprechend ist das rote Korn (links) in Bild 3.9 (110)-orientiert und das blaue Korn (rechts) ist (111)-orientiert.

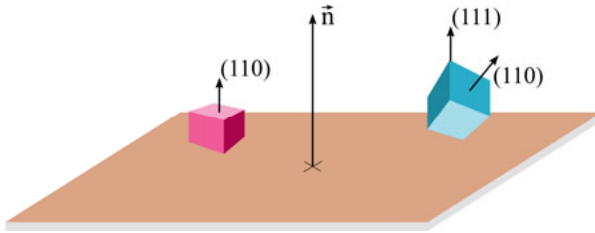


Bild 3.9: Die einfache Konvention zur Beschreibung der Orientierung der Körner: die kristallographische Richtung, die parallel zur Probennormalen verläuft. Das rote Korn (links) ist (110)-orientiert und das blaue Korn (rechts) ist (111)-orientiert.

### 3.3 Dichtemessungen

Das verwendete Verfahren zur Messung der Dichte wurde schon vor 2000 Jahren von Archimedes von Syrakus vorgestellt. Für die hier präsentierten Messungen wurde ein Dichtemessgerät verwendet, dass aus einer Waage bestand, die das Gewicht einer Probe sowohl an Luft als auch in einer Flüssigkeit messen kann (Mettler Toledo Dichtebestimmungskit). Mit den gemessenen Werten des Gewichts an Luft  $F_F$  und in der Flüssigkeit  $F_N$  und der bekannten Dichte  $\rho_L$  der Flüssigkeit kann nun die Dichte des Festkörpers  $\rho_F$  aus Gleichung 3.3 berechnet werden.

$$\rho_F = \frac{F_F}{F_F - F_N} \cdot \rho_L \quad (3.3)$$

Die gemessenen Diamantfilme wurden zur Messung vom Siliziumwafer abgelöst. Der Vorzug des verwendeten Messverfahrens liegt darin, dass das Volumen nicht gemessen werden muss.

Eine mögliche Fehlerquelle sind Messungenauigkeiten in den gemessenen Gewichtskräften. Diese können aber mit der verwendeten Waage auf hundertstel mg genau gemessen werden. Da die Dichte der verwendeten Flüssigkeit meist von der Temperatur abhängt muss diese genau genug bestimmt werden. Praktischerweise wird nicht Wasser für die Dichtemessung verwendet, das zwar eine geringere Variation der Dichte als Funktion der Temperatur aufweist, die hohe Oberflächenspannung (71,68 mN/m [216]) führt jedoch oftmals zu Bildung von Luftblasen an der Oberfläche der Probe. Deshalb wurde für die Messungen Ethanol verwendet, welches eine niedrigere Oberflächenspannung von 21,65 mN/m aufweist [216]. Der temperaturabhängige Dichteverlauf von Wasser und Ethanol kann im Anhang A.9 gefunden werden.

## 3.4 Herstellung von Mikrobalkenstrukturen

### 3.4.1 Mikrobalkenstrukturen zur Bestimmung von Elastizitätsmodul, mechanischer Verspannung und Verspannungsgradient

Damit die Mikrostrukturierung möglichst schnell und unkompliziert erfolgen kann, wurde ein selbstjustierender Prozess entwickelt. Der Prozessablauf ist in Bild 3.10 dargestellt. Die Proben wurden mit einem Photolack (AZ 5214 E) belackt und kurz ausgebacken (Bild 3.10(a)). Die Proben wurden dann in einem Kontakt-Belichter mit der Hg  $i$ -Linie (405 nm) belichtet. Anschließend wurde der Photolack ausgebacken und nach einer Flutbelichtung entwickelt. Durch den zweiten Ausback-Schritt wird der belichtete Photolack quervernetzt und daher stabiler gegenüber der nachfolgenden Belichtung und Entwicklung (Bild 3.10(b)). Im Anschluss wurde Nickel durch thermische Verdampfung als Ätzmaske abgeschieden (Bild 3.10(c)). Durch einen sogenannten "Lift-off", einem Bad in Lösungsmittel, wurde der Photolack und die auf dem Photolack liegenden Metallteile entfernt (Bild 3.10(d)). Es blieb nur die Metallmaske auf dem Diamantfilm zurück. Nachfolgend wurde in einem Sauerstoffplasma die Diamantschicht geätzt. Um freistehende Strukturen zu erzeugen, wurden danach in einem  $\text{CF}_4/\text{O}_2$  Plasma in einem Barrel-Reaktor isotrope Vertiefungen in das Siliziumsubstrat geätzt. Die Diamantschicht diente dabei als Ätzmaske. Eine fertiggestellte Struktur ist in Bild

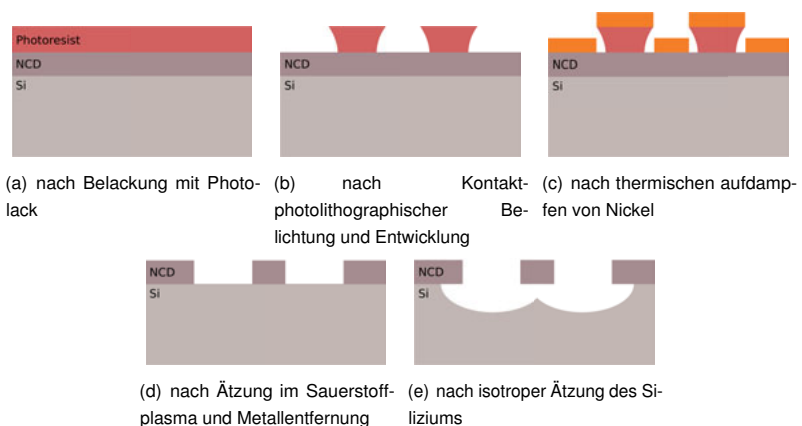


Bild 3.10: Schematischer Ablauf der Mikrostrukturierung

3.11 zu sehen.

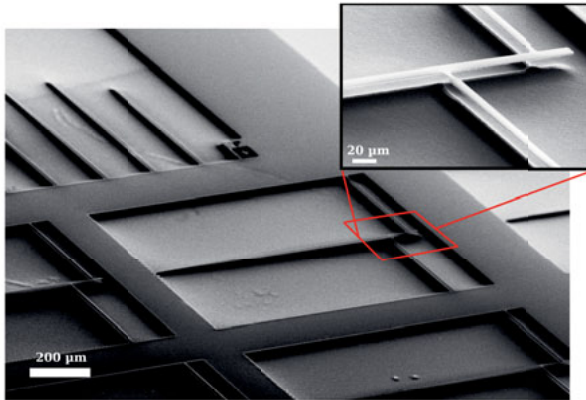


Bild 3.11: Rasterelektronenmikroskopaufnahme einer fertig prozessierten Probe

#### 3.4.2 Mikrobalkenstrukturen zur Bestimmung von Elastizitätsmodul, Schermodul, Poissonzahl und Bruchspannung

Nachfolgend werden die Prozessschritte erklärt, die nötig waren um makroskopische, freistehende Balkenstrukturen aus nanokristallinem Diamant zu erzeugen. Die erzeugten Balken waren nominell 200 µm breit und 500 µm, 1000 µm bzw. 1500 µm lang. Ebenso wurden doppelseitig eingespannte Balken unterschiedlicher Länge (0,8 - 2,0 mm) zur Abschätzung der kompressiven, mittleren mechanischen Verspannung der Diamantfilme hergestellt.

Der Ausgangspunkt waren die nanokristallinen Diamantfilme, die auf dem 380 µm dicken (100) orientierten doppelseitig polierten Silizium Wafern abgeschieden waren. Im ersten Schritt musste die Rückseite des Siliziums in einem Sauerstoff Ätzprozess von einer dünnen Kohlenstoff-Schicht gereinigt werden, die ungewollt während des CVD Prozesses auf der Waferückseite entstanden ist (Bild 3.12(a)). Im Anschluss daran wurden die Proben zunächst mit organischen Lösungsmitteln gereinigt. Danach wurden die Proben in  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$  (1:2) für 5 min bei Raumtemperatur von metallischen und organischen Verunreinigungen gereinigt. Im nächsten Schritt wurde dann die Rückseite der Wafer mit einer  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Schicht in einer Plasma-Enhanced CVD (PECVD, Oxford Instruments) beschichtet. Dabei wurden drei Lagen von jeweils 250 nm Siliziumnitrid abgeschieden und nach jeder Lage die Probe in  $\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$  (1:1:5) bei 70°C für 10 min gereinigt (siehe Bild 3.12(b)). Um nun die Strukturen der Oberseite und Rückseite der Probe im weiteren Verlauf aufeinander justieren zu können wurden Marker in die Probenoberseite (Diamantseite) geätzt. Dazu wurde per Photolithographie eine Lackschicht auf die Probe aufgebracht und strukturiert.



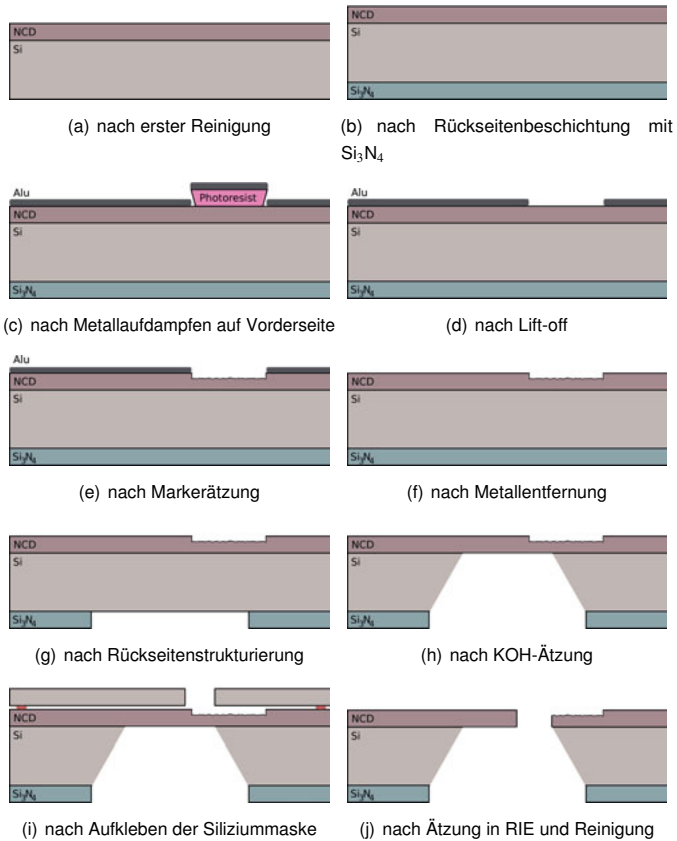


Bild 3.12: Prozessfluss der Herstellung von freistehenden Balkenstrukturen

Eine Aluminiumschicht wurde aufgedampft um für die Markerätzung die Oberfläche um die Markerstrukturen herum zu schützen (siehe Bild 3.12(c) und 3.12(d)). Die Marker wurden durch einen Sauerstoffplasma Prozess in die Oberfläche geätzt. Dabei wurden die Parameter so gewählt, dass auch eine hohe Sputterrate erzielt wurde, was zu Mikromaskierung durch das Aluminium der Maske in den zu ätzenden Flächen führte und dadurch zu einer vermehrten Spikebildung. Durch die Spikes werden die geätzten Flächen dann gut sichtbar (siehe Bild 3.12(e)). Nach der Entfernung der Aluminium Maske (Bild 3.12(f)) in Säure wurde die Rückseite belackt und durch Photolithographie und einem anschließendem  $\text{CF}_4 : \text{O}_2$  Plasma die Siliziumnitrid Schicht geätzt (Bild 3.12(g)). Die dadurch freiwerdende Fläche diente als Angriffspunkt für die KOH Ätzung (Bild 3.12(h)). Der nächste Schritt war dann die Strukturierung der Diamantschicht. Dafür wurde ein vorstrukturierter Siliziumwafer als Ätzmaske auf die Oberfläche aufgeklebt und die Probe im Argon/Sauerstoffplasma geätzt. Nach Entfernen der Ätzmaske und Reinigung der Probe waren die freistehenden Balken fertig hergestellt (Bild 3.12(j)). Eine REM Aufnahme der fertigen Strukturen ist in Bild 3.13 zu sehen.

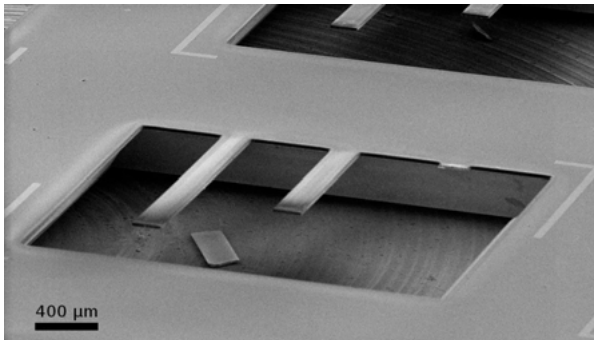


Bild 3.13: REM Aufnahme der fertig hergestellten Balken. Nachgedruckt aus M. Mohr et al., *Journal of Applied Physics*, 116, 124308, 2014 mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing.

## 3.5 Messung mechanischer Eigenschaften

### 3.5.1 Nanoindentation

Um die Härte von Materialien zu messen, werden Verfahren angewandt, bei denen eine Messspitze, meist aus Diamant, in das Testmaterial gedrückt wird. Anschließend wird die Fläche des Abdrucks im Mikroskop vermessen [217, 218]. Eine Weiterentwicklung dieser Methoden ist die Nanoindentation. Beim Nanoindenter ist im Vergleich zu den herkömmlichen Härteprüfverfahren die Indentationstiefe nicht im Bereich von mm, sondern im Bereich von nm bzw. wenigen  $\mu\text{m}$  [219]. Ein Nanoindenter ist schematisch in Bild 3.14 dargestellt. Ein Nanoindenter besteht aus einem Indenter-Schaft, an dessen Ende die Prüfspitze mon-

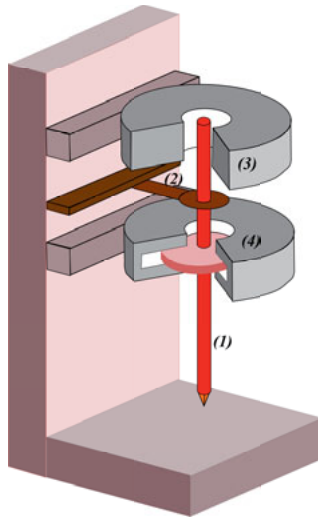


Bild 3.14: Schematische Darstellung eines Nanoindenters (1) Indenter-Schaft, an dessen Ende die Indenter-spitze montiert ist (2) Feder, an der der Schaft aufgehängt ist (3) Induktiver Kraftgeber (4) Kapazitiver Wegaufnehmer

tiert ist, eine Feder, an der der Schaft aufgehängt ist, ein induktiver Kraftgeber, sowie ein kapazitiver Wegaufnehmer. Die Prüfspitze wird während der Messung in die Probe gedrückt und gleichzeitig werden Kraft und Weg aufgezeichnet. Da die Geometrie der Prüfspitze bekannt ist, ist es nicht mehr zwingend nötig die Geometrie des Abdrucks zu erfassen. Es existieren verschiedene Prüfspitzen-Geometrien. Im Folgenden werden nur die kegelförmigen Geometrien betrachtet und im Speziellen der Berkovich Indenter. In Bild 3.15 ist die Geometrie des Berkovich Indenters zu sehen. Für den Berkovich Indenter gilt [219]

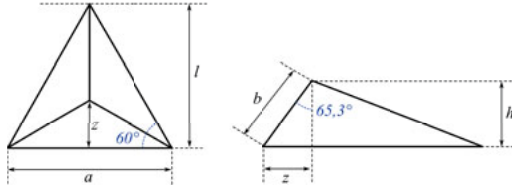


Bild 3.15: Geometrie des Berkovich Indenter, links in Draufsicht und rechts in Seitenansicht (nach [219])

$$\begin{aligned}
 l &= \frac{\sqrt{3}}{2} a \\
 h &= \frac{a}{2 \sqrt{3} \tan(65,3)} \\
 b &= \frac{a}{2 \sqrt{3} \sin(65,3)} \\
 z &= \frac{a}{2 \sqrt{3}}
 \end{aligned}$$

Während der Belastungsphase, wenn der Indenter in die Probe gedrückt wird, ist die Deformation der Probe sowohl elastisch als auch plastisch. Beim Entlastungsvorgang, wenn der Indenter aus der Probe zurückgezogen wird, formt sich der Anteil, der elastisch deformiert wurde zurück [220]. Eine Krafteindringkurve ist schematisch in Bild 3.16 zu sehen. Wichtige

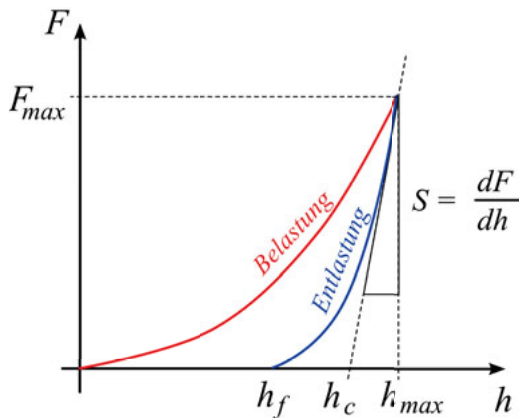


Bild 3.16: Krafteindringkurve (nach [221])

Kenngößen, die aus der Krafteindringkurve extrahiert werden können sind die maximale Kraft  $F_{max}$ , die maximale Eindringtiefe  $h_{max}$ , die Kontaktsteifigkeit  $S$  während der elastischen Rückverformung [220, 221]. Die Kontaktsteifigkeit  $S = dF/dh$  wird für den linearen Teil

der Entlastungskurve definiert [220]. Ebenso wichtig ist die verbleibende Eindringtiefe  $h_f$  [220, 221]. Unter der Annahme, dass sich der Randbereich des Indenters, wie in Bild 3.17

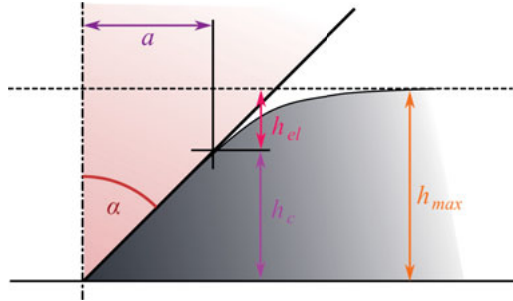


Bild 3.17: Kontakt zwischen Indenter und Probe (radsymmetrisch), nach Ref [220]

verformt, kann die Kontakttiefe  $h_c$  aus der maximalen Eindringtiefe und der elastischen Rückfederung  $h_{el}$  wie folgt errechnet werden [221]

$$h_c = h_{max} - h_{el} = h_{max} - \epsilon \cdot \frac{F}{S}$$

Dabei ist  $\epsilon = 0,75$  für Berkovich Indenter Spitzen [221, 220]. Die Kontakttiefe ist notwendig um die Kontaktfläche  $A(h_c)$  zu berechnen. Diese projizierte Fläche kann aus der Geometrie des Indenters bestimmt werden. Für einen Berkovich Indenter ergibt sich [219]

$$A(h_c) = 24.5 \cdot h_c^2$$

Um jedoch die der Abweichung von der idealen Form des Indenters durch Abnutzung oder Fertigungstoleranzen entgegenzuwirken wird die Kontaktflächenfunktion  $A(h_c)$  im Allgemeinen für jeden Tip kalibriert. Durch Messung einer bekannten Probe und Nachbilden der Kontaktflächenfunktion mit einem Polynom höheren Grades wird eine genaue Kalibration erreicht [220].

Die Härte kann berechnet werden aus dem Quotient aus  $F_{max}$  und  $A(h_c)$  [219, 220]

$$H = \frac{F}{A(h_c)}$$

Das Elastizitätsmodul kann aus der Kontaktsteifigkeit  $S = dF/dh$  (der Steigung des linearen Teils der Entlastungskurve) bestimmt werden. Es gilt [220]

$$S = \beta \frac{2}{\pi} E_{eff} \sqrt{A}$$

wobei  $\beta = 1,034$  für Berkovich Indenter ist [221].  $E_{eff}$  ist das reduzierte Elastizitätsmodul, das die elastische Verformung des Indenters während der Indentation berücksichtigt [220]. Das reduzierte Elastizitätsmodul ist definiert als [220, 221]

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (3.4)$$

wobei  $E$  und  $\nu$  das Elastizitätsmodul und die Poissonzahl der Probe sind und  $E_i$  und  $\nu_i$  sind Elastizitätsmodul und Poissonzahl des Indenters. Der Indenter ist üblicherweise aus einkristallinem Diamant, wodurch dann  $E_i = 1070$  GPa und  $\nu_i = 0,07$  gilt [219].

### 3.5.2 Balkenbiegung zur Bestimmung des Elastizitätsmoduls

Wie in Kapitel 2.4.1 dargelegt wurde, hängt die Steifigkeit (Kraft  $F$  pro Durchbiegung  $\delta$ :  $k = F/\delta$ ) eines einseitig fest eingespannten Balkens von der Länge des Balkens, von der Balkenquerschnittsfläche (bzw. vom Flächenträgheitsmoment  $I$ ) und dem Elastizitätsmodul  $E$  des Balkens ab (siehe Gleichung 2.10). Um das Elastizitätsmodul präzise zu bestimmen ist es vorteilhaft, die Balkensteifigkeit für mehrere Balkenlängen  $L$  zu bestimmen. Ein wichtiger Effekt, der beachtet werden muss, ist die endliche Steifigkeit der Balkeneinspannung. Wenn, wie im Falle eines Diamantbalkens auf Silizium, ein steiferer Film auf einem weicheren Substrat angebracht ist, dann verformt sich das weichere Substrat während der Biegung des Balkens mit. Dies führt dazu, dass der Balken in erster Näherung „länger“ erscheint als er ist. Um das tatsächliche Elastizitätsmodul bestimmen zu können, wird eine zusätzliche Balkenlänge  $L_0$  eingeführt [222]. Damit wird Gleichung 2.10 zu

$$k = F/\delta = \frac{3EI}{(L + L_0)^3} \quad (3.5)$$

Um zu verifizieren, wie gut diese einfache Methode funktioniert, wurden Finite Elemente Simulationen durchgeführt.

#### 3.5.2.1 Simulationen mit der Finite Elemente Methode

Die Finite Elemente Methode ist eine mathematische Methode um Differentialgleichungen numerisch zu lösen. Dazu wird die Differentialgleichung, die das physikalische Problem beschreibt auf linear-algebraische Gleichungen reduziert [223]. Hierzu werden diskrete Analysemethoden wie die Galerkin-Methode oder die Rayleigh-Ritz Methode verwendet [223]. Zur Lösung wird dann das Berechnungsgebiet in kleine Teilgebiete (Elemente) finiter Größe unterteilt. Für jedes Element wird dann das lineare Gleichungssystem aufgestellt [223]. Die einzelnen Teilprobleme werden dann in ein Gleichungssystem für die Gesamtlösung umformuliert und gelöst [223].

Die hier vorgestellten Simulation wurden mit der Finite Elemente Software ANSYS durchgeführt<sup>3)</sup>. Dabei wurde jeweils die statische Lösung der Balkenverformung bei einer Belastung des Balkens mit einer Kraft  $F$  bei einem Abstand  $L$  von der Einspannung berechnet und daraus die Durchbiegung am Punkt extrahiert, an dem die Kraft angesetzt wurde. Dementsprechend konnte bei jeder gewählten Länge  $L$  die 'simulierte' Balkensteifigkeit wie in Gleichung 3.5 bestimmt werden.

Das Material der Diamantbalken wurde als isotropes Material mit einem Elastizitätsmodul von  $E = 700$  GPa und einer Poissonszahl von  $\nu = 0,07$  angenommen. Für Silizium wurden die Werte des anisotropen Silizium-Einkristalls mit (100)-Oberfläche aus Referenz [224] verwendet.

Es wurden zwei Balkenkonfigurationen simuliert, einmal jene, die für die Biegung per Nanoindenter verwendet wurde und einmal die Balkenkonfiguration wie sie durch Biegung im AFM verwendet wurde.

In beiden Fällen wurden die angelegten Kräfte  $F$  im Bereich der, im Experiment auftretenden Belastungen gewählt. Es ergab sich für beide Balkengeometrien ein linearer Zusammenhang zwischen Kraft  $F$  und Durchbiegung  $\delta$ .

In Bild 3.18 ist exemplarisch die simulierte Balkendeformation eines 1,5 mm langen und am Balkenende mit 10 mN belasteten Balken dargestellt. Im Anhang A.5 sind Simulationen

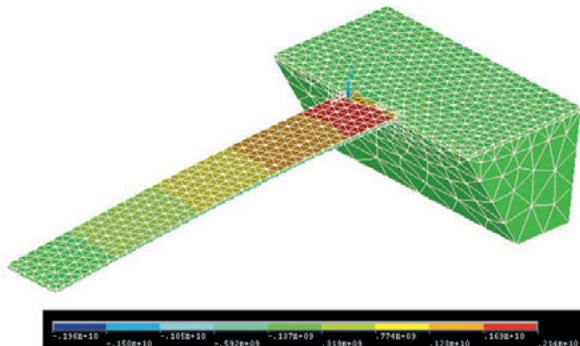


Bild 3.18: Simulierte Balkendeformation für eine Balkenlänge  $L = 1500 \mu\text{m}$  und Kraft am Balkenende von  $F = 10$  mN. Ebenfalls eingezeichnet ist farbkodiert die Verspannung in  $x$ -Richtung (in Balkenrichtung), die Skala ist in  $\text{N/m}^2$ .

dargestellt, die mit der gleichen Vorgehensweise vom Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme in Chemnitz für ein ähnliches Balkensystem (siehe [225]) im Rahmen des gemeinsamen Forschungsprojektes 'C-Hybrid' durchgeführt wurden.

<sup>3)</sup>ANSYS (R), Academic Research, Release 14.5

### 3.5.2.2 Simulationsergebnisse der Balkenbiegung mittels Nanoindenter

Die erste simulierte Balkenkonfiguration ist in Bild 3.19 zu sehen. Für die Balkendicke wurden  $15\text{ }\mu\text{m}$  gewählt, die Breite der simulierten Balken war  $200\text{ }\mu\text{m}$ . Die punktförmige Belastung des Balkens mit Kraft  $F$  bei der Balkenlänge  $L$  wurde zwischen  $F = 1\text{ mN}$  und  $F = 10\text{ mN}$  gewählt, was dem im Experiment verwendeten Bereich entspricht. Die Balkenlängen wurden zwischen  $300\text{ }\mu\text{m}$  und  $1500\text{ }\mu\text{m}$  simuliert. In Bild 3.20 sind die simulierten Steifigkeiten für

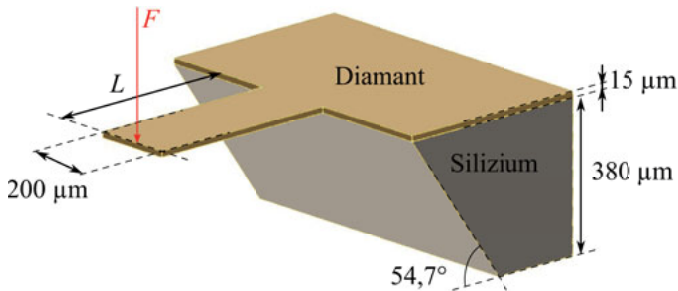


Bild 3.19: Simulierter Diamantbalken auf Siliziumsubstrat

die oben beschriebene Balkenkonfiguration aufgetragen. Ebenfalls ist die gefittete Funktion

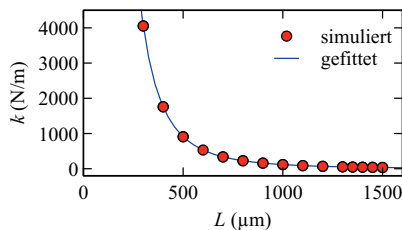


Bild 3.20: Simulierte Balkensteifigkeiten als Funktion der Balkenlänge

nach Gleichung 3.5 aufgetragen. Die beiden Parameter  $L_0$  und  $M = 3EI$  waren dabei die freien Parameter. Die Abhängigkeit der ermittelten Balkensteifigkeit von der Belastung  $F$  ist vernachlässigbar, der Searle-Parameter liegt für die hier simulierten Durchbiegungen zwischen 0.022 und 0.989, die zusätzliche Balkenversteifung nach Gleichung 2.13 ist dementsprechend nur maximal 0,02%. Aus den Ergebnissen des Fits und den bekannten Balkengeometrien kann dementsprechend wieder das Elastizitätsmodul bestimmt werden. Es ergibt sich zu  $(716,6 \pm 1,4)\text{ GPa}$  und liegt damit 2,2% neben dem, zur Simulation vorgegebenen Wert von  $700,0\text{ GPa}$ . Die zusätzliche Balkenverlängerung  $L_0$  ergibt sich zu  $(10,1 \pm 0,2)\text{ }\mu\text{m}$ .



### 3.5.2.3 Simulationsergebnisse der Balkenbiegung mittels AFM

Die zweite simulierte Balkenkonfiguration, ähnlich wie sie für die Balkenbiegung im AFM verwendet wurde ist in Bild 3.21 dargestellt. Die Balkendicke wurde hier auf  $1\ \mu\text{m}$  festgelegt, die Balkenbreite war  $10\ \mu\text{m}$ . Die simulierten Durchbiegungen wurden auf den im Experiment möglichen Bereich von  $1\ \text{nm}$  bis  $500\ \text{nm}$  begrenzt. Die Balkenlängen wurden von  $200\ \mu\text{m}$  bis  $350\ \mu\text{m}$  simuliert, der Längenbereich, der auch für der Messungen gewählt wurde. Für diese und höhere Balkenlängen sind die Searle-Parameter klein genug um die zusätzlich auftretende Balkenversteifung zu vernachlässigen (der Korrekturparameter  $\beta$  aus Gleichung 2.13 wird für alle Längen zwischen  $200\ \mu\text{m}$  bis  $350\ \mu\text{m}$  gleich 1). Eine Besonderheit dieser Struktur ist die herstellungsbedingte Unterätzung der Balkeneinspannung, die hier mit einem typischen Wert von  $10\ \mu\text{m}$  simuliert wurde. In Bild 3.22 sind die Steifigkeiten der simulierten

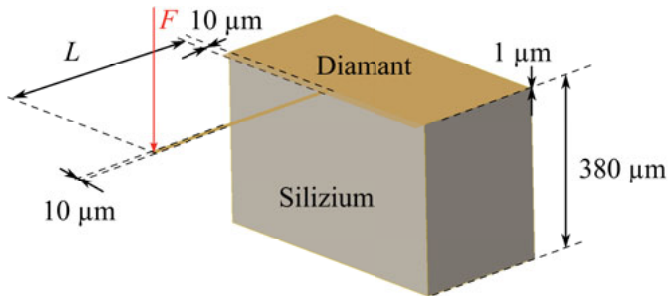


Bild 3.21: Simulierter Diamantbalken auf Siliziumsubstrat

Balkenkonfiguration zu sehen. Das Elastizitätsmodul, das aus der gefitteten Funktion und mittels der vorgegebenen Balkengeometrie ermittelt werden kann ist  $(704,9 \pm 1,7)\ \text{GPa}$  und somit nur  $0,7\%$  vom vorgegebenen Wert entfernt. Die zusätzliche Länge des Balkens aufgrund der finiten Steifigkeit der Einspannung ist aufgrund der insgesamt niedrigeren Steifigkeit der Balken als sehr gering zu erwarten. Der Wert, der aus der Fitfunktion abgeleitet werden kann beträgt  $(0,1 \pm 0,2)\ \mu\text{m}$  und ist dementsprechend vernachlässigbar.

Zusammenfassend kann aus den Simulationen abgeleitet werden, dass die Einspannung des Balkens aufgrund des weicheren Siliziumsubstrates nicht als perfekt steif angenommen werden kann und diese endliche Steifigkeit der Balkeneinspannung für die Balkenbiegung im Nanoindenter eine wichtige Rolle spielt und Gleichung 3.5 zum Fit der Steifigkeiten zu ausreichend genauen Ergebnissen führt.

Für die Biegung von den dünnen Balken im AFM kann aus den Simulationen abgeleitet werden, dass die Steifigkeit der Einspannung nur einen geringen Einfluss auf die gemessene Steifigkeit des Balkens hat und auch die Unterätzung keinen nennenswerten Fehler zur Messung beiträgt. Die Verwendung von Gleichung 3.5 steuert also auch für diesen Fall

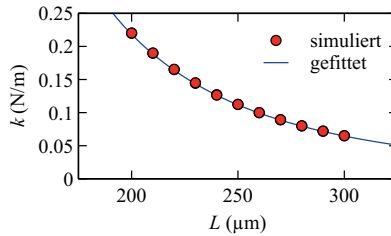


Bild 3.22: Simulierte Balkensteifigkeiten als Funktion der Balkenlänge

keine erkennbaren Fehler bei.

### 3.5.3 Biegung von mikrostrukturierten Balken mittels AFM

Um das Elastizitätsmodul von dünnen (ca. 1  $\mu\text{m}$ ), freistehenden Balken zu bestimmen, wurde ein Verfahren verwendet, das von Serre et al [226, 227], sowie von Sillero et al [228] vorgestellt wurde.

Dabei wird auf einen mikrostrukturierten Balken mit einem AFM-Balken eine Kraft aufgebracht und die Verbiegung des Balkens bestimmt. Der verwendete AFM-Balken war ein einkristalliner Siliziumbalken, dessen Oberfläche eine  $\langle 100 \rangle$  Oberfläche war und der entlang der (110) Richtung verläuft, wie dies in Bild 3.23 dargestellt ist. Die Kristallorientierung der Balken wurde auch mittels EBSD (Electron Back Scattering Diffraction) Messungen im Rasterelektronenmikroskop bestätigt. Die AFM-Balken vom verwendeten Typ haben laut Hersteller eine Biegesteifigkeit von 1-7 N/m. Die Abmessungen des verwendeten AFM-Balkens mussten deshalb durch REM Aufnahmen genau bestimmt werden um einen exakteren Wert für die Steifigkeit des Balkens zu erhalten. Die Steifigkeit  $k_{\text{probe}}$  des AFM-Balkens kann wie folgt berechnet werden:

$$k_{\text{probe}} = \frac{3E_{\text{Si}}I_{\text{probe}}}{L_{\text{probe}}^3}$$

dabei ist  $E_{\text{Si}}$  das Biegemodul des Balkens, das aufgrund seiner Kristallorientierung mit  $E = 170 \text{ GPa}$  [224] angenommen wurde. Die Länge des AFM-Balkens  $L_{\text{probe}}$  wurde mit dem Rasterelektronenmikroskop gemessen. Die Dimensionen des trapezförmigen Querschnitts wurde ebenfalls mit dem Rasterelektronenmikroskop ermittelt und das Flächenträgheitsmoment  $I_{\text{probe}}$  wurde daraus wie folgt berechnet [229]:

$$I_{\text{probe}} = \frac{h^3}{36} \cdot \frac{b_1^2 + 4 \cdot b_1 \cdot b_2 + b_2^2}{b_1 + b_2}$$

Hierbei ist  $h$  die Dicke des Balkens,  $b_1$  und  $b_2$  sind die beiden Breiten des Trapezes. Die getesteten Diamantbiegebalken wurden durch den AFM-Balken ausgelenkt. Dabei wurde

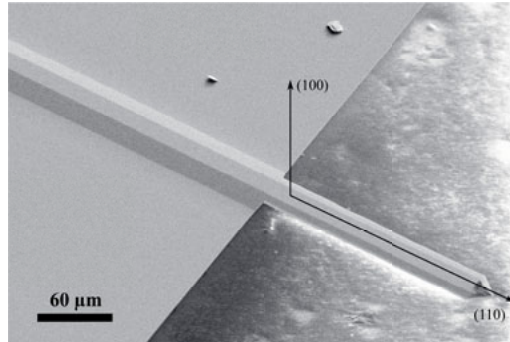


Bild 3.23: Kristallorientierung des AFM-Balkens

die  $z$ -Höhe der Balkeneinspannung durch einen Piezomotor kontrolliert. Ein Laser war auf das Balkenende des AFM-Balkens fokussiert und auf einen Photodetektor reflektiert. Die Reflektion des Lasers auf den Photodetektor wurde benutzt um die Durchbiegung des AFM-Balkens zu messen. Um die reale Durchbiegung aus dem Spannungssignal der Photodiode errechnen zu können wurde vor jeder Messung eine Kalibration der Durchbiegung auf einer unverformbaren Unterlage (dem Probensubstrat) durchgeführt. Die gesamte Steifigkeit des Systems  $k_{eq}$  aus AFM-Balken und getestetem Biegebalken kann beschrieben werden durch

$$k_{eq} = \frac{1}{\frac{1}{k_{probe}} + \frac{1}{k_{beam}}}$$

wobei  $k_{probe}$  für die Steifigkeit des AFM-Balkens steht und  $k_{beam}$  die Steifigkeit des gemessenen Biegebalkens ist. Die Messanordnung ist schematisch in Bild 3.24 zu sehen. Es

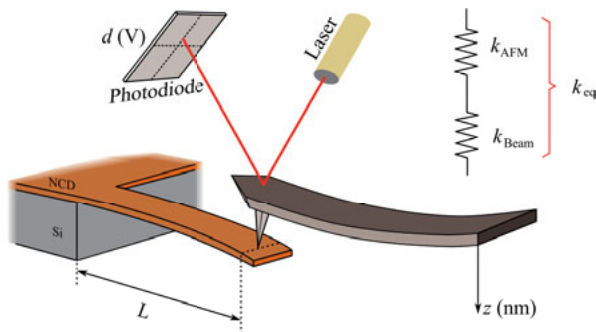


Bild 3.24: Schematische Darstellung der Messanordnung

wurden Annäherungskurven aufgenommen, wenn sich der AFM-Balken dem zu testenden

Biegebalken annähert, diesen schließlich berührt und letztlich durchbiegt. Alle Annäherungen wurden zyklisch mit einer Frequenz von 1 Hz wiederholt, wodurch der Belastungsfall noch als statisch angenommen werden kann. Die Balkendurchbiegung  $d$  wird als Funktion der Annäherung  $z$  an den Diamantbalken in Bild 3.25 dargestellt. Rot dargestellt ist die Balkenauslenkung  $d$  für die Annäherung des AFM-Balkens an die Probe, in blau dargestellt ist  $d$  für die Entfernung des AFM-Balkens von der Probe. Es ist erkennbar, dass eine Steigung der Annäherungs-/Entfernungskurve  $\frac{\partial d}{\partial z}$  auftritt, sobald sich der AFM-Balken und der Diamantbalken berühren. Die Steigung der Annäherungskurve, wenn der AFM-Balken und

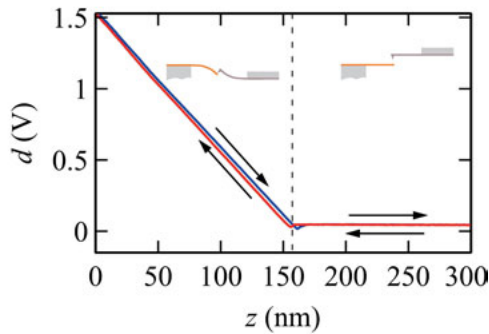


Bild 3.25: Annäherungskurven: Balkendurchbiegung  $d$  als Funktion der Annäherung  $z$  an die Probe. In rot dargestellt die Balkenauslenkung des AFM-Balkens bei Annäherung, in blau dargestellt ist die Auslenkung bei Entfernung des AFM Tips von der Probe. Das Signal der Balkenauslenkung des AFM-Balkens  $d$  bleibt gleich, solange die Balken sich nicht berühren, sobald die beiden Balken allerdings in Kontakt sind, biegen sich beide Balken durch und das Spannungssignal  $d$  steigt an.

der Biegebalken in Kontakt sind, entspricht

$$\frac{\partial d}{\partial z} = \frac{k_{\text{eq}}}{k_{\text{probe}}}.$$

Um aus dem Spannungssignal der Photodiode, das proportional zur Durchbiegung  $d$  des Balkens ist, eine Durchbiegung in nm berechnen zu können, muss eine Kalibrationsmessung auf einer praktisch unendlich steifen Unterlage durchgeführt werden. Dazu wurden die Flächen des Diamantfilms genutzt, die sich auf dem Siliziumsubstrat befanden.

Mithilfe der bekannten Steifigkeit des AFM-Balkens und der gemessenen Steigung der Annäherungskurve kann nun die Steifigkeit des getesteten Balkens bestimmt werden. Um aus der bestimmten Steifigkeit des getesteten Biegebalkens auf das Elastizitätsmodul des Balkenmaterials schließen zu können wird folgender Zusammenhang zwischen der Biegesteifigkeit  $k_{\text{beam}}$ , der Länge des Balkens  $L$ , dem Elastizitätsmodul  $E$  und dem Flächenträgheitsmoment

$I$  verwendet:

$$k_{\text{beam}}(L) = \frac{3EI\beta(L)}{(L + L_0)^3}. \quad (3.6)$$

$\beta$  ist hier der Korrekturfaktor aus Kapitel 2.4.3, welcher hier mit  $\beta = 1$  verwendet wurde (vergleiche Simulationen in Kapitel 3.5.2.3). Hier wurde  $L_0$  eingeführt um die endliche Steifigkeit der Balkeneinspannung [222, 230], sowie eventuelle, systematische Fehler in der Messung der Balkenlänge zu erfassen. Die Steifigkeit der zu testenden Balken wurde jeweils an mehr als 4 Balkenlängen bestimmt und mit Gleichung 3.6 gefittet. Das Flächenträgheitsmoment der Balken wurde durch Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen bestimmt.

### 3.5.4 Biegung von mikrostrukturierten Balken mittels Nanoindenter

Das in Kapitel 3.5.3 vorgestellte Verfahren der Balkenbiegung zur Vermessung des Elastizitätsmoduls eignet sich nur für Balken, deren Steifigkeit in der Größenordnung des verwendeten AFM-Balkens ist. Für steifere Balken kann ein ähnliches Verfahren mit dem Nanoindenter durchgeführt werden. Hierzu wird eine keilförmige Metallspitze verwendet, die in Bild 3.26 zu sehen ist. Der Messaufbau ist wie in Bild 3.27 dargestellt. In verschiedenen Abständen  $L_i$

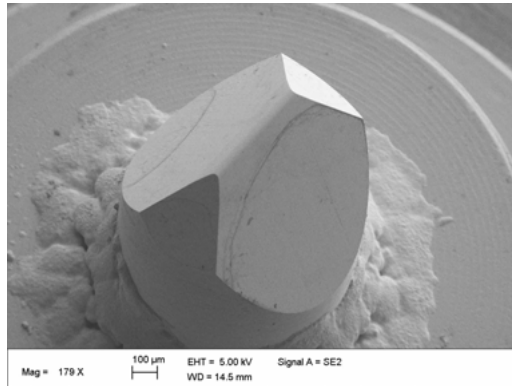


Bild 3.26: REM Aufnahme der verwendeten Nanoindenterspitze

von der Balkeneinspannung wird mit der Nanoindenterspitze auf die Probe gedrückt und der Balken durchgebogen. Gleichzeitig wird die benötigte Kraft für die Indenterauslenkung aufgezeichnet. Daraus wird dann eine Kraft-Durchbiegungs-Kennlinie errechnet und die Steigung, die der Steifigkeit entspricht ermittelt. Die Steifigkeit des Balkens  $k_i$  wird dann als Funktion der Position  $L_i$  aufgetragen und mit der Funktion

$$k_{\text{beam}} = \frac{3EI}{(L + L_0)^3} \cdot \beta$$

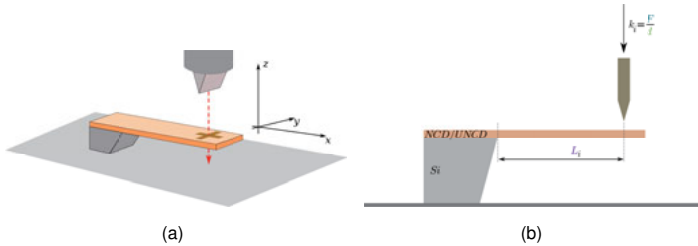


Bild 3.27: Schematischer Messaufbau zur Vermessung des Elastizitätsmoduls mittels Nanoindenter (a) Der Balken wird unter einem keilförmigen Indentertip positioniert. (b) In verschiedenen Abständen  $L_i$  zur Balkeneinspannung wird der Balken durchgebogen und die Balkensteifigkeit  $k_i$  ermittelt.

gefittet, wobei  $L_0$  als Korrekturparameter für die endliche Steifigkeit der Einspannung eingeführt wird. Der Faktor  $\beta$  wird unter Berücksichtigung des Aspektverhältnisses eingeführt (siehe Kapitel 2.4.3). Der Korrekturfaktor  $\beta$  wird für die Messungen mit 1 gewählt, was für den gewählten Bereich der untersuchten Balkenlängen gilt (vergleiche auch die Simulationen in Kapitel 3.5.2.2).

Das Elastizitätsmodul  $E$  kann dann errechnet werden, wenn das Flächenträgheitsmoment  $I$  bestimmt worden ist. Es ist nötig den Balkenquerschnitt so genau wie möglich zu erfassen, da nach der Ätzung der Balken aufgrund von technologischen Schwierigkeiten die Ätzflanken nicht immer perfekt vertikal sind. Der Fehler tritt bei den Balken, die im AFM vermessen wurden (siehe Kapitel 3.5.3) nicht auf, da diese Balken viel dünner sind (etwa  $1 \mu\text{m}$ ) und die Ätzflanken dabei noch gut vertikal sind. Um das Flächenträgheitsmoment genauestens bestimmen zu können wurden die Balken in einem Keyence Laserscanning Mikroskop vermessen und daraus die Querschnittsfläche, die Dicke und das Flächenträgheitsmoment errechnet. Die Dicke des Balkens wurde ebenfalls durch Messung im Rasterelektronenmikroskop gegengeprüft. Aus der ermittelten Dicke  $h$  und Querschnittsfläche  $A$  wurde eine effektive Balkenbreite  $b_{\text{eff}} = A/h$  berechnet und dann mittels

$$I = \frac{b_{\text{eff}} \cdot h^3}{12}$$

das Flächenträgheitsmoment  $I$  des Balkens. Eine Darstellung des gemessenen dreidimensionalen Balkenquerschnitts ist in Bild 3.28 zu sehen. Aus den, für alle Balken gemessenen Profilen wurden jeweils fünf Querschnitte ausgewertet um das mittlere Trägheitsmoment und die Standardabweichung zu bestimmen.

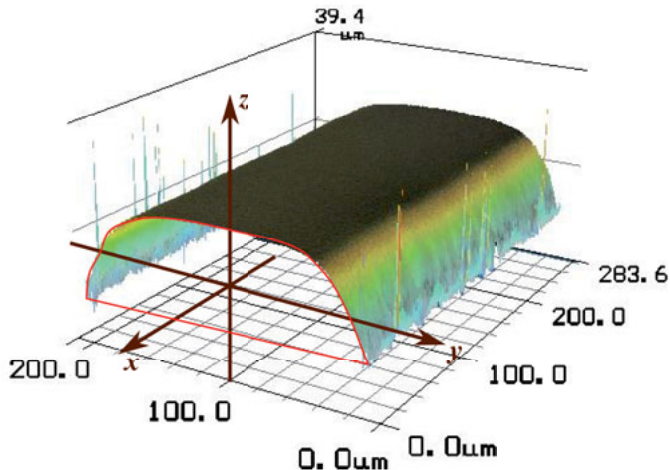


Bild 3.28: Dreidimensionale Darstellung eines Balkenquerschnitts, gemessen mit einem Laserscanning Mikroskop (Keyence VK)

### 3.5.5 Dynamische Messung von Elastizitäts-, Schermodul und Poissonzahl

In Bild 3.29 ist schematisch der Versuchsaufbau dargestellt, der für die Messung der Biege- und Torsionsresonanzfrequenzen verwendet wurde.<sup>4)</sup>

Die Biege- und Torsionsresonanzschwingungen wurden durch einen transversalen Akustikwandler erzeugt. Die dynamische Auslenkung des Balkens in lateraler und vertikaler Richtung wurde mit Hilfe des reflektierten Laserstrahls detektiert, der auf den Balken fokussiert wurde. Dazu wurde ein AFM (JPK Instruments, Nanowizard II) verwendet. Zwei der, auf diese Weise gemessenen Amplitudensignale sind beispielhaft in Bild 3.30 zu sehen. Aus den Amplitudenspektren wurden die Resonanzfrequenzen durch Fit mit Lorentzfunktionen extrahiert. Die  $n$ -ten Biege- und Torsionsresonanzfrequenzen können mit folgenden

<sup>4)</sup>Die Messungen wurden von Dr. Arnaud Caron (jetzt Professor (Ass.) an der Korea University of Technology, Changnyeong, Department of Energy, Materials and Chemical Engineering) am Leibniz-Institut für Neue Materialien in Saarbrücken durchgeführt

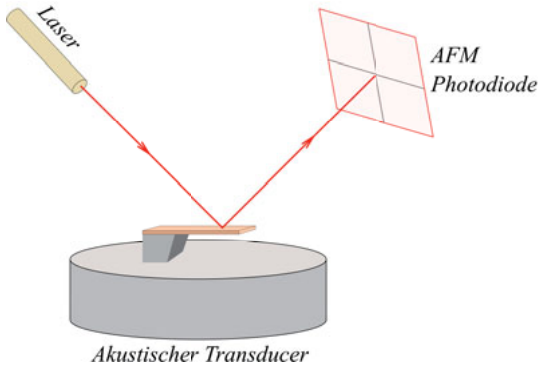


Bild 3.29: Versuchsaufbau zur Messung der Biege- und Torsionsschwingungen der nanokristallinen und ultrananokristallinen Diamantbalken

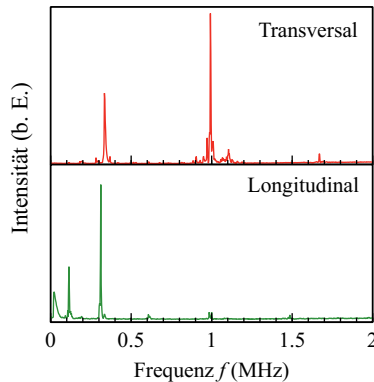


Bild 3.30: Zwei repräsentative Amplitudenspektren, sowohl der lateralen (longitudinalen) und vertikalen (transversalen) Laserspotauslenkung

Gleichungen aus Elastizitäts- und Schermodul berechnet werden [187]

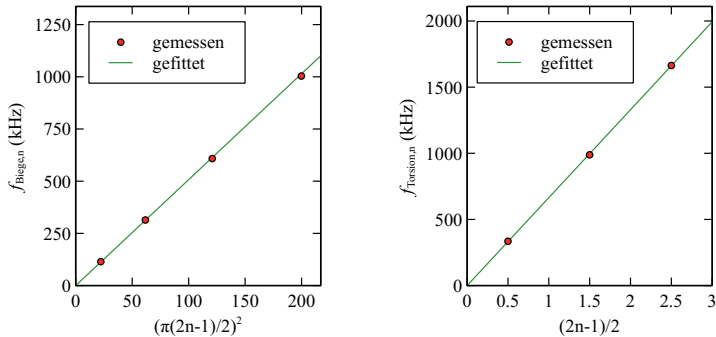
$$f_{\text{Biege},n} = \left( \frac{\pi(2n-1)}{2} \right)^2 \cdot \frac{1}{2\pi L^2} \cdot \sqrt{\frac{h^2 E}{12\rho}} \quad (3.7)$$

$$f_{\text{Torsion},n} = \left( \frac{2n-1}{2} \right) \cdot \frac{1}{L} \cdot \frac{h}{b_{\text{eff}}} \cdot \sqrt{\frac{G}{\rho}} \quad (3.8)$$

wobei  $f_{\text{Biege},n}$  und  $f_{\text{Torsion},n}$  die Frequenzen der  $n$ -ten Biege- und Torsionsresonanzmoden sind,  $L$  ist die Länge der Balken die in diesem Versuch 1500  $\mu\text{m}$  betrug. Die Dicke der Balken ist mit  $h$  bezeichnet,  $b_{\text{eff}}$  ist die effektive Balkenbreite und  $\rho$  die Massendichte.



Die Balkenlänge wurde mit dem Lichtmikroskop gemessen. Die Balkendicke  $h$  und die effektive Balkenbreite wurden sowohl durch REM Messungen als auch wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben durch dreidimensionale Vermessung des Balkenquerschnitts bestimmt. Um das Elastizitäts- und Schermodul zu bestimmen wurden die Resonanzfrequenzen gegen eine Funktion der Modennummer  $n$  aufgetragen um einen linearen Fit (nach Gleichungen 3.8 und 3.8) zu ermöglichen. Unter der Annahme, dass der UNCD und der NCD Film isotrop



(a) Biege resonanzfrequenzen, gemessen an Probe NCD, Balken 2, zusammen mit einer linearen Fitgeraden

(b) Torsionsresonanzfrequenzen, gemessen an Probe NCD, Balken 2, zusammen mit einer linearen Fitgeraden

Bild 3.31: Resonanzfrequenzen als Funktion der Modenzahl, Repräsentativ für alle gemessenen Balken

sind, wurde die Poissonzahl  $\nu$  von jeder Probe mithilfe des Zusammenhangs

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1$$

errechnet. Im Hinblick auf die Fehlerrechnung ist erwähnenswert, dass die Poissonzahl unabhängig von der bestimmten Dichte ist. Da das Aspektverhältnis ( $b/L$ ) der benutzten Balken 0,13 war und deshalb die klassische Theorie nicht mehr genau ist, wurde der Fehler abgeschätzt, der dadurch auftritt, dass die klassischen Gleichungen (Gleichung 3.8 und 3.8) verwendet wurden. Wie in Kapitel 2.4.3 dargestellt wurde, zeigt Looker et al [197], dass die Biege resonanzfrequenz durch einen Korrekturfaktor  $C(\nu, b/L)$  korrigiert werden muss, der von der Poissonzahl und dem Aspektverhältnis des Balkens abhängt. Da die Poissonzahl nicht a priori bekannt ist, wurde der Fehler für den ungünstigsten Fall einer Poissonzahl von  $\nu = 0,3$  und dem Aspektverhältnis  $b/L = 0,13$  anhand von Gleichung 2.15 abgeschätzt. Die Abweichung der Biege resonanzfrequenzen beträgt 0,89% und für den günstigsten Fall einer kleinen Poissonzahl von  $\nu = 0,07$  beträgt der Fehler nur 0,05%. Mit der konservativen Abschätzung muss also die Steigung des linearen Fit in Bild 3.31(a) um

den gleichen Korrekturfaktor von 1,0089 korrigiert werden. Nachdem die Poissonzahl erst bestimmt wird und für die Berechnung noch nicht bekannt ist, wird der womöglich nötige Korrekturfaktor als eine zusätzliche Fehlerquelle in die Fehlerrechnung einbezogen. Auch die Torsionsresonanzfrequenzen müssen durch einen Korrekturfaktor  $C(\nu, b/L)$  berichtigt werden, wie in Kapitel 2.4.3.3 dargestellt wurde. Da sich der Korrekturfaktor zwischen für Poissonzahlen zwischen 0,0 und 0,3 nur zwischen 1,028 und 1,034 variiert wurden die Torsionsresonanzfrequenzen mit einem Faktor 1,030 korrigiert. Die mögliche Abweichung des Korrekturfaktors aufgrund der noch unbekannten Poissonzahl wurde zudem in der Fehlerrechnung berücksichtigt.

#### 3.5.6 Bestimmung des mechanischen Verspannungszustandes

Um die mechanische Verspannung des Diamantfilms nach dem Wachstum zu messen, bieten sich natürlich Laserdeflektometer Messungen an, wobei mit Hilfe der Stoney-Formel aus der Krümmungsänderung des Wafers (vor- und nach Beschichtung) der Stress im Film gemessen werden kann. Diese Methode versagt, wenn der Substrat-Wafer während des Wachstums plastische Verformung erfährt. Auch verringern Schichtdickenvariationen der Probe die Genauigkeit der Ergebnisse.

Um diesen Erschwernissen zu begegnen können Mikroskopische und Makroskopischen Balkenstrukturen erzeugt werden, die zur Messung des Filmstress herangezogen werden können.

Der mechanische Verspannungszustand des Diamantfilmes nach dem Wachstum wird im Nachfolgenden als eine lineare Überlagerung aus einer mittleren Verspannung und einem Verspannungsgradienten angenommen. Die mittlere Verspannung ist konstant über die ganze Filmdicke. Der als konstant angenommene Verspannungsgradient stellt eine Zu- oder Abnahme der Verspannung entlang der Wachstumsachse dar. Mathematisch lässt sich dann die mechanische Verspannung  $\sigma(y)$  als Funktion der Koordinate  $y$  im Film wie folgt beschreiben

$$\sigma(y) = \sigma_1 + \sigma_2 \cdot \frac{y}{h/2}$$

Dabei stellt  $y$  die Koordinatenachse dar, die senkrecht auf der Filmoberfläche steht.  $\sigma_1$  ist der konstante, mittlere Verspannungsanteil und  $\sigma_2$  ist der auf die Dicke  $h$  der Schicht normierte Verspannungsgradient. In Skizze 3.32 ist der Zusammenhang veranschaulicht.

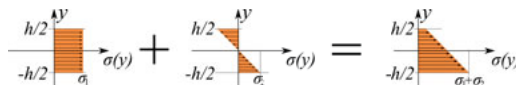


Bild 3.32: Skizze zur Veranschaulichung des angenommenen Verspannungszustandes im Diamantfilm

### 3.5.6.1 Bestimmung der mechanischen Verspannung mittels mikroskopischer Balkenstrukturen

Mikrostrukturen dieser Art sind in der Literatur bekannt und wurden sowohl in der Silizium Technologie als auch für Diamantfilme angewandt [231, 232, 233, 234].

In Bild 3.33 ist die hier verwendete Teststruktur skizziert, Mithilfe derer die mittlere mechanische Filmverspannung bestimmt werden kann. Die Teststruktur besteht aus zwei

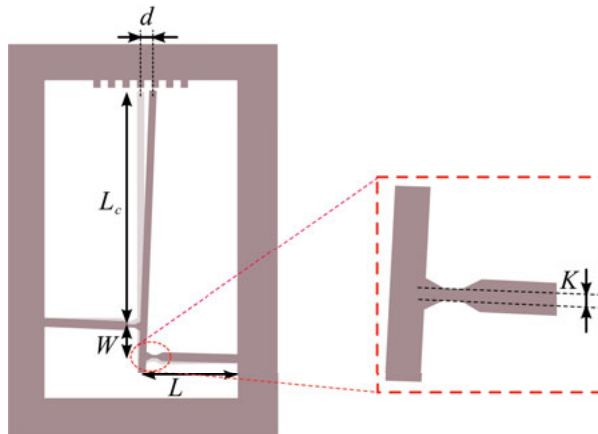


Bild 3.33: Skizze der implementierten Teststrukturen

freistehenden Messbalken der Länge  $L$ , deren Ausdehnung mit Hilfe der Anordnung gemessen wird, nachdem die Balken vom Siliziumsubstrat gelöst werden. Die Messung der kleinen Dehnung der beiden Balken wird dadurch ermöglicht, dass der Zeigerbalken mit der Länge  $L_c$  durch die Ausdehnung der Messbalken rotiert wird. Die Rotation  $d$  kann mit einem optischen Mikroskop gemessen werden.

Der analytische Ausdruck für die Berechnung der mittleren Filmverspannung aus der Rotation  $d$  ist [232]

$$\sigma_1 = \frac{E \cdot W \cdot d}{2 \cdot L \cdot (L_c + W/2)}.$$

Dabei stellt  $E$  das Elastizitätsmodul des Films dar,  $W$  ist der Abstand in dem die beiden Messbalken mit dem Zeigerbalken verbunden sind. Damit dieser Zusammenhang gültig ist, müssen die Balken an der Verbindung zwischen Mess- und Zeigerbalken ohne Widerstand knicken können. Desweiteren darf sich die gesamte Anordnung nicht aus der Ebene herausbiegen.

Dass sich die untersuchten Strukturen nicht aus der Ebene herausbiegen, wurde im Lichtmikroskop verifiziert. Der Widerstand gegen die Knickung/Biegung der Verbindung von Mess-

und Zeigerbalken hängt von der Weite  $K$  und der Länge  $L$  des Messbalkens ab und kann nicht vernachlässigt werden. Um diese Abweichung vom anfänglichen Model einzubeziehen, wurde ein Korrekturfaktor  $C_F(K, L)$  eingeführt. Die Gleichung verändert sich dann zu

$$\sigma_1 = \frac{E \cdot W \cdot d}{2 \cdot L \cdot (L_c + W/2)} \cdot \frac{1}{C_F(K, L)} \quad (3.9)$$

Der Korrekturfaktor  $C_F(K, L)$  wurde durch numerische Simulation der Struktur bestimmt. Dabei wurde auf die Finite Elemente Software ANSYS zurückgegriffen. Es konnte bestätigt

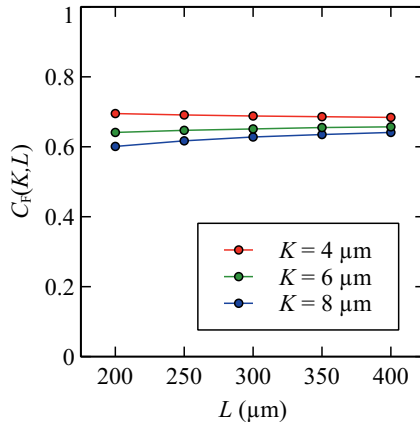


Bild 3.34: Aus Simulation errechneter Korrekturfaktor  $C_F(K, L)$  als Funktion der Länge  $L$  der Messbalken und dem Abstand  $W$  zwischen den Verbindungen der Messbalken mit dem Zeigerbalken

werden, dass der errechnete Korrekturfaktor nicht vom Elastizitätsmodul des Films abhängt und nicht von der Filmverspannung, sondern nur von der Weite  $K$  und Länge  $L$ , wie auch in Referenz [232] beschrieben wurde. Die Balkenrotation  $d$  wurde nun für jede untersuchte Probe an Strukturen mit unterschiedlichen  $L$  und  $K$  gemessen und mit dem vorher bestimmten Korrekturfaktor in eine korrigierte Balkenrotation  $d/C_F(K, L)$  umgerechnet. Eine repräsentative Messung ist in Bild 3.35 zu sehen. Die Steigung der korrigierte Balkenrotation als Funktion der Messbalkenlänge  $L$  entspricht folgend aus Gleichung 3.9

$$\frac{\partial d/C_F}{\partial L} = \frac{2 \cdot \sigma_1 \cdot (L_c + W/2)}{E \cdot W}$$

Daraus kann dann die mittlere Filmverspannung berechnet werden als

$$\sigma_1 = \frac{E \cdot W}{2 \cdot (L_c + W/2)} \cdot \frac{\partial d/C_F}{\partial L} \quad (3.10)$$

Neben den eben vorgestellten Zeigerstrukturen sind auch gleichzeitig freistehende, einseitig eingespannte dünne (ca. 1 μm Filmdicke) Diamantbalken hergestellt worden. Eine Raster-elektronenmikroskopaufnahme ist in Bild 3.36 zu sehen. Um den Verspannungsgradienten

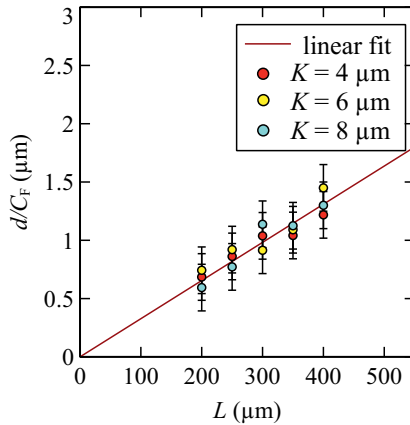


Bild 3.35: Repräsentative Messung, korrigierte Balkenrotation als Funktion der Messbalkenlänge

zu ermitteln wurde die Krümmung der freistehenden Balken mittels eines Laser Scanning Mikroskops (Keyence VK) vermessen. Wenn die mittlere Filmverspannung nicht groß genug

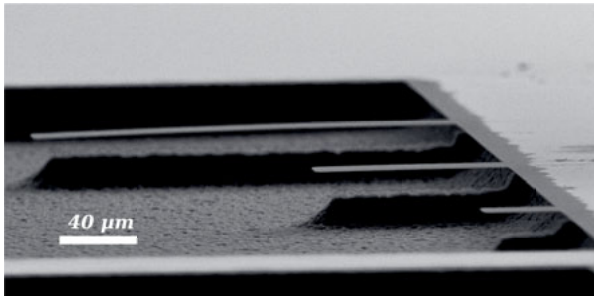


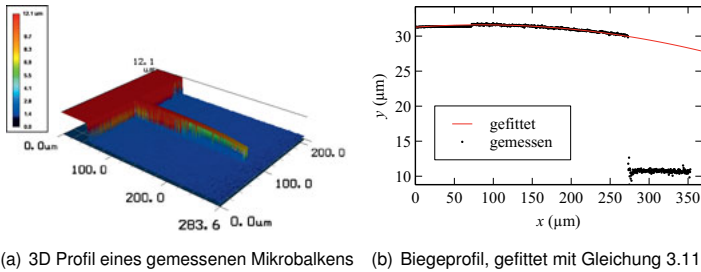
Bild 3.36: Mikrobalken zur Ermittlung des Verspannungsgradienten

ist um zu einem Abknicken des Balkens an der Einspannung zu führen [235], dann kann die Krümmung des Balkens einfach mit dem Verspannungsgradienten verknüpft werden und es gilt [235, 231]

$$w(x) = \frac{\sigma_2 \cdot x^2}{E \cdot h} \quad (3.11)$$

Dabei ist  $x$  die Koordinate in Balkenrichtung und  $w(x)$  die Durchbiegung des Balkens in  $y$ -Richtung. Das gemessene Balkenkrümmungsprofil wurde mit Gleichung 3.11 gefittet um den Verspannungsgradienten  $\sigma_2$  zu erhalten. Bild 3.5.6.1(a) zeigt ein 3D Abbild eines gemessenen Mikrobalkens. In Bild 3.5.6.1(b) ist ein Biegeprofil zu erkennen, das aus einem

Mikrobalken extrahiert und mit Gleichung 3.11 gefittet wurde. Je Probe wurden 6 Balken analysiert.



(a) 3D Profil eines gemessenen Mikrobalkens (b) Biegeprofil, gefittet mit Gleichung 3.11

#### 3.5.6.2 Bestimmung der Verspannung mittels makroskopischer Balkenstrukturen

Um die mittlere kompressive Verspannung dickerer Diamantschichten (ca. 17 μm) abschätzen zu können wurden doppelseitig eingespannte, freistehende Balken verwendet. Die Längen der Balken reichten von 0,8 mm bis 2,0 mm. Eine Mikroskopaufnahme der Strukturen ist in Bild 3.37 zu sehen. Die kritische Verspannung  $\sigma_c$ , die benötigt wird um einen

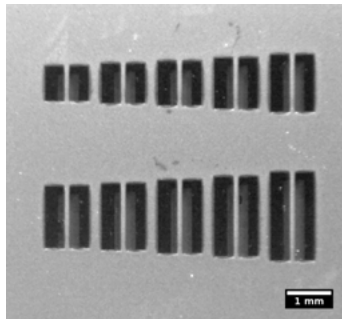


Bild 3.37: Mikroskopaufnahme der doppelseitig eingespannten Balken. Nachgedruckt aus M. Mohr et al., *Journal of Applied Physics*, 116, 124308, 2014 mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing.

doppelseitig eingespannten Balken der Länge  $L$  und Dicke  $h$  zum Knicken zu bringen kann mit folgender Gleichung berechnet werden [236]

$$\sigma_c = \frac{\pi^2 \cdot E \cdot h^2}{3} \cdot \frac{1}{L^2}.$$

Durch Mikroskopaufnahmen, bzw. Rasterlektronenmikroskopaufnahmen der Balken im fertig hergestellten Zustand können die Balken identifiziert werden, die geknickt sind. Die vorhandene mechanische Verspannung liegt dann zwischen der kritischen Verspannung des Balkens der noch nicht geknickt ist und des ersten Balkens der geknickt ist.

### 3.6 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die hier vorgestellte Vierpunktmethode ist eine einfache, zerstörungsfreie und schnelle Methode um den spezifischen Widerstand von Metall- und Halbleitermaterialien zu bestimmen. In Bild 3.38 ist schematisch der Messaufbau dargestellt. Die vier Messspitzen (A, B, C, D) werden in gleichen Abständen  $s$  auf die Oberfläche der Probe gepresst [237, 238]. Ein Strom  $I$  wird zwischen Kontakt A und D eingeprägt. Gleichzeitig wird die Spannung, die über Kontakte B und C abfällt gemessen. Das verwendete Messgerät war ein Keithley Multimeter<sup>5)</sup>. Der Abstand  $s$  zwischen den Metallkontakten war stets 1 mm. Wie von Valdes et al

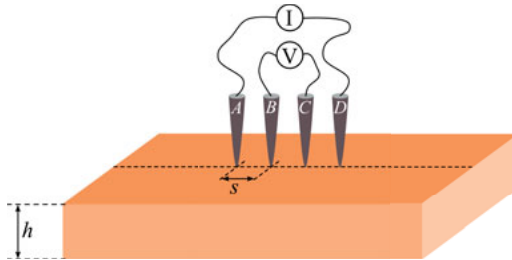


Bild 3.38: Messprinzip der Vierpunktmessung

[239, 237] gezeigt wurde, kann der spezifische Widerstand der Probe berechnet werden als

$$\rho_0 = \frac{V}{I} 2\pi s \quad (3.12)$$

Dies gilt allerdings nur für Proben mit halbunendlicher Ausdehnung. Ist die Dicke der Probe  $h$  endlich, muss der ermittelte spezifische Widerstand  $\rho_0$  mittels Korrekturfaktor  $C(h/s)$  korrigiert werden

$$\rho = \frac{\rho_0}{C(h/s)} \quad (3.13)$$

der Korrekturfaktor  $C(h/s)$  ist gegeben als [237]

$$C(h/s) = 1 + 4 \frac{s}{h} \sum_{n=1}^{\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{(\frac{s}{h})^2 + (2n)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(2\frac{s}{h})^2 + (2n)^2}} \right)$$

und in Bild 3.39 ist der Korrekturfaktor als Funktion des Verhältnisses von Filmdicke  $h$  zum Abstand der Metallspitzen  $s$  dargestellt.

<sup>5)</sup>Keithley Model 2700 Multimeter/Switch System, Keithley Instruments



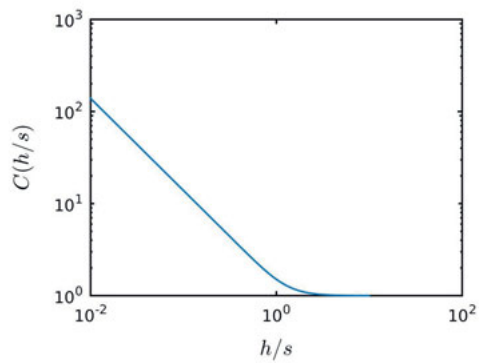


Bild 3.39: Korrekturfaktor als Funktion von  $h/s$  (Verhältnis von Filmdicke zu Nadelabstand)

### 3.7 Messung der Wärmeleitfähigkeit

Zur Messung der Wärmeleitfähigkeit wird meist das Objekt der Untersuchung an einem Ort erwärmt und die Ausbreitung der Wärme durch Temperaturmessung an einem oder mehreren Orten bestimmt. Die, in dieser Arbeit verwendete Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurde von Cahill und Pohl 1987 entwickelt [240] und ist eine Weiterentwicklung der Hot-Wire [241] und der Hot-Strip Methode [242]. Ein gemeinsamer Vorteil dieser drei Methoden ist, dass dasselbe Element für die Erwärmung des Materials und zur Temperaturmessung genutzt wird. Der entscheidende Unterschied der  $3\omega$ -Methode ist, dass die Messung nicht im Zeit- sondern im Frequenzbereich durchgeführt wird [240].

Das Kernelement der  $3\omega$ -Methode ist ein dünner Metallstreifen, der auf die Oberfläche der zu untersuchenden Probe aufgebracht wird. Die Struktur wird oft wie in Bild 3.40 ausgeführt, um den Widerstand des Heizelements in einer Vierpunkt-Anordnung, ohne Einfluss der Kontaktwiderstände ( $R_{C,i}$ ), messen zu können. Dadurch kann der Widerstand des Heizelements ( $R_H$ ) genau bestimmt werden. Es existiert die ursprünglich von Cahill und Pohl [240]

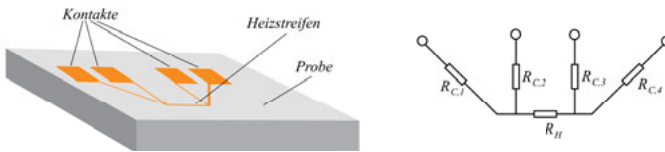


Bild 3.40: Metallheizer auf Probe, in der Ersatzschaltung sind die Zuleitungen mit Widerständen  $R_{C,i}$  bezeichnet und der eigentliche Heizwiderstand mit  $R_H$

vorgestellte Methode, die zur Messung der Wärmeleitfähigkeit von elektrisch nicht-leitendem Volumenmaterial geeignet ist. Darüberhinaus gibt es zusätzlich eine Erweiterung der Methode um die Wärmeleitfähigkeit von dünnen, elektrisch nicht-leitenden Filmen auf einem Substrat zu messen [243]. Im Folgenden wird zunächst auf die Grundlagen der  $3\omega$ -Methode eingegangen und anschließend wird die erweiterte Methode vorgestellt.

Wird ein, mit der Kreisfrequenz  $\omega$  oszillierender Strom  $I(t)$  in den Heizer eingeprägt, dann gilt

$$I(t) = \hat{I} \cdot \cos(\omega t)$$

wobei  $\hat{I}$  die Amplitude des Stroms ist. Die thermische Leistung, die am Heizer umgesetzt wird, kann berechnet werden als

$$P(t) = R \cdot I(t)^2 = R \cdot (\hat{I} \cdot \cos(\omega t))^2 = \frac{R\hat{I}^2}{2} \cdot (1 + \cos(2\omega t)).$$

Mit Hilfe der Rechenregeln für den Kosinus wird also offensichtlich, dass sich die Momentanleistung mit der doppelten Frequenz ändert. Zudem gibt es einen konstanten Anteil, der die durchschnittliche Temperatur des Heizers langsam erhöht.

Die dynamische Temperaturänderung des Heizers aufgrund der zugeführten Leistung kann demnach folgendermaßen beschrieben werden

$$\Delta T(t) = \Delta \hat{T} \cdot \cos(2\omega t + \phi)$$

mit Amplitude  $\Delta \hat{T}$  und Phasenverschiebung  $\phi$ . Da der Widerstand des Heizelements Temperaturabhängig ist, folgt er dem allgemeinen Zusammenhang

$$R(T) = R_0(1 + \alpha \Delta T) = R_0 + R_0 \alpha \Delta \hat{T} \cos(2\omega t + \phi)$$

dabei ist  $\alpha = \frac{1}{R_0} \frac{dR}{dT}$  der lineare Temperaturkoeffizient des Widerstandes. Die Amplitude der Widerstandsoszillation können wir als

$$\Delta \hat{R} = R_0 \alpha \Delta \hat{T} \quad (3.14)$$

ausdrücken. Die Amplitude der Widerstandsoszillation  $\Delta \hat{R}$  ist im Allgemeinen bis zu 3 Größenordnungen kleiner als  $R_0$ . Betrachtet man mit Hilfe des Ohmschen Gesetzes den Spannungsabfall am Heizelement, dann ergibt sich

$$\begin{aligned} U(t) &= R(t)I(t) = \{R_0 + \Delta \hat{R} \cos(2\omega t + \phi)\} \cdot \hat{I} \cos(\omega t) \\ &= R_0 \hat{I} \cos(\omega t) + \Delta \hat{R} \hat{I} \cos(2\omega t + \phi) \cos(\omega t) \\ &= R_0 \hat{I} \cos(\omega t) + \frac{\Delta \hat{R} \hat{I}}{2} (\cos(3\omega t + \phi) + \cos(\omega t + \phi)) \end{aligned} \quad (3.15)$$

Der Spannungsabfall  $U(t)$  über dem Heizelement besitzt also eine Komponente bei der Anregungskreisfrequenz  $\omega$  und eine Komponente bei der dritten Harmonischen der Anregungskreisfrequenz. Die Spannungsamplitude der  $3\omega$  Komponente ist nach Gleichung 3.15

$$\hat{U}_{3\omega} = \frac{\Delta \hat{R} \hat{I}}{2} \quad (3.16)$$

und aus Gleichung 3.14 und 3.16 ergibt sich dann

$$\Delta \hat{T} = \frac{\Delta \hat{R}}{R_0 \alpha} = \frac{2 \hat{U}_{3\omega}}{\hat{I} R_0 \alpha} \approx \frac{2 \hat{U}_{3\omega}}{\alpha \hat{I}_{1\omega}} \quad (3.17)$$

Die Amplitude der dritten harmonischen der Anregungskreisfrequenz  $\hat{U}_{3\omega}$  kann mittels eines Lock-In Verstärkers gefiltert und gemessen werden. Daraus kann bei bekanntem Widerstand  $R_0$  und Temperaturkoeffizient  $\alpha$  des Widerstandes mit dem bekannten Stromfluss  $\hat{I} \approx \hat{I}_{1\omega}$  die Amplitude der Temperaturososzillation  $\Delta \hat{T}$  berechnet werden.

### 3.7.1 3 $\omega$ -Methode für Volumenmaterial

Der wichtigste Punkt, der nun noch fehlt um aus der umgesetzten Leistung und der Temperaturerhöhung des Heizers auf die Wärmeleitfähigkeit des darunterliegenden Materials

schließen zu können, ist die Betrachtung des Wegs, den die Wärme nimmt. Für den Fall, dass der aufgebrachte Heizstreifen wie eine Linienquelle auf einem unendlich ausgedehnten Halbraum betrachtet werden kann, wird die Amplitude der Temperaturos zillation  $\Delta \hat{T}$  an einem Ort, mit Abstand  $\vec{r}$  von der Quelle gegeben als [244]

$$\Delta T = \frac{\hat{P}}{l\pi\lambda} K_0(q\vec{r})$$

Dabei ist  $l$  die Länge des Heizers und  $K_0$  ist die modifizierte Besselfunktion Nullter Ordnung. Die thermische Eindringtiefe (die Wellenlänge der thermischen Welle, die in das Material hineinläuft)  $1/q$  ist gegeben als

$$\frac{1}{q} = \left( \frac{D_w}{2i\omega} \right)^{\frac{1}{2}}$$

dabei ist  $D_w$  die Wärmediffusionskonstante. Die Temperaturos zillation des Heizelements kann ebenfalls für einen endlich breiten Heizer gefunden werden. Für einen Heizer mit Breite  $2b$ , wie in Bild 3.41 dargestellt, ergibt sich [245]

$$\Delta T = \frac{P}{l\pi\lambda} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(kb)}{(kb)^2(k^2 + q^2)^{\frac{1}{2}}} dk \quad (3.18)$$

Für die Näherung, dass die Eindringtiefe bzw. Wellenlänge wesentlich größer als die halbe

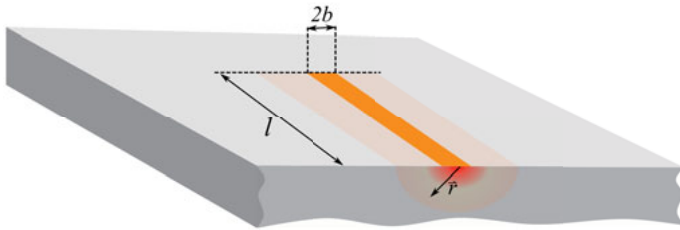


Bild 3.41: Metallheizer auf Probe

Heizerbreite ist ( $1/q \gg b$ ) wird aus der Lösung 3.18 nach [245]

$$\Delta T(\omega) = -\frac{P}{2l\pi\lambda} \left( \ln(\omega) - \ln\left(\frac{ib^2}{D_w}\right) + const \right) \quad (3.19)$$

Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  kann somit aus der Steigung in der Auftragung des Realteils der Temperaturos zillation  $\Delta T$  über einer logarithmischen Auftragung der Frequenz ermittelt werden. Dies ist allerdings nur richtig für Frequenzen, für die gilt, dass  $1/q \gg b$ , also dass der Heizer als Linienquelle betrachtet werden kann.

### 3.7.2 $3\omega$ -Methode für dünne Filme (Temperaturoffset-Methode)

Um die Wärmeleitfähigkeit eines dünnen Films auf einem Substrat mit der  $3\omega$ -Methode messen zu können muss die Voraussetzung gelten, dass die dünne Schicht sehr dünn im Vergleich zum Substrat ist, dass die Breite des Heizstreifens viel größer als die Schichtdicke ist und die Wärmeleitfähigkeit der dünnen Schicht deutlich kleiner als die des Substrats ist. In diesem Fall kann der Wärmefluss durch die dünne Schicht als nahezu linear angenommen werden, der Wärmestrom findet im Dünnschicht nur unterhalb des Heizers statt [246],[243]. In diesem Fall lässt sich der zusätzlich auftretende Temperaturabfall über der Dünnschicht  $\Delta T_f$  schreiben als [246, 243]

$$\Delta T_f = \frac{P}{\lambda_f} \frac{h}{2b} \quad (3.20)$$

wobei  $\lambda_f$  die Wärmeleitfähigkeit der Dünnschicht ist (um spezifisch zu sein, die Wärmeleitfähigkeit senkrecht zur Schicht),  $h$  ist die Schichtdicke der Dünnschicht,  $l$  ist die Heizerlänge und  $b$  die halbe Heizerbreite. Die Auswertung kann so erfolgen, dass die theoretische Temperaturoszillation des Substrates ohne Dünnschicht nach Gleichung 3.18 berechnet wird und dann der Offset  $\Delta T_f$  zur gemessenen Temperaturoszillation ermittelt wird. Mit der bekannten Filmdicke  $h$ , der Heizerbreite  $2b$ , der Heizerlänge  $l$  und der Leistung  $P$  kann dann die Wärmeleitfähigkeit der Dünnschicht  $\lambda_f$  bestimmt werden.

### 3.7.3 Messaufbau

Der physikalische Aufbau des hier vorgestellten  $3\omega$ -Messplatzes ist schematisch in Bild 3.42 skizziert. In einem Exsikkator, der über eine einfache Membranpumpe auf einen Druck von etwa 1-3 mbar abgepumpt werden kann, befindet sich als Wärmesenke ein wassergekühlter Aluminiumblock. Auf diesem ist ein Peltier-Element angebracht, das dazu genutzt wird, die Temperatur der darauf montierten Kupferplatte einzustellen. Im Deckel des Probenhalters sind vier Springfeder gelagerte Nadeln integriert, mit Hilfe derer die Probe elektrisch kontaktiert werden kann.

Um mit Gleichung 3.17 die Temperaturoszillation am Heizstreifens der Probe zu bestimmen, müssen sowohl die Spannungsamplitude mit der einfachen Anregungsfrequenz  $U_{1\omega}$  als auch die Spannungsamplitude mit der dreifachen Anregungsfrequenz  $U_{3\omega}$  gemessen werden. Der ebenso benötigte lineare Temperaturkoeffizient  $\alpha$  des Heizers wird zu Beginn der Messung aus einer temperaturabhängigen Vierpunkt-Widerstandsmessung [237, 238] ermittelt.

Der eigentliche Messplatz besteht im Kern aus einem Lock-In Verstärker und einem elektronischen Filtersystem, das letztlich zur Trennung des  $3\omega$ - vom  $1\omega$ -Signal benötigt wird. Die elektrische Verschaltung ist schematisch in Bild 3.43 zu sehen. Das elektronische Filter-

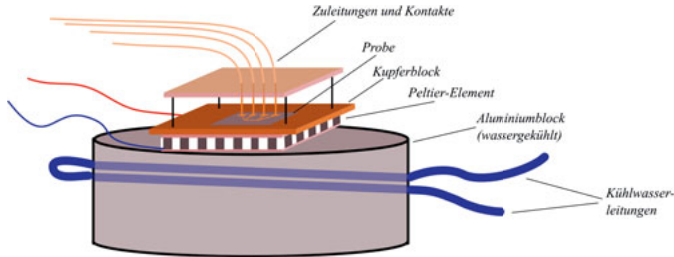


Bild 3.42: Schematische Darstellung des  $3\omega$ -Messplatzes: Ein wassergekühlter Alublock dient als Wärmesenke. Mit einem darauf befindlichen Peltier-Element kann die Temperatur des Kupferprobenhalters eingestellt werden. Vier Nadeln sind im Deckel des Probenhalters integriert, womit die Probe elektrisch kontaktiert werden kann. Der gesamte Aufbau ist in einem Exsikkator untergebracht, der über eine einfache Membranpumpe auf einen Druck von etwa 1-3 mbar abgepumpt werden kann.

system besteht aus drei Differenzverstärker-ICs<sup>6)</sup>, die in der Form beschaltet wurden, dass die Verstärkung jeweils 1 ist. Dadurch ist die einzige Funktion der Schaltung die, dass die  $1\omega$ -Frequenzkomponente unterdrückt wird (da sie an beiden Verstärkereingängen gleichphasig ist) und die  $3\omega$ -Komponente übertragen wird (da sie an beiden Verstärkereingängen gegenphasig vorliegt).

Mit Hilfe des Lock-In Verstärkers wird eine Spannung  $U_s$  mit Kreisfrequenz  $\omega$  angelegt. Vor jeder Messung wird der Widerstand  $R_A$  so angepasst, dass die Amplitude der Frequenzkomponente mit einfacher Anregungsfrequenz in Schalterstellung 1 minimal wird. Dies ist der Fall, wenn  $R_A$  gleich groß wird wie der Widerstand des Heizelements  $R_H$ . Der Widerstand der Heizelemente  $R_H$  der untersuchten Proben lag üblicherweise im Bereich von  $10\ \Omega$  bis  $300\ \Omega$ . Der Strom  $I_{1\omega}$ , der mit gleicher Frequenz durch das Heizelement fließt kann indirekt durch die Spannungsmessung am  $1\Omega$ -Widerstand  $R_I$  gemessen werden. Dazu wird der Schalter  $S$  in Stellung 2 gebracht.

Mit Hilfe eines LabVIEW-Programms<sup>7)</sup> kann der Lock-In Verstärker gesteuert und die Messdaten abgespeichert werden. In Anhang A.9 sind die Benutzeroberfläche des LabVIEW-Programms und ein Foto des Messplatzes zu sehen. Und in Bild 3.44 ist eine repräsentative Messung an Probe II dargestellt. Hier ist zu sehen, dass ab einer Frequenz von etwa 1000 Hz die Messung vom linearen Verlauf in der halblogarithmischen Auftragung abweicht. Dies ist damit zu begründen, dass ab dieser Frequenz die Eindringtiefe in der Größenordnung der Heizerbreite liegt und sich die Wärmewelle daher im Siliziumsubstrat nicht mehr weit genug ausdehnt damit Gleichung 3.19 Gültigkeit behält. uga

<sup>6)</sup>INA128P, Texas Instruments

<sup>7)</sup>LabVIEW, Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench, National Instruments

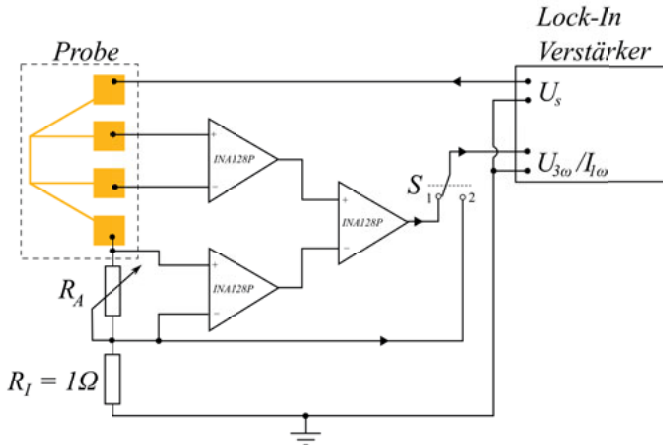


Bild 3.43: Schematische Darstellung des elektrischen Teils des  $3\omega$ -Messplatzes: Der Lock-In Verstärker und die Filterschaltung, die aus drei Differenzverstärkern besteht

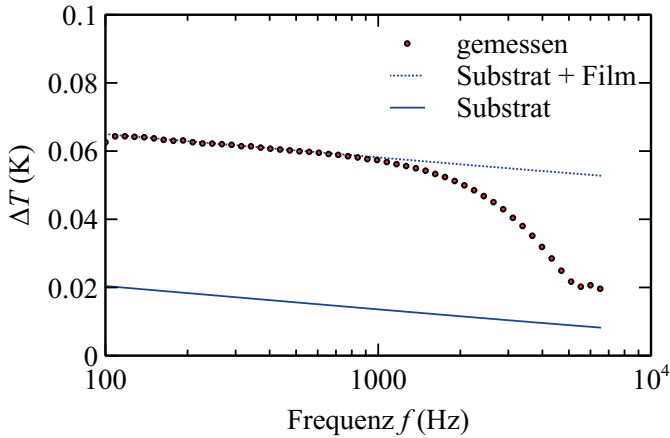


Bild 3.44: Rote Kreise: Messung der Temperaturoszillation in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz  $f$ . Gestrichelte Linie: Filtergerade in linearem Bereich, Durchgezogene Linie: Simulation der Temperaturoszillationen, wenn kein Diamantfilm präsent wäre. Der Offset zwischen der gefitteten und der simulierten Linie ist der Temperaturoffset  $\Delta T$ , mithilfe dessen nach Gleichung 3.20 die Wärmeleitfähigkeit der Diamantschicht bestimmt werden kann.

## 4 Experimentelle Ergebnisse und Modellierung

### 4.1 Synthese von (ultra-)nanokristallinen Diamantschichten

Aus der Betrachtung der  $\alpha$ -Karte, die in Kapitel 2.1 vorgestellt wurde, ergeben sich ausgehend von üblichen Prozessparametern für eine polykristalline Diamantschicht drei grundlegende Strategien um nanokristalline Filme zu wachsen. Diese sind mit roten Pfeilen in Bild 4.1 angedeutet. Die absoluten Werte der Substrattemperaturen konnten in dieser Arbeit leider nicht ermittelt werden. Daher sind die Start- und Endpunkte der eingezeichneten Pfeile nur als Illustration, nicht als real gemessene Größen zu betrachten.

- *Strategie 1:* Die Substrattemperatur wird verringert
- *Strategie 2:* Die Methankonzentration wird erhöht
- *Strategie 3:* Die Substrattemperatur und der Methangehalt werden erhöht

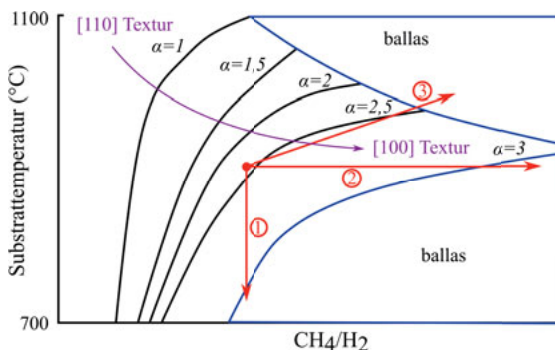


Bild 4.1: Die sogenannte  $\alpha$ -Karte (siehe Bild 2.6 in Kapitel 2.1). Mit roten Pfeilen sind die drei, in dieser Arbeit verfolgten Strategien angedeutet um (ultra-) nanokristalline Diamantfilme zu wachsen.



Es muss erwähnt werden, dass der Methangehalt nicht grenzenlos erhöht werden kann. Bei zu hohem Methanpartialdruck und zu geringer Filamenttemperatur werden die Filamente nach kurzer Zeit mit einer Kohlenstoffschicht bewachsen (siehe dazu Anhang A.6), die den elektrischen Widerstand des Filaments verringert und die Gasphasenaktivierung verringert.

## Methan- und Edelgasvariation

Der *Strategie 1* folgend wurde der Edelgasgehalt im Gas variiert. Dadurch wurde versucht (bei gleicher Filamenttemperatur) indirekt die Substrattemperatur zu beeinflussen. Gleichzeitig wurde nach *Strategie 2* zusätzlich der Methangehalt variiert. Die Gaskompositionen in Tabelle 4.1 wurden für die Wachstumsexperimente mit Argon als Edelgas gewählt. Die genaueren Parameter finden sich im Anhang in Tabelle A.1. Der Unterschied der Wachs-

Tabelle 4.1: Gaszusammensetzungen der Proben, die mit einer Variation der Argon und Methan Gasmenge gewachsen wurden

Probe	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	Ar/H <sub>2</sub> (%)
A	1,3	48
B	1,3	24
C	1,3	0
III	3,3	48
II	3,3	24
I	3,3	0

tumsbedingungen zwischen den Proben A-C und I-III sind der höhere Methangehalt beim Wachstum der Proben I-III. Eine weitere Probe, im Folgenden Probe NCD genannt, wurde mit den Parametern von Probe A für 180 h gewachsen. Auch dazu finden sich die genauen Parameter in Tabelle A.6 im Anhang. Die Parameter der Probengruppe, an der die Variation des Wachstums bei unterschiedlicher Menge von Helium im Wachstumsgas untersucht wurde sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Es wurde dementsprechend sowohl der Methan- als auch der Heliumfluss variiert. Die genaueren Parameter der Proben finden sich im Anhang, in Tabelle A.2.

## Methan- und Ammoniakvariation

Der oben erwähnten *Strategie 3* folgend wurde für die folgenden Prozesse eine relativ hohe Methankonzentration und eine erhöhte Filamenttemperatur verwendet. Desweiteren

Tabelle 4.2: Gaszusammensetzungen der Proben

Probe	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	He/H <sub>2</sub> (%)
He01	1,3	48
C	1,3	0
He03	3,3	24
I	3,3	0

wurde der zusätzliche Einfluss von Ammoniak auf die gewachsenen Filme untersucht. Die Gaszusammensetzung für diese elektrisch leitfähigen ultrananokristallinen Diamantfilme war eine Mischung aus CH<sub>4</sub>/NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>. Die Filamenttemperatur betrug dabei etwa 2000°C. Um unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten zu erhalten wurde der Ammoniakgehalt des Prozessgases für drei Proben variiert, wie in unseren früheren Untersuchungen gezeigt wurde [158, 157, 156]. Die Filme wurden bis zu einer Dicke von etwa 20 µm gewachsen. Außerdem wurde eine Probe für 95 h mit den Parametern von Probe *B<sub>c</sub>* gewachsen. Diese

Tabelle 4.3: Gaszusammensetzungen der Proben

Probe	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> (%)
<i>A<sub>c</sub></i>	5,0	0,0
<i>B<sub>c</sub></i>	5,0	0,8
<i>C<sub>c</sub></i>	5,0	0,4

Probe wird im Weiteren als Probe UNCD bezeichnet. Die genaueren Parameter können in den Tabellen A.3 und A.5 nachgelesen werden.

**Methan- und Ammoniakvariation im „Lisa-Kammersetup“**

Alle oben genannten Proben wurden mit dem „alten“ CemeCon-Kammersetup hergestellt. Um ebenfalls mit dem neuen „Lisa-Kammersetup“ vergleichbare elektrisch leitfähige Schichten herstellen zu können wurden die Methan- und Ammoniakgasflüsse variiert, bei gleichbleibendem Filamentstrom, der zu einer vergleichbaren Filamenttemperatur von 1950°C, wie für die vorher genannten elektrisch leitfähigen Proben führt. In Tabelle 4.4 sind die verwendeten Prozessparameter aufgelistet, genaueres findet sich zusätzlich in Tabelle A.4 im Anhang. Die Prozessparameter von Probe *M<sub>3</sub>* wurden verwendet um eine Probe für 100 h zu wachsen, was in einer Schichtdicke von 40 µm resultierte. Diese Probe wird im wei-

Tabelle 4.4: Gaszusammensetzungen der Proben

Probe	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (%)	NH <sub>3</sub> /H <sub>1</sub> (%)
$M_1$	3,3	0,0
$M_2$	5,0	0,0
$M_3$	5,0	1,6

teren mit MCNCD bezeichnet und genauere Prozessparameter sind in Tabelle A.7 dargelegt.

### 4.2 Strukturuntersuchungen

Im folgenden Abschnitt werden Strukturuntersuchungen an den nanokristallinen Diamantfilmen dargestellt, welche wie in Kapitel 4.1 vorgestellt gewachsen wurden. Speziell wird der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Morphologie, die mittlere Korngröße und Textur, sowie auf die Wachstumsgeschwindigkeit der nanokristallinen Diamantschichten untersucht.

#### 4.2.1 Morphologie

Die Morphologie der Diamantfilme wurde im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Zu den, in diesem Kapitel vorgestellten Aufnahmen sind in Anhang A.2 auf Seite 174 die Bilder von repräsentativen REM Aufnahmen der Schichten dargestellt. Für alle untersuchten Schichten konnte eine homogene Morphologie entlang der Schichtdicke festgestellt werden. Die mittlere Korngröße ändert sich für die untersuchten Schichten (im Rahmen dessen was mit Hilfe des REM festgestellt werden kann) nicht signifikant entlang der Schichtdicke.

##### 4.2.1.1 Auswirkung der Methanvariation auf die Morphologie

In Bild 4.2 sind drei Proben zu sehen, welche mit unterschiedlicher Methankonzentration in der Gasphase gewachsen wurden. Für die geringste Methankonzentration von

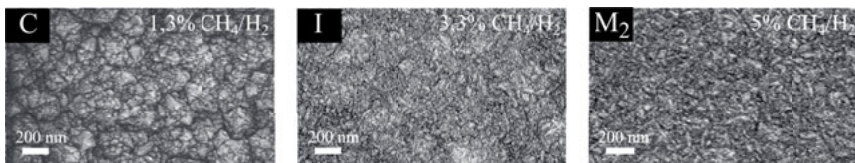


Bild 4.2: Einfluss der Methanvariation auf die Morphologie. Die Größe der Kristallite verringert sich stark mit zunehmendem Methangehalt.

1, 3 % CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> sind pyramidenartige Kristallite mit kleinen Kristallfacetten, sowie kleinere Körner ohne erkennbare Facetten sichtbar. Für zunehmenden Methangehalt sind nur noch kleinere, unfacettierte Körner zu sehen.

##### 4.2.1.2 Auswirkung der Edelgasvariation auf die Morphologie

In Bild 4.3 sind drei Proben zu sehen, welche mit unterschiedlicher Argonkonzentration in der Gasphase gewachsen wurden. Es ist für zunehmende Argonkonzentration eine deutliche Abnahme der Korngröße zu sehen. Die klar erkennbaren, pyramidenartigen Kristallite werden

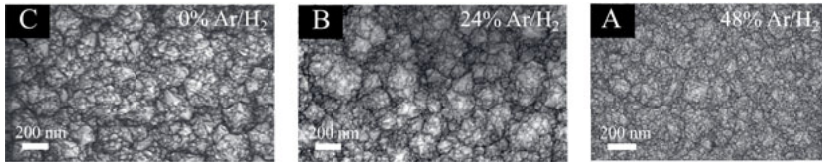


Bild 4.3: Einfluss der Edelgasvariation auf die Morphologie. Durch die Zugabe von Edelgas verringert sich die Korngröße.

kleiner, für die höchste Argonkonzentration sind keine klaren Facetten mehr erkennbar. Die Mischung aus kleinen rundlichen Körnern und den facettierten Körnern deutet auf einen Wettstreit zwischen den beiden, in Kapitel 2.1 dargestellten Wachstumsmechanismen (nanokristallines Wachstum dominiert von hoher Renukleationsrate und Wachstum nach dem van der Drift Modell) hin.

#### 4.2.1.3 Auswirkung der Ammoniakvariation auf die Morphologie

In Bild 4.4 sind die zwei Extrema der Ammoniakvariation zu sehen. Für beide Proben war das  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ -Verhältnis 5%. Beide Proben bestehen aus kleinen Körnern. Es sind keine Kris-

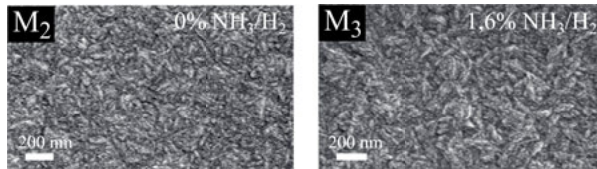


Bild 4.4: Einfluss der Ammoniakvariation auf die Morphologie. Die Morphologie ändert sich nicht merklich für Zugabe von Ammoniak.

tallfacetten erkennbar. Es wird deutlich, dass für die Ammoniakvariation keine erkennbare Änderung der Morphologie stattfindet.

### 4.2.2 Korngrößenbestimmung

Zur Abschätzung der mittleren Korngröße wurden an den Diamantschichten Röntgenbeugungsmessungen durchgeführt. Die Vorgehensweise ist in Kapitel 3.2 dargestellt. Die, im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes von Frau Dr. Antonia Neels<sup>1)</sup> durchgeführten Röntgenbeugungsmessungen sind zum Vergleich in Anhang A.4 aufgeführt. Die von

<sup>1)</sup>CSEM XRD Application Lab, Jaquet Droz 1, CH-2002 Neuchâtel

ihr gemessene Probe 'X13-318 C-701-T' wurde ähnlich der Probe  $C_c$  hergestellt, weshalb auch beide gemessenen Korngrößen ('X13-318 C-701-T':  $D = 5$  nm,  $C_c$ :  $D = 6,5$  nm) relativ ähnlich sind.

### 4.2.2.1 Auswirkung der Methan- und Edelgasvariation auf die mittlere Korngröße

Die Ergebnisse der Korngrößenabschätzung sind als Funktion der Edelgaskonzentration im Wachstumsgas in Bild 4.5 dargestellt. Die mittlere Korngröße  $D$  nimmt mit höherer

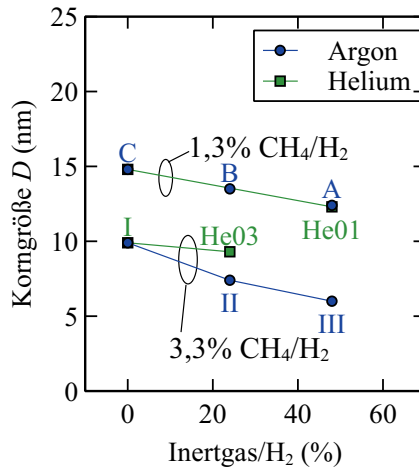


Bild 4.5: Aus Röntgenbeugung abgeschätzte mittlere Korngrößen als Funktion der Methan- und Edelvariation

Methankonzentration ab, gleichzeitig verringert auch eine höhere Inertgaskonzentration die mittlere Korngröße. Die mittlere Korngröße der Probe NCD konnte mit  $D = 20$  nm abgeschätzt werden. Die mittlere Korngröße von Probe A, welche mit gleichen Parametern wie Probe NCD gewachsen wurde, wurde mit 12,4 nm ermittelt. Dies deutet darauf hin, dass der Prozess für Probe NCD, der in drei 60-stündigen Wachstumsphasen durchgeführt wurde entweder nicht vollständig stabil ist oder die mittlere Korngröße mit zunehmender Wachstumsdauer leicht zunimmt.

#### 4.2.2.2 Auswirkung der Methan- und Ammoniakvariation auf die mittlere Korngröße

In Bild 4.6 sind die mittleren Korngrößen als Funktion der Methan- und Ammoniakvariation aufgetragen. Die Korngröße, die sich für Probe UNCD ergibt ist in etwa gleich der Korngröße

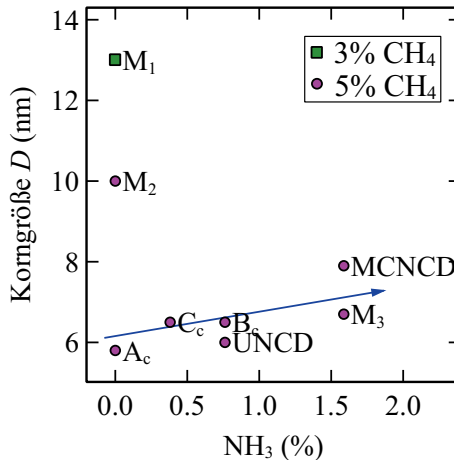


Bild 4.6: Korngrößen als Funktion der Methan- und Ammoniakvariation

der Probe  $B_c$  mit  $D = 6$  nm. Dies spricht für eine größere Prozessstabilität, verglichen mit dem Prozess, in dem Probe  $A$  bzw. NCD gewachsen wurden. Probe MCNCD zeigt eine etwas größere Korngröße als  $M_3$ , was durch die höhere Wachstumsgeschwindigkeit und einer damit einhergehenden leicht niedrigeren Renuklearationsrate begründet werden könnte. Die Verringerung der Korngröße von Probe  $M_1$  zu  $M_2$  kann durch die erhöhte Methankonzentration für  $M_2$  erklärt werden.

Die größte Diskrepanz wird allerdings zwischen Probe  $M_2$  und  $A_c$  sichtbar. Auch hier kann die geringere Korngröße von Probe  $A_c$  im Vergleich zu  $M_2$  durch die größere Wachstumsgeschwindigkeit von Probe  $M_2$  erklärt werden. Die höhere Renuklearationsrate von Probe  $A_c$  führt zu kleineren Körnern und einer geringeren Wachstumsrate. Das für beide Proben unterschiedliche Ergebnisse bei gleichen Wachstumsparametern erhalten werden, liegt in den unterschiedlichen Kammer setups begründet.

### 4.2.3 Texturmessungen

Um zu verifizieren, inwiefern die Körner der gewachsenen Schichten eine kristallographische Vorzugsrichtung aufweisen, wurden Texturmessungen durchgeführt. Das Vorgehen wurde in Kapitel 3.2.3 vorgestellt. In Anhang A.3 sind alle ermittelten inversen Polfiguren dargestellt. Daneben wird dort dargestellt, wie hoch jeweils der Volumenanteil der, parallel zur Probennormalen orientierten Körner ist.

Von Frau Dr. Antonia Neels<sup>2)</sup> wurden ebenfalls Texturmessungen durchgeführt. Diese sind zum Vergleich in Anhang A.4 dargestellt. Die, von ihr untersuchte Probe '900' ist unter ähnlichen, jedoch nicht gleichen Bedingungen gewachsen wie Probe I. Für beide Proben wurde übereinstimmend eine schwache (110)-Textur gefunden.

#### 4.2.3.1 Methanvariation

In Bild 4.7 sind die inversen Polfiguren für zwei Proben zu sehen, die mit unterschiedlichem Methangehalt gewachsen wurden. Es wird deutlich, dass für einen geringen Methangehalt ei-

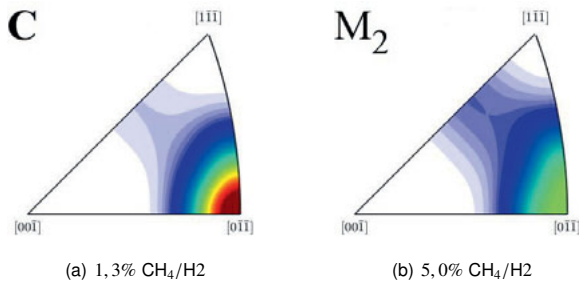


Bild 4.7: Einfluss des Methangehalts auf die Textur

ne deutliche (110)-Textur zu erkennen ist (was sich auch mit den Rasterelektronenmikroskopie-Aufnahmen aus Kapitel 4.2.1 deckt). Diese Textur nimmt weiter ab, je mehr Methan im Wachstumsgas verwendet wird. Dies ist in Übereinstimmung mit der  $\alpha$ -Karte von Wild et al [72] (siehe Kapitel 2.1).

#### 4.2.3.2 Edelgasvariation

In Bild 4.8 sind die inversen Polfiguren zweier Proben mit unterschiedlicher Argonkonzentration im Wachstumsgas dargestellt. Aus Bild 4.8 wird deutlich, dass die (110)-Textur mit

<sup>2)</sup>CSEM XRD Application Lab, Jaquet Droz 1, CH-2002 Neuchâtel



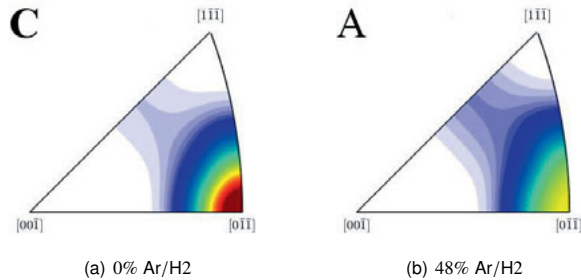


Bild 4.8: Einfluss des Edelgasgehalts auf die Textur

zunehmenden Argonanteil in der Gasphase abnimmt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich die Substrattemperatur durch Zugabe von Edelgas tatsächlich wie geplant verringert.

#### 4.2.3.3 Ammoniakvariation

In Bild 4.9 werden zwei inverse Polfiguren von Proben dargestellt, die mit unterschiedlicher Ammoniakkonzentration hergestellt wurden. Es ist in beiden Fällen nur eine schwache

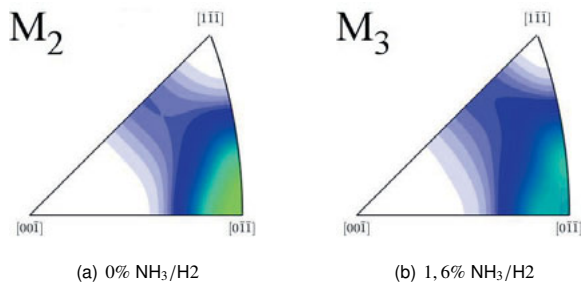


Bild 4.9: Einfluss des Edelgasgehalts auf die Textur

(110)-Textur zu erkennen, was von dem hohen verwendeten Methan/Wasserstoff-Verhältnis herrührt.

#### 4.2.3.4 Quantitativer Vergleich

Um mit einer quantitativen Größe vergleichen zu können, wie stark die einzelnen Proben texturiert sind, wurde aus der berechneten Orientierungsdichtefunktion außerdem der relati-

ve Volumenanteil der Körner mit (110)-Texturierung  $V_{110}/V$  bestimmt. In Bild 4.10 sind die Volumenanteile der (110)-texturierten Körner als Funktion der Methan- und Edelgaszugabe dargestellt. Aus den inversen Polfiguren in Anhang A.3 ist zu erkennen, dass die meisten

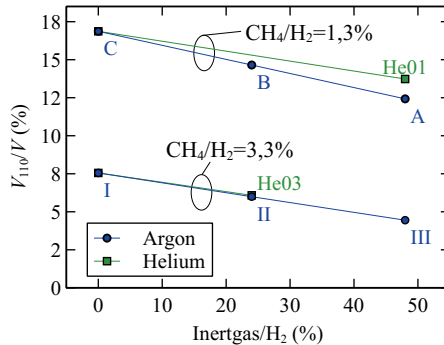


Bild 4.10: Volumenprozent der Körner, die eine (110)-Textur aufweisen (innerhalb von 5° Toleranz).

Körner zwar tendenziell (110)-texturiert sind, allerdings in einem sehr weiten Winkelbereich streuen. Auch lässt die Abwesenheit von klar facettierten Körnern (vergleiche Rasterelektronenmikroskopaufnahmen in Anhang A.2 und im vorigen Kapitel 4.2.1) darauf schließen, dass keine deutlich größeren elongierten Körner vorhanden sind, die auf einen ausgeprägten van der Drift Wachstumsmodus hindeuten würden.

Das gleichzeitige Auftreten von Körnern mit (211)-Orientierung, sowie die Beobachtung von Stapelfehlern (siehe Bild 3.6 in Kapitel 3.2) lässt darauf schließen, dass durch die Stapelfehler bzw. Zwillingsbildung an (111)-Ebenen Nukleationskeime entstehen, die das Wachstum in (211)-Richtung beschleunigen [247, 68].

Auch für die Filme, welche nach *Wachstumsstrategie 3* hergestellt wurden, wurde der relative Volumenanteil der Körner mit (110)-Texturierung bestimmt. Dieser ist in Bild gegenüber dem Ammoniakanteil in der Gasphase aufgetragen. Interessanterweise zeigt die Probe  $M_1$  eine leichte (110)-Textur, die im Vergleich zu Probe I sogar noch stärker ausfällt. Dies deckt sich mit der Erwartung, dass die Substrattemperatur durch die höhere Filamenttemperatur für Probe  $M_1$  höher war, verglichen mit Probe I. Wie aus der  $\alpha$ -Karte (siehe Bild 2.6, 4.1) zu ersehen ist, führt eine erhöhte Substrattemperatur bei gleichen restlichen Prozessparametern zu einem kleineren  $\alpha$ -Parameter und zu einer stärkeren (110)-Textur. Nichtsdestotrotz kann erkannt werden, dass diese leichte (110)-Textur bei Erhöhung des Methangehalts (von Probe  $M_1$  zu  $M_2$ ) verringert wird. Die Zugabe von Ammoniak scheint dies weiterhin zu

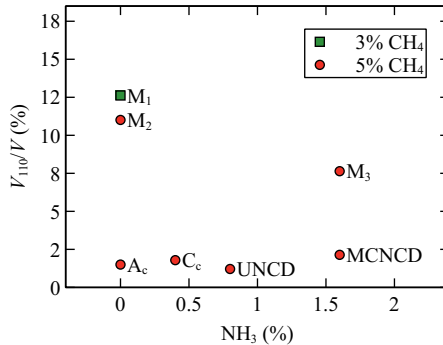


Bild 4.11: Volumenprozent der Körner, die eine (110)-Textur aufweisen (innerhalb von  $5^\circ$  Toleranz).

verringern (vergleiche Probe  $M_2$  und  $M_3$ ). Ebenso spannend ist zu erkennen, dass diese Proben, wenn sie für längere Zeit gewachsen wurden ( $A_c$ ,  $C_c$ , UNCD, MCNCD) keine erkennbare Texturierung mehr aufweisen. Der Grund dafür, dass zu Beginn des Wachstum eine geringe Textur vorhanden ist, die dann für längere Wachstumszeiten verschwindet, kann nicht abschließend ermittelt werden.

## 4.2.4 Wachstumsgeschwindigkeit

### 4.2.4.1 Auswirkung der Methan- und Edelgasvariation auf die Wachstumsgeschwindigkeit

Zunächst werden die Proben betrachtet, welche wie in Kapitel 4.1 dargestellt mit einer Variation der Methan- und Edelgaskonzentration im Gasgemisch hergestellt wurden. Die zunächst betrachteten Schichten wurden für die gleiche Zeit von  $t = 10$  Stunden gewachsen. Dadurch kann aus der Wachstumsdauer  $t$  und der Schichtdicke  $h$  eine Wachstumsrate  $GR = h/t$  berechnet werden, wenn von einer konstanten Wachstumsrate ausgegangen wird. Wie in Kapitel 3.1.1 gezeigt wurde, ist die Bekeimungsdichte üblicherweise im Bereich von  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und wie in Bild 3.1 (in Kapitel 3.1.1) zu sehen ist, tritt nach etwa 30 Minuten eine fast vollständige Koaleszenz des Films ein. Daher ist die einfache Annahme einer konstanten Wachstumsrate in guter Näherung vernünftig.

Die Wachstumsraten der verschiedenen Proben sind in Bild 4.12 als Funktion der Inertgaszugabe aufgetragen. Die Filmdicke wurde mithilfe eines Weißlichtinterferometers und per Rasterelektronenmikroskop gemessen. Die Dickenvariation war unter 50% der Gesamtdicke. Man kann in Bild 4.12 erkennen, dass die Zugabe von Edelgasen zur Gasphase

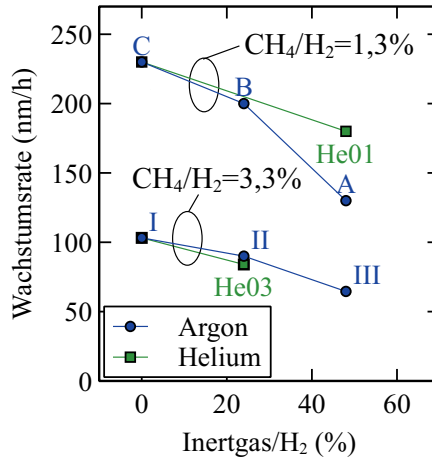


Bild 4.12: Wachstumsraten als Funktion des Inertgasflusses

bei sonst gleichen Parametern die Wachstumsgeschwindigkeit verringert. Es wird deutlich, dass für geringe Methankonzentration die Zugabe von gleicher Menge Helium zu einer kleineren Abnahme der Wachstumsrate führt als die Zugabe von Argon. Die Erhöhung des Methangehalts führt immer zu einer Abnahme der Wachstumsrate.

#### 4.2.4.2 Auswirkung der Methan- und Ammoniakvariation auf die Wachstumsgeschwindigkeit

Hier werden die Schichten betrachtet, bei denen der Methan- und Ammoniakgehalt in der Gaszusammensetzung während der Synthese variiert wurde (vorgestellt in Kapitel 4.1). Die Wachstumsdauer der Schichten, die hier vorgestellt werden sind unterschiedlich. Für alle Schichten wurde die Wachstumsrate  $GR$  als das Verhältnis aus Schichtdicke  $h$  und Wachstumsdauer  $t$  ( $GR = h/t$ ) beschrieben. Die Schichtdicke wurde dabei aus den Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen von Querbrüchen bestimmt. In Bild 4.13 sind die ermittelten Wachstumsraten für die Wachstumsprozesse als Funktion der Ammoniakkonzentration dargestellt. Es wird deutlich, dass leicht unterschiedliche Wachstumsraten für die beiden verwendeten Kammer setups (CemeCon und Lisa) erzielt werden. Vergleiche hierzu Probe  $A_c$  und  $M_2$ , welche bei gleichen Parametern in den beiden Kammer setups gewachsen wurden. Die verwendeten Filamentkonfigurationen sollten aufgrund der gleichen Wärmestrahlungsleistung und Gaszusammensetzung zu einer ähnlichen Substrattemperatur

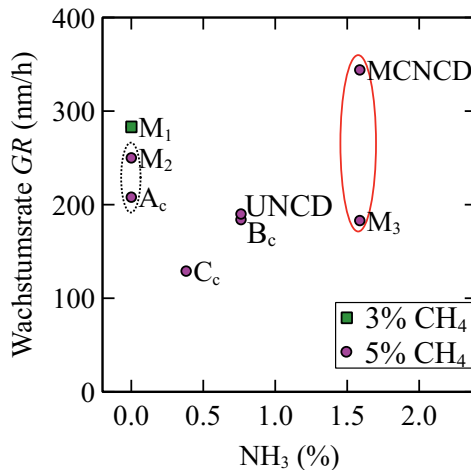


Bild 4.13: Wachstumsraten als Funktion der Ammoniakzugabe

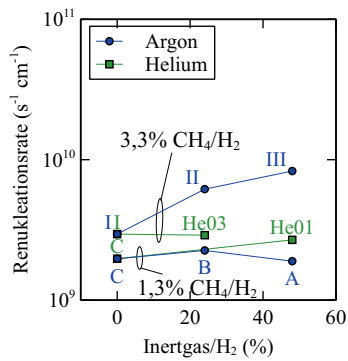
führen, allerdings ist die Gesamtoberfläche des Probenhalters und damit die Fläche, die mit dem Prozessgas reagieren kann, für beide Setups unterschiedlich. Die Berechnungen zur Substraterwärmung durch die Wärmestrahlung der Filamente können für beide Setups in Anhang A.10 gefunden werden.

Vergleicht man die Wachstumsraten von Probe MCNCD und  $M_3$ , so wird deutlich, dass die Wachstumsrate für längere Wachstumsdauern offenbar zunimmt.

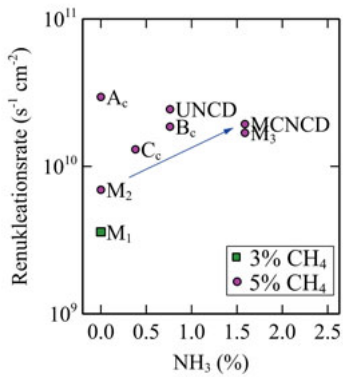
#### 4.2.5 Renukleationsraten

In Bild 4.14(a) sind die Renukulationraten der Proben als Funktion der Edelgaszugabe dargestellt. Die Renukulationsrate kann, wie in Kapitel 2.1 vorgestellt wurde aus Korngröße und Wachstumsrate bestimmt werden. Es wird deutlich, dass vor allem bei höherem Methangehalt die Zugabe von Edelgas die Renukulationsrate deutlich erhöht.

In Bild 4.14(b) sind die Renukulationraten der Proben der Methan- und Ammoniakvariation als Funktion der  $\text{NH}_3$  Gaszugabe dargestellt. Der signifikanteste Einfluss von Ammoniak auf das Wachstum ist im betrachteten Bereich der Ammoniakzugabe eine Erhöhung der Renukulationsrate (angedeutet durch den blauen Pfeil in Bild 4.14(b)). Vergleicht man die Renukulationsraten der Proben in Bild 4.14(b) und Bild 4.14(a), so wird deutlich, dass der höhere Methangehalt, sowie die Ammoniakzugabe die Nukleationsrate stark erhöht.



(a) Renuklearationsraten als Funktion der Edelgaszugabe



(b) Renuklearationsrate als Funktion der Ammoniakzugabe

Bild 4.14: Errechnete Renuklearationsraten

## 4.3 Mechanische Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der mechanischen Charakterisierung der Proben dargestellt. Zunächst werden die gemessenen Werte der Mikrohärte dargestellt. Anschließend sind die Ergebnisse der Messungen des Elastizitätsmoduls der untersuchten Proben dargestellt. Ebenso sind die Messungen der Bruchspannung zweier Filme, sowie die Bestimmung deren Poissonzahl dargelegt. Abschließend werden die Untersuchungen des plastischen Verhaltens der Filme bei hohen Temperaturen präsentiert.

### 4.3.1 Härte

Die Mikrohärte wurde, wie in Kapitel 3.5.1 vorgestellt mit Hilfe der Nanoindentation gemessen. Die Nanoindentationsmessungen waren durch die geringen Filmdicken in der Indentationstiefe beschränkt (zur Vermeidung des Substrateinflusses auf die Messung wurde die Indentationstiefe auf 10% der Filmdicke begrenzt, siehe [248]), wodurch zum Teil die hohe Streuung der einzelnen Messergebnisse pro Probe zu erklären ist und die dadurch entstehenden großen Fehlerbalken. Eine irreversible Veränderung des Indentertips während der Indentation fand nicht statt, was durch Indentationen in eine Kalibrationsprobe vor und nach den Indentationen in die Diamantfilme belegt ist. Da bei der Nanoindentation eine Diamantspitze auf die nanokristalline Diamantprobe gedrückt wird, ist die elastische Verformung des Indentertips während der Indentation nicht zu vernachlässigen (siehe Gleichung 3.4 in Kapitel 3.5.1). Wie in den Kraft-Eindringskurven in Bild 4.15 zu sehen ist, findet plastische Verformung der Probe statt. Um zu verstehen, wie sich die nanokristalline Diamantschicht bei Raumtemperatur während der Nanoindentation plastisch verformt, wurde die Topographie der Indentationseindrücke für einige Indentationen nachträglich mittels AFM ermittelt. In Bild 4.16 ist eine AFM Aufnahme eines Indentationseindrucks auf Probe  $C_2$  zu sehen, bei dem ca. 1  $\mu\text{m}$  tief indentiert wurde. In Bild 4.16(b) ist das gleiche Bild mit lokaler Kontrasterhöhung dargestellt, wodurch die Oberflächenstruktur besser erkennbar ist.

In Abbildung 4.17(a) ist die AFM Aufnahme einer größeren Fläche um den Indentationseindruck zu sehen. Das Profil entlang der eingezeichneten, weißen Linie ist in Bild 4.17(b) dargestellt. Es ist erkennbar, dass plastische Eindrücke nach der Nanoindentation zurückbleiben, eine plastische Verformung des Films bei Raumtemperatur also stattfindet. Wie aus dem Profil in Bild 4.17(b) zu sehen ist, entsteht bei der Indentation kein sichtbarer Pile-up. Durch die, in Bild 4.17(a) eingezeichnete rote Fläche, die Punkte einer geringeren Höhe als der gewählten (213.6 nm) hervorhebt, kann erkannt werden, dass der Indentationseindruck konkave Flanken besitzt. Dies wird durch die gestrichelten Linien in Bild 4.17(a) angedeutet. Eine solche Rückformung, sowie die Tatsache, dass keine Materialaufhäufungen (Pile-up) um den Indentationseindruck entdeckt werden können, deutet darauf hin, dass das Material

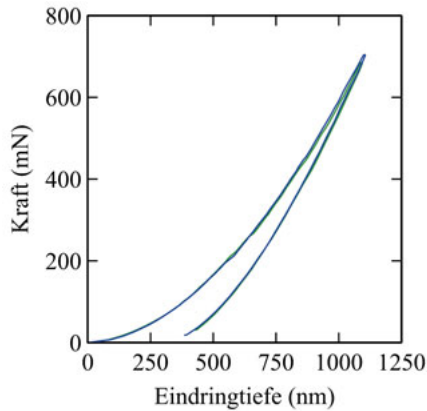
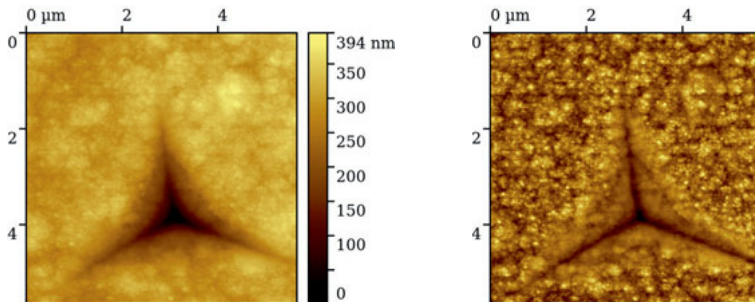


Bild 4.15: Typische Kraft-Eindringkurven von Nanoindentationsmessungen an Probe  $C_c$ . Die Öffnung zwischen der Be- und Entlastungskurve zeigt auf, dass keine vollständige Rückverformung stattfindet und die Probe plastisch verformt wurde.



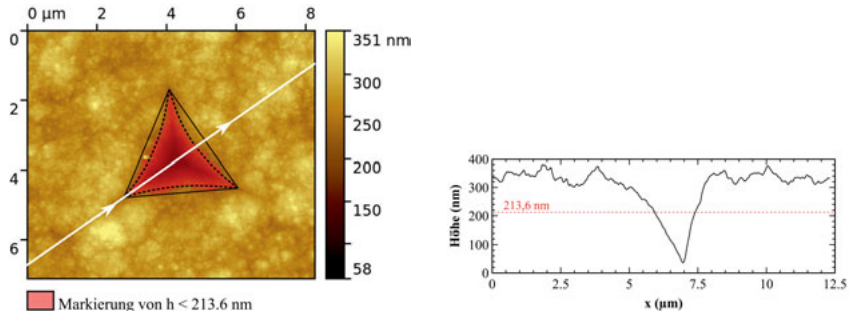
(a) AFM Aufnahme eines Indentationseindrucks in Probe  $C_c$ , aufgenommen im Tapping Modus

(b) Gleiches Bild wie in (a), allerdings mit lokaler Kontrasterhöhung, um die Feinstruktur der Oberfläche stärker zu verdeutlichen

Bild 4.16: AFM Aufnahme eines Indentationseindrucks in Probe  $C_c$

um den Indenter während der Indentation einsinkt (Sink-in). Alle ermittelten Werte der Mikrohärtigkeit sind in Tabelle A.10 im Anhang aufgelistet. In Bild 4.18 sind die gemessenen Werte als Funktion der mittleren Korngröße der Proben dargestellt. Es wird kein besonders deutlicher Zusammenhang zwischen Härte und Korngröße deutlich, tendenziell sind die gemessenen





(a) AFM Aufnahme eines Indentationseindrucks in Probe  $C_c$ , aufgenommen im Tapping Modus, in weiß eingezeichnet eine Linie entlang derer das gemessene Höhenprofil in Bild 4.17(b) dargestellt ist.

(b) Profil des, in Bild 4.17(a) in weiß dargestellten Pfades

Bild 4.17: AFM Aufnahme eines Indentationseindrucks in Probe  $C_c$ . Es ist erkennbar, dass kein Pile-up entstanden ist

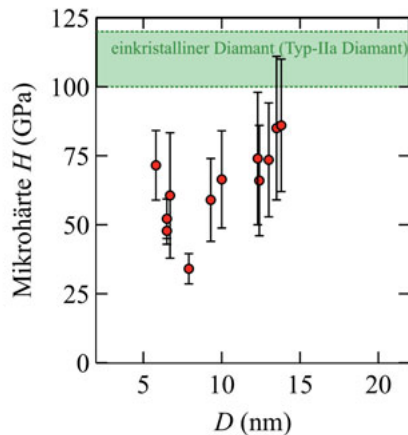


Bild 4.18: Härte als Funktion der mittleren Korngröße. Gleichzeitig dargestellt ist der Bereich der Härteangaben für natürliche Diamanten von Typ IIa [84, 249].

Werte für kleinere Korngrößen jedoch kleiner.

### 4.3.2 Elastizitätsmodul

Das Elastizitätsmodul der hergestellten Proben wurde, wo möglich, sowohl durch Nanoinindentationsmessungen (siehe Kapitel 3.5.1) als auch durch AFM-Balkenbiegungsmessungen (siehe Kapitel 3.5.3) bestimmt. Zwei Balken wurden auch per Balkenbiegung im Nanoindenter vermessen (siehe Kapitel 3.5.4) als auch dynamisch gemessen, wie in Kapitel 3.5.5 vorgestellt wurde.

#### 4.3.2.1 Nanoindentation

Das Elastizitätsmodul wurde aus den Nanoindentationsmessungen, wie in Kapitel 3.5.1 vorgestellt ermittelt. Da die Indentationstiefe beschränkt war (zur Vermeidung des Substrateinflusses auf die Messung wurde die Indentationstiefe auf 10% der Filmdicke begrenzt, siehe [248]) können damit zum Teil die großen Fehlerbalken der Messergebnisse erklärt werden.

Die Integrität des Indentertips wurde durch Messungen in eine Quartz-Kalibrationsprobe vor und nach der Messung der Diamantfilme bestätigt. Die Ergebnisse der Nanoindentation sind in Tabelle A.8 in Anhang A.1 aufgeführt. Für eine angenommene Poissonzahl von 0,07 [110], die den isotropen Mittelwert für zufällig orientierte Körner (ohne Berücksichtigung von Korngrenzeneinflüsse) darstellt, sind ebenfalls die Elastizitätsmodule mit zugehöriger Standardabweichung angegeben.

#### 4.3.2.2 Biegung von mikrostrukturierten Balken im AFM

Bei der Ermittlung des Elastizitätsmodul aus der Balkenbiegung im AFM (siehe Kapitel 3.5.3) wurden je Film jeweils 4 Balken untersucht. Eine repräsentative Messung der Längenabhängigkeit der Balkensteifigkeit eines 500  $\mu\text{m}$  langen, 1  $\mu\text{m}$  dicken nanokristallinen Diamantbalken ist in Bild 4.19 zu sehen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle A.9 im Anhang angegeben. Als endgültigen Wert des Elastizitätsmoduls wurde der gewichtete Mittelwert aus beiden Methoden (Nanoindentation und AFM-Balkenbiegung) herangezogen. Der gewichtete Mittelwert und die Standardabweichung des Elastizitätsmoduls sind in Tabelle A.10 in Anhang A.1 aufgeführt.

#### 4.3.2.3 Biegung von mikrostrukturierten Balken im Nanoindenter (statisch)

Das Elastizitätsmodul wurde an je einem 1500  $\mu\text{m}$  langen Balken der beiden Proben statisch bestimmt, wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben wurde. Dazu wurde der Balken an 10 verschiede-

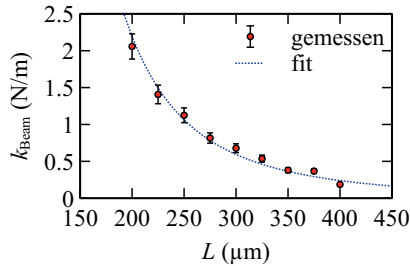


Bild 4.19: Repräsentative Messung der Balkensteifigkeit, gemessen an mehreren Abständen von der Balkeneinspannung

nen Längen  $L_i$  belastet (1300  $\mu\text{m}$  – 1500  $\mu\text{m}$  von der Balkeneinspannung). Eine beispielhafte Messung ist in Bild 4.20 zu sehen. Das Aspektverhältnis  $L/b$  befindet sich daher zwischen

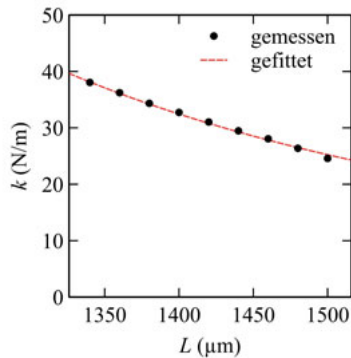


Bild 4.20: Beispielhafte Messung der Balkensteifigkeit als Funktion der Balkenlänge  $L$

6,6 und 7,5 und Versteifung des Balkens durch antiklastische Krümmung muss betrachtet werden.

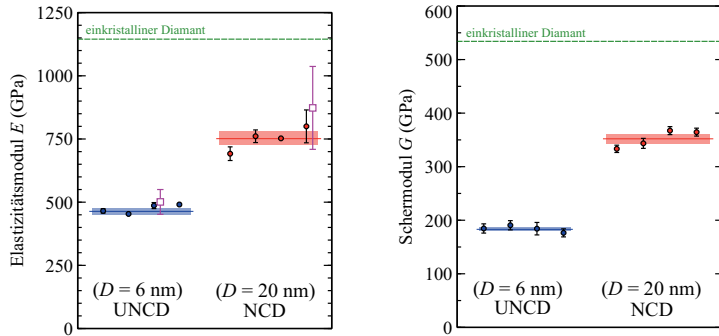
Die Balkendurchbiegung betrug maximal 225  $\mu\text{m}$  und der Searle Parameter kann daher mit Gleichung 2.4.3.1 abgeschätzt werden. Für den ungünstigsten Fall von einer Balkenbreite  $b = 200 \mu\text{m}$ , einer Balkenlänge von 1300  $\mu\text{m}$ , einer Durchbiegung von 225  $\mu\text{m}$  und einer Balkendicke von  $h = 17 \mu\text{m}$  ergibt sich der Searle-Parameter zu  $S = 0,9398$ . Der Korrekturfaktor  $\beta$ , der sich aus Gleichung 2.13 ergibt, ist für eine angenommene Poissonzahl von 0,3 gleich 1,0026 und für eine angenommene Poissonzahl von 0,07 gleich 1,0001. Betrachtet man noch, dass der Balken einseitig eingespannt ist, dann kann der Korrekturfaktor auch durch Vergleich der Steifigkeit, die nach Meijaard [196] (Gleichung 2.14) und der klassischen

Balkentheorie für eine Poissonzahl von 0,3 abgeschätzt werden. Die Abweichung von der klassischen Balkentheorie beträgt 1,6%. Daher werden hier die Fehler vernachlässigt, die durch die Benutzung der klassischen Balkentheorie auftreten. Der, aus statischer Messung ermittelte Wert für das Elastizitätsmodul der Probe UNCD war  $E = 501 \pm 49$  GPa und für Probe NCD  $E = 873 \pm 163$  GPa.

### 4.3.2.4 Dynamische Messung von Elastizitäts- und Schermodul

Die dynamische Messung der Elastizitäts- und Schermoduli ist, wie in Kapitel 3.5.5 vorgestellt wurde aus der Messung der Resonanzfrequenzen der Biege- und Torsionsresonanzmoden der Balken möglich. Die Massendichte wurde durch die Archimedische Methode bestimmt. Dazu wurden einige mg Diamantfilm vom Silizium abgelöst und gemessen. Es ergab sich eine Dichte von  $2,92 \pm 0,02$  g/cm<sup>3</sup> für die UNCD Probe und  $3,27 \pm 0,02$  g/cm<sup>3</sup> für die NCD Probe. Die Ergebnisse der dynamischen Messung des Elastizitäts- und Schermoduls sind in Bild 4.21 dargestellt. Die Fehlerbalken wurden mittels Fehlerfortpflanzung berechnet, wobei die Messungenauigkeiten der Dichte, Balkenlänge, Balkenbreite und Balkendicke berücksichtigt wurden. Es ist erkennbar, dass die statischen und die dynamischen Messungen in guter Übereinstimmung sind. Für den gewichteten Mittelwert des Elastizitätsmoduls der Probe UNCD ergibt sich  $E = 463 \pm 11$  GPa und für das Schermodul ergibt sich  $G = 183 \pm 3$  GPa. Für die Probe NCD ergibt sich  $E = 752 \pm 22$  GPa und  $G = 352 \pm 8$  GPa.

Zusammenfassend sind in Bild 4.22 alle ermittelten Werte des Elastizitätsmoduls als Funktion der mittleren Korngröße dargestellt. Es ist eine tendentielle Verringerung des Elastizitätsmodul mit geringerer Korngröße zu erkennen.



(a) Elastizitätsmodul für je vier Balken beider Proben. In Magenta dargestellt sind zum Vergleich ebenfalls die beiden statisch bestimmten Elastizitätsmodule (Probe UNCD, Balken 3 und Probe NCD, Balken 4).

(b) Schermodul für je vier Balken beider Proben. Auch hier wurden die Fehlerbalken mittels Fehlerfortpflanzung berechnet.

Bild 4.21: Das Elastizitäts- und Schermodul, bestimmt für je vier Balken. Ebenfalls dargestellt sind Literaturwerte für einkristallinen Diamant [110]. Die durchgezogenen blauen und roten Linien geben jeweils den gewichteten Mittelwert aus den vier Balken an und die schraffierten Flächen die Standardabweichung

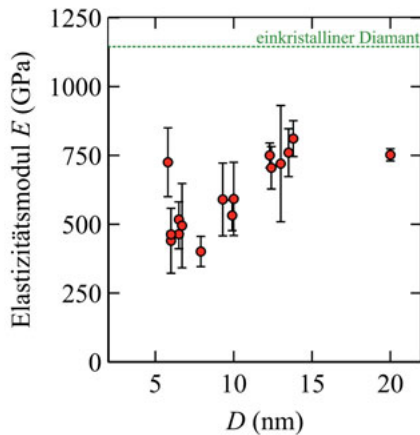


Bild 4.22: Das ermittelte Elastizitätsmodul (siehe Kapitel 4.3.2) als Funktion der Korngröße. Zusätzlich ist der Literaturwert für einkristallinen Diamant (Richtungsgemittelter Wert) [110]

### 4.3.3 Messung der Poissonzahl

Für die Berechnung der Poissonzahl wurde angenommen, dass beide Proben elastisch isotrop sind. Dies ist dadurch gerechtfertigt, dass die Probe NCD zwar eine leichte Fasertextur aufweist, diese aber monoaxial ist (die Körner sind immer noch zufällig um die  $\langle 110 \rangle$  Achse rotiert). Der erwartete Unterschied zwischen der Poissonzahl eines isotropen Diamantfilms und einem (110) texturierten Diamantfilms (wenn in beiden Fällen Korngrenzeneffekte vernachlässigt werden) ist klein [110].

Die Poissonzahl wurde für jeden gemessenen Balken aus dem Elastizitäts- und Schermodul ermittelt und anschließend der gewichtete Mittelwert aus den vier Messungen je Probe errechnet. In Bild 4.23 sind die Messergebnisse dargestellt. Für die UNCD Probe

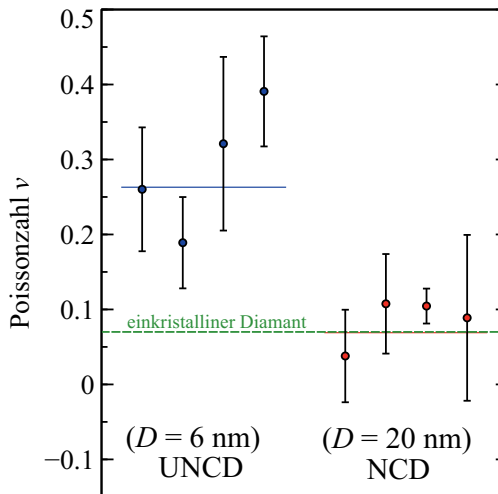


Bild 4.23: Poissonzahlen, gemessen an den acht untersuchten Balken, zusammen mit den gewichteten Mittelwerten (durchgezogene Linien) und der Standardabweichung (schraffierter Bereich). Ebenso dargestellt ist der, über alle Raumrichtungen gemittelte Wert der Poissonzahl für einkristallinen Diamant [110].

ist das Schermodul um 66% und das Elastizitätsmodul um 60% verringert, verglichen mit einkristallinem Diamant. Die ermittelte Poissonzahl ist  $\nu = 0,263 \pm 0,044$  für die Probe UNCD. Die Verringerung des Elastizitäts- und Schermoduls der NCD Probe ist, verglichen mit einkristallinem Diamant kleiner als für die UNCD Probe. Probe NCD zeigt eine Reduktion des Scher- und Elastizitätsmodul von 34% verglichen mit einkristallinem Diamant. Dies führt zu einer Poissonzahl von  $\nu = 0,069 \pm 0,018$ . Die Messungenauigkeiten für  $E$ ,  $G$  und conse-

quenterweise  $\nu$  ergeben sich vor allem aus den Messungenauigkeiten bei der Bestimmung der Balkengeometrien. Aus den gemessenen Korngrößen können dann nach Gleichung 2.2 aus Kapitel 2.2.3 für beide Proben die relativen Volumenanteile der Korngrenze berechnet werden. Für die Probe NCD sind es  $f_{gb} = (0,18 \pm 0,03)$  und für die Probe UNCD ergibt sich  $f_{gb} = (0,60 \pm 0,1)$ . Beidesmal unter der Annahme, dass die Korngrenzendicke  $\Delta = (0,6 \pm 0,1)$  nm beträgt.

#### 4.3.4 Messung der Bruchspannung

In diesem Kapitel werden die Bruchspannungen von einem ultrananokristallinen Diamantfilm (Probe UNCD, mittlere Korngröße 6 nm) und einem nanokristallinen Diamantfilms (Probe NCD, mittlere Korngröße 20 nm) verglichen. Die genauen Syntheseparameter sind im Anhang in Tabelle A.5 und A.6 zu finden. Die Schichtdicke war für beide Proben ungefähr 17  $\mu\text{m}$ . Es wurden Balken mit 500  $\mu\text{m}$  Länge für die Ermittlung der Bruchspannung am Balkenende durch einen Nanoindenter durchgebogen. Dabei wurde simultan die benötigte Kraft  $F$  und der zurückgelegte Weg  $d$  der Nanoindenterspitze gemessen und aufgezeichnet. Die verwendete Spitze war eine keilförmige Metallschärpe (siehe Bild 3.26 in Kapitel 3.5.4). Dadurch konnte eine definierte Linienlast am Balkenende aufgebracht werden. So konnten die Balken bis zum Bruch belastet werden und die Bruchspannung, also die größte Spannung im Balken, beim Bruch errechnet werden. Für die maximale Spannung beim Bruch  $\sigma_f$  gilt [186],[236]

$$\sigma_f = \frac{h}{2} \cdot \frac{L \cdot d_{\max}}{I} \cdot \frac{\partial F}{\partial d}$$

wobei  $h$  die Dicke des Balkens bezeichnet,  $L$  die Länge des Balkens,  $d_{\max}$  die Durchbiegung des Balkens beim Bruch und  $I$  das Flächenträgheitsmoment. Um die Bruchspannung so genau wie möglich zu bestimmen wurden die Bruchkanten nach dem Experiment im REM aufgenommen und die Balkendicke und das Flächenträgheitsmoment bestimmt, welches sich für eine rechteckige Querschnittsfläche als [186]

$$I = \frac{b \cdot h^3}{12}$$

berechnet. Aus den gemessenen Bruchspannungen wurde die relative Häufigkeit des Bruchs für jede gemessene Bruchspannung errechnet. Diese Werte wurden mit der Weibull Wahrscheinlichkeitsverteilung gefittet. Die Weibull Wahrscheinlichkeitsverteilung lautet

$$p(\sigma) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)$$

Dabei ist  $m$  das sogenannte Weibull Modul, das ein Maß für die Breite der Wahrscheinlichkeitsfunktion ist. Der Skalierfaktor  $\sigma_0$  wird gewöhnlich als Bruchspannung bezeichnet [84],[250] und gibt den Stress an, bei dem 63,2% der Balken gebrochen sind. In der Literatur

wurde bereits gezeigt, dass der Bruch von nanokristallinem Diamant der Weibull Statistik genügt [251],[252].

In Bild 4.24 sind Weibullplots für die Bruchexperimente an den beiden untersuchten Proben zu sehen. Aufgrund der Auftragung von  $\log(\log(1/(1-p(\sigma))))$  über den logarithmisch aufge-

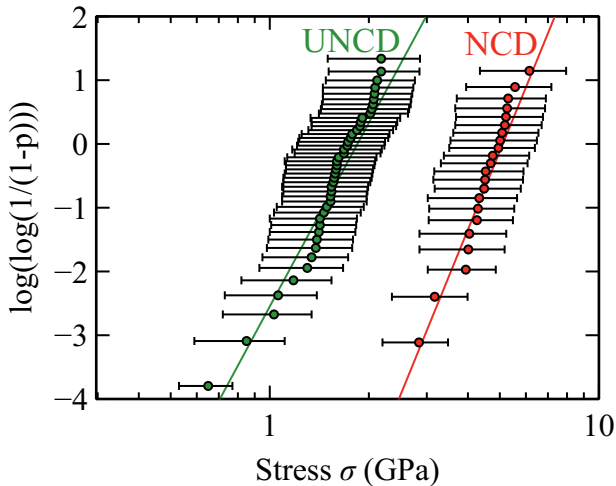


Bild 4.24: Weibullplots der untersuchten Proben

tragenen Stress  $\sigma$  ergibt sich eine Gerade für die Weibullverteilung. Dadurch können die experimentell ermittelten Werte einfach gefittet und die Parameter  $m$  und  $\sigma_0$  erhalten werden. Aus den Weibullplots in Bild 4.24 ergeben sich für Probe UNCD eine Bruchspannung  $\sigma_0$  von  $1,8 \pm 0,6$  GPa und ein Weibullmodul von  $5,2 \pm 0,2$ , während sich für Probe NCD eine Bruchspannung von  $5,0 \pm 0,2$  GPa und ein Weibullmodul von  $6,1 \pm 0,4$  ergeben.

In Tabelle A.11 im Anhang ist ein Überblick über die ermittelten Größen für Probe UNCD und Probe NCD gegeben.

### 4.3.4.1 Modellierung der Korngrenzeigenschaften (Mori-Tanaka Modell)

Abseits anschaulicher Modelle [104], welche die mikromechanischen Eigenschaften der untersuchten (ultra-) nanokristallinen Diamantschichten abbilden, kann auch ein Modell für Kompositmaterialien verwendet werden um quantitativere Einblicke in die Mikromechanik der untersuchten Diamantfilme zu erhalten.



Im Hinblick auf die Modellierung werden die Diamantfilme als Zweiphasenkomposit betrachtet, das aus einer Matrixphase (den Korngrenzen) und der kristallinen Phase (den Diamantkörnern) besteht. Zur weiteren Vereinfachung wird angenommen, dass aufgrund der geringen Textur beide Phasen isotrop sind. Die Körner werden desweiteren als kugelförmige Einschlüsse betrachtet.

Den kristallinen Einschlüssen (den Diamantkörnern) werden das Kompressionsmodul  $B_c = 433$  GPa und das Schermodul  $G_c = 502$  GPa für einkristallinen Diamant aus der Literatur [137] zugeordnet. Dadurch ergibt sich mit den Kompressionsmodul  $B_m$  und dem Schermodul  $G_m$  der Matrixphase (der Korngrenzphase) für den effektiven Kompressionsmodul  $B$  des modellierten Materials [253]

$$B = B_m + \frac{c_c B_m (B_c - B_m)}{B_m + \beta_2 (1 - c_c) (B_c - B_m)} \quad (4.1)$$

dabei ist  $\beta_2 = 3 - 5\beta_1$  und  $\beta_1 = \frac{2(4-5\nu_m)}{15(1-\nu_m)}$ , wobei  $\nu_m$  die Poissonzahl der Matrixphase ist, die sich aus dem Kompressions- und Schermodul berechnet als

$$\nu_m = \frac{3B_m - 2G_m}{2(3B_m + G_m)}.$$

Das Schermodul  $G$  des Kompositmaterials kann bestimmt werden durch [253]

$$G = G_m + \frac{c_c G_m (G_c - G_m)}{G_m + \beta_1 (1 - c_c) (G_c - G_m)}. \quad (4.2)$$

In beiden Gleichungen wird der Volumenanteil der kristallinen Phase  $c_c$  aus der mittleren Korngröße  $D$  und der mittleren Dicke der Korngrenze  $\Delta$  berechnet als

$$c_c = \left( \frac{D}{D + \Delta} \right)^3$$

In Bild 4.25 ist ein repräsentatives Volumenelement des betrachteten Komposits dargestellt.

Da isotrope Medien angenommen wurden kann aus den gemessenen Elastizitäts- und Schermodulen  $E$  und  $G$  aus Tabelle A.11 auch einfach das Kompressionsmodul  $B$  berechnet werden ( $B = E/(3(1 - 2\nu))$ ). Werden nun die Messergebnisse für Probe UNCD und NCD aus Tabelle A.11 für die Modellierung herangezogen, so bleiben als unbekannte Größen die mittlere Dicke der Korngrenze  $\Delta$ , sowie das Kompressionsmodul  $B_m$  und das Schermodul  $G_m$  der Korngrenze. Die Größe  $\Delta$ , welche die Korngrenzendicke wiedergibt, ist messtechnisch schwer erfassbar. Zwar wäre es möglich, wie in [254] Annahmen über die Breite der Korngrenzen zu treffen, die strenggenommen für nanokristalline Metalle gültig sind. In der Literatur werden aber mitunter sehr unterschiedliche Angaben über typische Korngrenzendicken von (nanokristallinem) Diamant gemacht (beispielsweise: 0,3-0,4 nm in [255], 0,5 nm in [108], bis zu 1,5 nm in [109]). Dadurch, dass die Konzentration von Wasserstoff in der Korngrenze von nanokristallinen Diamantfilmen hoch ist [256, 108] und auch

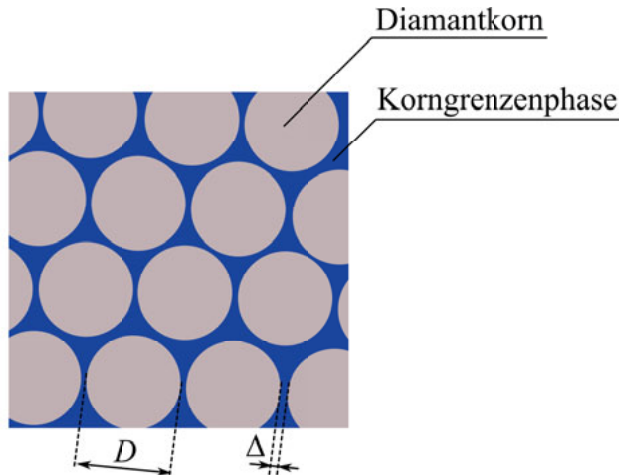


Bild 4.25: Repräsentatives Volumenelement, dass betrachtet wird. Zu sehen sind die Diamantkörner, abstrahiert als Kugeln, sowie die Korngrenzphase als Matrix.

andere Fremdatome wie Stickstoff mit den Kohlenstoffatomen in der Korngrenze komplexe kovalente Bindungen eingehen können, werden hier keine strengen Annahmen über die mögliche Dicke der Korngrenze gemacht.

Unter Annahme einer bestimmten mittleren Korngrenzendicke bleiben mit Gleichung 4.1 und 4.2 noch zwei Gleichungen mit den beiden Unbekannten  $G_m$  und  $B_m$  übrig. Dieses Gleichungssystem kann einfach numerisch gelöst werden.

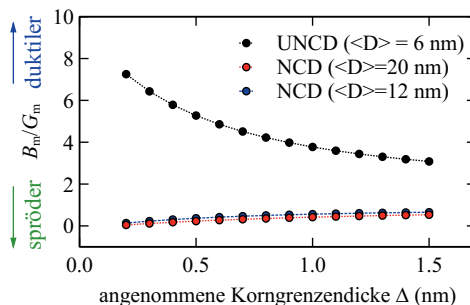


Bild 4.26: Verhältnis von Kompressions- zu Schermoduli  $B_m/G_m$  als Funktion der modellierten Korngrenzendicke  $\Delta$ . Das Verhältnis von  $B_m/G_m$  stellt ein Maß für die Duktilität oder Sprödigkeit von Materialien dar, wie in Kapitel 2.3.1.2 dargestellt wurde.

In Bild 4.26 sind die ermittelten Verhältnisse von Kompressions- zu Schermoduli der beiden untersuchten Proben als Funktion der modellierten Korngrenzendicke aufgetragen. Die ermittelten Zahlenwerte sind im Einzelnen in Tabelle A.13, A.14 und A.15 zu finden. Aufgrund der Unsicherheit bezüglich der Korngröße von Probe NCD wurde die gleiche Rechnung auch für die Korngröße von 12 nm durchgeführt, welche an dünnen Proben gemessen wurde, die unter gleichen Bedingungen gewachsen wurden. Da beide Kurven wenig voneinander abweichen muss die Diskrepanz der ermittelten Korngröße für Probe A und Probe NCD hier nicht weiter betrachtet werden.

Wie in Kapitel 2.3.1.2 dargestellt wurde, ist das Verhältnis von  $B/G$  ein Maß für die Duktilität bzw. Sprödigkeit von Materialien. Wenngleich genaue quantitative Aussagen über die Kompressions- und Schermoduli der Korngrenzenphasen aufgrund der unbekannten realen Korngrenzendicke nicht möglich sind, ist erkennbar, dass die Korngrenzen des UNCD Films deutlich höheres Verhältnis von  $B_m/G_m$  besitzen als die Korngrenzen des NCD Films. Es kann aus der Betrachtung der rein elastischen Eigenschaften der Korngrenzenphase im Hinblick auf den tendenziellen Zusammenhang zwischen  $B/G$  und der Duktilität eines Materials gemutmaßt werden, dass die Korngrenzen der Probe UNCD deutlich duktiler sind als die Korngrenzen der NCD Probe.

### 4.3.5 Bestimmung des mechanischen Verspannungszustands im Film

Wie in Kapitel 3.4.1 erläutert, erfolgte die Bestimmung des Stresszustandes von drei Filmen durch die Auswertung der gefertigten Balkenstrukturen. Die Ergebnisse für die Proben A-C sind in Tabelle 4.5 angegeben. Die Ergebnisse für den Stressgradient  $\sigma_2$  sind in

Tabelle 4.5: Mittlerer Filmstress  $\sigma_1$

Probe	Mittlerer Filmstress (MPa)
A	$-151,3 \pm 41,6$
B	$-127,5 \pm 40,6$
C	$-361,3 \pm 94,8$

Tabelle 4.6 aufgelistet. Es wurden aus beiden Diamantfilmen durch Mikrostrukturierung Balken hergestellt, wie in Kapitel 3.4.2 vorgestellt wurde. Mithilfe der später bestimmten Elastizitätsmodule für die UNCD und die NCD Filme wurde der kritische Stress für den längsten doppelseitig eingespannten Balken ( $L = 2 \text{ mm}$ ) bestimmt. Wie in den REM Aufnahmen in Bild 4.27 gesehen werden kann, tritt bei keinem der Balken eine Knickung auf. Daraus kann geschlossen werden, dass der kompressive Stress in den Balken kleiner

Tabelle 4.6: Ergebnisse für den Stressgradient  $\sigma_2$ : Ein negativer Wert von  $\sigma_2$  bedeutet, dass der kompressive Stress in Richtung weg vom Substrat (positive  $y$ -Richtung) zunimmt, was zu einer Biegung des Balkens nach unten (wie in Bild 3.5.6.1) hervorruft. Ein positiver Wert von  $\sigma_2$  bedeutet, dass der kompressive Stress in pos.  $y$ -Richtung abnimmt, was zu einer Biegung des Balkens nach oben (in pos.  $y$ -Richtung) nach sich zieht.

Probe	Stressgradient (MPa)
A	$-13,5 \pm 1,7$
B	$25,1 \pm 14,2$
C	$32,2 \pm 4,1$



Bild 4.27: REM Aufnahmen der doppelseitig eingespannten Balken. Nachgedruckt aus M. Mohr et al., *Journal of Applied Physics*, 116, 124308, 2014 mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing.

als der kritische Stress des längsten Balkens ist, der nach Gleichung 3.5.6.2 als -120 MPa für die UNCD Probe und als -208 MPa für die NCD Probe berechnet werden kann.

### 4.3.6 Hochtemperaturplastizität von nanokristallinem Diamant

In den nachfolgenden Abschnitten werden Experimente vorgestellt, die die Temperaturabhängigkeit des Verformungsverhaltens von (ultra-)nanokristallinen Diamantfilmen beschreiben.

#### 4.3.6.1 Plastische Verformung von nanokristallinen und ultrananokristallinen Diamantfilmen bei hohen Temperaturen

Um in einem ersten Versuch zu zeigen, wie und ob sich nanokristalline und ultrananokristalline Diamantfilme bei höheren Temperaturen plastisch verformen lassen, wurden Biegeversuche bei 900 °C bzw. 1000 °C im Vakuum durchgeführt. Dazu wurde die Biegevorrichtung konstruiert, die in Bild 4.28 abgebildet ist. Die Vorrichtung besteht aus einem



Bild 4.28: Biegevorrichtung für die Hochtemperaturversuche

Rahmen aus Molybdän. Der Stempel, ebenfalls aus Molybdän, wird durch eine Molybdänschraube auf die Probe gedrückt. Ein Vorteil der Vorrichtung ist der vergleichsweise geringe Ausdehnungskoeffizient von Molybdän ( $4,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [257]). Diamantfilme mit 15 µm Dicke wurden durch Ätzung in KOH vom Siliziumsubstrat befreit und kleine Bruchstücke in den Biegeapparat gelegt (ohne durch den Stempel den Film zu verspannen). Danach wurde der ursprüngliche Krümmungsradius  $R_1$  des Films gemessen (per Fotografie). Anschließend wurden die Filme in der Biegevorrichtung unterschiedlich stark durchgebogen (zum Biegeradius  $R_2$ ) und für 30 min in einem evakuierten Rohrofen (Restdruck  $p$  zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-5}$  mbar) auf die jeweilige Temperatur (900 °C oder 1000 °C) erhitzt. Im Anschluss an die Abkühlung wurde dann der neue Krümmungsradius  $R_3$  der Filme nach Entfernung des Stempels wieder durch eine photographische Aufnahme festgehalten.

Die maximale elastische Dehnung (an der Filmoberfläche) kann berechnet werden als [186]

$$\epsilon = \frac{h}{2} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right)$$

wobei  $h$  die Filmdicke ist, die per Mikroskop bestimmt wurde. Mit dem bekannten Elastizitätsmodul der beiden Filme (siehe Kapitel 4.3.3) konnte ebenfalls die elastische Verspannung

(an der Oberfläche der Filmoberseite und Filmunterseite) nach dem Hookeschen Gesetz berechnet werden als

$$\sigma_0 = E \epsilon$$

Die plastische Dehnung der Filmoberflächen kann berechnet werden als

$$\epsilon_{pl} = \frac{h}{2} \left( \frac{1}{R_3} - \frac{1}{R_1} \right)$$

Es konnte im Rahmen der Messgenauigkeit keine Dickenabnahme der Filme erkannt werden. In Bild 4.29(a) sind die Untersuchungen an den beiden Filmen bei einer Temperatur von 900 °C gezeigt. Es ist erkennbar, dass die Probe NCD, die größere Körner aufweist, bei

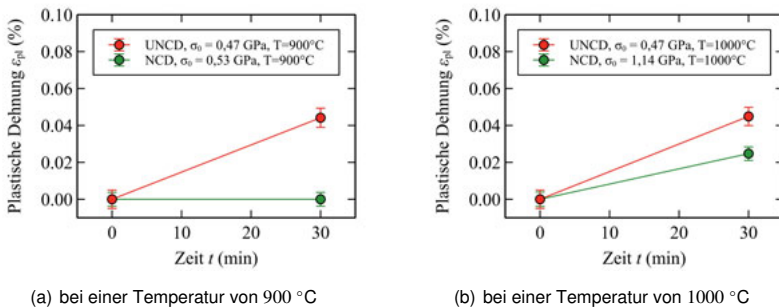


Bild 4.29: Plastische Verzerrung  $\epsilon$  der als Funktion der Zeit

kleiner ( $\sigma_0 = 0,53$  GPa) Vorverspannung keine erkennbare plastische Verformung erfährt. Demgegenüber verformt sich die UNCD Probe, die eine kleine Korngröße von 6 nm aufweist, innerhalb von 30 Minuten.

In Bild 4.29(b) sind die Messungen bei einer Temperatur von 1000 °C zu sehen. Es ist zu erkennen, dass sich die NCD Probe nun auch plastisch verformt hat, was der höheren Vorverspannung und der höheren Temperatur zuzuschreiben ist.

Zusammenfassend kann erkannt werden, dass sich die UNCD Probe mit Korngröße von 6 nm schon bei einer Temperatur von 900 °C und einem kleinen Stress von  $\sigma_0 = 0,47$  GPa innerhalb von 30 min. erkennbar verformt, wohingegen die Probe NCD mit einer Korngröße von 20 nm, bei ähnlicher Verspannung ( $\sigma_0 = 0,53$  GPa) keine erkennbare Verformung erfährt. Für eine höhere Temperatur von 1000 °C und eine höhere Vorverspannung ( $\sigma_0 = 1,14$  GPa) verformt sich allerdings auch Probe NCD erkennbar.

Der zugrunde liegende Verformungsmechanismus ist also abhängig von der Korngröße und der aufgetragenen mechanischen Belastung.

#### 4.3.6.2 Zeitabhängigkeit der plastischen Verformung von ultrananokristallinen Diamantfilmen bei hohen Temperaturen

In den vorherigen Untersuchungen bei 900 °C bzw. 1000 °C konnte die Dynamik der Verformung nur sehr eingeschränkt beobachtet werden. In der folgenden Versuchsreihe wurde deshalb in einer Dreipunktbiegeanordnung eine konstante Kraft auf eine ultrananokristalline Diamantprobe (Probentyp MCNCD, Korngröße 7,9 nm) aufgebracht und die zeitliche Veränderung der Durchbiegung beobachtet. Zuvor wurde das Elastizitätsmodul, sowie die Mikrohärtigkeit der untersuchten Filme mittels Nanoindentation bestimmt [258, 248, 220]. Dabei wurde das Elastizitätsmodul als  $E = 403 \pm 55$  GPa (bei Annahme einer Poissonzahl von  $\nu = 0,2$  [259]) ermittelt, sowie eine Härte von  $H = 36 \pm 6$  GPa. Die Massendichte wurde wie in Kapitel 3.3 beschrieben bestimmt und betrug  $2,77 \pm 0,03$  g/cm<sup>3</sup>. Der Wert ist deutlich kleiner, als der von einkristallinem Diamant [260], was auf das hohe Korngrenzenvolumen zurückgeführt werden kann.

Zur Messung des plastischen Verformungsverhaltens wurde die Probe in einem evakuierbaren Rohr (Carbolite) auf die gewählte Temperatur aufgeheizt. Die Probe wurde dabei durch die Wärmestrahlung des Heizsystems beheizt, welches aus Heizwendeln besteht, die um das Rohr des Ofens angeordnet sind. Das Heizsystem war beweglich, so dass die Probe schnell aufgeheizt und abgekühlt werden konnte. Bild 4.30 zeigt schematisch den Aufbau des RohrOfens mit Pumpstand und Biegegerät. In Bild 4.31 ist der, über ein

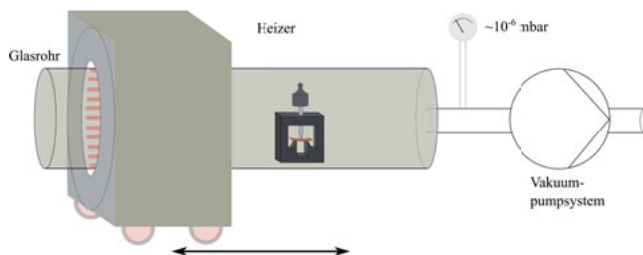


Bild 4.30: RohrOfen mit Pumpstand und Biegegerät. Die Heizung, welche sich konzentrisch um das Quarzglasrohr befindet ist fahrbar gelagert.

Thermocouple in Probennähe gemessene Temperaturverlauf im Ofen für eine Messreihe bei einer Heizertemperatur von 1000 °C dargestellt. Der Heizer wurde dabei je 10 min. über der Probe platziert und dann wegbewegt bis die Probe auf ca. 200 °C abgekühlt war.

Die konstante Kraft wurde durch ein Gewicht ( $F = 0,443$  N) aufgebracht, welches auf einem Stempel ruhte, der von oben auf die Probe gesetzt wurde. Der Druck in der Vakuumkammer wurde dabei durch eine Turbomolekularpumpe während des gesamten Experiments

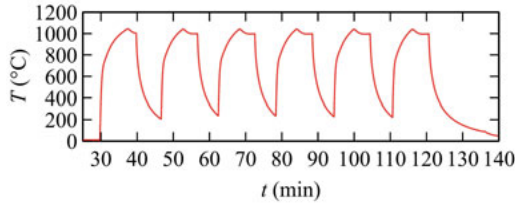


Bild 4.31: Temperaturmessung, welche die schnelle Heiz- und Abkühlraten der Probe während des Dreipunkt- biegeexperiments belegt.

zwischen  $10^{-5}$  und  $10^{-6}$  mbar gehalten.

Um einen klar definierten Spannungszustand im Film sicherzustellen wurden rechteckige Probenstücke durch Laserstrukturierung (siehe näheres dazu in Anhang A.7) aus dem Diamantfilm herausgeschnitten und anschließend durch Ätzung in KOH vom Siliziumsubstrat abgelöst.

Die Proben wurden jeweils 10 min. lang auf die gewünschte Temperatur (700 °C bzw. 1000 °C) erhitzt und anschließend wieder abgekühlt. Anschließend wurde jedes Mal der Biegeradius der Probe photographisch durch eine fest montierte Kamera bestimmt. Der Betrag der maximalen Dehnung an den oberen und unteren Probenoberflächen kann daraus bestimmt werden als

$$\epsilon_i = \frac{h}{2} \left( \frac{1}{R_{\text{unloaded}}} - \frac{1}{R_i} \right)$$

wobei  $h$  die Filmdicke ist, welche per Rasterelektronenmikroskop bestimmt wurde,  $R_{\text{unloaded}}$  der Biegeradius im unbelasteten Fall, und  $R_i$  der Biegeradius des Zeitpunktes  $i$  für den die Dehnung  $\epsilon_i$  bestimmt wurde.

Für die Messreihen bei  $T = 700$  °C ergab sich für Probe MCNCD keine messbare plastische Verformung, wie in Bild 4.32 zu erkennen ist. Aus der rein elastischen Verformung bei  $t = 0$  kann mit Hilfe der Gleichung

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \quad (4.3)$$

aus der angelegten Kraft  $F$ , dem Abstand  $l$  zwischen den Auflagepunkten der Probe, der Probenbreite  $b$  und Probenhöhe  $h$  die maximale Spannung in der Probe bestimmt werden. Aus dem Hooke'schen Gesetz ( $E = \sigma/\epsilon$ ) folgt für das so abgeschätzte Elastizitätsmodul  $E = 333 \pm 59$  GPa, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Nanoindentation ( $E = 403 \pm 55$  GPa) ist. Beide Proben bogen sich nach Entfernung der Last im Rahmen der Messgenauigkeit in die Ursprungsform zurück.

Der errechnete Verlauf der maximalen Dehnung  $\epsilon$  der Proben, die bei  $T = 1000$  °C untersucht wurden ist in Bild 4.33 dargestellt. Ebenfalls zeigt sich bei Raumtemperatur zunächst



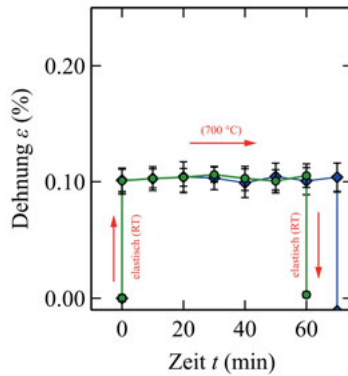


Bild 4.32: Dehnung  $\epsilon$  als Funktion der Zeit  $t$ . Die elastische Dehnung kann bei  $t = 0$  beobachtet werden. Es ist erkennbar, dass sich die Proben nicht messbar verformen.

eine rein elastische Verformung (bei  $t = 0$ ). Aus dem Hooke'schen Gesetz folgt für diese Messungen ein Elastizitätsmodul von  $E = 488 \pm 71$  GPa, was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Nanoindentationsmessungen steht. Für zunehmende Zeit  $t$  erhöht sich die Dehnung zunächst schneller, dann langsamer. Nach der Entfernung der Last bogen sich die Proben nicht in den ursprünglichen Zustand zurück, wie in Bild 4.33 dokumentiert ist. Dies

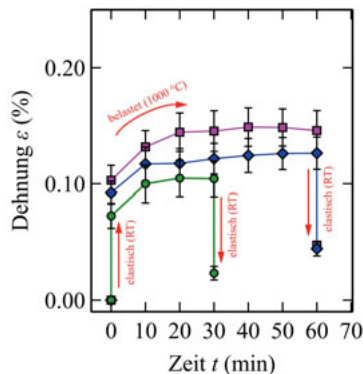


Bild 4.33: Dehnung  $\epsilon$  als Funktion der Zeit  $t$ . Die elastische Dehnung kann bei  $t = 0$  beobachtet werden. Für längere Zeiten nimmt die Dehnung zu, da sich die Proben plastisch verformen.

ist ein deutlicher Beweis der plastischen Verformung der Proben. Die auftretende Spannung in den Proben war ca. 0,3 GPa (vergleiche Gleichung 4.3).

Diese Spannung ist deutlich niedriger, als die Literaturwerte (16 GPa [261] bzw. 7,9 GPa [262]) der Fließspannung für Diamant bei ca. 1000 °C.

Die etwas unterschiedlich stark ausfallende elastische Verzerrung kann sowohl auf die leicht unterschiedliche Spannung aufgrund leicht unterschiedlicher Filmdicke zurückgeführt werden, als auch auf systematische Fehler aufgrund von Paralaxe-Fehlern bei der Messung der Balkendurchbiegung. Diese systematischen Fehler sollten jedoch für die unterschiedlichen Zeitschritte für jede Probe gleich sein, da die Kamera so am Ofen fixiert wurde, dass der Blickwinkel für jeden Zeitschritt gleich war.

Es ist bekannt, dass sich Diamantkorngrenzen durch Annealing ab etwa 800°C verändern [263, 264, 265, 266]. Dies ist vorwiegend durch eine Veränderung des, mit sichtbarem Licht angeregten Ramanspektrum erkennbar [263, 264, 265, 266]. Zwei Ramanpeaks, welche im allgemeinen C-H Bindungen zugeordnet werden, werden durch Annealing von (ultra-)nanokristallinen Diamantfilmen oberhalb 800°C schwächer bzw. verschwinden [263, 264, 265, 266]. Der genaue Prozess, welcher dabei stattfindet ist noch nicht geklärt.

Um jedoch herauszufinden, ob die transiente plastische Verformung der ultrananokristallinen Diamantfilme durch diesen Prozess verändert wird, wurden vier Proben für 1 Stunde bei 1000°C annealed (ohne mechanische Belastung). Danach durchgeführte Nanoindentationen offenbarten ein leicht (aber nicht signifikant) höheres Elastizitätsmodul und eine leicht höhere Härte ( $E = 414 \pm 71$  GPa,  $H = 37 \pm 8$  GPa). Dichtemessungen an den annealten Proben zeigten eine leicht erhöhte Dichte von  $2,87 \pm 0,03$  g/cm<sup>3</sup> (gegenüber  $2,77 \pm 0,03$  g/cm<sup>3</sup> vor Annealing). Das deutet darauf hin, dass während des Annealings bei 1000 °C eine Verdichtung der Korngrenzen erfolgt.

Anschließend wurde an den annealten Proben der gleiche Biegeversuch wie oben beschrieben durchgeführt. Die Dehnung  $\epsilon$  als Funktion der Zeit  $t$  ist in Bild 4.34 dargestellt.

Wie in Bild 4.34 zu erkennen ist, ist der Verlauf deutlich flacher als in Bild 4.33. Eine technisch relevante Größe ist die konstante Dehnrage, welche sich in diesem Fall für beide Probenreihen durch lineare Fits für die Datenpunkte zwischen 20 und 60 min zu  $\dot{\epsilon} = 8 \cdot 10^{-9}$  und  $4 \cdot 10^{-8}$  1/s ergeben. Dies ist Größenordnungen kleiner als die stationäre Kriechrate von einigen Nickelbasis Superlegierungen unter ähnlichen Bedingungen [267].

Ein weiterer Beweis, dass sich die Korngrenzen durch die Hitzeeinwirkung verändern kann durch Ramanspektroskopie erbracht werden. Es wurden dazu Ramanmessungen (Anregungswellenlänge 532 nm) an einer Probe nach dem Wachstum durchgeführt, sowie an einer Probe die 1 h bei 1000 °C in Dreipunktbiegung (siehe oben) belastet wurde. Ebenso wurde eine Messung an einer der Proben durchgeführt, welche 1 h bei 700 °C im

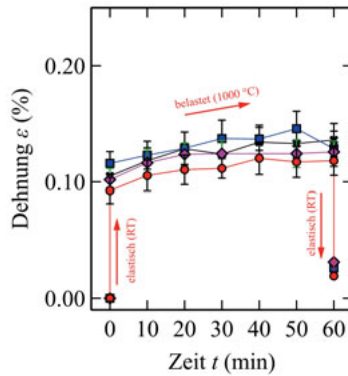


Bild 4.34: Dehnung  $\epsilon$  als Funktion der Zeit  $t$  nach 1 Stunde Annealing bei 1000°C. Die elastische Dehnung kann bei  $t = 0$  beobachtet werden.

Biegeversuch belastet wurde. Die Messungen sind in Bild 4.35 dargestellt. Alle Messungen wurden mit einer Anregungswellenlänge von 532 nm durchgeführt. In dem gemessenen

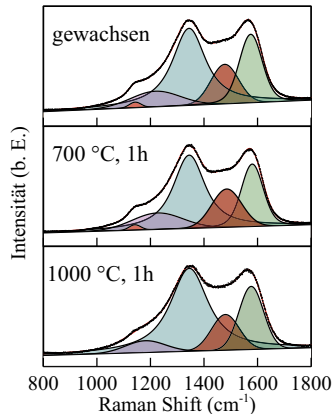


Bild 4.35: Ramanmessungen an einem unbehandeltem MCNCD Film, an einem bei 700 °C und bei 1000 °C verformten Film. Die Abnahme des Peaks bei ca. 1140 cm<sup>-1</sup> für zunehmende Temperatur ist erkennbar. Ebenso ist eine geringe Änderung der Steigung des Hintergrunds zu erkennen.

Spektrum sind mehrere Peaks erkennbar. Zum einen ist das sogenannte G-Band erkennbar (bei etwa 1575 cm<sup>-1</sup>) [268, 265, 269], sowie das D-Band (bei etwa 1345 cm<sup>-1</sup>) [268, 265, 269].

Der Diamantpeak kann nicht erkannt werden, da die Anregung für Schwingungen von  $sp^3$ -Bindungen durch sichtbares Licht deutlich geringer ist als von  $sp^2$ -Bindungen [269, 270]. Der Peak bei etwa  $1200\text{ cm}^{-1}$  wird gewöhnlich amorphen  $sp^3$ -Bindungen zugeordnet [269, 271]. Zusätzlich sind Peaks bei etwa  $1140\text{ cm}^{-1}$  und  $1480\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, welche C-C und C-H Schwingungen zugeordnet werden [269, 272]. Die Steigung des Spektrums  $m$ , bzw. das Verhältnis  $m/I(G)$  ist ein Maß für die Wasserstoffkonzentration in der Korngrenze [269, 273, 274]. In Tabelle 4.7 sind die ermittelten Kennwerte der drei Messungen zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der ermittelten Kennwerte

Ergebnis	$I(1140\text{ cm}^{-1})/I(G)$	$m/I(G)$
wie gewachsen	0.08	0.000168
700	0.09	0.000132
1000	0.00	0.000122

Es ist erkennbar, dass der Peak bei  $1140\text{ cm}^{-1}$  abnimmt, wenn die Temperatur erhöht wird (siehe Tabelle 4.7). Sollte die Zuordnung zu C-C und C-H Schwingungen stimmen, so wäre das ein Hinweis, dass beispielsweise Wasserstoff aus den Korngrenzen ausdiffundiert und dadurch die Korngrenzen in ihrer Struktur verändern. Die Zuordnung der Peaks bei  $1140\text{ cm}^{-1}$  und  $1480\text{ cm}^{-1}$  zu C-C und C-H (transpolyacetylene) ist nicht unumstritten, eine klarere Aussage über die Wasserstoffkonzentration ist möglich, wenn die Steigung des Spektrums betrachtet wird, bzw.  $m/I(G)$  [269, 273, 274]. Wie in Tabelle 4.7 zusammengefasst wurde, ist erkennbar, dass sich das Verhältnis  $m/I(G)$  für höhere Temperaturen verringert, was auf eine abnehmende Wasserstoffkonzentration in den Korngrenzen hindeutet.

### 4.3.6.3 Modellierung des plastischen Verformungsverhaltens

Um das unterschiedliche Verformungsverhalten beider Versuchsreihen beschreiben zu können kann der Dehnungsverlauf  $\epsilon(t)$  mittels eines erweiterten Maxwell-Modells dargestellt werden. Solch ein Modell wird gewöhnlich verwendet um viskoelastisches Verhalten zu modellieren [218]. In Bild 4.36 ist das angewendete Modell dargestellt, welches aus einem Maxwell-Glied (Reihenschaltung einer Feder und einem Dämpfer) und einer parallel geschalteten Feder besteht. Die Federn sind durch die Elastizitätsmoduli  $E_0$  und  $E_1$  gekennzeichnet.

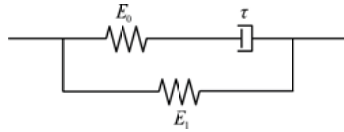


Bild 4.36: Schematische Darstellung des Maxwell-Modells, welches zur Beschreibung des Verformungsverhaltens der ultranokristallinen Diamantschichten benutzt wird.

zeichnet, der Dämpfer wird durch eine Zeitkonstante  $\tau$  charakterisiert. Der zeitliche Verlauf der Dehnung  $\epsilon(t)$  kann dann beschrieben werden als (siehe Ref. [218], S. 85 ff., [275]).

$$\epsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_0} \cdot \left( 1 - \exp\left(-\frac{t \cdot E_0}{\eta}\right) \right)$$

dabei ist  $\eta$  die Dehnviskosität, welche durch das Dämpfungsglied modelliert wird. Der Betrag der Spannung  $\sigma_0$ , welche an den Oberflächen der Proben im Dreipunktbiegeversuch auftreten können, berechnet sich aus der aufgetragenen Last  $F$ , der Probenbreite  $b$ , der Probenlänge  $l$  und der Probendicke  $h$  als

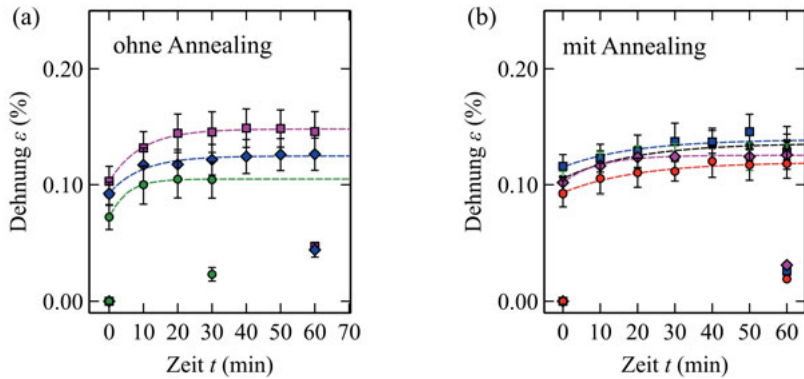
$$\sigma_0 = \frac{3Fl}{2bh^2}$$

und daraus kann dementsprechend sowohl  $E_0$ ,  $E_1$  als auch  $\eta$  aus den gefitteten Kurven ermittelt werden. In Tabelle 4.8 ist ein Überblick über die ermittelten Größen gegeben. Es

Tabelle 4.8: Zusammenfassung der ermittelten Modellparameter

Ergebnis	$E_1$ (GPa)	$E_0$ (GPa)	$\eta$ ( $10^{14}$ Pa s)
ohne Annealing	$535 \pm 3$	$1216 \pm 24$	$4.92 \pm 0.46$
mit Annealing	$356 \pm 3$	$1477 \pm 60$	$8.98 \pm 1.42$

ist erkennbar, dass sich die Elastizität  $E_1$  nicht deutlich verändert, wohingegen  $E_0$  und die Dehnviskosität  $\eta$  durch das Annealing zunehmen. Die ermittelten Viskositätswerte liegen oberhalb von  $\eta = 10^{12}$  Pa s, der Definition des Glasübergangs. Dementsprechend liegt der Glasübergang des Materials oberhalb von  $1000^\circ\text{C}$ .



(a) Dehnungsverlauf  $\epsilon(t)$  bei einer Temperatur von 1000 °C

(b) Dehnungsverlauf  $\epsilon(t)$  bei einer Temperatur von 1000 °C von Proben, die vorher 1 Stunde bei 1000 °C annealed wurden

Bild 4.37: Dehnungsverlauf  $\epsilon(t)$  der als Funktion der Zeit

#### 4.3.6.4 Plastische Verformung von nanokristallinen und ultrananokristallinen Diamantfilmen an Luft

Um zu beobachten, ob schon bei niedrigeren Temperaturen, bei denen Diamant an Atmosphäre noch nicht nennenswert oxidiert, eine plastische Verformung möglich ist, wurden Versuche bei niedrigeren Temperaturen ohne Ausschluss der Atmosphäre durchgeführt. Dazu wurden Pressformen hergestellt, in die Diamantfilme eingelegt werden konnten und wodurch dann die Filme auf einen definierten Radius gebracht werden konnten. Im Anhang, in Bild A.13, sind die, in der Bachelorarbeit von Harms Fey [276] entstandenen Formen aus Kelutherm 1000®<sup>3)</sup> zu sehen. Die genaue Dicke der etwa 15  $\mu\text{m}$  dicken, freistehenden Diamantfilme wurde wieder per Mikroskop bestimmt und sowohl der ursprüngliche Krümmungsradius als auch der Krümmungsradius nach der Wärmebehandlung mit einer Mikroskopkamera festgehalten. Wie in den vorherigen Experimenten wurde aus der Krümmung vor und nach der Wärmebehandlung sowohl die maximale elastische Vorspannung im Film, als auch die plastische Dehnungsverformung bestimmt. In Bild 4.38 sind die ermittelten plastischen Dehnungen  $\epsilon_0$  bei unterschiedlichen Vorverspannungen  $\sigma_0$  für die UNCD Proben nach 30 min bei 600 °C zu sehen. Es wurden auch Proben für 60 min annealed, wobei die Proben ohne Unterbrechung 60 min geheizt wurden. Auch diese Messungen sind in Bild 4.38 gezeigt. Für die NCD Proben konnte auch nach 2 Stunden bei 600 °C und

<sup>3)</sup>KELUX Kunststoffe GmbH, 47608 Geldern

unter ähnlichen Vorspannungsbedingungen keine plastische Verformung bemerkt werden [276]. Man kann erkennen, dass sich die Filme, ähnlich wie bei 900 °C oder 1000 °C auch

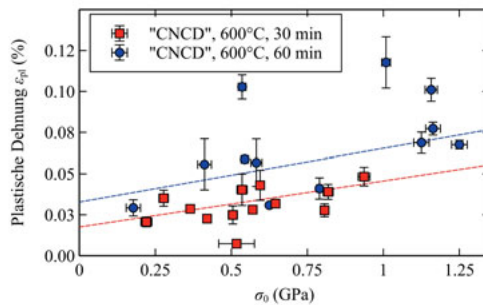


Bild 4.38: Plastische Dehnung der Diamantfilme nach 30 min bei 600 °C (wie in Ref [276] ermittelt)

schon bei 600 °C plastisch verformen lassen. Zudem ist eine leichte Stressabhängigkeit in beiden Fällen beobachtbar, wie durch die gefitteten Geraden in Bild 4.38 verdeutlicht wird. Zwar wiesen die untersuchten Proben nach der Erhitzung auf 600 °C leichte Spuren von Oxidation auf, die Probendicke blieb aber im Rahmen der Messgenauigkeit so groß wie vor der Messung. Durch Röntgenbeugung wurde gezeigt, dass die Proben nach der Erhitzung weiterhin aus nanokristallinem Diamant bestehen. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, dass die plastische Verformung, ähnlich wie in Ref. [277], teilweise durch die Ätzung der nicht-Diamant Phase in den Korngrenzen verursacht wurde.

## 4.4 Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrischen Leitfähigkeiten konnten nur für Proben ermittelt werden, die bei einer hohen Filamenttemperatur und mit hohem Methangehalt (*Wachstumsstrategie 3*) im Wachstumsgas hergestellt wurden. Die Proben, welche unter Inertgaszugabe hergestellt wurden hatten keine messbare elektrische Leitfähigkeit. In Bild 4.39 sind die ermittelten spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten als Funktion der prozentualen Ammoniakzugabe während des Wachstums aufgetragen. Die ermittelten Werte der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit sind auch in Tabelle A.12 im Anhang zusammengefasst.

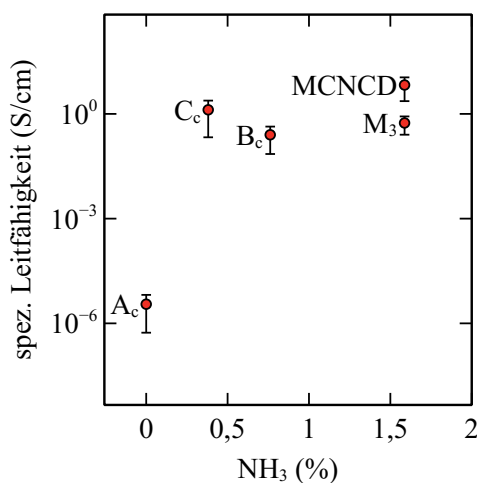


Bild 4.39: Die ermittelte spezifische Leitfähigkeit als Funktion der Ammoniakzugabe (bezogen auf die Gesamtgasmenge)

Es ist erkennbar, dass sich keine Korrelation zwischen elektrischer Leitfähigkeit und der Korngröße ergibt. Für den hier untersuchten Bereich von Ammoniakbeimengung gibt es auch keine deutliche Korrelation zwischen Ammoniakzugabe und elektrischer Leitfähigkeit.



## 4.5 Thermische Leitfähigkeit von nanokristallinen Diamantfilmen

Um (ultra-) nanokristalline Diamantschichten als Material für die Mikrosystemtechnik einsetzen zu können, müssen die mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften bekannt sein. Darüberhinaus kann aus dem Vergleich der mechanischen und thermischen Eigenschaften Rückschlüsse auf die Struktur der Korngrenzen der nanokristallinen Schichten gewonnen werden. Solche Erkenntnisse sind wichtig um Materialien für die unterschiedlichen Anwendungen optimieren zu können. In diesem Kapitel werden Messungen der Wärmeleitfähigkeit verschiedener nanokristalliner Diamantschichten vorgestellt, modelliert und mit den elastischen Eigenschaften in Verbindung gesetzt.

### 4.5.1 Der Wärmeübergang zwischen Diamantschicht und Silizium Substrat

Bevor mit der in Kapitel 3.7 vorgestellten  $3\omega$ -Methode die Wärmeleitfähigkeit von Diamantfilmen auf Siliziumsubstraten bestimmt werden kann, muss der Wärmeübergangswiderstand (Kapitza-Widerstand  $R_{k,\text{Dia-Si}}$ ) zwischen Diamantfilm und Siliziumsubstrat und der Wärmeübergangswiderstand  $R_{k,\text{Au-Dia}}$  zwischen Goldheizer und Diamantfilm bekannt sein. Zwar existierten Modelle, die den Phononentransport über Grenzflächen zwischen gleichen oder ungleichen Materialien beschreiben (das Diffuse-Mismatch Modell und das Acoustic-Mismatch Modell) [180, 278], diese können allerdings nicht die ganze Komplexität realer Grenzflächen beschreiben [278, 279].

Zum anderen gilt es zu zeigen, ob, wie in Ref. [183] durch eine eventuell geringe Nukleationsdichte bedingt, die Porosität des Films mit größerer Schichtdicke abnimmt und dadurch die Wärmeleitfähigkeit zunimmt. Auch eine Änderung der Filmmorphologie mit zunehmender Filmdicke, wie in [280] beobachtet wurde, gilt es auszuschließen, um einen, von der Schichtdicke unabhängigen Wert der Wärmeleitfähigkeit zu messen.

Darum wurde im Folgenden an einem Diamantfilm, der unterschiedlich lange gewachsen wurde und dementsprechend unterschiedliche Schichtdicken  $h$  aufwies an unterschiedlichen Stellen mit leicht variierender Schichtdicke  $3\omega$ -Mess-Strukturen aufgebracht und Messungen durchgeführt. Anschließend wurde mit der Temperaturoffset-Methode [246, 243] (Gleichung 3.20) die jeweilige Wärmeleitfähigkeit berechnet, bzw. der Gesamtwärmewiderstand der Schicht (inkl. Übergangswiderstand zwischen Diamant und Silizium) berechnet als

$$R_{\text{ges}} = \frac{h}{\lambda \cdot 2b \cdot l}$$

wobei  $\lambda$  die jeweilige Wärmeleitfähigkeit nach Gleichung 3.20 ist,  $2b$  ist die Breite und  $l$  die

Länge des Heizelements und  $h$  ist die Dicke der Schicht. Dieser Gesamtwiderstand setzt sich allerdings jedesmal zusammen als

$$R_{ges} = \frac{h}{\lambda \cdot 2b \cdot l} + R_{k,ges}$$

wobei  $R_{k,ges} = R_{k,Dia-Si} + R_{k,Au-Dia}$  die Summe aus dem Wärmeübergangswiderstand zwischen Siliziumsubstrat und Diamantschicht und dem Wärmeübergangswiderstand zwischen Goldheizer und Diamantschicht darstellt. Der Gesamtwärmewiderstand  $R_{ges}$  kann nun über der Schichtdicke  $h$  aufgetragen werden. Dies ist in Bild 4.40 zu sehen.

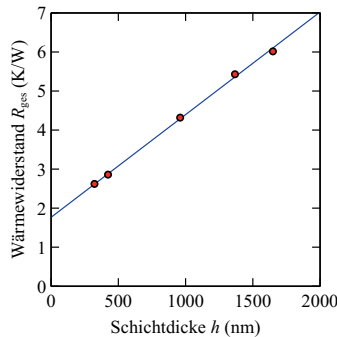


Bild 4.40: Wärmewiderstand als Funktion der Schichtdicke

Aus dem y-Achsenabschnitt der gefitteten Gerade ergibt sich ein Übergangswiderstand zwischen Silizium und Diamant von  $1,78 \text{ K/W}$ . Für alle Heizelemente war die Fläche  $2b \cdot l = (19,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$  und damit ist der, auf die Fläche normierte Kapitza-Widerstand der Grenzschichten  $R_{k,ges} = (3,44 \pm 0,71) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$ . Der Grenzflächenwiderstand zwischen Gold und Diamant wurde von Hohensee et al [281] mit  $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$  bestimmt. Daraus kann der Wärmeübergangswiderstand  $R_{k,Dia-Si}$  als  $(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$  abgeschätzt werden. Dieser Wert ist in der gleichen Größenordnung wie der Übergangswiderstand, der von Goodson et al [282] abgeschätzt wurde. Der Wert ist einen Faktor 10 größer als der Übergangswiderstand, der von Verhoeven et al [283] für Hochorientierte Diamantfilme (HOD) ermittelt wurde. Dieser hatte aufgrund einer  $\beta$ -SiC Zwischenschicht zwischen Diamant und Silizium einen Wert von  $4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$  bestimmt. Im Kontrast dazu fand Goyal et al. [284] einen Übergangswiderstand zwischen ultrananokristallinem Diamant und Silizium von  $9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{K/W}$  bei Raumtemperatur.

Zum Vergleich wird der Wärmeübergangswiderstand  $R_{k,AMM}$  mit Hilfe des Acoustic-Mismatch Modells [180] abgeschätzt: Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Phonon mit normalem Einfallswinkel zur Grenzfläche vom Diamantfilm ins Siliziumsubstrat transmittiert wird, kann

berechnet werden als [180]

$$\tau = \frac{4\rho_{Dia}v_{Dia}\rho_{Si}v_{Si}}{(\rho_{Dia}v_{Dia} + \rho_{Si}v_{Si})^2}$$

wobei  $\rho_{Dia}$  und  $\rho_{Si}$  die Massendichten von Diamant und Silizium sind und  $v_{Dia}$  und  $v_{Si}$  die Phononengeschwindigkeit von Diamant und Silizium. Wobei hier wieder die Debye-Näherung einer festen, von der Frequenz unabhängigen Phononengeschwindigkeit angenommen wird. Der Kapitza-Widerstand kann dann abgeschätzt werden als

$$R_{k,AMM} = \frac{4}{c_{Dia}v_{Dia}\tau}$$

wobei  $\tau$  die oben berechnete Übergangswahrscheinlichkeit ist,  $c_{Dia}$  die spezifische Wärmekapazität von Diamant und  $v_{Dia}$  die Phononengeschwindigkeit von Diamant. Die Phononengeschwindigkeiten  $v$  für Diamant und Silizium können aus den longitudinalen  $v_L$  und transversalen  $v_T$  Schallgeschwindigkeiten gemittelt werden durch

$$v = \left( \frac{3}{\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3}} \right)^{1/3}$$

Die Wärmekapazität  $c_{Dia}$  von Diamant ist bei Raumtemperatur  $1,782 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \text{K}^{-1}$  [285, 286]. Dann ergibt sich mit Zahlenwerten aus [180] ( $\rho_{Dia} = 3512 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_{Si} = 2330 \text{ kg/m}^3$ ,  $v_{Dia} = 15,2 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ ,  $v_{Si} = 6,8 \cdot 10^3 \text{ m/s}$ ) für die Phononen-Übergangswahrscheinlichkeit  $\tau = 0,71$  und den Wärmeübergangswiderstand  $R_{k,AMM} = 0,209 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{K/W}$ .

Der von uns ermittelte Wert  $R_{k,Dia-Si} = (2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{K/W}$  ist um einen Faktor 100 größer als der nach dem Acoustic-Mismatch Modell abgeschätzten Wert von  $R_{k,AMM} = 0,209 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{K/W}$  und in der gleichen Größenordnung wie der von Goodson et al abgeschätzte Wert für mikrokristalline Diamantfilme auf Silizium [282, 287]. Der hier bestimmte Wärmeübergangswiderstand der Diamant-Silizium Grenzfläche wird in Tabelle 4.9 mit dem nach dem Acoustic Mismatch Model berechneten theoretischen Wert, sowie der Literatur verglichen.

Da das Acoustic-Mismatch Modell davon ausgeht, dass die Kontaktflächen zwischen den beiden Materialien ideal miteinander verbunden sind [288], deutet ein höherer Kapitza-Widerstand auf eine schwächere Bindung zwischen dem Diamantfilm und dem Siliziumsubstrat hin. Losego et al haben gezeigt, dass der Kapitza-Widerstand größer wird, wenn die Stärke der atomaren Bindungen zwischen den Grenzfläche kleiner ist [289]. Auch Monachon et al finden eine Korrelation zwischen dem Kapitza-Leitwert zwischen Metall-Diamant-Grenzflächen und der Adhäsionsenergie zwischen Metall und Diamant [290]. Auch die Existenz oder Abwesenheit von SiC an der Diamant-Silizium-Grenzfläche wird einen Einfluss auf den Kapitza-Widerstand der Grenzfläche haben. Die generell schwache Haftung

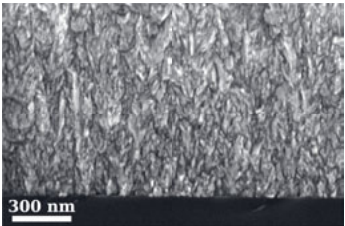
Tabelle 4.9: Wärmeübergangswiderstand der Diamant-Silizium Grenzfläche, Literaturwerte verglichen mit dieser Arbeit und dem nach dem Acoustic Mismatch Model berechneten theoretischen Wert

Quelle	$R_{k, \text{Dia-Si}}$ ( $\text{m}^2\text{K}/\text{W}$ )
Referenz [282]	$1,5 \cdot 10^{-8}$
Referenz [283]	$4 \cdot 10^{-9}$
Referenz [284]	$9 \cdot 10^{-7}$
errechnet, Acoustic Mismatch Model	$0,21 \cdot 10^{-9}$
gemessen, diese Arbeit	$(2,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-8}$

der hier mittels Hot Filament CVD gewachsenen Schichten auf den mit Nanodiamant bekeimten Siliziumsubstraten deutet darauf hin, das unter den verwendeten Bedingungen keine mechanisch stabilisierende Siliziumkarbid Zwischenschicht entsteht. Da alle gemessenen Widerstandswerte in Bild 4.40 gut auf einer Geraden liegen, kann geschlussfolgert werden, dass in unseren Filmen keine Änderung der Wärmeleitfähigkeit mit der Schichtdicke auftritt. In Bild 4.41 sind Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des untersuchten Films zu sehen.



(a) Repräsentative REM Aufnahme des Querbruchs einer untersuchten Schicht. Es ist keine Änderung der Filmmorphologie über die betrachtete Filmdicke zu erkennen.



(b) Repräsentative REM Aufnahme eines untersuchten Filmes: Vergrößerung des Substrat-Film Interfaces. Es sind, anders als in [183], keine Poren zu erkennen.

Bild 4.41: REM Aufnahmen des untersuchten Filmes

Es kann, wie in Bild 4.41(a) zu sehen ist, keine Änderung der Filmmorphologie über die betrachtete Filmdicke von etwa  $1 \mu\text{m}$  festgestellt werden. Darüberhinaus sind, anders als in Ref [183] keine Poren an der Grenzfläche zwischen Silizium und Diamant zu erkennen. Dies wird auf die höhere Nukleationsdichte der hier untersuchten Proben zurückgeführt. Jedenfalls untermauern diese Aufnahmen das Ergebnis, dass eine konstante Wärmeleitfähigkeit für den Diamantfilm über den betrachteten Schichtdickenbereich existiert. Die Modellvorstellung, die den nachfolgenden Analysen zugrunde liegt ist in Bild 4.42 dargestellt.

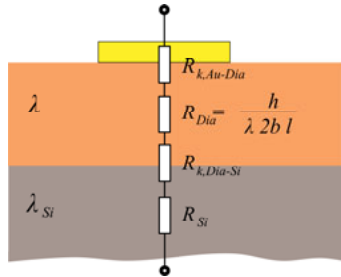


Bild 4.42: Modellvorstellung der Wärmewiderstände in den untersuchten Diamantfilmen

### 4.5.2 Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit

Es wird nun davon ausgegangen, dass der Diamantfilm homogene Eigenschaften aufweist und im Speziellen unabhängig von der Dicke eine konstante spezifische Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  besitzt. Der Wärmewiderstand zwischen Diamantoberfläche und Substratunterseite setzt sich zusammen aus dem Wärmewiderstand des Films  $R_{Dia}$ , dem Wärmeübergangswiderstand  $R_{k,Dia-Si}$ , an den Grenzflächen zwischen Diamant und Silizium und zwischen Gold und Diamant (der als  $R_{k,ges} = (3,44 \pm 0,71) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$  bestimmt wurde) und dem Wärmewiderstand des Substrats  $R_{Si}$ .

Die Wärmeleitfähigkeit von mehreren Diamantfilmen mit unterschiedlichen Wachstumsparametern wurde mit dem in Kapitel 3.7.3 vorgestellten Messaufbau gemessen. Die ermittelten Werte sind in Bild 4.43 dargestellt.

### 4.5.3 Modellierung der Wärmeübergangselektfähigkeit der Korngrenzen

Die gemessenen Werte der Wärmeleitfähigkeit sind deutlich geringer als der Literaturwert für einkristallinen Diamant. Zum einen verringert Streuung an den Korngrenzen die mittlere freie Weglänge der Phononen, zum anderen spielt der Wärmeübergangswiderstand von Korn zu Korn eine wichtige Rolle (siehe Kapitel 2.3.3.2). Hier wird das von Dong et al [178] vorgestellte Modell (siehe Kapitel 2.3.3.2) zur Modellierung der Wärmeleitfähigkeit der Diamantfilme herangezogen. Dabei wurde abweichend von Dong et al [178] für die Bulk-Wärmeleitfähigkeit von Diamant  $\lambda_0 = 2200 \text{ W/mK}$  angenommen [170], was der allgemein akzeptierte Wert für Ila-Typ Diamant ist [183, 171]. Die mittlere freie Weglänge der Phononen wurde, wie in Ref. [178] als  $l_0 = 180 \text{ nm}$  angenommen. In Abbildung 4.44 ist die Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem Typ Ila Diamant (gestrichelte Linie) zusammen mit dem Wärmeleitfähigkeitsverlauf (punktstrichlierte Linie) eingezeichnet, wie er sich für die Verringerung der mittleren freien Phononenweglänge ergibt. Dazu ist der theoretische

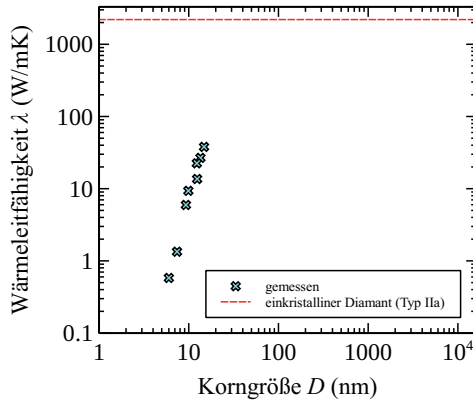


Bild 4.43: Die gemessenen Werte als Funktion der Korngröße, gleichzeitig ist der Wert für einkristallinen Typ-IIa-Diamant eingezeichnet [183, 171]

Verlauf der Wärmeleitfähigkeit nach der von Dong et al [178] vorgeschlagenen Modellgleichung für verschiedene Wärmeübergangswerte ( $G_k = 1/R_k$ ) dargestellt. In Bild

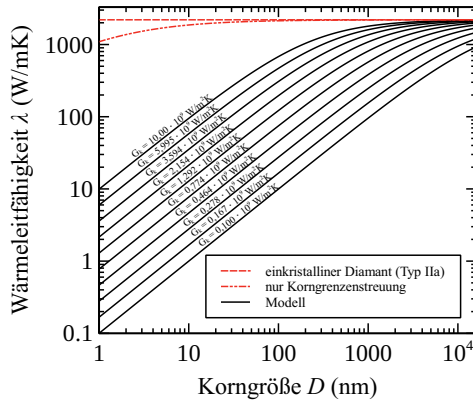


Bild 4.44: Die Wärmeleitfähigkeit von einkristallinem Typ IIa-Diamant, zusammen mit dem Wärmeleitfähigkeitsverlauf, wie er sich als Konsequenz der Korngrenzstreuung darstellt. Zudem ist die Modellierung der Wärmeleitfähigkeit für unterschiedliche Wärmeübergangswerte  $G_k$  eingezeichnet.

4.43 sind die Messergebnisse zusammen mit den modellierten Wärmeübergangswerten eingezeichnet. Für die gemessenen Wärmeleitfähigkeit ergeben sich nach Gleichung 2.8

Kapitza-Widerstände zwischen  $R_k = 0,39 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{K/W}$  ( $G_k = 1/R_k = 2,5 \text{ GW/m}^2\text{K}$ ) und  $1,034 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{K/W}$  ( $G_k = 96,7 \text{ MW/m}^2\text{K}$ ) (immer bei der Annahme von  $l_0 = 180 \text{ nm}$  und  $\lambda_0 = 2200 \text{ W/mK}$ ). Der Kapitza-Leitwert von  $G_k = 3 \text{ GW/m}^2\text{K}$ , der von Angadi et al in [183] für ultrananokristalline Diamantfilme mit 3 – 5 nm Korngröße in [183] bestimmt wurde, liegt an der oberen Grenze der von uns gemessenen Kapitza-Leitwerte. Betrachten wir die

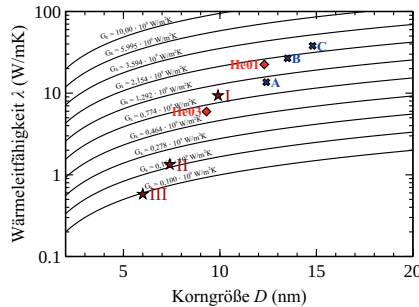


Bild 4.45: Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  der gemessenen Diamantfilme aufgetragen über die Korngröße  $D$  der Filme

gemessenen Werte im Einzelnen (siehe Bild 4.45); so kann der Trend erkannt werden, dass die Wärmeleitfähigkeit für kleinere Korngrößen abnimmt. Gleichzeitig kann erkannt werden, dass der Kapitza-Leitwert der Korngrenzen  $G_k$  für die Proben jeweils verschieden ist. Aus den Untersuchungen von Losego [289] und Monachon [290] kann geschlossen werden, dass eine steife Verbindung zwischen zwei Körnern tendenziell auch einen hohen Wert für die Korngrenzenwärmeleitfähigkeit mit sich bringen muss.

#### 4.5.4 Modellierung der Korngrenzenelastizität

Um nun einen Vergleich zu ermöglichen zwischen der mechanischen Steifigkeit der Korngrenzen und den, im vorherigen bestimmten Wärmeübergangswerten, kann ein sehr einfaches 2-Phasenmodell benutzt werden, wie es in Abschnitt 2.2.4 dargestellt wurde. Die Korngrenzendicke wird für alle weiteren Berechnungen als  $\Delta = 0,5 \text{ nm}$  angenommen [108]. In Bild 4.46 ist das mit Gleichung 2.3 berechneten Korngrenzenelastizitätsmodul  $E_{GB}$  über der Wärmeübergangswerte  $G_k$  zwischen den Körnern aufgetragen. In Bild 4.47 sind die gemessenen Ramanspektren der untersuchten Proben zu sehen. Die Anregungswellenlänge betrug  $532 \text{ nm}$ . Der Diamantpeak kann bei  $1333 \text{ cm}^{-1}$  gefunden werden, das Kohlenstoff D-Band findet sich bei etwa  $1357 \text{ cm}^{-1}$  und das G-Band bei etwa  $1538 \text{ cm}^{-1}$  [291, 269]. Gleichzeitig sind Peaks bei  $1135 \text{ cm}^{-1}$  und  $1457 \text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die üblicherweise mit C-C und C-H Vibrationsmoden in Verbindung gebracht werden [269, 272]. Ein zusätzlicher

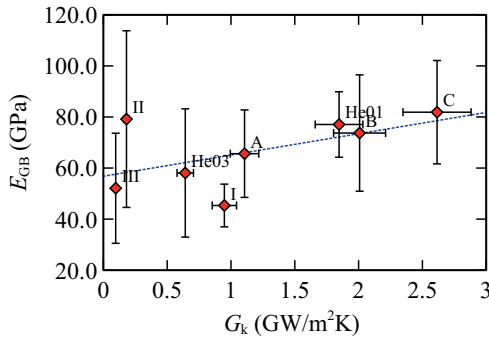


Bild 4.46: Korngrenzenelastizität  $E_{GB}$  verglichen mit der Wärmeübergangselektfähigkeit  $G_k$  zwischen den Körnern. Nachgedruckt aus *Acta Materialia*, 122, Mohr et al., „Influence of grain boundaries on elasticity and thermal conductivity of nanocrystalline diamond films“, 92-98, Copyright (2017), mit Genehmigung von Elsevier

Peak bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  wird amorphem,  $sp^3$ -gebundenen Kohlenstoff zugeordnet [269, 271]. Aufgrund des kleineren Raman Wechselwirkungsquerschnitts von Diamant, verglichen mit  $sp^2$ -gebundenem Kohlenstoff ist der Diamantpeak nicht für alle gemessenen Proben sichtbar [269, 270].

Die Steigung  $m$  des Photolumineszenz (PL) Hintergrunds nimmt mit der Menge an Wasserstoff in der Korngrenze zu [269, 273, 292]. Somit kann das Verhältnis zwischen der Steigung  $m$  des PL-Hintergrunds und der Intensität des G-Band Peaks  $I(G)$  als Maß für die Wasserstoffkonzentration in der Korngrenze herangezogen werden [269, 273, 292].

Die volle Halbwertsbreite des G-Band Peaks  $FWHM(G)$  im Ramanspektrum von Kohlenstoffschichten ist ein Maß für die strukturelle Unordnung (Variation der Bindungslängen und der Bindungswinkel) des Kohlenstoffs [265, 292]. Wie von Casiraghi et al gezeigt wurde, hängen die mechanischen Eigenschaften von amorphen Kohlenstofffilmen hauptsächlich vom  $sp^3$ -Anteil ab, der proportional zur Unordnung und damit der  $FWHM(G)$  ist [292]. Daher setzen wir die  $FWHM(G)$  des Kohlenstoffnetzwerkes in der Korngrenze in Verbindung mit seiner mechanischen Steifigkeit.

In Bild 4.48, das Verhältnis  $m/I(G)$  als Funktion der  $FWHM(G)$  aufgetragen. Da das  $FWHM(G)$  ein Maß für die strukturelle Unordnung der  $sp^2$ -gebundenen Kohlenstoffphase ist, die mit einem höheren  $sp^3$ -Anteil in der Korngrenze einhergeht [292], kann aus dem sichtbaren Zusammenhang in Bild 4.48 geschlossen werden, dass ein höherer Anteil an Wasserstoff in der Korngrenze zu einer höheren Vierfachkoordination der Kohlenstoffatome in der Korngrenze führt und deshalb zu einem höheren  $sp^3/sp^2$ -Verhältnis der Korngrenze



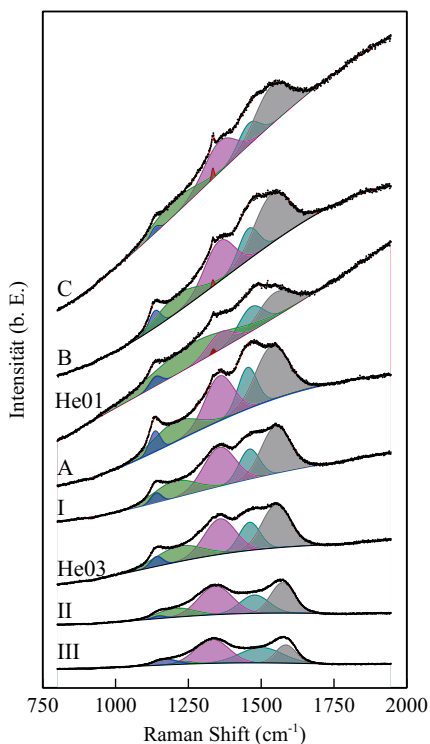


Bild 4.47: Die gemessenen und gefitteten Ramanspektren der untersuchten Proben. Nachgedruckt aus *Acta Materialia*, 122, Mohr et al., „Influence of grain boundaries on elasticity and thermal conductivity of nanocrystalline diamond films“, 92-98, Copyright (2017), mit Genehmigung von Elsevier

führt. Dieser Zusammenhang wird auch durch Simulationen von Zapol et al unterstützt [162].

Die, nach Gleichung 2.8 berechneten Korngrenzenwärmeleitfähigkeiten aller untersuchten nanokristallinen Diamantschichten sind in Bild 4.49 als Funktion der  $FWHM(G)$  aufgetragen. In beiden Fällen ist eine klare Korrelation zu sehen.

Dies bedeutet, dass eine höhere Unordnung der  $sp^2$ -Bindungen der Korngrenzenatome vorrangig einher geht mit einer höheren Steifigkeit der Korngrenze und gleichzeitig führt eine höhere Ordnung der  $sp^2$ -gebundenen Korngrenzenatome dazu, dass die Korngrenze insgesamt weicher wird und auch der Wärmeübergangswiderstand aufgrund der kleineren Kohäsionskräfte abnimmt.

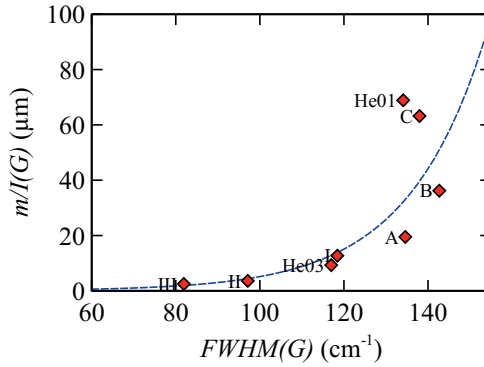


Bild 4.48: Vergleich des Verhältnisses  $m/I(G)$ , ein Maß für den Wasserstoffgehalt in den Korngrenzen, mit  $FWHM(G)$ , einem Maß für den  $sp^3$ -Gehalt in der Korngrenze. Eine höhere Wasserstoffkonzentration in den Korngrenzen führt zu einem größeren  $sp^3/sp^2$ -Verhältnis in den Korngrenzen. *Nachgedruckt aus Acta Materialia*, 122, Mohr et al., „Influence of grain boundaries on elasticity and thermal conductivity of nanocrystalline diamond films“, 92-98, Copyright (2017), mit Genehmigung von Elsevier

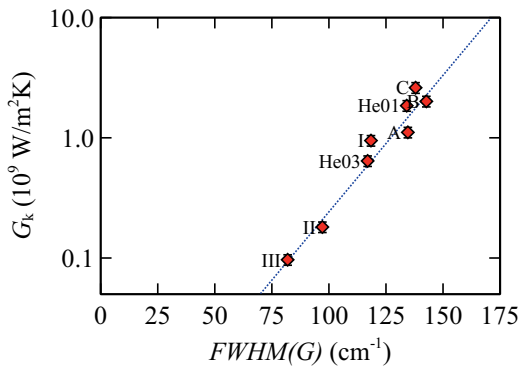


Bild 4.49: Zusammenhang zwischen Korngrenzenwärmeleitfähigkeit  $G_k$  und  $FWHM(G)$ . *Nachgedruckt aus Acta Materialia*, 122, Mohr et al., „Influence of grain boundaries on elasticity and thermal conductivity of nanocrystalline diamond films“, 92-98, Copyright (2017), mit Genehmigung von Elsevier

# 5 Diskussion der Ergebnisse

## 5.1 Herstellung von (ultra-)nanokristallinen Diamantschichten

Ausgehend von den bekannten empirischen Zusammenhängen zwischen Methankonzentration und Substrattemperatur [67], sowie den theoretischen Überlegungen zur Veränderung der Renuklearationsrate (siehe Kapitel 2.1) wurden erfolgreich verschiedene Strategien umgesetzt um die Mikrostruktur der herzustellenden Diamantfilme kontrolliert zu beeinflussen.

Es wurden die Auswirkungen von Edelgasen im Wachstumsgas auf die erzeugten Diamantfilme untersucht. Dabei findet keine direkte Beeinflussung der chemischen Reaktionswege statt. Ausserdem wurde die Änderung des Diamantwachstums bei Erhöhung des Methangehalts untersucht. Ebenfalls wurde die Wirkung von Ammoniakzugaben ins Wachstumsgas auf die Proben untersucht. Hierbei wird eine Veränderung der chemischen Prozesse in der Gasphase während des Wachstums erwartet.

Für die Diamantsynthese mit Edelgaszugabe sind das Verhältnis von  $\text{Ar}/\text{H}_2$  [293] bzw.  $\text{He}/\text{H}_2$ , die Methankonzentration [294], sowie der verwendete Druck [295] wichtige Parameter, die die Struktur und Morphologie der Schichten beeinflussen. In den hier vorgestellten Prozessen wurde stets ein konstanter Prozessdruck von 5 mbar verwendet. Es ist bekannt, dass die Zugabe von Argon in die Gasphase für Hot Filament CVD Wachstum zu einer Verringerung der Korngröße führt [57, 296, 293]. Dies konnte bestätigt werden, siehe Bild 4.5 in Kapitel 4.2.2.1. Anders als beim Wachstum per Plasma CVD werden die Edelgasatome in der Hot Filament CVD kaum ionisiert (Die Ionisationsenergie von Argon ist 15,7 eV und von Helium 24,5 eV [297]). Bombardement der wachsenden Filmoberfläche durch die Edelgasatome kann also ausgeschlossen werden (auch in Plasma CVD Prozessen kann dies bei üblichen Leistungsdichten gewöhnlich vernachlässigt werden [298]). Stattdessen verändert die Zugabe von Edelgasen wie Ar die Wärmeleitfähigkeit der Gasphase und verändert dadurch das Temperaturprofil in derselben. Zusätzlich wird der Diffusionskoeffizient und dadurch der diffusive Gastransport verringert [57]. Wie im Anhang A.11 dargestellt ist, nimmt die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches ab, wenn Inertgas hinzugefügt wird. Dieser Effekt ist stärker für Argon als für Helium ausgeprägt. Daher ist aufgrund des geringeren Wärmeübertrags vom Filament zum Substrat eine geringere Substrattemperatur für die

Prozesse zu erwarten in denen Inertgas beigemischt wird.

### 5.2 Strukturuntersuchungen

Die Morphologie der hergestellten Proben wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht und es konnte beobachtet werden, dass für eine Erhöhung der Methankonzentration in der Gasphase ein Übergang von pyramidenartigen Körnern mit Ausdehnungen im Nanometerbereich hin zu noch kleineren Körnern erfolgt, welche keine sichtbaren Kristallfacetten mehr aufweisen. Das gleiche Verhalten wurde bei der vermehrten Zugabe von Edelgasen festgestellt. Eine Änderung der Morphologie für die Variation der Ammoniakkonzentration der Gasphase konnte nicht beobachtet werden.

Der Übergang von offensichtlich texturierten pyramidenartigen Körnern hin zu rundlichen Körnern bei Variation der Methan und Edelgaskonzentration deutet auf einen Übergang von einem van der Waals-artigen Wachstum hin zu einem, von der häufigen Bildung von Nukleationskeimen für neue Körner unterbrochenem Wachstum, das in unfacettierten, rundlichen nanokristallinen Diamantkörnern resultiert.

Aus der Abschätzung der Korngrößen der hergestellten Proben kann zusammenfassend resümiert werden, dass sowohl die Erhöhung der Edelgaskonzentration in der Gasphase als auch die Erhöhung der Methankonzentration eine Verringerung der Korngröße mit sich bringt. Entgegen dessen bringt die Ammoniakzugabe eine relativ kleine Erhöhung der Korngröße mit sich.

Aus den Messergebnissen kann geschlossen werden, dass die Erhöhung des Methangehalts der Gasphase zu einer erhöhten Renuklearationsrate führt, was auch von Barbosa et al [65] bestätigt wurde. Durch die häufigere Keimbildung verringert sich deshalb die Korngröße bei Erhöhung des Methangehalts.

Die Abhängigkeiten der Renuklearationsrate von Edelgas- und Ammoniakzugabe ist komplexer. So kann bei niedrigem Methangehalt keine starke Veränderung der Renuklearationsrate in Abhängigkeit der Edelgaszugabe beobachtet werden, wohingegen für einen hohen Methangehalt die Renuklearationsrate bei Argonzugabe stark ansteigt. Dies könnte möglicherweise auf einen Effekt der Substrattemperatur auf die Renuklearationsrate zurückgeführt werden.

Die Zugabe von nur geringen Mengen Ammoniak bringt tendenziell einen Anstieg der Renuklearationsrate mit sich. Eine mögliche Erklärung wäre der Einbau von Stickstoff und eine daraus resultierende Renuklearation. Jedoch konnte kein klarer Zusammenhang zwischen Renuklearationsrate und Ammoniakzugabe beobachtet werden.

Die Textur der hergestellten Diamantfilme wurde mittels Röntgenbeugungsmessungen charakterisiert. Untersuchungen der Textur von mikrokristallinen Diamantschichten mittels

Röntgenbeugungsmessungen sind auch in der Literatur zu finden [67, 299, 300, 301]. Nanokristalline Diamantschichten wurden hingegen nur selten mittels Röntgenbeugung auf Textur untersucht (siehe Ref. [68]), vermutlich, weil vorwiegend angenommen wird, dass nanokristalline Diamantschichten aus unfacettierten, kugelförmigen und untexturierten Körnern bestehen [302, 68]. Wie die Untersuchungen von Silva et al [68] jedoch zeigten, ist auch für manche nanokristalline Diamantschichten eine (110)-Textur zu beobachten. Auch wurden in TEM Aufnahmen von anderen nanokristallinen Diamantschichten „dendritische“ Körner entdeckt [303]. An dieser Stelle muss allerdings unterschieden werden, zwischen einer Textur (also einer bevorzugten Orientierung der Körner bezüglich der Probennormalen) und der Form der Körner (z. B. kugelförmig oder länglich, entlang der Vorzugsorientierung). Silva et al [68] haben ein Wachstumsmodell für nanokristalline Diamantfilme eingeführt, wonach die Körner ausgehend von den Wachstumskeimen „blumenkohlartig“ um die Keime herum wachsen, jedoch trotzdem bevorzugt eine (110)-Texturierung aufweisen. Der Modellvorstellung folgend ist die Wachstumsgeschwindigkeit in (110)-Richtung generell höher als in (111)- oder (100)-Richtung [299], wodurch eine Texturierung mit (110)-Orientierung entsteht. Dieser Mechanismus ist im Wettstreit mit dem beschleunigten Wachstum von (111)-Ebenen an Stapelfehlern, die eine zusätzliche Texturkomponente in (112)-Richtung erzeugen [68]. Die hier betrachteten Proben A, B, C, I, II, III sowie He01, He03 zeigen folglich mit immer höherer Methan- bzw. Edelgaszugabe einen Übergang von dem Wachstumsmodell wie es von Silva et al [68] vorgeschlagen wurde, hin zu einem Wachstumsmodus, der zu gänzlich untexturierten Filmen führt. Der Effekt von Ammoniak in der Gasphase einer Hot Filament CVD ist in der Literatur nicht häufig betrachtet worden. Anders als das stabile Stickstoffmolekül  $N_2$ , das eine Dissoziationsenergie von 942 kJ/mol besitzt [82], ist im Ammoniak ein Stickstoffatom durch drei  $\sigma$ -Bindungen an je ein Wasserstoffatom gebunden. Dadurch hat Ammoniak eine deutlich geringere Dissoziationsenergie des ersten Wasserstoffatoms von nur 435 kJ/mol [304]. Dies begünstigt einen leichteren Einbau von Stickstoff in den Diamantfilm. Cao et al [305] beschreiben, dass extrem geringe Zugabe von Ammoniak beim Hot Filament CVD Wachstum zu (100)-Textur führt. Die Experimente wurden allerdings bei einem höheren Gasdruck und höherer Filamenttemperatur als in unserem Fall durchgeführt. Auch Baranauskas et al [306] bestätigen für eine geringe Zugabe von Ammoniak (0,3%-1% der Gesamtgasmenge), für geringe Substrattemperaturen (820 K) die Entstehung mikrokristalliner, texturierter Filme. Demgegenüber führen höhere Zugaben von Ammoniak zu einer erhöhten Zwillingsbildung und Renukulation [305]. Da hier ein hohes Methan/Wasserstoff-Verhältnis verwendet wurde (verglichen mit dem geringen Ethanol/Wasserstoff Verhältnis bei Baranauskas et al [306]), kann für die hier gewachsenen Schichten generell eine höhere Renukulationsrate als in Ref. [306] erwartet werden. Zusätzlich führt die höhere Substrattemperatur in unseren Experimenten, verglichen mit den Schichten von Baranauskas et al [306] zu kleineren Korngrößen und zur Reduktion der Facettierung der Körner [306], was auch auf erhöhte Zwillingsbildung und Renukulation [305] zurückzuführen ist. Aus den vorgestellten Messungen kann gefolgert

werden, dass sich sowohl mit dem „CemeCon“-Kammersetup, als auch mit dem „Lisa“-Kammersetup mit der gleichen Strategie untexturierte, ultrananokristalline Diamantschichten hergestellt werden können. Zwar erschwert die offensichtliche Erhöhung der Wachstumsrate mit längerer Wachstumsdauer die Bewertung der Messergebnisse, jedoch lässt sich generell festhalten, dass die Erhöhung des Methangehaltes zu einer höheren Renuklearationsrate führt. Die Zugabe von nur geringen Ammoniakmengen in die Gasphase ergibt eine sehr deutliche Erhöhung der Renuklearationsrate (siehe Bild 4.14(b)). Im Einklang mit dem von Silva et al [68] vorgestellten Wachstumsmodell kann der Übergang zwischen dem van der Drift Wachstum über texturiertem nanokristallinem Wachstum zu gänzlich untexturierten, ultrananokristallinem Diamantwachstum in einem gesamten Wachstumsmodell dargestellt werden. In Bild 5.1 ist die Modellvorstellung der Wachstumsvorgänge zusammengefasst.

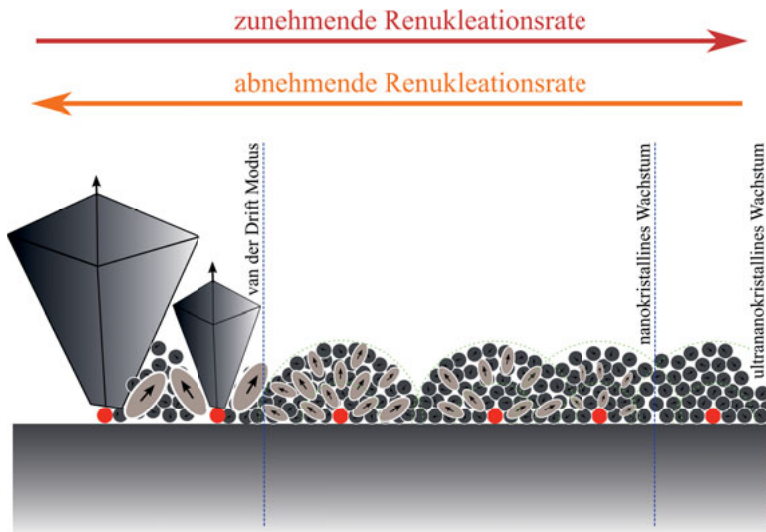
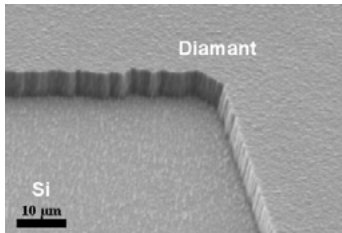


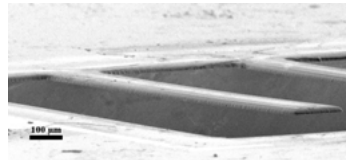
Bild 5.1: Gesamtheitliches Wachstumsmodell vom van der Drift Wachstum bis hin zum ultrananokristallinen Diamantwachstum

Für niedrige Renuklearationsraten wird, wie durch das van der Drift Modell beschrieben, ein evolutionäres Wachstum stattfinden. Dabei überwachsen die Körner mit der Orientierung, welche die höchste Wachstumsgeschwindigkeit besitzt mit zunehmender Wachstumsdauer die kleineren Körner [66, 68, 67]. Die Situation ist in Bild 5.1 links dargestellt.

Je höher die Renuklearationsrate, umso mehr wird das Wachstum von kristallinen Bereichen unterbrochen und die ebenfalls erhöhte Wahrscheinlichkeit von Stapelfehlern führt zu den konkurrierenden Wachstumsmechanismen in (112)- und (110)-Richtung. Dieser Wachstumsmodus wird von Silva et al [68] als selektives, evolutionäres Wachstum auf nanometrischer



(a) Ätzkante einer ca. 1 µm dicken Diamant-schicht (Maskierung mit Aluminium)



(b) Geätzte Balken nach Maskinentfernung

Bild 5.2: Ergebnisse der beiden Maskierungs-Strategien nach der Ätzung

Skala beschrieben. Die Situation ist in Bild 5.1 in der Mitte dargestellt und wird hier als nanokristallines Wachstum umschrieben. Die dunklen, runden Körner stellen jeweils zufällig orientierte nanokristalline Körner dar, wohingegen die helleren Ovale die von der höheren Wachstumsgeschwindigkeit in (110)-Richtung leicht elongierten Körner darstellen. Wie durch die hier gezeigten Texturmessungen belegt ist, nimmt der Volumenanteil der texturierten Körner mit zunehmender Methan- und Inertgaszugabe ab.

Für sehr hohe Renukleationsraten weisen die Körner keine bevorzugte Orientierung mehr auf. Das Wachstum wird rechts in Bild 5.1 als ultrananokristallines Wachstum bezeichnet.

## 5.3 Balkenstrukturen zur Materialcharakterisierung

In dieser Arbeit wurden im Wesentlichen zwei verschiedene Prozesstechnologien entwickelt und verwendet um aus Diamantfilmen auf Siliziumsubstraten unterschiedliche Balkenstrukturen herstellen zu können.

Diamantfilme, welche etwa 1 µm Filmdicke aufweisen können relativ zuverlässig und mit steilen Ätzflanken mittels Sauerstoffplasma-Prozessen geätzt werden (siehe Bachelorarbeit Michael Gerster [307]). Als Ätzmaskierung können hier problemlos Metallschichten verwendet werden, welche via Elektronenstrahlverdampfer aufgebracht werden. Dadurch können die Flächenträgheitsmomente von, auf diesem Weg hergestellten Balken sehr genau aus der Schichtdicke und Balkenbreite berechnet werden. Ein Beispiel einer geätzten Schicht kann in Bild 5.2(a) betrachtet werden. Demgegenüber erfordert die Ätzung dickerer Diamantschichten Maskierungen, welche für eine Strukturierung mittels Photolithographie und die Elektronenstrahlverdampfung inkompatibel sind. Daher wird hier die Maske separat gefertigt (beispielsweise aus Silizium) und auf den Diamantfilm aufgeklebt. In diesem

Verfahren hängt die Steilheit der Ätzflanken vom Spalt zwischen Maske und Diamantfilm ab. Dementsprechend lassen sich unterschiedlich steile Ätzprofile erzielen. In Bild 5.2(b) ist ein Balken nach Ätzung zu sehen. Es ist deutlich, dass der Balkenquerschnitt nicht perfekt rechteckig ist. Dieser Herausforderung konnte dadurch begegnet werden, dass die Balkenquerschnitte der Balken, die für die Bruchspannungsuntersuchung herangezogen wurden nach dem Bruch im Rasterelektronenmikroskop vermessen wurden. Dadurch konnte das genaue Flächenträgheitsmoment jedes einzelnen Balkens berechnet werden. Auch für die genaue Messung (statisch und dynamisch) des Elastizitätsmoduls und der Poissonzahl wurden die Balkenquerschnitte der verwendeten Balken genauestens vermessen (wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben wurde).

Durch das einfache Strukturierungsverfahren, das für Filme mit einer Schichtdicke von wenigen Mikrometern anwendbar ist, war es möglich freistehende Balken herzustellen, welche zur Messung des Elastizitätsmoduls mittels Balkenbiegung im AFM untersucht werden konnten. Dies bietet den Vorteil, dass gegenüber der Bestimmung des Elastizitätsmoduls aus Nanoindentation die geringe Schichtdicke keine besondere Hürde darstellt.

Mittels der gleichzeitig gefertigten Zeigerstrukturen konnte die mittlere Filmverspannung bestimmt werden. Dieses Verfahren bietet generell auch die Möglichkeit lokale Änderungen der Schichtverspannung (z. B. durch Ionenbeschuss hervorgerufen) zu erfassen.

Durch die Herstellung der freistehenden Balken aus dickeren Filmen und sorgfältiger Vermessung der Balkenquerschnitte ( $17\text{ }\mu\text{m}$ ) konnte die Poissonzahl ermittelt werden, welche sonst durch andere Verfahren nur schwer zugänglich ist.

## 5.4 Mechanische Eigenschaften

In Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 wurde festgestellt, dass sich sowohl die Korngröße, als auch das Elastizitätsmodul und die Härte der nanokristallinen Diamantfilme durch die Zugabe von unterschiedlichen Gasen (Ar, He,  $\text{NH}_3$ ) während des Wachstums beeinflusst werden können.

Es ist erkennbar, dass kein direkter Zusammenhang zwischen Korngröße und Elastizitätsmodul bzw. Härte besteht (siehe Bilder 4.18 und 4.22 in Kapitel 4.3). Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die Korngrenzen unterschiedliche Steifigkeiten aufweisen, wodurch das Verhalten des Gesamtmaterials mit beeinflusst wird. In Bild 5.3 sind die ermittelten Elastizitätsmoduli als Funktion der relativen Korngrenzenvolumina aufgetragen. Dabei sind theoretische Verläufe für unterschiedliche Korngrenzenelastizitätsmoduli angegeben. Diese wurden mit dem Modell berechnet, das in Abschnitt 2.2.4 vorgestellt wurde. Es ist erkennbar, dass die Korngrenzenelastizitätsmoduli  $E_{\text{GB}}$  deutlich variieren. Dies weist auf die hohe



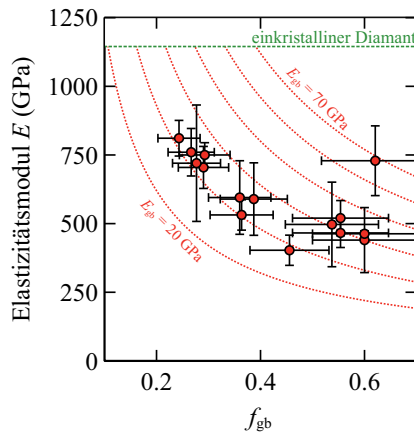


Bild 5.3: gemessene Elastizitätsmoduli  $E$  als Funktion der Korngrenzenvolumenanteile  $f_{gb}$ . Die Korngrenzendicke wurde mit  $0,6 \pm 0,1$  nm angenommen. Ebenso sind die theoretischen Verläufe für unterschiedliche Korngrenzenelastizitätsmoduli  $E_{GB}$  eingezeichnet.

Variabilität der chemischen Struktur der Korngrenzen hin.

### 5.4.1 Härte

Die Härte der untersuchten Filme ist geringer als die von einkristallinem Diamant. Gleiches wird generell auch in der Literatur festgestellt [84, 147, 135]. Dies wird auch plausibel, wenn die heterogene Nanostruktur aus Körnern und Korngrenzen als mögliche Ursache betrachtet wird. Die weichen Korngrenzen führen möglicherweise zur einfacheren Verschiebung von Körnern entlang der Korngrenzen, wodurch das Material einfacher plastisch verformt werden kann als durch Versetzungsbewegungen in den Körnern. Diese Vorstellung wird unterstützt durch die Tatsache, dass von Mo et al [147], durch Simulationen von Nanoindentationen in nanokristallinen Diamant 'Grain Boundary Sliding' als den dominierenden Mechanismus der plastischen Verformung identifiziert hat.

Das beobachtete Sink-In Verhalten während der Nanoindentation tritt generell für Materialien mit großer Fließspannung auf [219]. Daher lässt sich zwar feststellen, dass die Mikrohärtetendenziell für kleinere Korngrößen abnimmt (gegenüber dem Einkristall). Die Tatsache, dass die Indentationseindrücke auf eine hohe Fließspannung hindeuten und die gemessenen Härten trotzdem relativ hoch sind, deutet trotzdem auf eine geringe Duktilität hin.

### 5.4.2 Elastizitäts-, Schermodul und Poissonzahl

Die Ergebnisse von Kapitel 4.3.2 zeigen, dass Diamantfilme mit stark unterschiedlichen Elastizitäts- und Schermoduli hergestellt werden können. Aus den statischen und dynamischen Messungen der Elastizitätsmoduli ist zu erkennen, dass die Probe UNCD eine deutlich erhöhte Poissonzahl aufweist, verglichen mit der Probe NCD und dem Wert für einkristallinen Diamant.

Aus dem direkten Vergleich der statischen Messung und der dynamischen Messung des Elastizitätsmodul in Bild 4.21(a) in Kapitel 4.3.2 zeigt, dass die Messgenauigkeit der dynamischen Messung deutlich höher ist als die Messgenauigkeit der statischen Messung.

Vergleicht man die Messungenauigkeiten des Elastizitätsmodul ermittelt per Nanoindentation und per AFM-Balkenbiegung (vergleiche Tabelle A.8 und A.9 in Anhang A.1), dann wird deutlich, dass die Standardabweichung der Messergebnisse mittels Balkenbiegung meist geringer ausfällt als für die Werte, die mittels Nanoindentation ermittelt wurden.

Eine Gegenüberstellung von verschiedenen Literaturwerten der Poissonzahl polykristalliner Diamantfilme mit den hier präsentierten Messergebnissen ist in Bild 5.4 zu finden. Die Poissonzahl der Probe NCD ist nahe an dem Wert für andere polykristalline Diamantproben [308, 309] und auch ähnlich der Poissonzahl, die an ultrananokristallinen Diamantschichten von Adiga et al [310] ermittelt wurden. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind generell im Einklang mit Messungen von Tanei et al. [311],[312], die einen Anstieg der Poissonzahl für kleiner werdende Korngröße und größer werdendem Anteil von  $sp^2$  gebundenen Kohlenstoff gefunden haben. In Bild 5.5 sind Ramanspektren der beiden Proben UNCD und NCD zu sehen. Die Anregungswellenlänge war 532 nm. Im Ramanspektrum der UNCD Probe sind Peaks zu sehen, die von  $sp^2$  gebundenem Kohlenstoff herrühren. Zum einen das G-Band bei  $1557\text{ cm}^{-1}$  und zum anderen das D-Band bei  $1326\text{ cm}^{-1}$  [269],[265]. Die Peaks bei  $1158\text{ cm}^{-1}$  und  $1488\text{ cm}^{-1}$  werden C-C und C-H Vibrationsmoden zugeordnet [272]. Der Diamantpeak ist in diesem Spektrum nicht sichtbar. Das ist durch den viel kleineren Raman-Querschnitt von Diamant (etwa 200 mal kleiner), im Vergleich zu  $sp^2$  gebundenem Kohlenstoff zu erklären [269],[270]. Zudem ist die Korngröße der Probe UNCD viel kleiner (6 nm) als der Probe NCD (20 nm) und dadurch auch der Volumenanteil der Korngrenze größer. Dadurch ist erklärbar, dass die Signalintensität der  $sp^2$  gebundenen Kohlenstoffe in der Korngrenze größer ist als der Diamant  $sp^3$ -Bindungen. Die Probe NCD zeigt einen scharfen Diamantpeak bei  $1334\text{ cm}^{-1}$ . Der Peak bei  $1229\text{ cm}^{-1}$  wird allgemein kleinen Diamantclustern zugerechnet, charakteristisch für nanokristalline Diamantfilme [269]. Die Peaks bei  $1157\text{ cm}^{-1}$  und  $1478\text{ cm}^{-1}$  sind wieder C-C und C-H Vibrationsmoden [269]. Die weitere Zuordnung der Peaks folgt aus den Angaben in Referenz [265] und [272]. Der breite

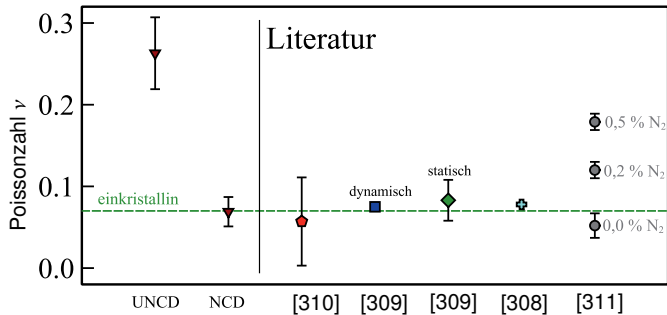


Bild 5.4: Literaturwerte der Poissonzahl im Vergleich mit den hier gemessenen Werten. Die Messungen von Adiga [310] wurden an mikrostrukturierten Balken durchgeführt. Bruno [309] präsentierte dynamische und statische Messungen an isotropen Diamantplatten. Brillouin Lichtstreuungsmessungen von Jiang et al sind in Referenz [308] zu finden. Tanei et al [311, 312] stellte Messungen per resonanter Ultraschallspektroskopie an Diamantfilmen vor, die mit verschiedener N<sub>2</sub>-Zugabe gewachsen wurden. Ebenso dargestellt ist der, über alle Raumrichtungen gemittelte Wert der Poissonzahl für einkristallinen Diamant [110]

Peak bei  $1566 \text{ cm}^{-1}$  ist das G-Band. Der Diamantpeak ist eingehüllt in einen breiten Peak bei etwa  $1329 \text{ cm}^{-1}$ , welcher der D-Band-Peak ist.

Das Verhältnis der D- zu G-Band Intensitäten ist für die UNCD Probe  $I(D)/I(G) = 1.22$  und für die NCD Probe  $I(D)/I(G) = 1.38$ . Zusammen mit der Verschiebung des G-Band Peaks folgern wir, der Argumentation in Referenz [265] folgend, dass die  $sp^2$ -Bindungen in den Korngrenzen der UNCD Probe stärkere Unordnung aufweisen als in den Korngrenzen der NCD Probe. Die gemessene Dichte und das Elastizitätsmodul der Probe UNCD ist viel kleiner als von anderen (allerdings per Plasma-CVD gewachsene) ultrananokristallinen Schichten in der Literatur [310], [313]. Daher erwarten wir, dass die Korngrenzen der UNCD Probe einen größeren Volumenanteil mit ungeordneten, schwach gebundenen Atomen besitzt. Das wird unterstützt durch die vergleichsweise niedrige Dichte, im Vergleich zu einkristallinem Diamant. Zudem ist es wahrscheinlich, dass sich eine hohe Dichte an Verunreinigungen (Stickstoff und Wasserstoff) in der Korngrenze befindet und dadurch das Material erweicht.

Das Verhältnis der Atome, die an der Korngrenze sitzen zur Anzahl der Atome im Inneren des Korns wird größer, wenn die Korngröße eines Materials kleiner wird. Die Atome in der Korngrenze bilden üblicherweise schwächere Bindungen als die Atome im Korn. Als Konsequenz folgt eine Verringerung des Elastizitätsmoduls für nanokristalline Materialien, im Vergleich zu ihrem großkörnigen oder einkristallinen Pendant [135, 12]. Die niedrigere Dichte unserer beiden Proben, verglichen mit einkristallinem Diamant, kann durch die größeren Volumenanteile der Korngrenzen erklärt werden (die eine geringere Dichte als Diamant

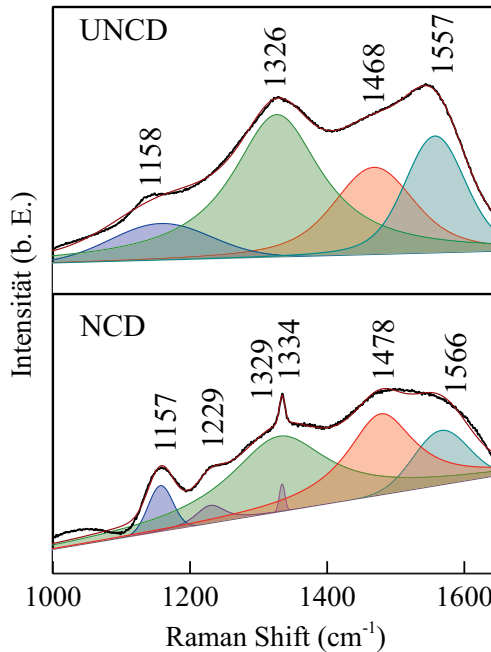


Bild 5.5: Ramanpektren der ultrananokristallinen Probe (UNCD) und der nanokristallinen Probe (NCD), zusammen mit den gefitteten Voigtschen Kurven

haben). Die Menge von Wasserstoff, der in der Korngrenze sitzt, und anderer Störatome (z. B. Stickstoff) in der Korngrenze, die Struktur der nicht- $sp^3$ -gebundenen Kohlenstoffe in der Korngrenze und das Volumen der Korngrenze kann das mechanische Verhalten von nano- und ultrananokristallinen Diamantfilmen beeinflussen. Wie molekulardynamik Simulationen von Mo et al [147] gezeigt haben, wird der Schwerwiderstand der Korngrenze für eine größer werdende Menge an Wasserstoff in der Korngrenze kleiner. Die kleinere Intensität der C-H Vibrationsmoden, wie sie für Probe UNCD im Vergleich mit Probe NCD erkennbar ist, ist laut Michaelson et al ein Effekt der kleineren Korngröße [314]. Die Abwesenheit von Facetten bei kleineren Korngrößen verhindert das Auftreten der C-H Vibrationen [314, 315, 316]. Im Gegenteil, eine größer werdende Konzentration von Wasserstoff wird normalerweise für Diamantfilme mit kleiner werdender Korngröße beobachtet [108, 314, 256, 317]. Ebenso wurde eine Verringerung des Elastizitätsmodul für zunehmende Wasserstoffkonzentration in (ultra-) nanokristallinen Diamantfilmen gefunden [108, 256]. Daher ist zu erwarten, dass die Korngrenze mit stärkerer Unordnung, zusammen mit einem höheren Wasserstoffkonzentra-

tion in der Korngrenze und dem höheren Korngrenzenvolumen verantwortlich dafür sind, dass die elastischen Moduli für Probe UNCD stärker erniedrigt sind als für Probe NCD.

### 5.4.3 Bruchspannung

In Bild 5.6 sind Literaturwerte [84] der Bruchspannung von Diamantfilmen als Funktion der Korngröße der Schichten aufgetragen. Gleichzeitig ist ein Wert für den Typ IIa Einkristall angegeben. Zum Vergleich sind die Werte der, in dieser Arbeit untersuchten Schichten NCD und UNCD eingetragen.

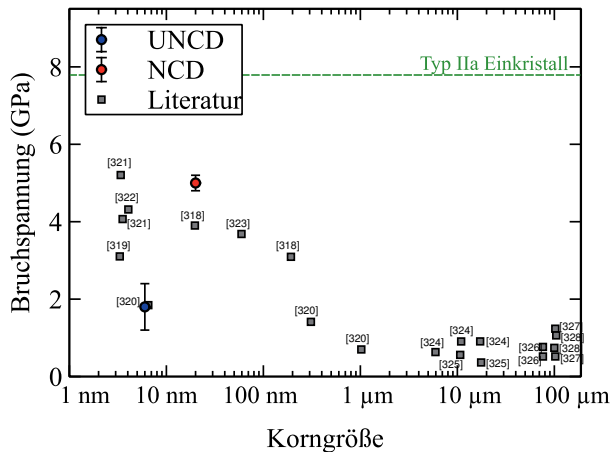


Bild 5.6: Literaturwerte der Bruchspannung von Diamantfilmen, als Funktion der Korngröße (siehe auch [84]).

Es ist erkennbar, dass die Bruchspannung für große Korngrößen (1 – 100  $\mu\text{m}$ ) vorwiegend gering ausfällt. Demgegenüber steigen die Literaturwerte der Bruchspannung für kleinere Korngrößen tendentiell an. Der ermittelte Wert der Bruchspannung für die Schicht NCD stellt im Vergleich mit den Schichten ähnlicher Korngröße einen sehr hohen Wert dar. Die UNCD Schicht hingegen weist im Vergleich eine vergleichsweise geringe Bruchspannung auf.

Folgt man dem Model des Materialversagens aufgrund des schwächsten Gliedes, dann tritt ein Bauteilversagen dann auf, wenn ein einzelner Defekt in einem mechanisch belasteten Volumen die Nukleation und das Wachstum eines Risses verursacht, der im Bruch des gesamten Bauteils mündet. Betrachtet man das Korngrenzenvolumen als eine Region mit hoher Defektdichte, dann werden Risse sehr wahrscheinlich bevorzugt in der Korngrenze initiiert. Ovid'ko [329, 330] hat ein theoretisches Modell vorgeschlagen, für die Nukleation

und das Wachstum von Nanocracks an Triple-Junctions in nanokristallinen Materialien, das durch 'Grain Boundary Sliding' verursacht wird. Es ist bekannt, dass eine Rissfront durch die Erzeugung von Mikrorissen Energie dissipiert, wodurch die Festigkeit gesteigert werden kann [119]. Simulationen von Sha et al [331] haben gezeigt, dass Bruch in nanokristallinem Diamant dadurch entsteht, dass Körner entlang von Korngrenzen rutschen und nachfolgend an Triple-Junctions Risse erzeugen. Auf diesem Hintergrund betrachtet, wäre es möglich, dass ein hoher Widerstand gegen Abgleitung der Körner entlang der Korngrenzen die Bruchfestigkeit von nanokristallinem Diamant erhöht. Die kolumnaren Körner mikrokristalliner Diamantschichten weisen lange, glatte Korngrenzen auf, die anders als nanokristalline Schichten weniger Widerstand gegen Rissausbreitung bieten. Dadurch sind die geringen Bruchspannungen mikrokristalliner Proben in Bild 5.6 zu erklären. Vergleicht man die Probe UNCD mit der Probe NCD, so hier möglicherweise die kleinere Schersteifigkeit der UNCD Probe zu ihrer geringeren Bruchspannung.

Des weiteren legen auch die Raman Messungen nahe, dass in Probe UNCD ein deutlich höherer Anteil der Korngrenzenatome  $sp^2$ -gebunden ist. Die dynamische Messung von Elastizitäts- und Schermoduli zeigt, das für Probe UNCD insbesondere das Schermodul stark reduziert ist, gegenüber Probe NCD. Daraus ergibt sich auch die höhere Poissonszahl von  $\nu = 0,263 \pm 0,044$  für Probe UNCD gegenüber  $\nu = 0,069 \pm 0,018$  für Probe NCD. Die leichtere Scherbarkeit des Materials ist nicht nur durch die geringere Korngröße bedingt, was auch aus dem mikromechanischen Modell (Mori-Tanaka-Modell) ersichtlich wird. Vielmehr bieten die Korngrenzen der Probe UNCD selbst weniger Widerstand gegen Scherung als die Korngrenzen der Probe NCD. Die Gegenüberstellung dieser beiden, unter deutlich verschiedenen Wachstumsbedingungen hergestellten Proben macht deutlich, dass die Herstellungsbedingungen nicht nur die Korngröße sondern auch die Struktur der Korngrenzen beeinflussen.

### 5.4.4 Bestimmung der mechanischen Verspannungen

Es wurden zwei Methoden zur Bestimmung der Filmverspannung angewendet, die auf Mikrostrukturierung der Diamantfilme basiert. Ein einfaches Modell eines mittleren Stress, überlagert mit einem konstanten Stressgradient wurde verwendet.

#### 5.4.4.1 Ermittlung der mechanischen Verspannung aus Zeigerstrukturen

Mit den Zeigerstrukturen, die in Kapitel 3.5.6 vorgestellt wurden, sind drei nanokristalline Diamantfilme untersucht worden, die mit unterschiedlicher Argonzugabe im Wachstumsgas gewachsen wurden. Die mittlere Filmverspannung ist stets kompressiv und ist am höchsten für den Film ohne Argonzugabe, und ist für die beiden Filme mit Argonanteil deutlich

kleiner. Der Stressgradient nimmt mit zunehmender Argonzugabe ab und wechselt sogar sein Vorzeichen. Die indirekte Beeinflussung der Substrattemperatur über die Beimengung von Inertgasen kann somit auch verwendet werden um den Filmstress zu minimieren. Beim Wachstum von Diamant auf Silizium entsteht zum einen ein extrinsischer Stress im Film, der durch den Unterschied des Ausdehnungskoeffizienten von Diamant und Silizium stammt (siehe Bild A.10 im Anhang). Zum anderen entsteht durch die große Anzahl an Defekten und Korngrenzen intrinsischer Stress im Film. Bei günstig gewählten Prozessparametern balancieren sich extrinsischer und intrinsischer Stress aus, wie es hier demonstriert werden konnte.

Dieser Trick ermöglicht es also, auch für 3D-Beschichtungen, bei denen kein Substrateizer eingesetzt werden kann, indirekt die Substrattemperatur in einem gewissen Bereich unabhängig von der Filamenttemperatur zu beeinflussen, wodurch die Filmeigenschaften, wie es hier gezeigt wurde, optimiert werden können.

#### 5.4.4.2 Abschätzung der mechanischen Verspannung aus doppelseitig eingespannten Balken

Durch ein Ensemble aus doppelseitig eingespannten Balken wurde versucht die kompressive Filmverspannung zu ermitteln. Da die Verspannung für keinen Balken die kritische Verspannung für Balkenknickung überschritt konnte nur eine obere Grenze für den kompressive Verspannung abgeschätzt werden.

In beiden untersuchten Filmen war die ermittelte Verspannung gering. Dies ist vorteilhaft für die Zuverlässigkeit, da dies die Gefahr von Filmdelamination vom Siliziumsubstrat verringert.

#### 5.4.5 Plastische Verformbarkeit

Die plastische Verformbarkeit eines Materials ist an die Stabilität der atomaren Bindungen des Materials gebunden. Durch kovalent gebundene Atome aufgebaute Kristalle (wie z. B. Diamant, Silizium oder Germanium) werden plastisch verformbar, wenn sie über ihre Einstein- oder Debye-Temperatur hinaus aufgeheizt werden [332, 85]. Unterhalb der Debye-Temperatur sind diese Materialien hart und spröde [332, 85]. Soll untersucht werden, inwiefern sich Diamantfilme unter möglichen Anwendungsbedingungen plastisch verformen kann, muss zunächst ausgeschlossen werden, dass Diamant unter diesen Bedingungen instabil wird, sich also beispielsweise in die stabilere Graphitphase umwandelt.

Ab 600°C verbrennt Diamant an Luft [333], bei 1500 °C wandelt sich Diamant in absehbarer Zeit bei Ausschluss von Luft in das stabilere Graphit um [333]. Eine Schmelztemperatur für Diamant bzw. Graphit wurde lange Zeit kontrovers diskutiert, Bundy et al fasste in [98] das bekannte Wissen in ein Phasendiagramm von Kohlenstoff zusammen (siehe Bild 2.8).

Oberhalb von etwa 5000 K findet der Phasenübergang von festem Graphit/Diamant in flüssiges Kohlenstoff statt [98].

Die Kinetik der Umwandlung von Diamant in Graphit wurde von Davies und Evans in [334] untersucht. Sie beobachteten unter anderem, dass die Graphitisierung an den Oberflächen des Diamants beginnt. Aufgrund dessen, dass Graphit ein 1,55 mal höheres spezifisches Volumen als Diamant besitzt wirken etwa 10 GPa kompressiver hydrostatischer Druck auf einen Graphitnukleus im Diamantinneren [333]. Unter diesen Bedingungen ( $T = 1500\text{ °C}$ ,  $p = 10\text{ GPa}$ ) ist Diamant die stabilste Phase [333, 98], was eine weitere Umwandlung verhindert. Anders verhält sich der Fall dementsprechend bei Diamant Nanopartikeln, welche schon zwischen  $670\text{ °C} - 1000\text{ °C}$  graphitisieren [335].

Die ersten Hinweise auf eine generell existierende plastische Verformbarkeit von Diamant bei hohen Temperaturen wurden 1924 von Friedel und Ribaud gegeben [336]. Diese berichten, dass nach Erhitzung des Diamants auf  $1880\text{ °C}$  die Doppelbrechung im Diamant abnahm. Dieser Effekt wird von Friedel und Ribaud durch Stressabbau mittels plastischer Verformung erklärt [337],[338]. Später wurden an Diamanten natürlichen Ursprungs Versetzungsebenen entdeckt, die auf eine plastische Verformung des Kristalls während der Zeit im Erdinneren hindeuteten [339],[340]. Phaal berichtet in [337] von Indentationsexperimenten, bei denen bei Temperaturen von  $1800\text{ °C}$  bis  $1850\text{ °C}$  im Vakuum eine Diamantpyramide in einen einkristallinen Diamantprobe mit (100) Oberfläche gedrückt wurde. Dabei konnten Abgleitungen entlang der {111} und {123} Ebenen erkannt werden. Auch Evans und Wild haben 1965 über ein Experiment berichtet, bei dem Diamant durch Dreipunktbiegung bei  $1800\text{ °C}$  gezielt plastische verformt wurde [338]. Später gaben Evans und Wild [341] den Bereich, bei dem Diamant von spröde zu duktil übergeht, von  $1400\text{ °C}$  bis  $1600\text{ °C}$  an. Einkristalliner Diamant lässt sich also wie andere kristalline Materialien auch plastisch verformen. Suzuki et al präsentierten eine universelle Gesetzmäßigkeit, mit der die temperaturabhängige kritische Scherspannung von Materialien in Diamantstruktur (Si, Ge, SiC, Diamant) bestimmt werden können [342]. Dem Modell von Suzuki folgend wäre die kritische Scherspannung bei  $1000\text{ °C}$  weit über 1 GPa [342]. Weidner et al haben bei  $1100\text{ °C}$  die Fließspannung von Diamant mit 16 GPa bestimmt [261]. Neuere Untersuchungen an mikrokristallinem Diamantpulver zeigten bei  $1000\text{ °C}$  durch Versetzungen vermittelte Plastizität und eine Fließspannung von 7,9 GPa [262]. Transmissionselektronenmikroskopie Untersuchungen zeigten bei  $1000\text{ °C}$  Abgleitungen entlang der (111)-Ebenen, sowie starke Zwillingsbildung [262]. Versetzungen wurden auch an einkristallinen Diamantproben beobachtet, welche bei  $1000\text{ °C}$  einem Druck von 5 GPa ausgesetzt waren [343]. Die in den weiteren Experimenten auftretenden mechanischen Spannungen sind weit unterhalb der vorhergesagten kritischen Scherspannung [342], sowie den experimentell ermittelten Fließspannungen [343, 262, 261]. Dadurch kann in unserem Fall plastische Verformung aufgrund von Versetzungsbewegungen ausgeschlossen werden. Für nanokristalline Diamantschichten, die aufgrund des großen Korngrenzenvolumens auch einen großen Anteil an nicht  $sp^3$ -artigen Kohlenstoffbindungen aufweisen, sieht die



Situation anders aus als für einkristallinen Diamant. Da sich in den Korngrenzen sowohl  $sp^2$ - als auch  $sp^3$ -gebundener Kohlenstoff findet und ebenfalls Wasserstoff und eventuell Stickstoff (je nach Wachstumsbedingungen), ist die Korngrenze ein ungeordneteres System als die Diamantkörner. Dadurch ist weniger Energie nötig um Bindungen aufzubrechen um plastische Verformung möglich zu machen. Wie in vorherigen Kapiteln und auch durch Simulationen von Mo et al [147] gezeigt wurde, wird das mechanische Verhalten von (ultra-) nanokristallinen Diamantfilmen durch die Steifigkeit der Korngrenzen bestimmt. Deshalb könnte die plastische Verformbarkeit von (ultra-) nanokristallinem Diamant auch durch das hohe Korngrenzenvolumen und die verringerte Schersteifigkeit der Korngrenzen verstärkt sein. Daher kann die Vermutung angestellt werden, dass durch die Wasserstoffreduktion in den Korngrenzen, welche zu einer Verringerung des Ramanpeaks bei  $1140\text{ cm}^{-1}$  führt und der Reduktion der Steigung des Fluoreszenzhintergrundes des Ramanspektrums und die Verdichtung der Korngrenzen einen Einfluss auf die Fähigkeit zu plastischem Fluß entlang der Korngrenzen hat. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den neueren plastischen Verformungsexperimenten an Diamant in der Literatur, so wird klar, dass sich in dem hier vorgestellten Fall der Diamantfilm schon bei weitaus niedrigeren Spannungen (im Bereich von 0,3 GPa) verformt, als in dem Kompressionsversuch von Yu et al [262] oder Mussi [343]. Daher sind die Ergebnisse nicht durch Kristallplastizität erklärbar, sondern als Resultat einer, durch die Korngrenzen hervorgerufenen Plastizität zu erklären. Auch die höhere Viskosität der Filme nach Annealing deutet darauf hin, dass sich durch die Veränderung der Korngrenzen während der Hitzeeinwirkung die Verformbarkeit reduziert.

#### 5.4.5.1 Plastische Verformbarkeit als Funktion der Korngröße und Korngrenzenstruktur

Betrachten wir alle Ergebnisse aus Kapitel 4.3.6, so kann zusammenfassend folgendes Resümee gezogen werden:

- Kornwachstum findet in der betrachteten Zeitskala von etwa 1,5 Stunden für keine der untersuchten Proben in messbarem Maße statt.
- Um plastische Verformung hervorzurufen, ist für Schichten mit größerer Korngröße bei  $1000\text{ °C}$  eine höhere Kraft nötig.
- Die plastische Verformungsrate bei  $1000\text{ °C}$ , welche unter konstanter Last auftritt ist zuerst hoch und nimmt dann stetig ab, was durch die Veränderung der Korngrenze erklärt werden kann.
- Für eine der untersuchten ultrananokristallinen Diamantschichten konnte auch plastische Verformung bei  $600\text{ °C}$  beobachtet werden.

Worin liegt nun der Grund des unterschiedlichen Verhaltens der drei untersuchten Pro-

ben (NCD, UNCD, MCNCD) begründet? Sicherlich spielen sowohl die Korngrößen (und die damit einhergehenden Korngrenzenvolumina), als auch die Struktur der Korngrenzen eine Rolle. Das Verhältnis von Korngrenzenvolumen zu Kornvolumen  $f_{gb}$ , abgeschätzt mit dem Modell in Abschnitt 2.2.3 ist für Probe NCD  $f_{gb} = 0.18 \pm 0.03$ , für Probe UNCD  $f_{gb} = 0.6 \pm 0.1$  und für Probe MCNCD  $f_{gb} = 0.46 \pm 0.07$ , was den Trend einer leichteren plastischen Verformbarkeit für kleinere Temperaturen und Lasten für die Probe mit dem größten Korngrenzen-Volumenanteil, Probe UNCD, gegenüber der Probe MCNCD mit etwas kleinerem und gegenüber Probe NCD mit dem kleinsten Korngrenzenvolumen ergibt. Informationen über die Struktur der Korngrenzen der drei Proben kann aus den Ramanspektren der drei Proben erworben werden. In Bild 5.7 sind die drei gemessenen Ramanspektren dargestellt. Die Anregungswellenlänge war bei allen Messungen 532 nm, wodurch der Diamantpeak viel schwächer zu erkennen ist als die Peaks, welche nicht von  $sp^3$ -gebundenen Kohlenstoff herrühren [269, 270]. Daher werden vorwiegend die Kohlenstoff-Kohlenstoff und Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen der Korngrenzen gemessen. In Tabelle 5.1 sind die

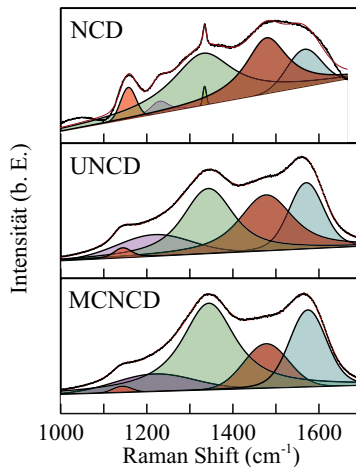


Bild 5.7: Ramanspektren der drei untersuchten Filme.

wichtigen Kennwerte aufgelistet, welche aus den Spektren gewonnen wurden.

Dem Drei-Stufen-Modell von Ferrari et al [265] folgend, können die drei Proben anhand des  $I(D)/I(G)$ -Verhältnisses und der Position des G-Band Peaks wie folgt eingeordnet werden: Die Korngrenzen der Probe UNCD enthalten graphitähnliche Strukturen, wohingegen die Proben MCNCD und NCD sowohl graphitähnliche Strukturen als auch amorphe Kohlenstoffstrukturen aufweisen. Die zunehmende Unordnung der  $sp^2$ -Bindungen von Probe MCNCD zu NCD deutet auf einen höheren  $sp^3$ -Anteil in der Korngrenze der Probe NCD hin.

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der ermittelten Kennwerte der Ramanspektren

	$I(D)/I(G)$	Pos(G)	$m/I(G)$
NCD	1,3835	1566, 05	0, 00207
UNCD	0,9538	1575, 24	0, 00025
MCNCD	1,2101	1590, 47	0, 00012

Gleichzeitig wird dies untermauert durch das Verhältnis  $m/I(G)$ , der normierten Steigung des Spektrenhintergrundes, welcher ein Maß für die Wasserstoffkonzentration in der Korngrenze darstellt [269, 273, 274]. Das Verhältnis von  $m/I(G)$  ist für Probe MCNCD und UNCD relativ gering, wohingegen  $m/I(G)$  von Probe NCD um Faktor 10 höher ist. Dies deutet auf eine höhere Wasserstoffkonzentration in den Korngrenzen der Probe NCD hin, was mit einer höheren Anzahl an  $sp^3$ -Bindungen einhergeht [273, 268]. Dadurch sind die Korngrenzen der Probe NCD offensichtlich am stabilsten, gegenüber Probe UNCD und MCNCD. Die höhere Unordnung der Korngrenze von Probe MCNCD ( $I(D)/I(G)$  von Probe UNCD ist niedriger als von Probe MCNCD) führt offensichtlich auch zu stabileren Korngrenzen in Probe MCNCD als in Probe UNCD. Damit lässt sich, zusammen mit den unterschiedlichen Korngrenzenvolumina die unterschiedliche Stabilität gegen plastische Verformung erklären. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass sich die hier vorgestellten nanokristallinen Diamantfilme bei geringeren Temperaturen plastisch verformen lassen als einkristalliner Diamant. Es zeigt sich eine Korngrößen- und Spannungsabhängigkeit, sowie eine Temperaturabhängigkeit der plastischen Verformbarkeit.

Die zeitliche Abnahme der plastischen Verformung kann auf einen transienten Prozess zurückgeführt werden, in dem sich die Korngrenzen aufgrund der Temperatureinwirkung strukturell verändern. Die Ergebnisse von Ramanmessungen zeigen, dass zwei Peaks, welche mit C-H Schwingungen in Verbindung gebracht werden durch Erhitzung der Proben verschwinden (siehe [263, 264, 265, 266], sowie eigene Messungen). Ebenso wird aus den Ramanmessungen deutlich, dass die Wasserstoffkonzentration in den Korngrenzen durch die Temperaturbehandlung abnimmt. Auch die Veränderung der modellierten Dehnviskosität für die Proben, welche vor der Verformung ohne mechanische Belastung aufgeheizt wurden, zeigen, dass eine strukturelle Veränderung der Korngrenzen stattfindet. Dies führt zu dem beobachteten transienten Verformungsverhalten.

Mo et al [147] fand in Computersimulationen heraus, dass der Scherwiderstand mit zunehmender Wasserstoffkonzentration in Diamantkorngrenzen abnimmt. Diese Beobachtung ist in Übereinstimmung mit der hier beobachteten geringeren plastischen Verformung für Proben, welche durch vorheriges Annealing einen geringeren Wasserstoffanteil in den Korngrenzen aufwiesen.

Zwar kann nicht restlos geklärt werden, ob die Verformung bei 600 °C an Luft auch durch die Einwirkung von Sauerstoff auf die Korngrenzen zurückzuführen ist. Trotzdem ist die Demonstration, dass plastische Verformung ultrananokristalliner Diamantfilme an Luft schon bei 600 °C möglich sein kann, ist eine wichtige Erkenntnis für die Anwendung von (ultra-) nanokristallinen Diamantschichten in harten Umgebungsbedingungen.

### 5.5 Elektrische Eigenschaften

Die untersuchten Proben in Kapitel 4.4 weisen keinen sichtbaren Zusammenhang zwischen Ammoniakzugabe und spezifischer elektrischer Leitfähigkeit auf, wie dies für eine Dotierung erwartbar wäre. Dies ist durch den zusätzlichen Einfluss der Substrattemperatur auf die erzielte Leitfähigkeit zu erklären [159]. Zwar findet Birrell et al [344] eine höhere Leitfähigkeit von, in Plasma-CVD hergestellten ultrananokristallinen Diamantfilmen für einen höheren Stickstoffanteil im Wachstumsgas. Demgegenüber finden Ikeda et al [159] eine starke Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Substrattemperatur während des Wachstums.

Die Substrattemperatur kann sich in den verwendeten CVD Kammer setups aufgrund von unterschiedlichen Gründen zwischen Wachstumsdurchgängen mit gleichen Wachstumsparametern leicht verändern. Beispielsweise ändert sich durch Alterung der Filamente die Emittivität der Filamente und in aufeinanderfolgenden Prozessläufen kann daher die abgegebene Wärmeleistung variieren. Im CemeCon Kammer setup ist desweiteren noch der Substrat-Filament Abstand weniger leicht zu reproduzieren als im Lisa Kammer setup. Auch die Zugabe von Ammoniak wird durch die zusätzlichen Dissoziationsreaktionen mit atomarem Wasserstoff eine Verringerung des Anteils an atomarem Wasserstoff in Substratnähe nach sich ziehen, wodurch die Substraterwärmung durch die Wasserstoffrekombination an der Substratoberfläche [54] niedriger ausfallen wird.

### 5.6 Vergleich der mechanischen und elektrischen Eigenschaften

In Bild 5.8 sind die gemessenen Indentationsmoduli, sowie die Mikrohärte über die elektrische Leitfähigkeit aufgetragen. Der Bereich der gemessenen Leitfähigkeitswerte ist durch Fehlerbalken dargestellt, die Fehlerbalken bei Indentationsmodul und Mikrohärte sind jeweils die Standardabweichungen aus mehreren Messergebnissen. Es ist klar erkennbar, dass leitfähigere Proben kleinere Indentationsmoduli und Mikrohärten aufweisen. Ramanspektren bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm wurden für drei der untersuchten Proben gemessen. Die Spektren sind in Bild 5.9 dargestellt. In allen drei Ramanspektren ist der

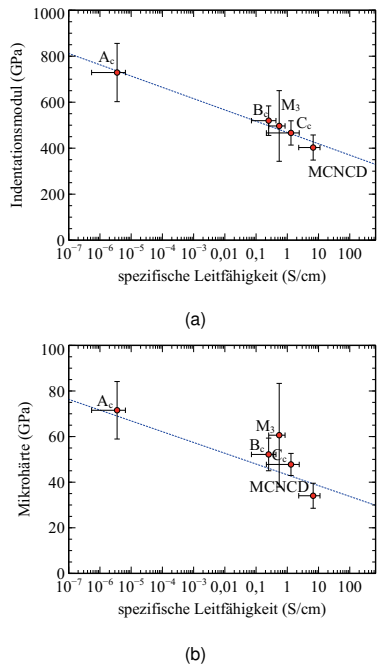


Bild 5.8: Indentationsmodul und Mikrohärte als Funktion der spezifischen Leitfähigkeit. Die gestrichelten Linien sind dabei zur besseren Verdeutlichung des Trends angegeben.

Diamantpeak ( $1333\text{ cm}^{-1}$ ) nicht sichtbar, was aufgrund des kleineren Ramanquerschnitts von Diamant im Vergleich zu  $sp^2$  gebundenem Kohlenstoff der Fall ist [269, 270]. Sowohl das D-Band ( $1360\text{ cm}^{-1}$ ) und das G-Band ( $1560\text{ cm}^{-1}$ ), als auch C-C und C-H Vibrationsmoden können im Ramanspektrum erkannt werden [265],[272],[269]. Die Peaks wurden mit Gaus-funktionen gefitten um die Peakpositionen, die Peakintensitäten und die Halbwertsbreite (FWHM) zu ermitteln. In Tabelle 5.2 sind die ermittelten Parameter zusammengefasst. Wie

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der ermittelten Materialkennwerte

Probe	$I(D)/I(G)$	FWHM(G) ( $\text{cm}^{-1}$ )	G-Position ( $\text{cm}^{-1}$ )
$A_c$	0,9717	129,75	1539,94
$B_c$	1,0160	114,42	1555,60
$C_c$	1,0191	114,39	1555,72

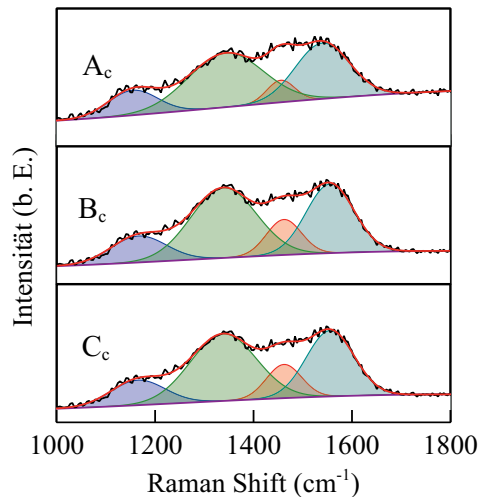


Bild 5.9: Ramanspektren der drei Proben, gemessen bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm

von Ferrari et al [265] gezeigt wurde, deutet eine größer werdende Halbwertsbreite des G-Bandes und ein abnehmendes Verhältnis von D- zu G-Band Peakintensität auf eine zunehmende strukturelle Unordnung der  $sp^2$  gebunden Kohlenstoffe hin. Es kann erkannt werden, dass eine zunehmende Ordnung der  $sp^2$  Phase mit einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht. Der gleiche Trend wurde auch für Plasma-CVD gewachsene UNCD Filme von Birrell et al [345], Ikeda et al [159] für niedrige Substrattemperaturen und unseren früheren Arbeiten [158] bestätigt. Wie durch Zapol et al [162] gezeigt wurde, wird Stickstoff vorwiegend in der Korngrenze eingebaut und führt zu einer höheren Dreifachkoordination der Kohlenstoffatome. Die Leitfähigkeit der Korngrenzen entsteht durch das Vorhandensein eines  $sp^2$  Kohlenstoffnetzwerks in den Korngrenzen und weniger durch das Vorhandensein von Stickstoff in der Korngrenze [159]. Beispielsweise finden Ikeda et al eine konstante, von der elektrischen Leitfähigkeit unabhängige Stickstoffkonzentration in ihren Proben [159]. Der erwartete Einfluss von Stickstoffstöratomen in der Korngrenze ist auch auf die mechanischen Eigenschaften gering [346]. Deshalb kann geschlussfolgert werden, dass sowohl eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit als auch eine verringerte Elastizitätsmodul und Härte weniger durch den Einbau von Stickstoffstöratomen als durch eine stärkere Ordnung (und einem vermutlich höheren Anteil) der nicht  $sp^3$ -gebundenen Atomen in der Korngrenze verursacht werden.

Wie in Kapitel 2.2 schon dargestellt wurde beschreibt die Härte den Widerstand gegen plastische Verformung eines Materials. Die hier beobachtete Abnahme der Härte für elektrisch

leitfähigere Proben gegenüber anderen Diamantfilmen deutet darauf hin, dass die plastische Verformbarkeit dieser Proben höher ist als die anderer (nanokristalliner) Diamantschichten. Die Härte von einkristallinem Diamant wird mit ungefähr 110 GPa angegeben [84]. Zum Vergleich sind in [84] eine Vielzahl an Härtemessungen an unterschiedlichen Diamantfilmen aufgeführt. Eine mögliche Erklärung für die Verringerung der Härte ist, dass sich die Diamantfilme aufgrund der weichen Korngrenzen beispielsweise durch Abgleiten der Körner entlang der Korngrenzen leichter plastisch verformen lassen.

Wie in Kapitel 4.3.2 dargestellt wurde, sind an den Indentationseindrücken keine Pile-ups zu beobachten. Die Tendenz keine Pile-Ups zu erzeugen wird generell für Materialien mit hoher Fließspannung (im Vergleich zum Elastizitätsmodul) gefunden, da sich die plastische Zone konzentriert um die Indenterspitze befindet [219]. Im Gegensatz dazu erstreckt sich die plastische Zone für Materialien mit niedriger Fließspannung kugelförmig um die Indentationsspitze weit aus dem Kontaktbereich hinaus bis zur Oberfläche [219]. Daraus kann geschlossen werden, dass die Fließspannung des Materials relativ hoch ist. Von einkristallinem Diamant ist wenig über das plastische Verhalten bekannt [347], Abschätzungen der Fließspannung deuten auf einen sehr hohen Wert von 35 GPa für einkristallinen Diamant hin [348], was größer als die üblicherweise für einkristallinen Diamant gefundene Bruchspannung von bis zu 7,5 GPa [170] ist. Dadurch ist erklärbar, warum für Diamant bei Raumtemperatur rein elastisches Verhalten bis zum Bruch beobachtbar ist.

Zusammenfassend kann also geschlussfolgert werden, dass jene vorgestellten ultranano-kristallinen Filme, die eine ähnliche Korngröße aufweisen, stark verschiedene elektrische Leitfähigkeiten und Elastizitätsmodule besitzen. Die Struktur und Größe der Korngrenzen beeinflusst sowohl die elektrischen als auch die mechanischen Eigenschaften. Eine höhere Unordnung der  $sp^2$  gebundenen Kohlenstoffe in der Korngrenze führt zu einer niedrigeren elektrischen Leitfähigkeit und einer höheren mechanischen Härte, sowie einem höheren Elastizitätsmodul. Die Nanoindentationseindrücke zeigen alle keine Pile-ups, was auf eine trotzdem hohe Fließspannung (bei Raumtemperatur) hindeutet.

## 5.7 Thermische Leitfähigkeit von nanokristallinen Diamantfilmen

Schon lange ist bekannt, dass natürliche Diamanten unterschiedlicher Qualität unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten besitzen. Dies konnte vorwiegend auf die Konzentration der, in natürlich vorkommenden Diamanten häufigsten Störstellen, dem substitutionellen Stickstoff zurückgeführt werden [171]. Auch in synthetisch hergestellten polykristallinen Diamantschichten ist die Wärmeleitfähigkeit kleiner als von den reinsten Typ IIa-Diamanten. Mehrere Gründe führen dazu, angefangen von Poren im Diamantfilm [175], amorphen Einschlüssen

[287], bis hin zu Schichten mit hohem Anteil an Korngrenzen, wie dies beispielsweise für (ultra-) nanokristalline Diamantschichten der Fall ist [183].

Eine gute Einordnung der gemessenen Wärmeleitfähigkeiten kann durch einen Vergleich mit Messwerten geschehen, die in der Literatur zu finden sind. In Bild 5.10 sind die hier vorgestellten Messung anderen Messwerten aus der Literatur, mit verschiedenen Korngrößen gegenübergestellt. Es ist erwähnenswert, dass die Korngrenzenwärmeleitfähigkeiten

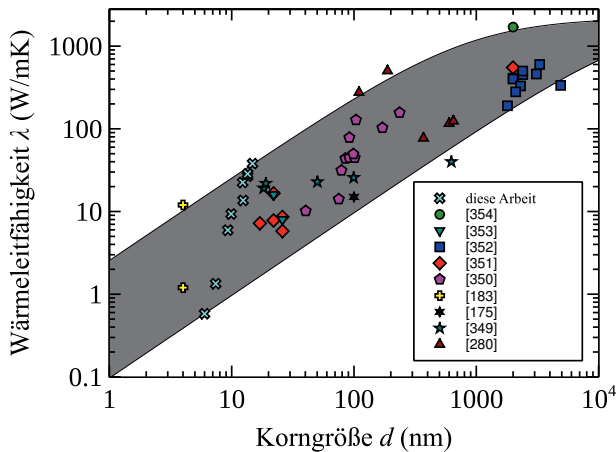


Bild 5.10: Die gemessenen Werte zusammen mit Literaturwerten. Grau schraffiert ist der Bereich der von den Ergebnissen abgedeckten Korngrenzenwärmeleitfähigkeiten zwischen  $G_k = 96,7 \text{ MW/m}^2\text{K}$  und  $G_k = 2,5 \text{ GW/m}^2\text{K}$ .

der nanokristallinen Diamantschichten, welche in dieser Arbeit untersucht wurden beinahe den gesamten Bereich der Korngrenzenwärmeleitfähigkeiten abdecken, die in der Literatur gefunden werden können. Von speziellem Interesse ist der Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit den Ergebnissen von Angadi et al [183] und Adiga et al [310, 313]. Die Korngrößen der Proben in Referenz [183] liegen noch unterhalb den hier untersuchten Korngrößen. Die hohe Wärmeleitfähigkeit der, von Angadi et al untersuchten ultrananokristallinen Diamantschichten folgt aus der hier genutzten Modellvorstellung aus sehr hohen Werten für die Korngrenzenwärmeleitfähigkeit, was auch die Schlussfolgerung von Angadi et al war [183]. Die ultrananokristallinen Schichten, die in den Argonne National Labs und in der Universität von Dallas, Texas (bzw. von Advanced Diamond Technologies<sup>1)</sup>) hergestellt wurden, weisen also vergleichbare Korngrenzen auf wie die in dieser Untersuchung vorgestellte Probe C

<sup>1)</sup>Advanced Diamond Technologies, Inc., 48 East Belmont Drive, Romeoville, IL 60446



(siehe genaueres zu den Herstellungsparametern in Kapitel 4.2.4), welche ein ähnliches Elastizitätsmodul und eine ähnliche Korngrenzenleitfähigkeit besitzt.

Die unterschiedlichen Wachstumsbedingungen, unter denen die untersuchten Filme hergestellt wurden führen nicht nur zu unterschiedlichen Korngrößen sondern auch zu unterschiedlichen Strukturen der Korngrenzen. Das Elastizitätsmodul und die Korngrenzenleitfähigkeit von nanokristallinen Diamantfilmen wird dementsprechend nicht allein von der Korngröße sondern zusätzlich von der konkreten Struktur und chemischen Zusammensetzung der Korngrenzen bestimmt.

Es kann geschlussfolgert werden, dass die Korngrenzenleitfähigkeit, welche die Bindungsstärke zwischen den Diamantkörnern reflektiert [289, 290], als ein Maß für die Steifigkeit der Korngrenze herangezogen werden kann. Eine weiche Korngrenze (die zu einem niedrigen Elastizitätsmodul führt) führt demzufolge zu einem hohen Kapitza-Widerstand zwischen den Körnern und dadurch zu einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit des Diamantfilms.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden nanokristalline Diamantfilme mittels Hot Filament CVD hergestellt und auf ihre elastischen, plastischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Ebenso wurden mögliche Anwendungspotentiale der Schichten diskutiert.

Es wurden unterschiedliche Variationen der Gaszusammensetzung für die Synthese durchgeführt und ihr Einfluss auf die strukturellen Eigenschaften der Diamantfilme verglichen. Es konnte eine Abnahme der (110)-Texturierung der Filme für erhöhte Beimengung von Edelgas festgestellt werden. Ebenfalls reduzierte die Erhöhung der Methan/Wasserstoff Konzentration die Texturierung der Filme.

Das Elastizitätsmodul, sowie die Härte der Diamantfilme wurde ermittelt und in Zusammenhang mit der wichtigen strukturellen Größe, der Korngröße gestellt.

Es wurde ersichtlich, dass die Korngröße nicht der einzige Parameter sein kann, der die makroskopischen mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Vielmehr werden diese nicht nur vom Volumenanteil der Korngrenzen, sondern auch von den mechanischen Eigenschaften der Korngrenzen bestimmt. So konnte gezeigt werden, dass ein Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Härte bzw. des Elastizitätsmoduls von ultrananokristallinen Diamantschichten ähnlicher Korngröße besteht. Da die elektrische Leitfähigkeit stark von der Struktur der Korngrenzen abhängt (siehe auch [157, 158]), gilt dies auch für die beobachteten mechanischen Eigenschaften.

Es konnte gezeigt werden, dass Nanostrukturierung einen positiven Effekt auf die Bruchfestigkeit der Diamantschichten hat, verglichen mit Mikrokristallinen Diamantschichten. Dies konnte mit der Stabilität der Korngrenzen und der verbesserten Energiedissipation durch Mikrorisse erklärt werden.

Der Vergleich von Elastizitäts- und Schermodul zweier Proben mit stark verschiedener Korngröße zeigt des weiteren, dass die ultrananokristalline Probe eine höhere Poissonzahl als die nanokristalline Probe aufweist. Durch die Anwendung eines mikromechanischen Modells wurde gezeigt, dass die höhere Poissonzahl auf einen stark reduzierten Scherwiderstand der ultrananokristallinen Probe zurückzuführen ist. Dies wird den stärker ungeordneten Korngrenzen der ultrananokristallinen Probe zugerechnet, was auch durch Ramanmessungen bestätigt wurde.

---

Diese erhöhte Verformbarkeit führte bei Raumtemperatur nicht zu einer messbaren Verbesserung der Duktilität. Bei Raumtemperatur konnte an allen Proben, auch denen mit stark reduziertem Scherwiderstand nur rein elastisches Verhalten und spröder Bruch beobachtet werden. Bei höheren Temperaturen von 1000°C trat jedoch bei konstanter Belastung eine transiente plastische Verformung auf. Diese war für Proben mit niedrigerem Scherwiderstand stärker bei geringerer Belastung als für die nanokristalline Probe mit höherem Scherwiderstand und größerer Korngröße. Die mechanische Belastung war dabei deutlich geringer als die Fließspannung, welche für einkristallinen und mikrokristallinen Diamant in der Literatur gefunden wurden. Es wird daher gemutmaßt, dass der Verformungsvorgang durch die Korngrenzen vermittelt wird. Weiterhin war zu beobachten, dass die plastische Verformung geringer ausfiel, wenn die Proben zuvor bei 1000°C ausgeheizt wurden. Die Zunahme der Dichte, sowie die Beobachtung aus den Ramanmessungen, dass die Wasserstoffkonzentration in der Korngrenze durch den Annealingvorgang abnahm lässt den Schluss zu, dass die Korngrenzen sich in ihrer Struktur und Schersteifigkeit während der thermischen Behandlung ändern.

Die Messung der thermischen Leitfähigkeiten von nanokristallinen Diamantfilmen ergab, dass diese um zwei Größenordnungen geringer als jene von einkristallinem Diamant waren. Dies kann vor allem durch die geringe Korngröße erklärt werden, welche die mittlere freie Weglänge der Phononen verringert. Jedoch hängt die Wärmeleitfähigkeit nicht nur allein von der Korngröße ab, zusätzlich ist die Wärmeübergangseleitfähigkeit zwischen den Diamantkörnern von Bedeutung. Diese wurde durch Modellierung der Wärmeleitfähigkeit ermittelt und qualitativ mit dem  $sp^3/sp^2$ -Verhältnis in den Korngrenzen in Verbindung gesetzt. Ebenfalls wurde der Elastizitätsmodul der Korngrenzen aus einem einfachen mechanischen Modell abgeschätzt und gezeigt, dass die Wärmeübergangseleitfähigkeit von dem Elastizitätsmodul der Korngrenzen abhängt. Weiche Korngrenzen stellen dementsprechend einen höheren Wärmewiderstand dar als steife Korngrenzen.

Die gefundenen Erkenntnisse in dieser Arbeit geben Implikationen für die Optimierung von Prozessen der Diamantsynthese für unterschiedlichste Anwendungen.

Die Demonstration, dass Diamantfilme bei hohen Temperaturen durchaus plastisches Verformungsverhalten aufweisen können bringt wichtige Erkenntnisse für etwaige Hochtemperaturanwendungen von nanokristallinen Diamantschichten. Auf der anderen Seite geben die Ergebnisse interessante Hinweise für die Entwicklung duktilerer nanokristalliner Diamantschichten, die für viele Anwendungen eine höhere Zuverlässigkeit versprechen.

Die Erkenntnis, dass ein Zusammenhang zwischen der Korngrenzenqualität und der Wärmeübergangseleitfähigkeit besteht bringt wichtige Denkanstöße für die Optimierung von Wachstumsprozessen für polykristalline Wärmespreizer aus Diamant.

## 7 Summary and Outlook

In this thesis, nanocrystalline diamond films were synthesized by hot filament CVD and the elastic, plastic, thermal and electrical properties were investigated.

Variations of gas composition for the nanocrystalline diamond synthesis were performed and the resulting structural properties were compared. Also potential applications were discussed.

A reduction of (110)-texture of the films was noticed for an increased addition of inert gas. Also an increased methane/hydrogen ratio reduced the texturing of the films.

Young's modulus, as well as hardness of the diamond films was determined and compared with the most important structural measure, the grain size.

It became obvious that the grain size can not be the only determining factor determining the macroscopic mechanical properties.

The macroscopic mechanical properties are not only determined by the grain boundary volume but also by the mechanical properties of the grain boundaries. It was shown that there exists a relation between the electrical conductivity and hardness (and Young's modulus) of ultrananocrystalline diamond films of similar grain size. Since the electrical conductivity depends strongly on the structure of the grain boundaries (see also [157, 158]), this is also true for the observed mechanical properties.

It was shown that the nanostructuring has a positive effect on the fracture strength of the diamond film, compared to microcrystalline diamond films. This was explained with the stability of the grain boundaries and the improved energy dissipation by micro cracks.

The comparison of Young's and shear modulus of two samples of different grain size also showed that the ultrananocrystalline sample has a higher Poissons ratio than the nanocrystalline sample. By applying a micromechanical model, it was shown that the higher Poissons ratio can be attributed to a strongly reduced shear resistance of the ultrananocrystalline diamond film. This is due to more disordered grain boundaries of the ultrananocrystalline sample, which was confirmed by Raman measurements.

At room temperature, this increased deformability did not lead to a measurable improvement of ductility. For all samples, also those with reduced shear stiffness, only purely elastic

---

behaviour with brittle fracture was observed at room temperature. At higher temperatures of 1000°C a transient plastic deformation occurred for a constant load. This was stronger for samples with lower shear stiffness at a smaller load than for the nanocrystalline sample with higher shear resistance and larger grain size. The mechanical load was much smaller than the yield stress found for micro and single crystalline diamond in literature. Hence, it is hypothesized that the deformation process is mediated by the grain boundaries. Furthermore it was observable that the plastic deformation was smaller if the samples were annealed at 1000°C before. The increase in density, together with the observation from the Raman measurements that the hydrogen concentration in the grain boundaries is reduced by annealing, we conclude that the grain boundaries structure change during the thermal treatment.

The measurement of thermal conductivity of nanocrystalline diamond films showed that it is two orders of magnitude smaller than those from single crystalline diamond. First of all, this can be explained by the small grain size, which reduces the mean free path of the phonons. But the thermal conductivity does not only depend on the grain size. Also the grain boundaries thermal conductivity between the diamond grains is of importance. This was shown by modelling of the thermal conductivity and qualitatively related to the  $sp^3/sp^2$  ratio in the grain boundaries. Also the Young's modulus of the grain boundaries was approximated from a simple mechanical model and it was shown that the grain boundaries thermal conductivity depends on the Young's modulus of the grain boundaries. Soft grain boundaries consequently offer a higher thermal resistance than stiff grain boundaries.

The insights found in this work give implications for the optimization of processes for diamond synthesis for different applications.

The demonstration that diamond films at high temperatures can indeed show plastic deformation behaviour brings important insights for certain high temperature applications of nanocrystalline diamond films. On the other side, this gives interesting hints for the development of more ductile nanocrystalline diamond films which promise higher reliability for several applications.

The knowledge that a relation exists between the grain boundaries quality and the grain boundaries thermal conductivity brings important food for thought for the optimization of growth processes for polycrystalline diamond heat spreader.

# A Anhang

## A.1 Tabellen

Tabelle A.1: Prozessparameter für Filme mit Methan- und Argonvariation (A, B, C, I, II, III)

H <sub>2</sub> Fluß	1500 sccm
CH <sub>4</sub> Fluß	20 sccm/50 sccm
Ar Fluß	0 sccm/360 sccm/720 sccm
Gasdruck	5 mbar
Kammersetup	CemeCon
Filamentdurchmesser	0,4 mm
Filamentstrom	136 A
Filamentleistung	4800 W
Filamenttemperatur	1850°C – 1900°C
Substratdurchmesser	3"
Substratdicke	380 µm
Wachstumsdauer	10 h

Tabelle A.2: Prozessparameter für Filme mit Methan- und Heliumvariation (He01, He03)

H <sub>2</sub> Fluß	1500 sccm
CH <sub>4</sub> Fluß	20 sccm/50 sccm
He Fluß	0 sccm/360 sccm/720 sccm
Gasdruck	5 mbar
Kammersetup	CemeCon
Filamentdurchmesser	0,4 mm
Filamentstrom	136 A
Filamentleistung	4800 W
Filamenttemperatur	1850°C – 1900°C
Substratdurchmesser	3"
Substratdicke	380 µm
Wachstumsdauer	10 h

Tabelle A.3: Prozessparameter für Filme mit Ammoniakvariation (A<sub>c</sub>, B<sub>c</sub>, C<sub>c</sub>)

H <sub>2</sub> Fluß	3000 sccm
CH <sub>4</sub> Fluß	150 sccm
NH <sub>3</sub> Fluß	0 sccm/12 sccm/24 sccm
Gasdruck	5 mbar
Kammersetup	CemeCon
Filamentdurchmesser	0,4 mm
Filamentstrom	150 A
Filamentleistung	5500 W
Filamenttemperatur	1950°C – 2000°C
Substratdurchmesser	3"
Substratdicke	380 µm
Wachstumsdauer	80 h

Tabelle A.4: Prozessparameter für Filme mit Ammoniakvariation (M1, M2, M3)

H <sub>2</sub> Fluß	1500 sccm
CH <sub>4</sub> Fluß	50 sccm/75 sccm
NH <sub>3</sub> Fluß	0 sccm/25 sccm
Gasdruck	5 mbar
Kammersetup	Lisa
Filamentdurchmesser	0,147 mm
Filamentstrom	130 A
Filamentleistung	11000 W
Filamenttemperatur	1950°C – 2000°C
Substratdurchmesser	4"
Substratdicke	500 µm
Wachstumsdauer	6 h

Tabelle A.5: Prozessparameter für Film CNCD

H <sub>2</sub> Fluß	3000 sccm
CH <sub>4</sub> Fluß	150 sccm
NH <sub>3</sub> Fluß	24 sccm
Gasdruck	5 mbar
Kammersetup	CemeCon
Filamentdurchmesser	0,4 mm
Filamentstrom	150 A
Filamentleistung	5500 W
Filamenttemperatur	1950°C – 2000°C
Substratdurchmesser	3"
Substratdicke	380 µm
Wachstumsdauer	95 h



Tabelle A.6: Prozessparameter für Film NCD

H <sub>2</sub> Fluß	1500 sccm
CH <sub>4</sub> Fluß	20 sccm
Ar Fluß	720 sccm
Gasdruck	5 mbar
Kammersetup	CemeCon
Filamentdurchmesser	0,4 mm
Filamentstrom	136 A
Filamentleistung	4800 W
Filamenttemperatur	1850°C – 1900°C
Substratdurchmesser	3"
Substratdicke	380 µm
Wachstumsdauer	180 h

Tabelle A.7: Prozessparameter für Film MCNCD

H <sub>2</sub> Fluß	1500 sccm
CH <sub>4</sub> Fluß	75 sccm
NH <sub>3</sub> Fluß	25 sccm
Gasdruck	5 mbar
Kammersetup	Lisa
Filamentdurchmesser	0,147 mm
Filamentstrom	130 A
Filamentleistung	11000 W
Filamenttemperatur	1950°C – 2000°C
Substratdurchmesser	4"
Substratdicke	500 µm
Wachstumsdauer	100 h

Tabelle A.8: Indentationsmoduli und Elastizitätsmoduli der gemessenen Proben, zusammen mit den ermittelten Korngrößen

Probe	Indentations- modul (GPa)	Elastizitäts- modul (GPa)	mittlere Korngröße (nm)
A	685 ± 163	682 ± 162	12,4
B	698 ± 183	694 ± 182	13,5
C	801 ± 179	797 ± 178	14,8
I	n. m.	n. m.	9,9
II	n. m.	n. m.	7,4
III	n. m.	n. m.	6,0
He01	764 ± 136	760 ± 136	12,3
He03	592 ± 134	589 ± 132	9,3
$A_c$	729 ± 127	725 ± 126	5,8
$B_c$	520 ± 64	517 ± 64	6,5
$C_c$	466 ± 53	464 ± 53	6,5
$M_1$	720 ± 212	716 ± 211	13,0
$M_2$	595 ± 134	592 ± 133	10,0
$M_3$	497 ± 154	495 ± 153	6,7
MCNCD	403 ± 55	401 ± 55	7,9
UNCD	n. m.	n. m.	6,0

Tabelle A.9: Messergebnisse aus Balkenbiegung

Probe	Biegemodul (GPa)	Standardabweichung (GPa)
A	710,1	86,6
B	778,1	98,3
C	812,5	69,7
I	531,6	55,3
II	622,3	135,3
III	440,0	118,4
He01	748,9	47,3
He03	n. m.	n. m.

Tabelle A.10: Gewichtete Mittelwerte der Elastizitätsmoduli aus den Balkenbiegungs- und Nanoindentationsmessungen, sowie die, durch Nanoindentation ermittelten Härtewerte

Probe	Elastizitätsmodul (GPa)	Härte (GPa)	Korngröße (nm)
A	$705 \pm 77$	$66 \pm 20$	12,4
B	$760 \pm 87$	$85 \pm 26$	13,5
C	$811 \pm 65$	$86 \pm 24$	14,8
I	$532 \pm 55$	n. m.	9,9
II	$622 \pm 135$	n. m.	7,4
III	$440 \pm 118$	n. m.	6,0
He01	$750 \pm 45$	$74 \pm 24$	12,3
He03	$590 \pm 132$	$59 \pm 15$	9,3
$A_c$	$729 \pm 127$	$72 \pm 13$	5,8
$B_c$	$520 \pm 64$	$52 \pm 7$	6,5
$C_c$	$466 \pm 53$	$48 \pm 5$	6,5
$M_1$	$720 \pm 212$	$74 \pm 21$	13,0
$M_2$	$595 \pm 134$	$66 \pm 18$	10,0
$M_3$	$497 \pm 154$	$61 \pm 23$	6,7
MCNCD	$403 \pm 55$	$36 \pm 6$	7,9
UNCD	n. m.	n. m.	6,0

Tabelle A.11: Zusammenfassung der ermittelten Materialkennwerte von Probe UNCD und Probe NCD

	UNCD	NCD
Korngröße (nm)	6	20
$f_{gb}$	$0,6 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,03$
Bruchspannung (GPa)	$1,8 \pm 0,6$	$5,0 \pm 0,2$
Elastizitätsmodul (GPa)	$463 \pm 11$	$752 \pm 22$
Schermodul (GPa)	$183 \pm 3$	$352 \pm 8$
Poissonzahl	$0,263 \pm 0,044$	$0,069 \pm 0,018$
Dichte ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$2,92 \pm 0,02$	$3,27 \pm 0,02$

Tabelle A.12: Zusammenfassung der ermittelten Materialkennwerte

Probe	spez. Leitfähigkeit (S/cm)	Korngröße (nm)
$A_c$	$3,54 \cdot 10^{-6} \pm 3,37 \cdot 10^{-6}$	5,8
$B_c$	$1,31 \pm 1,10$	6,5
$C_c$	$0,25 \pm 0,18$	6,5
$M_1$	n. m.	13,0
$M_2$	n. m.	10,0
$M_3$	$0,55 \pm 0,29$	6,7
MCNCD	$6,73 \pm 4,41$	7,9
UNCD	-	6,0

Tabelle A.13: Errechnete Scher- und Kompressionsmodule für die Korngrenzenphase der Probe UNCD

$\Delta$ (nm)	$G_m$ (Pa)	$B_m$ (Pa)	$B_m/G_m$
0.2	1.2354400e+10	8.9606863e+10	7.2530321e+00
0.3	1.8569063e+10	1.1941548e+11	6.4308837e+00
0.4	2.4748225e+10	1.4324153e+11	5.7879518e+00
0.5	3.0851499e+10	1.6271895e+11	5.2742639e+00
0.6	3.6843746e+10	1.7893408e+11	4.8565660e+00
0.7	4.2695568e+10	1.9263754e+11	4.5118861e+00
0.8	4.8383394e+10	2.0436481e+11	4.2238627e+00
0.9	5.3889235e+10	2.1450840e+11	3.9805427e+00
1.0	5.9200220e+10	2.2336278e+11	3.7730059e+00
1.1	6.4308000e+10	2.3115333e+11	3.5944724e+00
1.2	6.9208092e+10	2.3805563e+11	3.4397080e+00
1.3	7.3899229e+10	2.4420856e+11	3.3046158e+00
1.4	7.8382750e+10	2.4972351e+11	3.1859499e+00
1.5	8.2662037e+10	2.5469087e+11	3.0811106e+00

Tabelle A.14: Errechnete Scher- und Kompressionsmodule für die Korngrenzphase der Probe NCD (für Korngröße 20 nm)

$\Delta$ (nm)	$G_m$ (Pa)	$B_m$ (Pa)	$B_m/G_m$
0.2	2.0507353e+10	9.2686003e+08	4.5196474e-02
0.3	2.9980141e+10	3.4331115e+09	1.1451286e-01
0.4	3.9084357e+10	6.8363563e+09	1.7491285e-01
0.5	4.7873203e+10	1.0918191e+10	2.2806478e-01
0.6	5.6378385e+10	1.5513859e+10	2.7517388e-01
0.7	6.4619384e+10	2.0494402e+10	3.1715563e-01
0.8	7.2608533e+10	2.5756539e+10	3.5473157e-01
0.9	8.0353980e+10	3.1216409e+10	3.8848616e-01
1.0	8.7861483e+10	3.6805424e+10	4.1890284e-01
1.1	9.5135539e+10	4.2467335e+10	4.4638770e-01
1.2	1.0218008e+11	4.8156047e+10	4.7128606e-01
1.3	1.0899890e+11	5.3833927e+10	4.9389424e-01
1.4	1.1559592e+11	5.9470438e+10	5.1446832e-01
1.5	1.2197532e+11	6.5041012e+10	5.3323090e-01

Tabelle A.15: Errechnete Scher- und Kompressionsmodule für die Korngrenzphase der Probe NCD (für Korngröße 12 nm)

$\Delta$ (nm)	$G_m$ (Pa)	$B_m$ (Pa)	$B_m/G_m$
0.2	3.3052616e+10	4.4800265e+09	1.3554227e-01
0.3	4.7873203e+10	1.0918191e+10	2.2806478e-01
0.4	6.1900868e+10	1.8798280e+10	3.0368363e-01
0.5	7.5217106e+10	2.7558194e+10	3.6638201e-01
0.6	8.7861483e+10	3.6805424e+10	4.1890284e-01
0.7	9.9857166e+10	4.6259312e+10	4.6325481e-01
0.8	1.1122235e+11	5.5718687e+10	5.0096665e-01
0.9	1.2197532e+11	6.5041012e+10	5.3323090e-01
1.0	1.3213647e+11	7.4127655e+10	5.6099313e-01
1.1	1.4172868e+11	8.2912928e+10	5.8501165e-01
1.2	1.5077702e+11	9.1355740e+10	6.0589962e-01
1.3	1.5930817e+11	9.9433174e+10	6.2415616e-01
1.4	1.6734970e+11	1.0713556e+11	6.4018974e-01
1.5	1.7492946e+11	1.1446271e+11	6.5433638e-01

## A.2 REM Aufnahmen

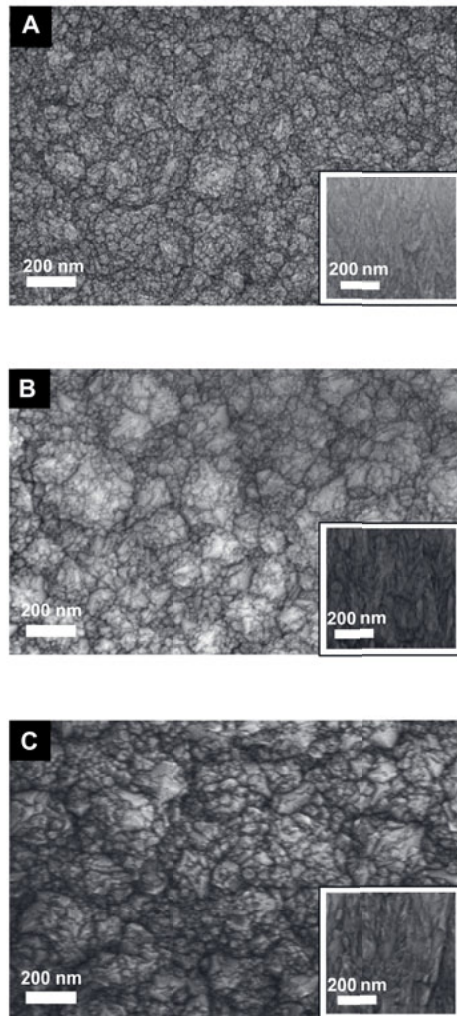


Bild A.1: Rasterelektronenaufnahmen von Schicht A, B und C. Die kleinen eingesetzten Bildausschnitte sind Querschnittsaufnahmen des Films.

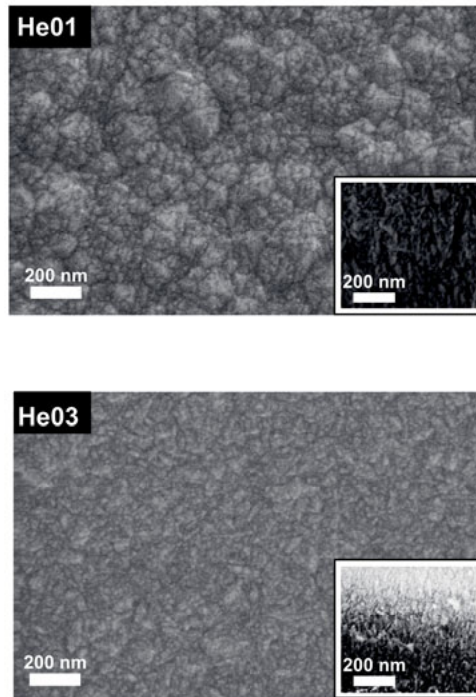


Bild A.2: Rasterelektronenaufnahmen von Schicht He01 und He03. Die kleinen eingesetzten Bildausschnitte sind Querschnittsaufnahmen des Films.

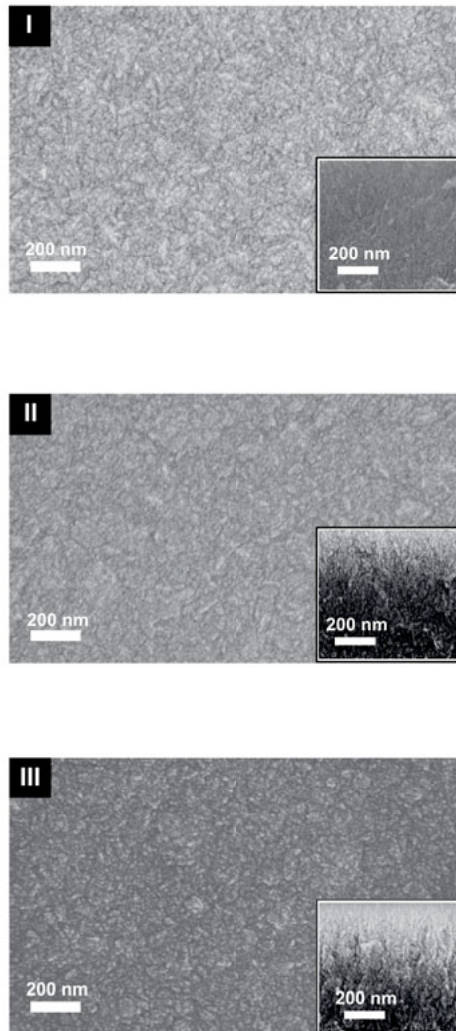


Bild A.3: Rasterelektronenaufnahmen von Schicht I, II und III. Die kleinen eingesetzten Bildausschnitte sind Querschnittsaufnahmen des Films.



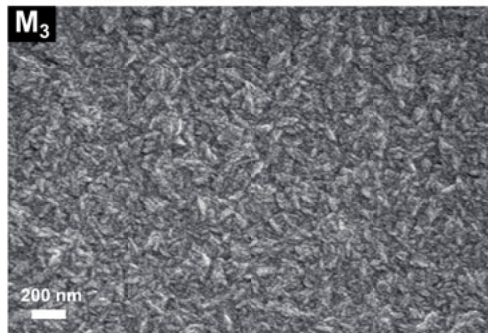
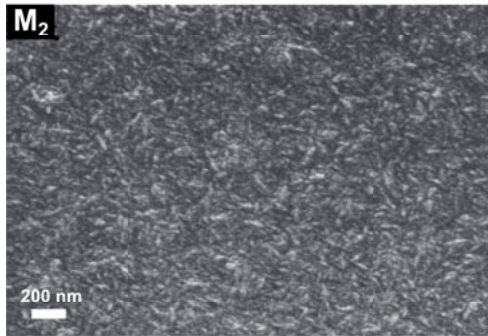
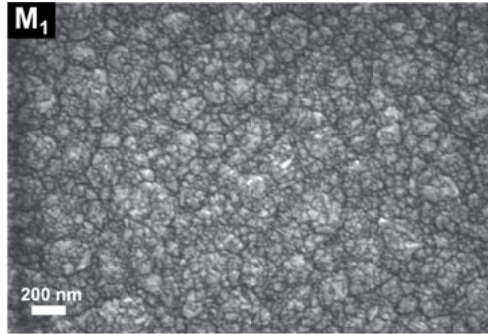
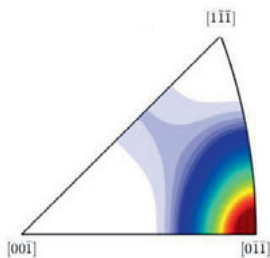


Bild A.4: Rasterelektronenaufnahmen von Schicht  $M_1$ ,  $M_2$  und  $M_3$ .

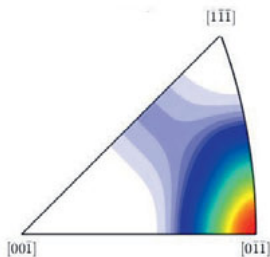
## A.3 Texturmessungen



Probe C

$$V_{110}/V = 16,87\%$$

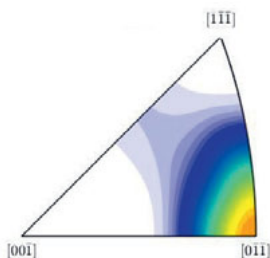
$$V_{110}/V_{112} = 14,51$$



Probe B

$$V_{110}/V = 14,65\%$$

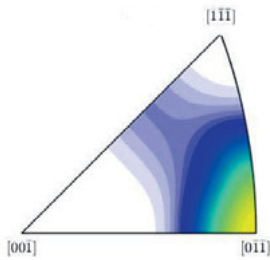
$$V_{110}/V_{112} = 7,73$$



Probe He01

$$V_{110}/V = 13,73\%$$

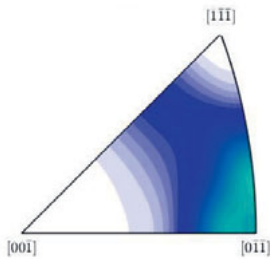
$$V_{110}/V_{112} = 10,83$$



Probe A

$$V_{110}/V = 12,43\%$$

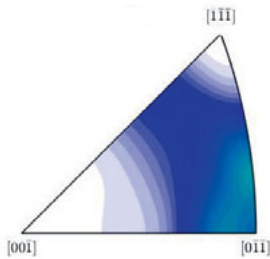
$$V_{110}/V_{112} = 5,01$$



Probe I

$$V_{110}/V = 7,55\%$$

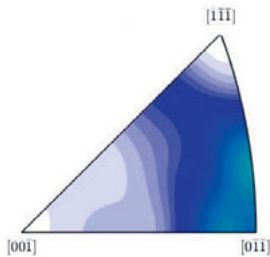
$$V_{110}/V_{112} = 1,73$$



Probe He03

$$V_{110}/V = 6,08\%$$

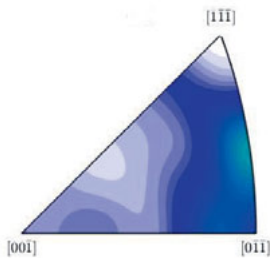
$$V_{110}/V_{112} = 1,21$$



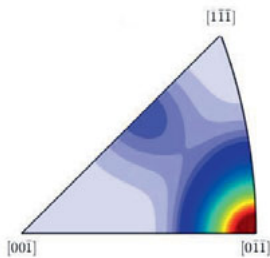
Probe II

$$V_{110}/V = 5,99\%$$

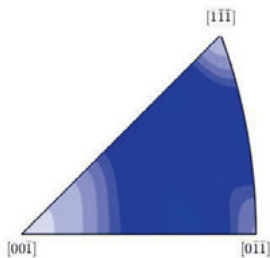
$$V_{110}/V_{112} = 1,54$$



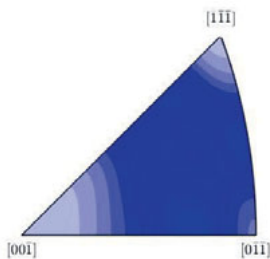
Probe III  
 $V_{110}/V = 4,45\%$   
 $V_{110}/V_{112} = 1,51$



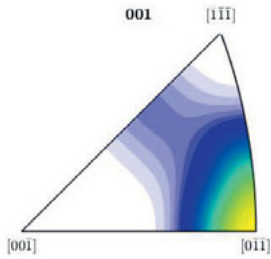
Probe NCD  
 $V_{110}/V = 16,47\%$   
 $V_{110}/V_{112} = 5,05$



Probe A<sub>c</sub>  
 $V_{110}/V = 1,50\%$   
 $V_{110}/V_{112} = 0,25$



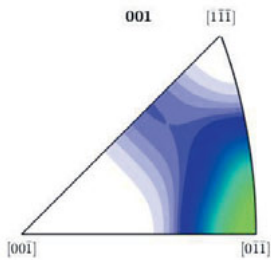
Probe C<sub>c</sub>  
 $V_{110}/V = 1,79\%$   
 $V_{110}/V_{112} = 0,31$



Probe M1

$$V_{110}/V = 12,62\%$$

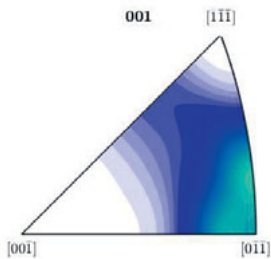
$$V_{110}/V_{112} = 4,76$$



Probe M2

$$V_{110}/V = 11,01\%$$

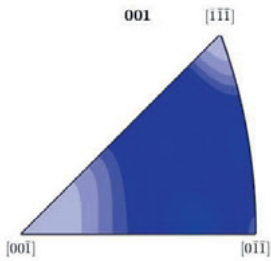
$$V_{110}/V_{112} = 3,57$$



Probe M3

$$V_{110}/V = 7,64\%$$

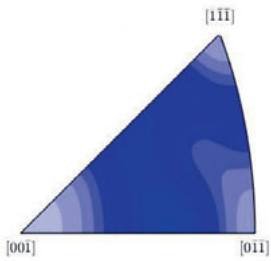
$$V_{110}/V_{112} = 2,10$$



Probe UNCD

$$V_{110}/V = 2,14\%$$

$$V_{110}/V_{112} = 0,38$$



Probe MCNCD

$$V_{110}/V = 1,21\%$$

$$V_{110}/V_{112} = 0,21$$

## A.4 Röntgenuntersuchungen (EMPA CH)

Messungen wurden durchgeführt von:

Dr. Antonia Neels

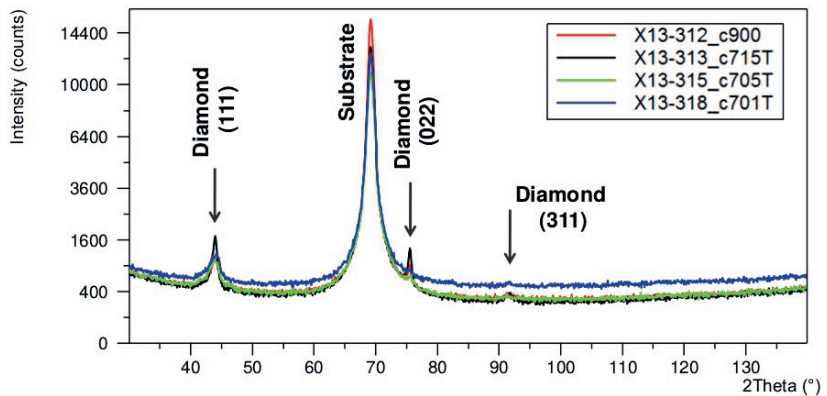
CSEM XRD Application Lab

Jaquet Droz 1

CH-2002 Neuchâtel

Tel.: +41 32 720 5195 / 5551

### Superposition of all measured 2Theta/Omega diffraction patterns



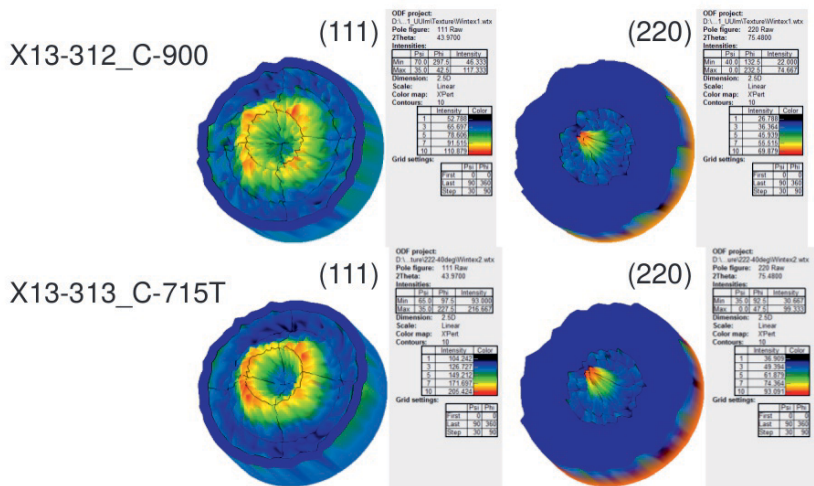
Results summary (2):

Sample No.	Sample ID	FWHM C (111) (°)	Estimated crystallite size (nm)	Preferred Orientation
X13-312	C-900	1.45	7	C(110)
X13-313	C-715-T	0.82	15	C(110)
X13-315	C-705-T	1.73	6	C(110)
X13-318	C-701-T	1.82	5	C(110)

The measurements have been done with CuK $\alpha$ 1 radiation. The diamond crystallite size has been estimated with the C(111) reflection using the Scherrer equation taking the W standard as reference for the peak broadening related to the instrument function.



## Texture analysis: Pole figures on C(111) and C(220)



## A.5 Simulationen FEM (FhG)

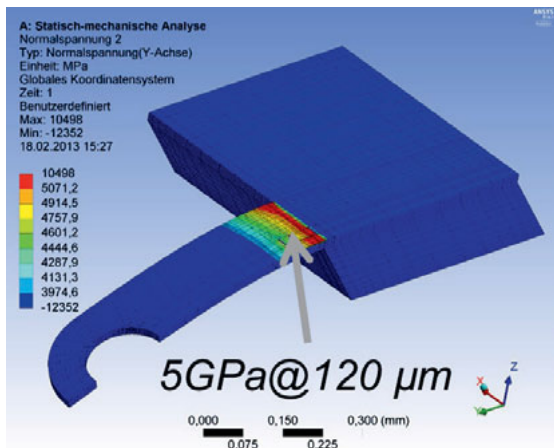
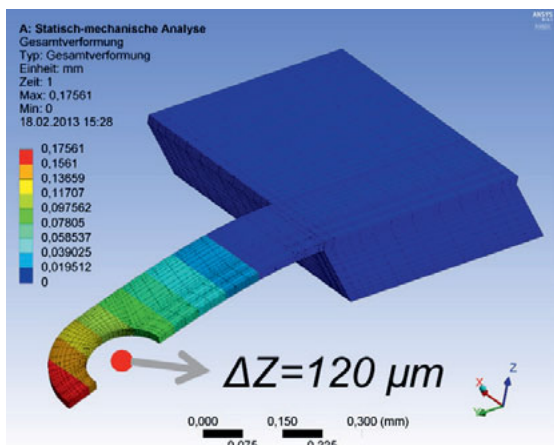
Simulationen durchgeführt von:

Florian Schindler-Saefkow

Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme (FhG-ENAS)

Technologie-Campus 3

09126 Chemnitz



## A.6 Filamentalterung

In Bild A.5 ist der zeitliche Verlauf des Filamentwiderstandes bei zwei unterschiedlichen Methan-Partialdrücken zu sehen. In der ersten Wachstumsphase werden die Filamente konditioniert, sie wandeln sich von Wolfram in Wolframkarbid um, anschließend bleibt der Filamentwiderstand bei geringem Methan-Partialdruck für die dargestellte Wachstumsdauer relativ konstant. Die Filamente, die einem höheren Methan-Partialdruck ausgesetzt waren, zeigen einen dramatischen Abfall des Filamentwiderstands.

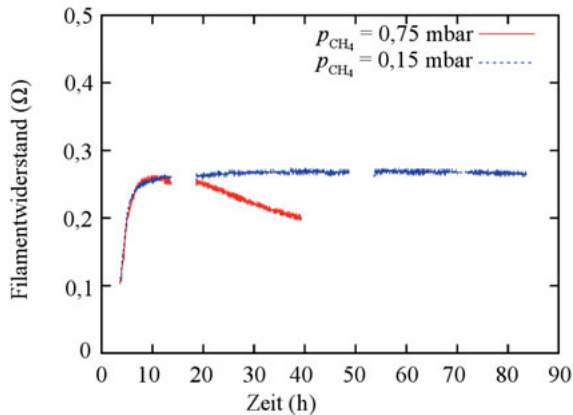
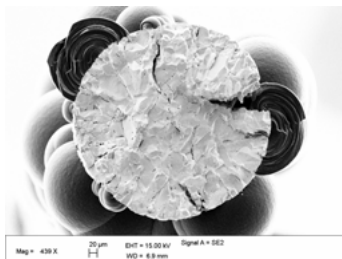
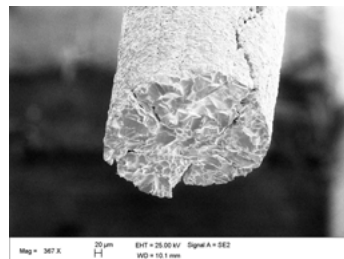


Bild A.5: Filamentwiderstand als Funktion der Zeit für zwei unterschiedliche Methan-Partialdrücke bei einer Filamenttemperatur von ca. 1900 °C.

In Bild A.6 sind Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Querbrüchen der Filamente nach dem Wachstum zu sehen. Es ist klar erkennbar, dass das Filament, welches bei hohem Methan-Partialdruck im Einsatz war starke Bewachsungen aufweist. Demgegenüber ist das Filament welches nur niedrigem Methan-Partialdruck ausgesetzt war nicht sichtbar bewachsen.



(a) Filament nach Konditionierung und 20 Stunden bei einem Methan-Partialdruck von 0,75 mbar



(b) Filament nach Konditionierung und 55 Stunden bei einem Methan-Partialdruck von 0,15 mbar

Bild A.6: Rasterelektronenaufnahmen von Querbrüchen der beiden Filamente

## A.7 Laserstrukturierung von Diamant

Eine einfache Möglichkeit dicke Diamantfilme relativ schnell zu strukturieren ist, abseits der Ätzmethode, die in Kapitel 4.3.3 vorgestellt wurde die Laserablation. Im Folgenden ist das in dieser Arbeit (siehe Kapitel 4.3.6) verwendete Laserablationsverfahrens dargestellt. Die Laserbearbeitungen wurden alle in der Wissenschaftlichen Werkstatt Feinwerktechnik (WWF) der Universität Ulm durchgeführt. Für die Laserablation wurde ein gepulster Halbleiterlaser mit Wellenlänge 1064 nm verwendet. Der Laserstrahl wird dabei über die Probe entlang der gewünschten Schnittkante gerastert. Für die optimale Schnittflanke wurden Laserstrom, Verfahrengeschwindigkeit und Pulsfrequenz des Lasers variiert. Die optimalen Parameter waren

Tabelle A.16: Parameter zur Laserstrukturierung von nanokristallinen Diamantschichten

Geschwindigkeit	10 mm/s
Frequenz	3 kHz
Strom	36 A

Dabei wurde eine Tiefe von ca. 10 µm ablatiert. In Bild A.7 ist ein Querbruch eines laserab-

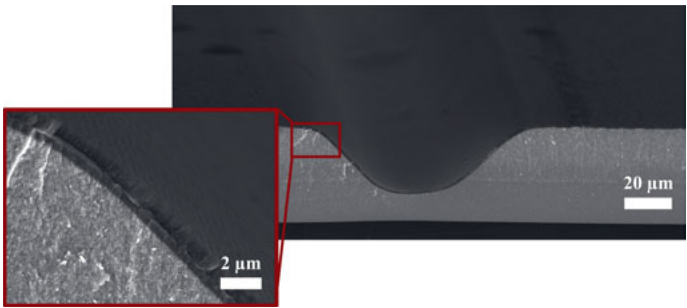


Bild A.7: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen einer Bruchkante quer durch die laserablatierte Linie

latierten Diamantfilms zu sehen. Es ist erkennbar, dass sich eine (im Rasterelektronenmikroskop sowie im Lichtmikroskop dunkler erscheinende) Schicht entsteht, welche sich über eine Breite von etwa 500 µm weg von der Schnittkante erstreckt. Die Schicht ist allerdings nur ungefähr 1 µm dick, was bei sehr dicken Schichten nicht zwingend störend ist.

Wird oft genug entlang der Schnittkante gelasert, so erhält man eine hinreichend steile

Schnittflanke. Dies ist in Bild A.8 zu sehen, wo der Querbruch eines MCNCD-Films zu sehen ist, der für die Experimente in Kapitel 4.3.6 mittels Laserablation strukturiert wurde.

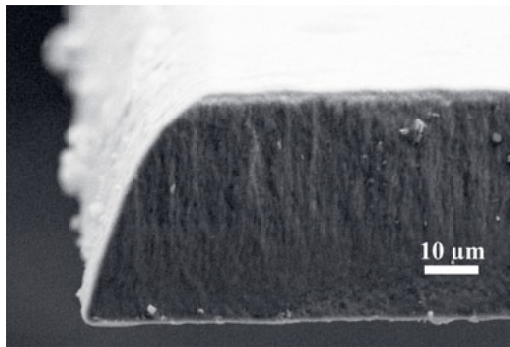


Bild A.8: Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen des Querbruchs einer freistehenden MCNCD-Diamantschicht

## A.8 Graphiken

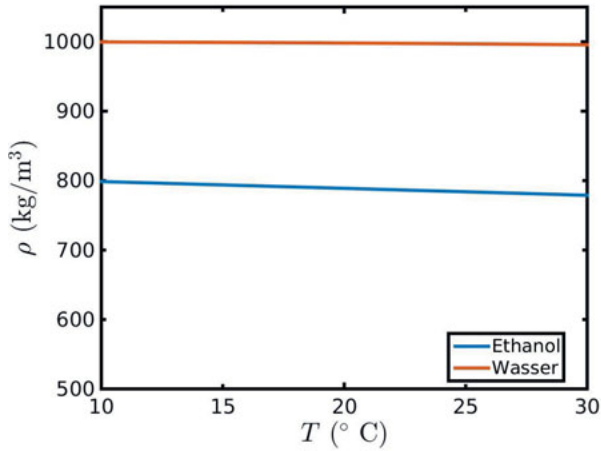


Bild A.9: Dichte von Wasser und von Ethanol als Funktion der Temperatur. Die Dichtewerte für Wasser und Ethanol wurden der Dortmund Data Bank [216] entnommen.

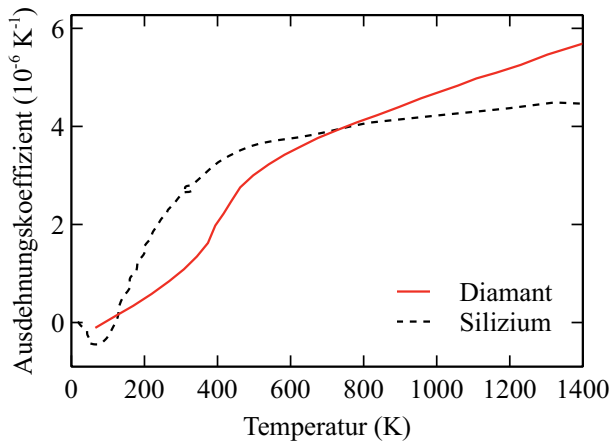


Bild A.10: Ausdehnungskoeffizient von Diamant [355] und Silizium [356]

A.9 Fotos

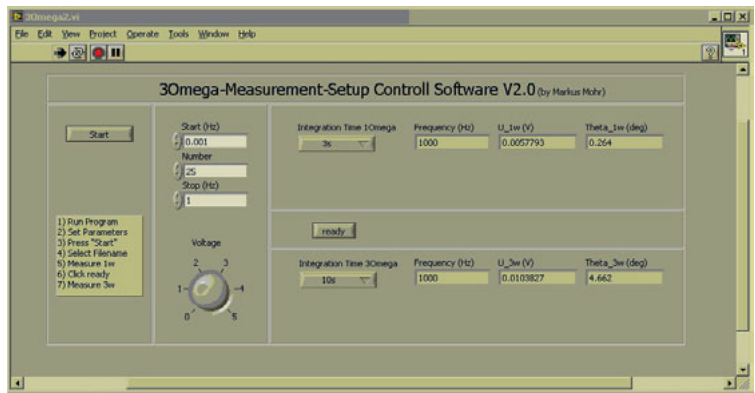


Bild A.11: LabVIEW Oberfläche des  $3\omega$ -Messplatzes

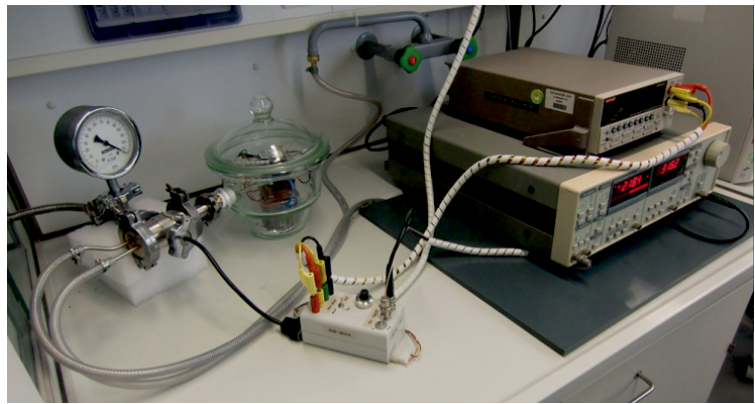


Bild A.12:  $3\omega$ -Messplatz



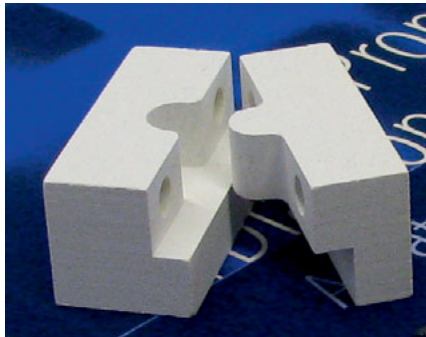


Bild A.13: Pressformen zur definierten Biegeumformung von Diamantfilmen [276]

## A.10 Simulationen der Wärmeausbreitung in den verwendeten CVD Kammern

### A.10.1 Wärmetransport in der Hot Filament CVD

Im Folgenden wird die Substraterwärmung durch die Wärmestrahlung der Filamente berechnet. Dabei fehlen die Beiträge, welche durch den Wärmetransport über die Gasphase entstehen. Wie später gezeigt wird, beträgt die, durch Wärmestrahlung transportierte Energiemenge nur etwa 40%-50% der elektrischen Leistungsaufnahme der Filamente. Die verbleibende Energiemenge wird zum Teil aufgewendet um die Gasphase zu aktivieren (Vorrangig die Umwandlung von molekularem in atomaren Wasserstoff). Ein weiterer Teil der Energie wird als Wärmeenergie vom Filament zum Substrat transportiert und führt zu einer weiteren Substraterwärmung, welche im Folgenden nicht berücksichtigt wird.

Um den Einfluss der Wärmestrahlung auf die Substrattemperatur abzuschätzen kann die abgegebene Strahlungsleistung von den Filamenten berechnet werden. Für die gesamte abgegebene Strahlungsleistung  $P_{rad}$  gilt

$$P_{rad} = \epsilon \cdot \sigma \cdot A_f \cdot T_f^4$$

wobei  $\epsilon$  die Emittivität vom Wolframfilament ist,  $\sigma$  die Boltzmann Konstante ( $5,67 \cdot 10^{-8} \frac{W}{m^2 K^4}$ ),  $A_f$  die gesamte abstrahlende Filamentoberfläche,  $T_f$  die Filamenttemperatur. Die Emittivität von unreaagierten Wolframoberflächen wurde zu  $\epsilon = 0,45$  bestimmt [357]. Ebenfalls gemessene Emittivitätswerte für reine Wolframfilamente sind zwischen  $\epsilon = 0,49$  und  $\epsilon = 0,52$  [358]. Die leicht höheren Werte werden auf eine höhere Emittivität für rauere Wolframoberflächen zurückgeführt [358]. Des weiteren wurden von Ozaki et al die Emittivitäten von WC zu  $\epsilon = 0,9$  und für  $W_2C$  zu  $\epsilon = 0,71$  bestimmt. Sommer et al haben für, zu  $W_2C$  karburisierte Filamente auch eine Emittivität von etwa 0,9 gemessen, wenn die Oberfläche durch Kohlenstoff belegt ist, hingegen bei Kohlenstofffreier Oberfläche etwa 0,5 [41]. Im Folgenden wird für die Emittivität der Filamente der von Ozaki et al (Ref. [358]) gemessene Wert für  $W_2C$  mit  $\epsilon = 0,71$  angenommen.

#### A.10.1.1 Anteil der Wärmestrahlung am gesamten Wärmetransport

Die abstrahlende Oberfläche einer Filamentreihe mit  $N$  Filamenten mit Drahtdurchmesser  $d$  und Länge  $h$  kann man wie folgt berechnen

$$A_f = \pi \cdot d \cdot h \cdot N$$

Das Verhältnis, wieviel Wärme pro eingebrachter elektrischer Gesamtleistung in Strahlung umgesetzt wird  $P_{rad}/P_{el}$ , wenn die Filamenttemperatur  $T_f$  ist, kann dann wie folgt berechnet

werden

$$P_{rad}/P_{el} = \frac{\epsilon \cdot \sigma \cdot T_f^4 \cdot \pi \cdot d \cdot h \cdot N}{P_{el}}$$

**Anteil der Wärmestrahlung am gesamten Wärmetransport für die "CemeCon" Kammerkonfiguration** In dieser Kammerkonfiguration besteht eine Filamentreihe aus  $N = 20$  Filamenten mit Drahtdurchmesser von 0,4 mm. Die Länge der Filamente ist  $h = 12$  cm. Um die Filamentreihe auf 1850° C zu heizen benötigt man 4800 W. Das Verhältnis zwischen Wärmeabstrahlung und eingespeißter elektrischer Leistung ergibt sich zu  $P_{rad}/P_{el} = \frac{2594 \text{ W}}{4800 \text{ W}} = 0,54$ . Damit stellt die Wärmestrahlung auf jeden Fall den wichtigsten, nicht aber den einzigen Wärmeausbreitungsweg dar.

Dadurch kann, unter Vernachlässigung der Konvektion der gesamte Wärmefluss als Summe aus Wärmeleitung, Wärmestrahlung und Wärmetransport per atomarem Wasserstoff betrachtet werden.

**Anteil der Wärmestrahlung am gesamten Wärmetransport für die "Lisa" Kammerkonfiguration** In dieser Kammerkonfiguration besteht eine Filamentreihe aus  $N = 40$  Filamenten, die einen Drahtdurchmesser von 0,147 mm haben. Die Filamentlänge ist  $h = 23,5$  cm. Es werden 11241 W benötigt um die Filamentreihe auf 2000° C aufzuheizen. Für das Verhältnis  $P_{rad}/P_{el}$  erhält man dann 0,44. Es wird deutlich, dass die Wärmeübertragung von Filament zu Substrat kleiner ist als in der "CemeCon" Kammerkonfiguration.

## A.10.2 Simulation des Temperaturprofils auf dem Substrat in der Hot Filament CVD

Die passive Erhitzung des Substrats durch die Wärmestrahlung der Filamente wird hier für die verwendete CVD Kammer simuliert. Dabei wird der Algorithmus, der von Wolden et al in [52],[359] gezeigt wurde. Die Annahmen, die für die Simulation gemacht werden, sind, dass nur Wärmestrahlung zur Substraterwärmung führt, Wärmeleitung durch Diffusion wird nicht berücksichtigt. Da sich keine laminare Strömung zwischen Filamenten und Substrat einstellt ist die Simulation des Gasflusses im Reaktor kompliziert [360]. Auch die Simulation der Gasphasenreaktionen ist aufwändig und wird deshalb in dieser Betrachtung nicht durchgeführt. Der Leser sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [54],[361],[362]. Für die nachstehenden Betrachtungen wird immer von einer Emittivität der Filamente von  $\epsilon = 0,71$  ausgegangen, wie sie für, zu  $W_2C$  karburisierte Filamente zu erwarten ist [358]. Die Wärme, die von einer infinitesimalen Fläche  $dA_2$  abgestrahlt und an einer infinitesimalen Fläche  $dA_1$  auf dem Substrat eingestrahlt wird, wird wie folgt berechnet: Man betrachtet ein

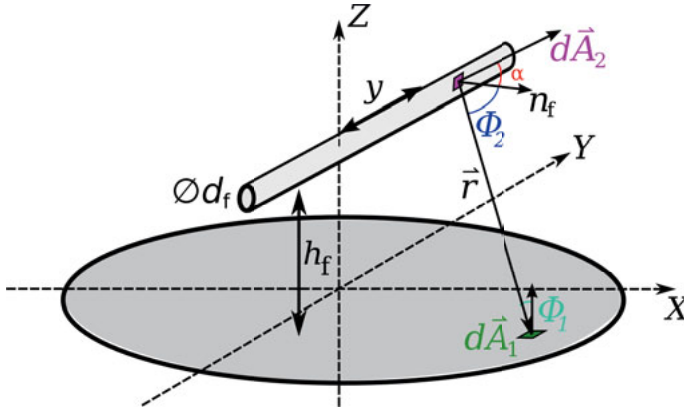


Bild A.14: Simulation

Filament der Länge  $2L$  mit Durchmesser  $d_f$  im Abstand  $h_f$  vom Substrat, wie in Bild A.14 dargestellt. Dann wird ein Formfaktor  $F_{fs}$  eingeführt, der sich als

$$F_{fs} = \int_{-L}^L \frac{\cos(\Phi_1) \cdot \cos(\Phi_2) \cdot d_f \cdot dx}{\pi \cdot |\vec{r}|^2}$$

berechnet lässt. Dabei ist  $\Phi_1$  der Winkel zwischen  $\vec{r}$  und der Flächennormalen  $d\vec{A}_1$ , der Winkel  $\Phi_2$  befindet sich zwischen  $\vec{r}$  und dem Vektor  $\vec{n}_f$ , der senkrecht auf der Ebene steht, die den Filamentmittelpunkt und den Vektor  $\vec{r}$  enthält. Die Leistung, die vom Filament auf das Substrat je infinitesimaler Fläche  $dA_1$  eingestrahlt wird, kann berechnet werden als

$$Q_{fs} = F_{fs} \cdot \epsilon_f \cdot \sigma \cdot T_f^4 \cdot \epsilon_s(T_s) \cdot dA_1$$

mit  $\epsilon_f$ , der Emittivität des Filaments, der  $\epsilon_s$  der Emittivität des Substrats und  $T_f$ , der Filamenttemperatur. Die Wärmeabgabe des Substrates durch Wärmestrahlung wird je infinitesimaler Fläche berechnet als

$$Q_{sw} = \epsilon_s(T_s) \cdot T_s^4 \cdot \sigma \cdot dA_1$$

Dabei wird die Emittivität des Substrats als Funktion der Substrattemperatur  $T_s$  wie folgt berechnet [52]

$$\epsilon_s(T_s) = -2.8324 + 1.0379 \cdot 10^{-2} \cdot T_s - 9.653 \cdot 10^{-6} \cdot T_s^2 + 2.963 \cdot 10^{-9} \cdot T_s^3;$$

Es wird eine Substratfläche von  $8 \times 8$  cm simuliert, was etwas größer ist, als die in der realen Anlage verwendeten 3" Wafer.

### A.10.2.1 Simulation der Substraterwärmung durch Wärmestrahlung in der "CemeCon" Kammerkonfiguration

Die simulierte Filamentanordnung ist die, in der verwendeten CemeCon CVD Kammer verwendet wurde. In Bild A.15 kann die simulierte Geometrie betrachtet werden. Die acht berücksichtigten Filamente mit Durchmesser 0,4 mm stehen in einem Abstand von  $h_f=1,5$  cm vom Substrat entfernt. Die simulierte Filamenttemperatur beträgt 2150 K (1850° C).

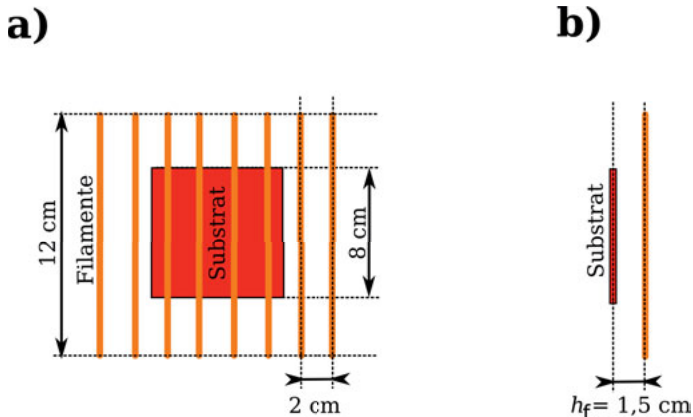


Bild A.15: a) Acht Filamente, so vor dem Substrat angeordnet, dass vier Filamente direkt davor stehen. b) Abstand zwischen Filamentreihe und Substrat  $h_f=1,5$  cm

Die simulierte Temperaturverteilung auf einem Silizium Substrat ist in dem Konturplot in Bild A.16 zu sehen. Die maximale Temperatur, die durch die passive Substraterwärmung via Wärmestrahlung erreicht wird ist 811 K ( $\approx 511^\circ\text{C}$ ), die minimale ist 757 K ( $\approx 457^\circ\text{C}$ ). Die größte Temperaturdifferenz ist somit 54 K.

### A.10.2.2 Simulation der Substraterwärmung durch Wärmestrahlung in der "Lisa" Kammerkonfiguration

Die hier simulierte Filamentanordnung ist die, die in der umgebauten Anlage (Lisa) zur Anwendung kommt. Der Filamentdurchmesser beträgt hier 0.147 mm, der Abstand zwischen Filamenten und Substrat beträgt 2,5 cm. Der Abstand zwischen den einzelnen Filamenten ist hierbei mit 1 cm deutlich kleiner als in der CemeCon Kammerkonfiguration. Die simulierte Anordnung ist in Bild A.17 dargestellt. Die simulierte Filamenttemperatur war 2300 K ( $\approx 2000^\circ\text{C}$ ). Die simulierte Temperaturverteilung auf einem Silizium Substrat ist in Bild A.18 abgebildet. Die maximale Temperatur, die durch die passive Substraterwärmung via

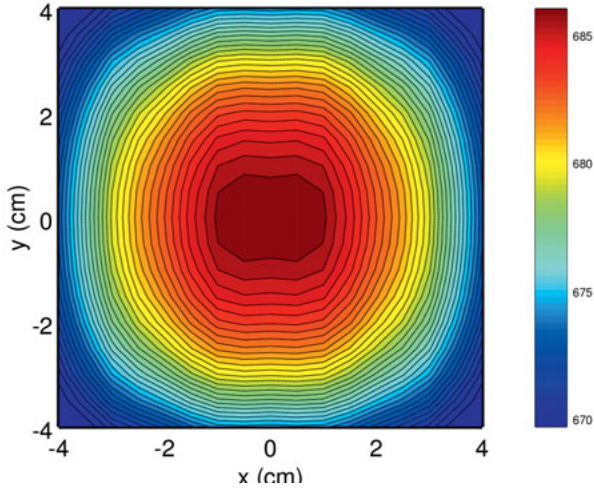
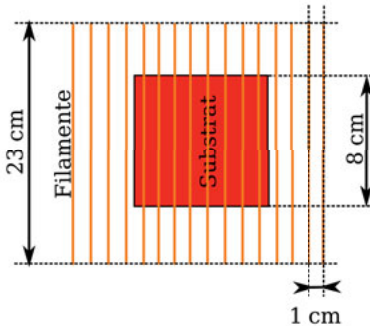


Bild A.16: Konturplot der simulierten Temperaturverteilung auf dem Substrat, wie sie nur unter Berücksichtigung der Wärmestrahlung entstehen würde

**a)**



**b)**

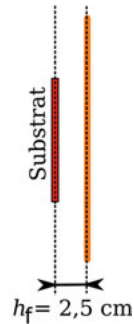


Bild A.17: a) 16 Filamente, so vor dem Substrat angeordnet, dass 8 Filamente direkt davor stehen. b) Abstand zwischen Filamentreihe und Substrat  $h_f=2,5$  cm

Wärmestrahlung erreicht wird ist 790 K ( $\approx 490^\circ\text{C}$ ). Die kleinste Temperatur, die durch die Filamente auf dem Substrat hervorgerufen wird ist 751 K ( $\approx 451^\circ\text{C}$ ). Dadurch ist der höchste Temperaturunterschied 39 K und somit kleiner als in der "CemeCon" Kammerkonfiguration.

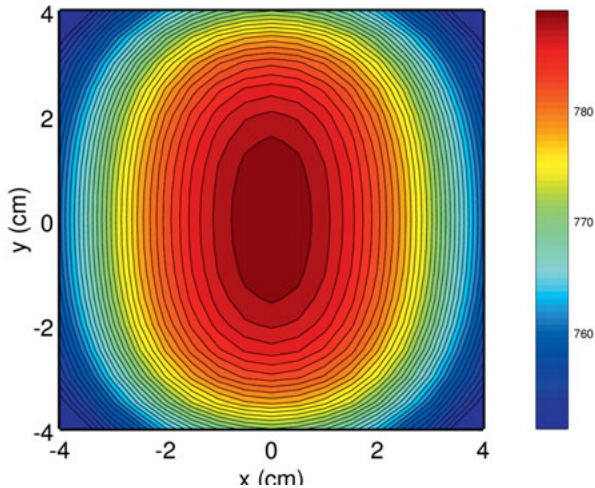


Bild A.18: Konturplot der simulierten Temperaturverteilung auf dem Substrat, wie sie nur unter Berücksichtigung der Wärmestrahlung entstehen würde

Insgesamt wird allerdings eine vergleichsweise niedrigere Substrattemperatur in der "Lisa" Kammerkonfiguration (selbst bei einer höheren Filamenttemperatur) durch die Wärmestrahlung erzielt als in die "CemeCon" Kammerkonfiguration.

### A.10.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für die "CemenCon" und die "Lisa" Kammerkonfiguration, trotz ihrer stark unterschiedlichen Filamentanordnungen und stark unterschiedlichen Filamentdurchmessern das Verhältnis von Wärmeübertrag durch Strahlung zur elektrisch eingespeisten Strahlung relativ ähnlich ist. Die "Lisa" Kammerkonfiguration zeigt eine kleinere maximale Temperaturdifferenz auf dem Substrat (abgeschätzt unter Vernachlässigung der Wärmeleitung der Gasphase), was sich in einer höheren Homogenität der Wachstumsrate und folglich der Schichtdicke (und allen weiteren Schichteigenschaften) niederschlägt.

## A.11 Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches

Im Nachfolgenden wird beschrieben, wie die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches geringer Dichte ermittelt werden kann. Die Ergebnisse sind strikt nur gültig für Gasdichten, die klein genug sind, so dass Streueffekte von Molekülen, die mehr als zwei Moleküle betreffen vernachlässigt werden können [363].

Die Grundgleichung des Wärmetransport in einem Gasgemisch kann wie folgt beschrieben werden

$$q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial r}$$

dabei ist  $q$  die transportierte Energie und  $\partial T / \partial r$  der Temperaturgradient. Die Wärmeleitfähigkeit eines reinen, einatomigen Gases kann berechnet werden als [363]

$$[\lambda_1] = 1989,1 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{T/M}}{\sigma^2 \cdot \Omega^{(2,2)*}(T^*)}.$$

Dabei ist die Wärmeleitfähigkeit gegeben in  $\text{cal}/(\text{cm sec K})$ . Das molekulare Gewicht des Gasatoms ist mit  $M$  bezeichnet. Die Temperatur  $T$  in Kelvin und  $T^*$  ist die reduzierte Temperatur  $T^* = kT/\epsilon$ , wobei  $\sigma$  und  $\epsilon$  Parameter in der angenommenen Potentialfunktion des Lennard-Jones (6-12) Potentials sind.  $\Omega^{(2,2)*}(T^*)$  ist das Kollisionsintegral.

Die Größe  $[\lambda_{12}]$  definiert die Wärmeleitfähigkeit eines fiktiven reinen Gases das aus Molekülen der Masse  $2M_1M_2/(M_1 + M_2)$  besteht und ist dementsprechend [363]

$$[\lambda_{12}] = 1989,1 \cdot 10^{-7} \frac{\sqrt{T(M_1 + M_2)/(2M_1M_2)}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}(T_{12}^*)}$$

mit den Abkürzungen [363]:

$$A_{12}^* = \frac{\Omega^{(2,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}}$$

$$B_{12}^* = \frac{5\Omega^{(1,2)*} - 4\Omega^{(1,3)*}}{\Omega^{(1,1)*}}$$

$$C_{12}^* = \frac{\Omega^{(1,2)*}}{\Omega^{(1,1)*}}$$

kann die Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemischs aus einatomigen Bestandteilen berechnet werden als [363]



$$\lambda = \frac{1 + Z_\lambda}{X_\lambda + Y_\lambda}$$

dabei ist

$$X_\lambda = \frac{x_1^2}{[\lambda_1]} + \frac{x_1 x_2}{[\lambda_{12}]} + \frac{x_2^2}{[\lambda_2]}$$

$$Y_\lambda = \frac{x_1^2}{[\lambda_1]} U_1 + \frac{2x_1 x_2}{[\lambda_{12}]} U_Y + \frac{x_2^2}{[\lambda_2]} U_2$$

$$Z_\lambda = x_1^2 U_1 + 2x_1 x_2 U_Z + x_2^2 U_2$$

$$U_1 = \frac{4}{15} A_{12}^* - \frac{1}{12} \left( \frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \frac{M_1}{M_2} + \frac{1}{2} \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2}$$

$$U_2 = \frac{4}{15} A_{12}^* - \frac{1}{12} \left( \frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \frac{M_2}{M_1} + \frac{1}{2} \frac{(M_2 - M_1)^2}{M_1 M_2}$$

$$U_Y = \frac{4}{15} A_{12}^* \left( \frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1 M_2} \right) \frac{[\lambda_{12}]^2}{[\lambda_1][\lambda_2]} - \frac{1}{12} \left( \frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) - \frac{5}{32 A_{12}^*} \left( \frac{12}{5} B_{12}^* - 5 \right) \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2}$$

$$U_Z = \frac{4}{15} A_{12}^* \left[ \left( \frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1 M_2} \right) \left( \frac{[\lambda_{12}]}{[\lambda_1]} + \frac{[\lambda_{12}]}{[\lambda_2]} \right) - 1 \right] - \frac{1}{12} \left( \frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right)$$

hierbei sind  $x_1$ ,  $x_2$  die molaren Anteile von Gaskomponente 1 und 2,  $M_1$  und  $M_2$  sind die molaren Massen von Gaskomponente 1 und 2.

In Bild A.19 ist der, für Raumtemperatur errechnete Verlauf der Wärmeleitfähigkeit von He/H<sub>2</sub> bzw. Ar/H<sub>2</sub> dargestellt.

Es ist erkennbar, dass die Beimengung von Inertgas zu Wasserstoff die Wärmeleitfähigkeit des Gasgemischs senkt. Zusätzlich ist der Effekt ausgeprägter für die schwerere Atomsorte Argon als für Helium.

Natürlich ist die oben durchgeführte Berechnung strikt nur gültig für einatomige Gasgemische und für stark verdünnte Gasgemische. Dennoch beschreibt die Berechnung den Trend der verringerten Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches für höhere Inertgasbeimengung.

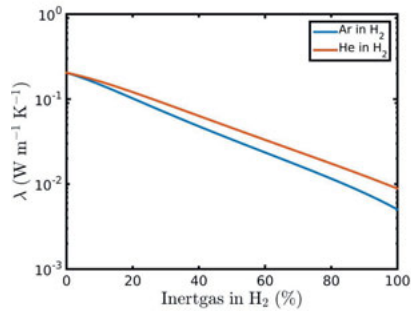


Bild A.19: Wärmeleitfähigkeit eines Gasgemisches aus He/H<sub>2</sub> bzw. Ar/H<sub>2</sub>

## A.12 Herleitung von $E_{GB}$ aus 2-Phasen-Modell

Im Folgenden wird abweichend vom Text die Korngrenzendicke mit  $\delta$  bezeichnet um die Unterscheidbarkeit von den Differenzenquotienten zu ermöglichen.

Ausgehend vom Hookeschen Gesetz

$$E = \sigma / \epsilon = \frac{\sigma}{(\Delta l / l)} = \frac{\sigma}{\left( \frac{\Delta D + \Delta \delta}{D + \delta} \right)}$$

und mit den beiden Definitionen:

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\sigma}{E_G} \rightarrow \Delta D = \frac{D \cdot \sigma}{E_G}$$

$$\frac{\Delta \delta}{\delta} = \frac{\sigma}{E_{GB}} \rightarrow \Delta \delta = \frac{\delta \cdot \sigma}{E_{GB}}$$

Eingesetzt und umgestellt ergibt sich dann:

$$E_{GB} = \left( \frac{D + \delta}{\delta E} - \frac{D}{\delta E_G} \right)^{-1}$$

## A.13 Abschätzung der Péclet-Zahl

Die Péclet-Zahl der Thermodynamik entspricht [364]

$$Pe = \frac{L \cdot \langle v \rangle}{\alpha}$$

wobei  $L$  eine charakteristische Länge ist, auf der sich das Gas mit der mittleren Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  bewegt. Die Wärmediffusivität des Gases wird mit  $\alpha$  bezeichnet. Diese lässt sich bestimmen als

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p}$$

dem Verhältnis aus Wärmeleitfähigkeit des Gases  $k$  und dem Produkt der Massendichte  $\rho$  und der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  des Gases.

Der Zusammenhang zwischen der mittleren Geschwindigkeit des Gases und der Massenflussrate  $\dot{m}$  wird beschrieben als [364]

$$\dot{m} = \rho \cdot \langle v \rangle \cdot A$$

wobei  $A$  die Querschnittsfläche ist, durch die das Gas strömt. Die Massenflussrate kann aus der Volumenflussrate durch Multiplikation mit der Massendichte berechnet werden (Massendichte von  $H_2$ :  $\rho = 0,09 \text{ kg/m}^3$  [297]).

Zur Vereinfachung wird angenommen, dass nur einfacher diatomarer Wasserstoff  $H_2$  durch die Anlage strömt. In diesem Fall werden für die Hot-Filament CVD folgende Größen zur Abschätzung der Péclet-Zahl verwendet:

$$c_p = 14300 \frac{\text{J}}{\text{kgK}} \quad [297]$$

$$k = 0,1815 \frac{\text{W}}{\text{mK}} \quad (\text{vergleiche auch Anhang A.11}) \quad [297]$$

$$A = 30 \text{ cm} \times 70 \text{ cm}$$

$$L = 30 \text{ cm}$$

$$\dot{m} = 2,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \quad (\text{entspricht Volumenflussrate von } 1500 \text{ sccm})$$

Dann erhält man für die Péclet-Zahl:

$$Pe = \frac{L \cdot \langle v \rangle}{\alpha} = \frac{\dot{m} \cdot L \cdot c_p}{k \cdot A} = \frac{2,25 \cdot 10^{-6} \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 0,3 \text{ m} \cdot 14300 \frac{\text{J}}{\text{kgK}}}{0,2 \frac{\text{W}}{\text{mK}} \cdot 0,21 \text{ m}^2} = 0,25$$

## A.14 Publikationsliste des Autors

### 2017

- 1) M. Mohr, L. Daccache, S. Horvat, K. Brühne, T. Jacob, H.-J. Fecht „Influence of grain boundaries on elasticity and thermal conductivity of nanocrystalline diamond films”, *Acta Materialia*, 122:92-98, 2017
- 2) M. Mohr, A. Behroudj, N. Wiora, M. Mertens, K. Brühne, H.-J. Fecht „Fabrication and Characterization of a nanocrystalline diamond membrane pressure sensor”, *Quantum Matter*, 6:41-44, 2017
- 3) X. L. Hu, L. B. Sun, Q. J. Wu, L. S. Wang, S. A. Bai, Q. Li, S. M. Yang, R. Z. Tai, M. Mohr, H.-J. Fecht, L. Q. Wang, D. X. Zhang, J. Z. Jiang, „Broad band optical band-reject filters in near-infrared regime utilizing bilayer Ag metasurface”, *Journal of Applied Physics*, 121:153105, 2017

### 2016

- 4) M. Mertens, M. Mohr, K. Brühne, H.-J. Fecht, M. Lojkowski, W. Swieszkowski, W. Lojkowski „Patterned hydrophobic and hydrophilic surfaces of ultra-smooth nanocrystalline diamond layers”, *Applied Surface Science*, 390:526-530, 2016
- 5) M. Mohr, F. Picollo, A. Battiato, E. Benardi, J. Forneris, A. Tengattini, E. Enrico, L. Boarino, F. Bosia, H.-J. Fecht, P. Olivero „Characterization of the recovery of mechanical properties of ion-implanted diamond after thermal annealing”, *Diamond and Related Materials*, 63:75-79, 2016
- 6) M. Mohr, K. Brühne, H.-J. Fecht „Thermal conductivity of nanocrystalline diamond films grown by hot filament chemical vapor deposition”, *Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science*, 213:2590-2593, 2016
- 7) N. Wiora, M. Mertens, M. Mohr, K. Brühne, H.-J. Fecht, „Piezoresistivity of n-type conductive ultrananocrystalline diamond” *Diamond and Related Materials*, 70:145-150, 2016

## 2015

8) M. Mertens, M. Mohr, N. Wiora, K. Brühne und H.-J. Fecht „N-Type Conductive Ultrananocrystalline Diamond Films Grown by Hot Filament CVD“, *Journal of Nanomaterials*, 527025, 2015

## 2014

9) Q. Liao, Z. Zhang, X. Zhang, M. Mohr, Y. Zhang und H.-J. Fecht „Flexible piezoelectric nanogenerators based on a fiber/ZnO nanowires/paper hybrid structure for energy harvesting“, *Nano Research*, 7:917-928, 2014

10) M. Mohr, P. Gluche, K. Brühne und H.-J. Fecht „Stress Control in Nanocrystalline Chemical Vapor Deposition Diamond Layers“, *Quantum Matter*, 3:400-405, 2014

11) M. Mohr, A. Caron, P. Herbeck-Engel, R. Bennewitz, P. Gluche, K. Brühne und H.-J. Fecht „Young's modulus, fracture strength and Poisson's ratio of nanocrystalline diamond films“ *Journal of Applied Physics*, 116:124308, 2014

## 2013

12) Q. Liao, M. Mohr, X. Zhang, Z. Zhang, Y. Zhang und H.-J. Fecht „Carbon fiber–ZnO nanowire hybrid structures for flexible and adaptable strain sensors“, *Nanoscale*, 5:12350-12355, 2013

13) N. Wiora, M. Mertens, M. Mohr, K. Brühne und H.-J. Fecht „Synthesis and Characterization of n-type Nitrogenated Nanocrystalline Diamond“, *Micromaterials and Nanomaterials*, 15:96-98, 2013

Teile dieser Dissertation wurden bereits in den Artikeln 1, 6, 10 und 11 veröffentlicht.

## A.15 Konferenzbeiträge des Autors

### 2017

*Hasselt Diamond Workshop 2017 - SBDD XXII, Hasselt, Belgien, 07.03.2017 - 10.03.2017*

**Poster:** M. Mohr, K. Brühne, H.-J. Fecht, "High temperature plasticity of hot filament grown ultrananocrystalline diamond films"

*Institutsseminar - Istituto di Fisica, Università degli studi di Torino, Torino, 15.03.2017*

**Vortrag:** M. Mohr, "Influence of grain boundaries on elastic and plastic properties of nanocrystalline diamond films"

### 2016

*E-MRS Fall Meeting 2016, Warschau, Polen, 19.09.2016 - 22.09.2016*

**Poster:** M. Mohr, K. Brühne, H.-J. Fecht, "Relation between electrical conductivity and mechanical properties of ultrananocrystalline diamond films"

*Junior Euromat 2016, Lausanne, Schweiz, 10.07.2016 - 14.07.2016*

**Vortrag:** M. Mohr, K. Brühne, H.-J. Fecht, "Plastic deformation behavior of hot filament cvd grown ultrananocrystalline diamond films"

*The 5th International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems, Porto Heli, Griechenland, 26.06.2016 - 30.06.2016*

**Vortrag:** M. Mohr, M. Mertens, K. Brühne, H.-J. Fecht, "Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond Layers and Engineered Diamond Microparts"

*Hasselt Diamond Workshop 2016 – SBDD XXI, Hasselt, Belgien, 08.03.2016 - 11.03.2016*

**Poster:** M. Mohr, K. Brühne, H.-J. Fecht, "Elasticity and thermal conductivity of nanocrystalline diamond films"

**Poster:** P. Pobedinskas, M. Mohr, S. Drijkoningen, A. Behroudj, H.-J. Fecht, K. Haenen, "Large-scale and ultra-thin boron-doped nanocrystalline diamond membranes: fabrication, electrical and mechanical characterization"

## 2015

*Hasselt Diamond Workshop 2015 – SBDD XX, Hasselt, Belgien, 25.02.2015 - 27.02.2015*

**Poster:** M. Mohr, A. Behroudj, N. Wiora, M. Mertens, K. Brühne, H.-J. Fecht, "Fabrication and characterization of a nanocrystalline diamond membrane pressure sensor"

*Institutsseminar - CiS Forschungsinstitut für Mikrosensorik GmbH, Erfurt, Deutschland, 16.01.2015*

**Vortrag:** M. Mohr, "Nanokristalliner Diamant - Ein innovatives Material für die Mikrosystemtechnik"

## 2014

*International Conference on Diamond and Carbon Materials, Madrid, Spanien, 09.07.2014 - 11.07.2014*

**Poster:** M. Mohr, A. Caron, P. Herbeck-Engel, R. Bennewitz, P. Gluche, K. Brühne, and H.-J. Fecht, "Poisson's ratio of nanocrystalline diamond films"

## 2013

*International Conference on Diamond and Carbon Materials, Riva del Garda, Italien, 01.09.2013 - 05.09.2013*

**Poster:** M. Mohr, J. Wei, N. Wiora, K. Brühne, P. Gluche, H.-J. Fecht, "Stress reduction in thin nanocrystalline diamond films by argon addition"

# Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, „There's plenty of Room at the Bottom,“ *Caltech Engineering and Science*, Vol. 23, Nr. 5, S. 22--36, 1960.
- [2] N. Taniguchi, „On the basic concept of nanotechnology,“ *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*, 1974.
- [3] *ISO/TS 80004-1:2015 Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms*, International Organization for Standardization Std., 2015.
- [4] M. C. Roco, „Possibilities for global governance of converging technologies,“ *J. Nanopart. Res.*, 2007.
- [5] N. Battard, „Convergence and multidisciplinary in nanotechnology: Laboratories as technological hubs,“ *Technovation*, Vol. 32, S. 234--244, 2012.
- [6] H. Gleiter, „Recent developments in the understanding of the structure and properties of grain boundaries in metals,“ *Kristall und Technik*, Vol. 14, Nr. 3, S. 269--284, 1979.
- [7] -----, „Nanocrystalline Materials,“ *Progress in Materials Science*, Vol. 33, S. 223--315, 1989.
- [8] -----, „Nanostructured Materials: Basic concepts and microstructure,“ *Acta Materialia*, Vol. 48, S. 1--29, 2000.
- [9] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons*. Clarendon Press, Oxford, 1960.
- [10] G. Chen, *Nanoscale Energy Transport and Conversion - A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons*. Oxford University Press, 2005.
- [11] M. Y. Gutkin und I. A. Ovid'ko, *Plastic Deformation in Nanocrystalline Materials*. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York, 2004.
- [12] C. C. Koch, I. A. Ovid'ko, S. Seal, und S. Veprek, *Structural Nanocrystalline Materials*, 1. Aufl. University Press, Cambridge, 2007.
- [13] G. Herzer, *Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier Science B. V., 1997, ch. Chapter 3: Nanocrystalline Soft Magnetic Alloys, S. 415--462.
- [14] W. Lojkowski und H.-J. Fecht, „The structure of intercrystalline interfaces,“ *Progress in Materials Science*, Vol. 45, S. 339--568, 2000.



- [15] P. Koblinski, „High Temperature Structure and Properties of Grain Boundaries - Insights Obtained from Atomic Level Simulations,” *Acta Physica Polonica A*, Vol. 102, Nr. 1, S. 123--134, 2002.
- [16] R. W. Baluffi und A. P. Sutton, „Why should we be interested in the Atomic Structure of Interfaces?” *Materials Science Forum*, Vol. 207-209, S. 1--12, 1996.
- [17] P. Koblinski, D. Wolf, S. R. Phillpot, und H. Gleiter, „Role of bonding and coordination in the atomic structure and energy of diamond and silicon grain boundaries,” *Journal of Materials Research*, Vol. 13, S. 2077, 1998.
- [18] P. Koblinski, S. R. Phillpot, D. Wolf, und H. Gleiter, „On the nature of grain boundaries in nanocrystalline diamond,” *Nanostructured Materials*, Vol. 12, S. 339--344, 1999.
- [19] F. Cleri, „Atomic and electronic structure of high-energy grain boundaries in silicon and carbon,” *Computational Material Science*, Vol. 20, S. 351--362, 2001.
- [20] E. Seviliano, *Low-Pressure Synthetic Diamond*. Springer Berlin Heidelberg, 1998, ch. 2. Microwave-Plasma Deposition of Diamond, S. 11--39.
- [21] T. E. Grotjohn und J. Asmussen, *Diamond Films Handbook*. Marcel Dekker, Inc., 2002, ch. 7. Microwave Plasma-Assisted Diamond Film Deposition, S. 211--302.
- [22] J. E. Butler, *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*. Wiley & Sons, 2009, ch. 5 Recent Progress in the Understanding of CVD Growth of Diamond, S. 102--124.
- [23] C. A. Wolden, Z. Sitar, und R. R. Davis, *Low-Pressure Synthetic Diamond*. Springer Berlin Heidelberg, 1998, ch. 3. Combustion Flame Deposition of Diamond, S. 41--58.
- [24] C. A. Wolden, *Diamond Films Handbook*. Marcel Dekker, Inc, 2002, ch. 8. Combustion Synthesis of Diamond, S. 303--.
- [25] S. Tennant, „On the nature of the Diamond,” *Philosophical Transactions R. Soc. Lond.*, Vol. 87, Nr. 123-127, 1797.
- [26] „Artificial Production of Real Diamonds,” in *Mechanics' Magazine - Museum, Register, Journal and Gazette*, 1928, Vol. 10, Nr. 278, S. 300--301.
- [27] H. G. Wells, *The Diamond Maker*. Pall Mall Budget, 1984.
- [28] F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, und R. H. Wentorf, „Man-Made Diamonds,” *Nature*, Vol. 176, Nr. 4471, S. 51--55, 1955.
- [29] W. G. Eversole, „Synthesis of Diamond,” US Patent 3 030 187, 1962.
- [30] J. C. Angus, H. A. Will, und W. S. Stanko, „Growth of Diamond Seed Crystals by Vapor Deposition,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 39, Nr. 6, S. 2915--2922, 1968.
- [31] B. V. Deryagin und D. V. Fedoseev, „Epitaxial Synthesis of Diamond in the Metastable

- Region," *Russian Chemical Reviews*, Vol. 39, Nr. 9, S. 783--788, 1970.
- [32] J. C. Angus, „Diamond Synthesis by Chemical Vapor Deposition: The Early Years," *Diamond and Related Materials*, Vol. 49, S. 77--86, 2014.
- [33] Eversole, „Synthesis of Diamond," US Patent 3 030 188, 1962.
- [34] W. G. Eversole, Canadian Patent 628 567, 1961.
- [35] D. V. Fedoseev, K. S. Uspenskaya, V. P. Varnin, und S. P. Vnukov, „Effect of hydrogen on diamond growth from a gaseous phase," *Izv Akad Nauk SSSR, Seriya Khim*, Vol. 6, S. 1252--1256, 1978, [English Translation Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 27 (1978) 1088-1091].
- [36] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi, und N. Setaka, „Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas," *Journal of Materials Science*, Vol. 17, Nr. 11, S. 3106--3112, 1982.
- [37] S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, und N. Setaka, „Vapor deposition of diamond particles from methane," *Japanese Journal of Applied Physics Part 2*, Vol. 21, Nr. 3, S. 183--185, 1982.
- [38] K. Janischowsky, „Wachstum hochorientierter Diamantschichten auf Silizium mittels Hot Filament CVD," Ph.D. dissertation, Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, 2003.
- [39] J. Robertson, „Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications," *phys. stat. sol. (a)*, Nr. 9, S. 2233--2244, 2008.
- [40] T. D. Moustakas, *Synthetic Diamond - Emerging CVD Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 1994, ch. 6: Growth of Diamond by CVD Methods and Effects of Process Parameters, S. 145--192.
- [41] M. Sommer und F. W. Smith, „Activity of tungsten and rhenium filaments," *J. Mater. Res.*, Vol. 5, S. 2433--2440, 1990.
- [42] F. Jansen, M. A. Machonkin, und D. E. Kuhman, „The deposition of diamond films by filament techniques," *J Vac Sci Technol A*, Vol. 8, S. 3785--3790, 1990.
- [43] F. Jansen, I. Chen, und M. A. Machonkin, „On the thermal dissociation of hydrogen," *Journal of Applied Physics*, Vol. 66, S. 5749--5755, 1989.
- [44] H. Matsubara und T. Sakuma, „Diamond deposition on cemented carbide by chemical vapour deposition using a tantalum filament," *Journal of Materials Science*, Vol. 25, Nr. 10, S. 4472--4476, 1990.
- [45] J. Brückner und T. Mäntylä, „Diamond chemical vapour deposition using tantalum filaments in  $H_2/CH_4/O_2$  gas mixtures," *Diamond and Related Materials*, Vol. 2, Nr.

- 2-4, S. 373--377, 1993.
- [46] B. Singh, Y. Arie, A. W. Levine, und O. R. Mesker, „Effects of filament and reactor wall materials in low pressure chemical vapor deposition synthesis of diamond,” *Applied Physics Letters*, Vol. 52, Nr. 6, S. 451--452, 1988.
- [47] J. E. Yehoda, *Diamond Films Handbook*. Marcel Dekker, Inc., 2002, ch. 5. Thermally Assisted (Hot-Filament) Deposition of Diamond, S. 119--140.
- [48] H.-J. Fecht, K. Brühne, und P. Gluche, Hrsgg., *Carbon-based Nanomaterials and Hybrids - Synthesis, Properties, and Commercial Applications*. Pan Stanford, Singapore, 2014.
- [49] I. Langmuir, *Flames of Atomic Hydrogen*, C. G. Suits und H. E. Way, Hrsgg. Pergamon Press, 1960, Vol. Volume 2: Heat Transfer - Incandescent Tungsten.
- [50] E. Zeiler, S. Schwarz, S. M. Rosiwal, und R. F. Singer, „Structural changes of tungsten heating filaments during CVD of diamond,” *Materials Science and Engineering A*, Vol. 335, S. 236--245, 2002.
- [51] D. S. Dandy und M. E. Coltrin, *Deposition Chemistry: Deposition Pathways, Nucleation, and Growth*. Marcel Dekker, Inc, 2002, ch. Chapter 4.
- [52] C. Wolden, S. Mitra, und K. K. Gleason, „Radiative heat transfer in hot filament chemical vapor deposition diamond reactors,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 72, S. 3750, 1992.
- [53] T. DebRoy, K. Tankala, W. A. Yarbrough, und R. Messier, „Role of heat transfer and fluid flow in the chemical vapor deposition of diamond,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 68, S. 2424--2432, 1990.
- [54] K. Tankala und T. DebRoy, „Modeling of the role of atomic hydrogen in heat transfer during hot filament assisted deposition of diamond,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 72, S. 712--718, 1992.
- [55] T. Kawato und K. Kondo, „Effects of oxygen on CVD diamond synthesis,” *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 26, Nr. 9, S. 1429--1432, 1987.
- [56] F. G. Celii, P. E. Pehrsson, H. Wang, und J. E. Butler, „Infrared detection of gaseous species during the filament assisted growth of diamond,” *Applied Physics Letters*, Vol. 52, Nr. 24, S. 2043--2045, 1988.
- [57] P. W. May und Y. A. Mankelevich, „Experiment and modeling of the deposition of ultrananocrystalline diamond films using hot filament chemical vapor deposition and Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures: A generalized mechanism for ultrananocrystalline diamond growth,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, S. 024301, 2006.

- [58] -----, „From Ultrananocrystalline Diamond to Single Crystal Diamond Growth in Hot Filament and Microwave Plasma-Enhanced CVD Reactors: a Unified Model for Growth Rates and Grain Sizes,” *J. Phys. Chem. C*, Vol. 112, S. 12 432--12 441, 2008.
- [59] J. E. Butler und R. L. Woodin, „Thin Film Diamond Growth Mechanisms,” *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, Vol. 342, S. 209--224, 1993.
- [60] P. May, „Diamond Thin Films: A 21st-Century Material,” *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Science*, Vol. 358, Nr. 1766, S. 473--495, 2000.
- [61] D. Shechtman, J. L. Hutchison, L. H. Robins, E. N. Farabaugh, und A. Feldman, „Growth Defects in Diamond Films,” National Inst. of Standards and Technology Gaithersburg MD, Tech. Rep., 1992.
- [62] T. J. Kreutz, R. E. Clausen, L. Heatherly, R. J. Warmack, T. Thundat, C. S. Feigerle, und K. Wandelt, „Growth mechanisms and defects in boronated CVD diamond as identified by scanning tunneling microscopy,” *Physical Review B*, Vol. 51, Nr. 20, 1995.
- [63] A. Tallaie, M. Kasu, K. Ueda, und T. Makimoto, „Origin of growth defects in CVD diamond epitaxial films,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, S. 60--65, 2008.
- [64] D. G. Goodwin, „Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 74, S. 6888--6894, 1993.
- [65] D. C. Barbosa, P. R. P. Barreto, V. J. Trava-Airoldi, und E. J. Corat, „The valuable role of renucleation rate in ultrananocrystalline diamond growth,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 23, S. 112--119, 2012.
- [66] O. A. Williams, M. Nesladek, M. Daenen, S. Michaelson, A. Hoffman, E. Osawa, K. Haenen, und R. B. Jackman, „Growth, electronic properties and applications of nanodiamond,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 17, S. 1080--1088, 2008.
- [67] C. Wild, N. Herres, und P. Koidl, „Texture formation in polycrystalline diamond films,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 68, S. 973, 1990.
- [68] F. Silva, F. Benedic, P. Bruno, und A. Gicquel, „Formation of <100> texture during nanocrystalline diamond growth: An X-ray diffraction study,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 14, S. 398--403, 2005.
- [69] O. A. Shenderova und D. M. Gruen, *Ultrananocrystalline Diamond - Synthesis, Properties, and Applications*. William Andrew Publishing, 2006, ch. Preface.
- [70] O. A. Williams, M. Daenen, J. D'Haen, K. Haenen, J. Maes, V. V. Moshchalkov, M. Nesladek, und D. M. Gruen, „Comparison of the growth and properties of ultrananocrystalline diamond and nanocrystalline diamond,” *Diamond and Related Materials*,

- Vol. 15, S. 654--658, 2006.
- [71] O. A. Williams, „Nanocrystalline diamond,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 20, S. 621--640, 2011.
- [72] C. Wild, P. Koidl, W. Mueller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, und R. Brenn, „Chemical vapour deposition and characterization of smooth 100-faceted diamond films,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 2, Nr. 2-4, S. 158--168, 1993.
- [73] B. Lux und R. Haubner, „Diamond substrate interactions and the adhesion of diamond coatings,” *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 66, Nr. 9, S. 1783--1788, 1994.
- [74] H. Liu und D. S. Dandy, „Studies on nucleation process in diamond CVD: an overview of recent developments,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 4, S. 1173--1188, 1995.
- [75] K. Kellermann, C. Bareiß, S. M. Rosiwal, und R. F. Singer, „Well Adherent Diamond Coatings on Steel Substrates,” *Advanced Engineering Materials*, Vol. 10, Nr. 7, S. 657--660, 2008.
- [76] B. Lux und R. Haubner, *Diamond and Diamond-like Films and Coatings*. Boston, MA: Springer US, 1991, ch. Nucleation and Growth of Low-Pressure Diamond, S. 579--609.
- [77] R. Haubner, W. D. Schubert, und B. Lux, „Interactions of hard metal substrates during diamond deposition,” *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 16, S. 177--185, 1998.
- [78] O. A. Williams, O. Douheret, M. Daenen, K. Haenen, E. Osawa, und M. Takahashi, „Enhanced diamond nucleation on monodispersed nanocrystalline diamond,” *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 445, S. 255--258, 2007.
- [79] M. Daenen, O. A. Williams, J. D'Haen, K. Haenen, und M. Nesladek, „Seeding, growth and characterization of nanocrystalline diamond films on various substrates,” *Phys. Status Solidi (A) Appl. Mater.*, Vol. 203, S. 3005--3010, 2006.
- [80] M. Schreck, *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors*. John Wiley and Sons, Ltd, 2009, ch. 6: Heteroepitaxial Growth, S. 125--161.
- [81] K. Kreher, *Festkörperphysik*, Serie Reihe Wissenschaft. vieweg, 1976.
- [82] E. Riedel, *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 1988.
- [83] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8. Aufl. John Wiley & Sons, 2005.
- [84] P. Hess, „The mechanical properties of various chemical vapor deposition diamond structures compared to the ideal single crystal,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 111,

- S. 051101, 2012.
- [85] J. J. Gilman, „Origins of the outstanding mechanical properties of diamond,” *Mat. Res. Innovat.*, Vol. 6, S. 112–117, 2002.
- [86] G. S. Buberaman, „The Band Structure of Diamond,” *Soviet Physics Uspekhi*, Vol. 14, Nr. 2, S. 180–196, 1971.
- [87] K. H. Bennemann, „Covalent Bonding in Diamond,” *Physical Review*, Vol. 139, Nr. 2A, S. A482–A488, 1965.
- [88] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien*. Teubner Studienbücher Chemie, 2007.
- [89] J. Asmussen und D. K. Reinhard, *Diamond Films Handbook*. Marcel Dekker, Inc., 2002, ch. 1. Introduction.
- [90] G. Davies, *Basic Properties of Diamond: Phonon Spectra, Thermal Properties, Band Structure*. John Wiley & Sons Ltd., 2009, ch. Kapitel 1, S. 8.
- [91] C. Frondel und U. B. Marvin, „Lonsdaleite, a Hexagonal Polymorph of Diamond,” *Nature*, Vol. 214, Nr. 6, S. 587–589, 1967.
- [92] B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, G. Dubitsky, und V. Blank, „Polytypes and twins in the diamond-lonsdaleite system formed by high-pressure and high-temperature treatment of graphite,” *Acta Crystallographica Section B, Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, Vol. 69, S. 474–479, 2013.
- [93] A. Misra, P. K. Tyagi, B. S. Yadav, P. Rai, D. S. Misra, V. Pancholi, und I. D. Samajdar, „Hexagonal diamond synthesis on h-GaN strained films,” *Applied Physics Letters*, Vol. 89, S. 071911, 2006.
- [94] S. Bhargava, H. D. Bist, S. Sahli, M. Aslam, und H. B. Tripathi, „Diamond polytypes in the chemical vapor deposited diamond films,” *Applied Physics Letters*, Vol. 67, S. 1706, 1995.
- [95] S. A. Stuart, S. Praver, und P. S. Weiser, „Variation of the raman diamond line shape with crystallographic orientation of isolated chemical-vapour-deposited diamond crystals,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 2, Nr. 5-7, S. 753–757, 1993.
- [96] P. Nemeth, L. A. J. Garvie, T. Aoki, N. Dubrovinskaia, L. Dubrovinsky, und P. R. Buseck, „Lonsdaleite is faulted and twinned cubic diamond and does not exist as a discrete material,” *Nature*, Vol. 5, 2014.
- [97] F. P. Bundy, „The P, T phase and reaction diagram for elemental carbon,” *J. Geophys. Res.*, Vol. 85, Nr. B12, S. 6930–6936, 1980.
- [98] F. P. Bundy, W. A. Bassett, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. U. Mao, und A. F. Goncharov, „The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon;

- updated through 1994," *Carbon*, Vol. 34, Nr. 2, S. 141--153, 1996.
- [99] J. Narayan und A. Bhaumik, „Novel phase of carbon, ferromagnetism, and conversion into diamond," *Journal of Applied Physics*, S. 215303, 2015.
- [100] G. Palumbo, S. J. Thorpe, und K. T. Aust, „On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials," *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 24, Nr. 7, S. 1347--1350, 1990.
- [101] T. D. Corrigan, D. M. Gruen, A. R. Krauss, P. Zapol, und R. P. H. Chang, „The effect of nitrogen addition to Ar/CH<sub>4</sub> plasmas on the growth, morphology and field emission of ultrananocrystalline diamond," *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, S. 43--48, 2002.
- [102] M. Wiora, „Characterization of nanocrystalline diamond coatings for micro-mechanical applications," Doktorarbeit, Universität Ulm, 2011.
- [103] N. V. Galanis, R. I. N., und G. Kopidakis, „Structure and mechanical properties of ultra-nanocrystalline diamond and nanocrystalline Cu from atomistic simulations," *Mechanics of Materials*, Vol. 67, S. 79--85, 2013.
- [104] M. Mohr, A. Caron, P. Herbeck-Engel, R. Bennewitz, P. Gluche, K. Brühne, und H.-J. Fecht, „Young's modulus, fracture strength, and Poisson's ratio of nanocrystalline diamond films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 116, S. 124308, 2014.
- [105] B. Grünbaum und G. C. Shephard, „Tilings with Congruent Tiles," *Bulletin of the American Mathematical Society*, Vol. 3, Nr. 3, S. 951--973, 1980.
- [106] H. Steinhaus, *Mathematical Snapshots*, 3. Aufl. Dover, New York, 1999.
- [107] D. S. Dandy und M. E. Coltrin, *Diamond Films Handbook*. Marcel Dekker, Inc., 2002, ch. 4. Deposition Chemistry: Deposition Pathway, Nucleation, and Growth, S. 55--119.
- [108] M. Wiora, K. Brühne, A. Flöter, P. Gluche, T. M. Willey, S. O. Kucheyev, A. W. van Buuren, A. V. Hamza, J. Biener, und H.-J. Fecht, „Grain size dependent mechanical properties of nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD," *Diamond and Related Materials*, Vol. 18, S. 927--930, 2009.
- [109] S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell, J. A. Carlisle, L. A. Curtiss, A. N. Goyette, D. M. Gruen, A. R. Krauss, J. Schlueter, A. Sumant, und P. Zapol, „Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films," *Applied Physics Letters*, Vol. 79, S. 1441--1443, 2001.
- [110] C. A. Klein und G. F. Cardinale, „Young's modulus and Poisson's ratio of cvd diamond," *Diamond and Related Materials*, Vol. 2, S. 918--923, 1993.
- [111] R. Sauer, *Halbleiterphysik*. Oldenburg Verlag München, 2009.

- [112] J. R. Chelikowsky und S. G. Louie, „First-principles linear combination of atomic orbitals method for the cohesive and structural properties of solids: Application to diamond,” *Physical Review B*, Vol. 29, Nr. 4, S. 3470--3481, 1984.
- [113] G. Calzaferri und R. Rytz, „The Band Structure of Diamond,” *J. Phys. Chem.*, Vol. 100, S. 11 122--11 124, 1996.
- [114] D. I. A. Aleksov, „Konzepte und Technologie für diamantbasierende Feldeffekttransistoren,” Doktorarbeit, Universität Ulm, 2002.
- [115] M. Mohr, „Elektrische Untersuchungen an passiviertem und unpassiviertem Wasserstoffterminiertem und Bor-dotiertem Diamant,” Studienarbeit, Universität Ulm, 2010.
- [116] S. G. Lekhnitskii, *Theory of Elasticity of an anisotropic elastic body*, J. J. Brandstatter, Hrsg. Holden-Day, Inc., 1963.
- [117] T. C. T. Ting, *Anisotropic Elasticity*. Oxford University Press, New York, 1996.
- [118] M. H. Sadd, *ELASTICITY Theory, Applications, and Numerics*. Elsevier, 2005.
- [119] J. Rösler, H. Harders, und M. Bäker, *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*, 3. Aufl. Vieweg + Teubner, 2008.
- [120] R. Vogelgesang, A. K. Ramdas, und S. Rodriguez, „Brillouin and Raman scattering in natural and isotropically controlled diamond,” *Physical Review B*, Vol. 54, S. 3989--3999, 1996.
- [121] H. McSkimin, P. Andreatch, und P. Glynn, „The elastic stiffness moduli of diamond,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 43, S. 985, 1972.
- [122] M. H. Grimsditch und A. K. Ramdas, „Brillouin scattering in diamond,” *Physical Reviews B*, Vol. 11, S. 3139--3148, 1975.
- [123] J. Turley und G. Sines, „The anisotropy of Young's modulus, shear modulus and Poisson's ratio in cubic materials,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 4, S. 264--271, 1971.
- [124] J. J. Wortman und R. A. Evans, „Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 36, Nr. 153, S. 153--156, 1965.
- [125] A. Marmier, Z. A. D. Lethbridge, R. I. Walton, C. W. Smith, S. C. Parker, und K. E. Evans, „EIAM: A computer program for the analysis and representation of anisotropic elastic properties,” *Computer Physics Communications*, Vol. 181, S. 2102--2115, 2010.
- [126] P. Sisodia, A. Dhoble, und M. P. Verma, „Shear Moduli of Macroisotropic Cubic Polycrystalline Materials,” *phys. stat. sol. (b)*, Vol. 163, Nr. 2, S. 345--354, 1991.
- [127] G. N. Greaves, A. L. Greer, R. S. Lakes, und T. Rouxel, „Poisson's ratio and modern



- materials," *Nature Materials*, Vol. 10, S. 823--837, 2011.
- [128] G. N. Greaves, „Poisson's ratio over two centuries: Challenging Hypotheses," *Notes Rec. R. Soc.*, Vol. 67, S. 37--58, 2013.
- [129] T. Rouxel, „Elastic properties and short-to medium-range order in glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 90, S. 3019--3039, 2007.
- [130] P. H. Mott und C. M. Roland, „Limits to Poisson's ratio in isotropic materials," *Physical Review B*, Vol. 80, Nr. 132104, 2009.
- [131] R. Lakes, „Foam Structures with a Negative Poisson's ratio," *Science*, Vol. 235, S. 1038--1040, 1987.
- [132] J. N. Grima, R. Jackson, A. Alderson, und K. E. Evans, „Do Zeolites have negative Poisson's ratios?" *Advanced Materials*, Vol. 12, Nr. 24, S. 1913--1918, 2000.
- [133] K. E. Evans, M. A. Nkansah, I. J. Hutchinson, und S. C. Rogers, „Molecular network design," *Nature*, Vol. 353, S. 124, 1991.
- [134] J. J. Lewandowski, W. H. Wang, und A. L. Greer, „Intrinsic plasticity or brittleness of metallic glasses," *Philosophical Magazine Letters*, Vol. 85, Nr. 2, S. 77--87, 2005.
- [135] I. N. Remediakis, G. Kopidakis, und P. C. Kelires, „Softening of ultrananocrystalline diamond at low grain sizes," *Acta Mater*, Vol. 56, S. 5340--5344, 2008.
- [136] M. G. Fyta, G. C. Hadjisavvas, und P. C. Kelires, „Probing the sp<sup>2</sup> dependence of elastic moduli in ultrahard diamond films," *Diamond and Related Materials*, Vol. 16, S. 1643--1647, 2007.
- [137] D. G. Clerc und H. Ledbetter, „Second-order and third-order elastic properties of diamond: An ab initio study," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 66, Nr. 10, S. 1589--1597, 2005.
- [138] L. M. Cohen, „Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids," *Physical Review B*, Vol. 32, Nr. 12, S. 7988--7991, 1985.
- [139] B. H. Cheong und K. J. Chang, „First-principles study of the structural properties of Sn under pressure," *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, Vol. 44, S. 4103--4108, 1991.
- [140] Q. Liang, C. Yan, Y. Meng, J. Lai, S. Krasnicki, H. Mao, und R. J. Hemley, „Enhancing the mechanical properties of single-crystal CVD diamond," *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 21, S. 364215--364221, 2009.
- [141] Z. Pan, H. Sun, Y. Zhang, und C. Chen, „Harder than Diamond: Superior Indentation Strength of Wurtzite BN and Lonsdaleite," *Physical Review Letters*, Vol. 102, 2009.
- [142] E. O. Hall, „The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results," *Proc. Phys. Soc. B*, Vol. 64, S. 747, 1951.

- [143] R. W. Siegel und G. E. Fougere, „Mechanical Properties of Nanophase Metals,” *NanoStructured Materials*, Vol. 6, S. 205--216, 1995.
- [144] D. Ehre und R. Chaim, „Abnormal Hall-Petch behavior in nanocrystalline MgO ceramic,” *J Mater Sci*, Vol. 43, Nr. 18, S. 6139--6143, 2008.
- [145] J. Schiotz, D. D. F. Tolla, und K. W. Jacobsen, „Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes,” *Nature*, Vol. 391, S. 561--563, 1998.
- [146] A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, und H. Gleiter, „On the validity of the Hall-Petch Relationship in nanocrystalline materials,” *Scripta Metallurgica*, Vol. 23, S. 1679--1684, 1989.
- [147] Y. Mo, D. Stone, und I. Szlufarska, „Strength of ultrananocrystalline diamond controlled by friction of buried interfaces,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 44, S. 405401, 2011.
- [148] J. Pernot, C. Tavares, E. Gheeraert, E. Bustarret, M. Katagiri, und S. Koizumi, „Hall electron mobility in diamond,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, S. 122111, 2006.
- [149] J. Isberg, A. Lindblom, A. Tajani, und D. Twitchen, „Temperature dependence of hole drift mobility in high-purity single-crystal CVD diamond,” *phys. stat. sol. (a)*, Vol. 202, Nr. 11, S. 2194--2198, 2005.
- [150] L. S. Pan, D. R. Kania, P. Pianetta, J. W. Ager III, M. I. Landstrass, und S. Han, „Temperature dependent mobility in single-crystal and chemical vapor-deposited diamond,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 73, S. 2888, 1993.
- [151] R. Kalish, „The search for donors in diamond,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, Nr. 9-10, S. 1749--1755, 2001.
- [152] -----, „Diamond as a unique high-tech electronic material: difficulties and prospects,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 40, Nr. 20, S. 6467--6478, 2007.
- [153] J. P. Lagrange, A. Deneuville, und E. Gheeraert, „Activation energy in low compensated homoepitaxial boron-doped diamond films,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 7, Nr. 9, S. 1390--1393, 1998.
- [154] R. A. Smith, *Semiconductors*. Cambridge University Press, 1979.
- [155] O. A. Williams, S. Curat, J. E. Gerbi, D. M. Gruen, und J. R. B. „n-type conductivity in ultrananocrystalline diamond films,” *Applied Physics Letters*, Vol. 85, Nr. 10, S. 1680--1682, 2004.
- [156] N. Wiora, M. Mertens, M. Mohr, K. Brühne, und H.-J. Fecht, „Synthesis and Characterization of n-type Nitrogenated Nanocrystalline diamond,” in *Micromaterials and Nanomaterials*, 2013, Vol. 15, S. 96--98.

- [157] M. Mohr, „Investigation of Electrical Properties of Doped Nanocrystalline Diamond,” Diplomarbeit, Universität Ulm, 2011.
- [158] M. Mertens, M. Mohr, N. Wiora, K. Brühne, und H.-J. Fecht, „N-type conductive ultrananocrystalline diamond films grown by Hot Filament CVD,” *Journal of Nanomaterials*, Vol. Article ID 527025, 2015.
- [159] T. Ikeda, K. Teii, C. Casiraghi, J. Robertson, und A. C. Ferrari, „Effect of the  $sp^2$  carbon phase on n-type conduction in nanodiamond films,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, S. 073720, 2008.
- [160] S. A. Kajihara, A. Antonella, und J. Bernhole, „Nitrogen and potential n-type dopands in diamond,” *Physical Review Letters*, Vol. 66, Nr. 15, S. 2010–2013, 1991.
- [161] E. Cleri, P. Keblinski, L. Colombo, D. Wolf, und S. R. Phillpot, „On the electrical activity of  $sp^2$ -bonded grain boundaries in nanocrystalline diamond,” *Europhysics Letters*, Vol. 46, Nr. 5, S. 671–677, 1999.
- [162] P. Zapol, M. Sternberg, L. A. Curtiss, T. Frauenheim, und D. M. Gruen, „Tight-binding molecular-dynamics simulation of impurities in ultrananocrystalline diamond grain boundaries,” *Physical Review B*, Vol. 65, S. 045403, 2001.
- [163] F. K. Kneubühl, *Repetitorium der Physik*, 3. Aufl. Teubner Studienbücher, 1988.
- [164] H. Gobrecht, *Lehrbuch der Experimentalphysik*, 9. Aufl., Serie Bergmann - Schaefer. Walter de Gruyter, 1974, Vol. Band 1 - Mechanik, Akustik, Wärme.
- [165] A. Chernatynskiy, D. R. Clarke, und S. R. Phillpot, *Thermal Transport in Nanostructured Materials*, W. A. I. Goddard, D. W. Brenner, S. E. Lyshevski, und G. J. Iafrate, Hrsgg. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012.
- [166] P. Debye, „Zur Theorie der spezifischen Wärmen,” *Annalen der Physik*, Vol. 344, Nr. 14, S. 789–839, 1912.
- [167] T. R. Anthony, „The thermal conductivity of CVD diamond films,” *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, Vol. 342, S. 245–251, 1993.
- [168] J. E. Graebner, M. E. Reiss, L. Seibles, T. M. Hartnett, R. P. Miller, und C. J. Robinson, „Phonon scattering in chemical-vapor-deposited diamond,” *Physical Review B*, Vol. 50, S. 3702–3713, 1994.
- [169] J. E. Field, „The mechanical and strength properties of diamond,” *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 75, Nr. 126505, 2012.
- [170] R. Berman, *The Properties of Diamond*. Academic, London, 1979, ch. Thermal properties of Diamond, S. 3–22.
- [171] R. Berman, P. R. W. Hudson, und M. Martinez, „Nitrogen in diamond: evidence from

- thermal conductivity," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, Vol. 8, Nr. 21, S. L430--L434, 1975.
- [172] G. A. Slack, „Thermal Conductivity of Pure and Impure Silicon, Silicon Carbide, and Diamond," *Journal of Applied Physics*, Vol. 35, Nr. 12, S. 3460--3466, 1964.
- [173] A. P. Malshe und W. D. Brown, *Diamond Films Handbook*. Marcel Dekker, Inc., 2002, ch. 11. Diamond Heat Spreaders and Thermal Management, S. 511--579.
- [174] C.-W. Nan und R. Birringer, „Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model," *Physical Review B*, Vol. 57, Nr. 14, S. 8264--8268, 1998.
- [175] J. Sermeus, B. Verstraeten, R. Salenbien, P. Pobedinskas, K. Haenen, und C. Glorieux, „Determination of elastic and thermal properties of a thin nanocrystalline diamond coating using all-optical methods," *Thin Solid Films*, Vol. 590, S. 284--292, 2015.
- [176] H.-S. Yang, G.-R. Bai, L. Thompson, und J. Eastman, „Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia," *Acta Materialia*, Vol. 50, S. 2309--2317, 2002.
- [177] M. Maldovan, „Thermal energy transport model for macro-to-nanograin polycrystalline semiconductors," *Journal of Applied Physics*, Vol. 110, S. 114310--114317, 2011.
- [178] H. Dong, B. Wen, und R. Melnik, „Relative importance of grain boundaries and size effects in thermal conductivity of nanocrystalline materials," *Scientific Reports*, Vol. 4, S. 7037--7037, 2014.
- [179] P. L. Kapitza, „The study of heat transfer in helium II," *J. Phys. USSR*, Vol. 4, Nr. 181, 1941.
- [180] E. T. Swartz und R. O. Pohl, „Thermal boundary resistance," *Reviews of Modern Physics*, Vol. 61, Nr. 3, S. 605--669, 1989.
- [181] G. Balasubramanian und I. K. Puri, „Heat conduction accross a solid-solid interface: Understanding nanoscale interfacial effects on thermal resistance," *Applied Physics Letters*, Vol. 99, S. 013116, 2011.
- [182] A. Maiti, G. D. Mahan, und S. T. Pantelides, „Dynamical Simulations of nonequilibrium processes - Heat flow and the Kapitza Resistance across Grain Boundaries," *Solid State Communications*, Vol. 102, Nr. 7, S. 517--521, 1997.
- [183] M. A. Angadi, T. Watanabe, A. Bodapati, X. Xiao, und O. Auciello, „Thermal transport and grain boundary conductance in ultrananocrystalline diamond thin films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 99, S. 114301, 2006.

- [184] A. A. Balandin, „Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials,” *Nature Materials*, Vol. 10, S. 569–581, 2011.
- [185] Z. Wang, J. E. Alaniz, W. Jang, J. E. Garay, und C. Dames, „Thermal Conductivity of Nanocrystalline Silicon: Importance of Grain Size and Frequency-Dependent Mean Free Paths,” *Nano Letters*, Vol. 11, S. 2206–2213, 2011.
- [186] U. Gamer und W. Mack, *Mechanik - Ein einführendes Lehrbuch für Studierende der Technischen Wissenschaften*. Springer, 1999.
- [187] S. Timoshenko, *Vibration Problems in Engineering*, 2. Aufl. Wolfenden Press, 2007.
- [188] M. Reinstaedtler, U. Rabe, V. Scherer, J. A. Turner, und W. Arnold, „Imaging of flexural and torsional resonance modes of atomic force microscopy cantilevers using optical interferometry,” *Surface Science*, Vol. 532-535, S. 1152–1158, 2003.
- [189] S. Timoshenko, „Mathematical Determination of the Modulus of Elasticity,” *Mech. Eng.*, Vol. 45, S. 259–260, 1923.
- [190] D. G. Ashwell, „The Anticlastic Curvature of Rectangular Beams and Plates,” *J. R. Aeron. Soc.*, Vol. 54, 1950.
- [191] L. F. Campanile, R. Jähne, und A. Hasse, „Exact analysis of the bending of wide beams by a modified elastica approach,” *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, Vol. 225, S. 2759–2764, 2011.
- [192] W. C. Young und R. G. Budynas, *Roark's Formulas for Stress and Strain*, 7. Aufl. McGraw-Hill, New York, 1989.
- [193] G. J. McShane, M. Boutchich, A. Srikantha Phani, D. F. Moore, und T. J. Lu, „Young's modulus measurement of thin-film materials using micro-cantilevers,” *Journal of Micromechanics and Microengineering*, Vol. 16, S. 1926–1934, 2006.
- [194] P. Angeli, F. de Bona, und M. G. Munteanu, „Flexural stiffness of leaf springs for compliant micromechanisms,” *J. Mech. Eng. Sci.*, Vol. 222(c12), S. 2505–2511, 2008.
- [195] J. Mencík und E. Quandt, „Determination of elastic modulus of thin films and small specimens using beam bending methods,” *J. Mater. Res.*, Vol. 14, S. 2152, 1999.
- [196] J. P. Meijaard, *IUTAM Symposium on Dynamics Modeling and Interaction Control in Virtual and Real Environments*, Serie IUTAM Bookseries. Springer, Netherlands, 2011, Vol. 30, ch. Refinements of classical beam theory for beams with a large aspect ratio of their cross-sections, S. 285–292.
- [197] J. R. Looker und J. Sader, „Flexural Resonant Frequencies of Thin Rectangular Cantilever Plates,” *Journal of Applied Mechanics*, Vol. 75, S. 011007, 2008.

- [198] E. Reissner und M. Stein, „Torsion and Transverse Bending of Cantilever Plates,” *N.A.C.A. Technical Note*, Vol. 2369, 1951.
- [199] W. H. Bragg und W. L. Bragg, „The Reflection of X-rays by Crystals,” *Proceedings of the Royal Society of London, Series A*, Vol. 88, Nr. 605, S. 428–438, 1913.
- [200] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*. Dover Publications, Inc., New York, 1990, Reprint. Originally published: Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co., 1969.
- [201] P. Scherrer, „Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” *Göttinger Nachrichten*, Vol. 2, S. 98, 1918.
- [202] A. L. Patterson, „The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination,” *Physical Review*, Vol. 56, Nr. 15, S. 978–982, 1939.
- [203] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- [204] G. K. Williamson und W. H. Hall, „X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram,” *Acta Metall*, Vol. 1, Nr. 22, 1953.
- [205] U. T und T. G., „The Effect of Dislocation Contrast on X-Ray Line Profiles in Untextured Polycrystals,” *phys. stat. sol. (a)*, Vol. 171, S. 425–434, 1999.
- [206] T. Ungár und B. A., „The effect of dislocation contrast on xray line broadening: A new approach to line profile analysis,” *Applied Physics Letters*, Vol. 69, Nr. 21, S. 3173–3175, 1996.
- [207] C. Pantea, J. Gubicza, T. Ungar, G. A. Voronin, und T. W. Zerda, „Dislocation density and graphitization of diamond crystals,” *Physical Review B*, Vol. 66, S. 094106, 2002.
- [208] L. Fayette, M. Mermoux, B. Marcus, F. Brunet, P. Germi, M. Pernet, L. Abello, G. Lucazeau, und J. Garden, „Analysis of the fine structure of the Raman line and of X-ray reflection profiles for textured CVD diamond films,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 4, S. 1242–1250, 1995.
- [209] L. G. Schulz, „A Direct Method of Determining Preferred Orientation of a Flat Reflection Sample Using a Geiger Counter X-Ray Spectrometer,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 20, S. 1030–1033, 1949.
- [210] S. Suwas und R. K. Ray, *Crystallographic Texture of Materials*. Springer-Verlag London, 2014, ch. Chapter 2: Representation of Texture, S. 11–38.
- [211] H. J. Bunge, „New concepts of texture analysis and their contribution to our understanding of materials properties,” in *Applied Crystallography - Proceedings of the XVII Conference*, H. Morawiec und S. Danuta, Hrsgg. World Scientific, 1997, S. 226–238.
- [212] F. J. Humphreys und M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*,

2. Aufl. Elsevier, 2004, ch. Appendix I: Texture, S. 527--540.
- [213] H. J. Bunge, *Texture Analysis in Materials Science: Mathematical Methods*. Elsevier, 2013.
- [214] R. Hielscher und H. Schaeben, „A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm,” *Applied Crystallography*, Vol. 41, S. 1024--1037, 2008.
- [215] F. Bachmann, R. Hielscher, und H. Schaeben, „Texture Analysis with MTEX - Free and Open Source Software Toolbox,” *Solid State Phenomena*, Vol. 160, S. 63--68, 2010.
- [216] U. Onken, J. Rarey-Nies, und J. Gmehling, „The Dortmund Data Bank: A Computerized System for Retrieval, Correlation, and Prediction of Thermodynamic Properties of Mixtures,” *International Journal of Thermophysics*, Vol. 10, Nr. 3, S. 739--747, 1989.
- [217] F. Knoop, C. G. Peters, und W. B. Emerson, „A Sensitive Pyramidal-Diamond Tool for Indentation Measurements,” *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, Vol. 23, S. 39--61, 1939.
- [218] W. Grellmann und S. Seidler, *Kunststoffprüfung*. Hanser, 2005.
- [219] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, 2. Aufl., F. F. Ling, Hrsg. Springer, 2004.
- [220] W. C. Oliver und G. M. Pharr, „Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,” *J. Mater. Res.*, Vol. 19, 2004.
- [221] K. Durst und M. Göken, „Nanoindentierung - Eine Sonde für die lokalen mechanischen Eigenschaften,” in *Met. Sonderband 36 (Metallographietagung 2004, Bochum, 2004)*, M. Pohl, Hrsg. Frankfurt: Informationsgesellschaft, 2004, S. 319--328.
- [222] S. P. Baker und W. D. Nix, „Mechanical properties of compositionally modulated Au-Ni thin films: Nanoindentation and microcantilever deflection experiments,” *J. Mater. Res.*, Vol. 9, S. 3131--3144, 1994.
- [223] T. Stolarski, Y. Nakasone, und S. Yoshimoto, *Engineering Analysis with ANSYS Software*. Butterworth-Heinemann, 2008.
- [224] M. A. Hopcroft, W. D. Nix, und T. W. Kenny, „What is the Young's Modulus of Silicon?” *Journal of Microelectromechanical Systems*, Vol. 19, S. 229--239, 2010.
- [225] N. Wiora, M. Mertens, M. Mohr, K. Brühne, und H.-J. Fecht, „Piezoresistivity of n-type conductive ultrananocrystalline diamond,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 70, S. 145--150, 2016.
- [226] C. Serre, P. Gorostiza, A. Perez-Rodriguez, F. Sanz, und J. R. Morante, „Measurement of micromechanical properties of polysilicon microstructures with an atomic force

- microscope," *Sensors and Actuators A*, Vol. 67, S. 215--219, 1998.
- [227] C. Serre, A. Perez-Rodriguez, J. R. Morante, P. Gorostiza, und J. Esteve, „Determination of micromechanical properties of thin films by beam bending measurements with an atomic force microscope," *Sensors and Actuators*, Vol. 74, S. 134--138, 1999.
- [228] E. Sillero, O. A. Williams, V. Lebedev, V. Cimalla, C.-C. Röhlig, C. E. Nebel, und F. Calle, „Static and dynamic determination of the mechanical properties of nanocrystalline diamond micromachined structures," *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 19, S. 115016, 2009.
- [229] O. Lueger, *Lexikon der gesamten Technik und ihrer Hilfswissenschaften*. Deutsche Verlags-Anstalt, 1904.
- [230] T.-Y. Zhang, M.-H. Zhao, und C.-F. Quian, „Effect of substrate deformation on the microcantilever beam-bending test," *J. Mater. Res.*, Vol. 15, S. 1868--1871, 2000.
- [231] F. Ericson, S. Greek, J. Söderkvist, und J. Schweitz, „High-sensitivity surface micromachined structures for internal stress and stress gradient evaluation," *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 7, S. 30, 1997.
- [232] B. P. V. Drienenhuizen, J. F. L. Goosen, P. J. French, und R. F. Wolffenbuttel, „Comparison of techniques for measuring both compressive and tensile stress in thin films," *Sensor Actuators A-Phys*, Vol. 37-38, S. 756--763, 1993.
- [233] J. Kusterer und E. Kohn, *CVD Diamond MEMS*. Wiley, 2009, ch. 18.
- [234] E. Kohn, M. Adamschik, P. Schmid, S. Ertl, und A. Flöter, „Diamond electro-mechanical micro devices - technology and performance," *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, S. 1684--1691, 2001.
- [235] W. Fang und J. A. Wicker, „Determining mean and gradient residual stresses in thin films using micromachined cantilevers," *J. Micromech. Microeng.*, Vol. 6, S. 301--309, 1996.
- [236] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der Theoretischen Physik VII, Elastizitätstheorie*, 7. Aufl. Harri Deutsch, 2010.
- [237] L. Valdes, „Resistivity measurements on germanium for transistors," *Proceedings of the IRE*, Vol. 42, S. 420--427, 1954.
- [238] D. H. Salow, H. Beneking, H. Krömer, und W. v. Münch, Hrsgg., *Der Transistor - Physikalische und technische Grundlagen*. Springer, 1963, Vol. 15te Ausgabe.
- [239] L. B. Valdes, „Effect of electrode spacing on the equivalent base resistance of point-contact transistors," *Proceedings of the I. R. E.*, Vol. 40, Nr. 11, S. 1429--1434, 1952.



- [240] D. G. Cahill und R. O. Pohl, „Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau,” *Physical Review B*, Vol. 35, S. 4067--4073, 1987.
- [241] J. H. Blackwell, „A Transient-Flow Method for Determination of Thermal Constants of Insulating Materials in Bulk Part I - Theory,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 25, S. 137--146, 1954.
- [242] S. E. Gustafsson und E. Karawacki, „Transient hot-strip probe for measuring thermal properties of insulating solids and liquids,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 54, Nr. 744, 1983.
- [243] D. G. Cahill, M. Katiyar, und J. R. Abelson, „Thermal conductivity of a-Si:H thin films,” *Physical Review B*, Vol. 50, S. 6077--6081, 1994.
- [244] H. S. Carslaw und J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, Oxford, 1959.
- [245] D. G. Cahill, „Thermal conductivity measurements from 30 to 750 K: the  $3\omega$  method,” *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 61, Nr. 2, S. 802--808, 1990.
- [246] S. M. Lee und D. G. Cahill, „Heat transport in thin dielectric films,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 81, S. 2590--2595, 1997.
- [247] R. Drosd und J. Washburn, „Some observations on the amorphous to crystalline transformation in silicon,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 53, Nr. 1, S. 397--403, 1982.
- [248] W. C. Oliver und G. M. Pharr, „An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments,” *J. Mater. Res.*, Vol. 1564, 1992.
- [249] C.-S. Yan, H.-K. Mao, W. Li, J. Qian, Y. Zhao, und R. J. Hemley, „Ultrahard diamond single crystals from chemical vapor deposition,” *Physica Status Solidi A*, Vol. 201, Nr. 4, S. R25--R27, 2004.
- [250] H. D. Espinosa, B. Peng, N. Moldovan, T. A. Friedmann, X. Xiao, D. C. Mancini, O. Auciello, J. Carlisle, C. A. Zorman, und M. Merhegany, „Elasticity, strength, and toughness of single crystal silicon carbide, ultrananocrystalline diamond, and hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 89, S. 073111, 2006.
- [251] H. D. Espinosa, B. Peng, B. C. Prorok, N. Moldovan, O. Auciello, J. A. Carlisle, D. M. Gruen, und D. C. Mancini, „Fracture strength of ultrananocrystalline diamond thin films - identification of Weibull parameters,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, S. 6076--6084, 2003.
- [252] B. Peng, C. Li, N. Moldovan, H. D. Espinosa, X. Xiao, O. Auciello, und J. A. Carlisle, „Fracture size effect in ultrananocrystalline diamond: Applicability of Weibull theory,”

- J. Mater. Res.*, Vol. 22, S. 913--925, 2007.
- [253] F. X. Wang G und S. Y., „Effective elastic moduli and interface effects of nanocrystalline materials,” *Chinese Science Bulletin*, Vol. 47, Nr. 17, S. 1493--1496, 2002.
- [254] M. Shaat und A. Abdelkefi, „Modeling of mechanical resonators used for nanocrystalline materials characterization and disease diagnosis of HIVs,” *Microsyst Technol*, 2015.
- [255] A. R. Krauss, D. M. Gruen, D. Zhou, T. G. McCauley, L. C. Qin, T. Corrigan, O. Auciello, und R. P. H. Chang, „Morphology and Electron Emission Properties of Nanocrystalline CVD Diamond Thin Films,” in *Symposium W – Chemical Aspects of Electronic Ceramics Processing*, Serie MRS Online Proceedings Library, Vol. 495, 1997.
- [256] X. Xiao, B. W. Sheldon, Y. Qi, und A. K. Kothari, „Intrinsic stress evolution in nanocrystalline diamond thin films with deposition temperature,” *Applied Physics Letters*, Vol. 92, S. 131908, 2008.
- [257] P. Hidnert und W. B. Gero, „Thermal Expansion of Molybdenum,” *Scientific Papers of the Bureau of Standards*, Vol. 19, S. 429--444, 1924.
- [258] G. M. Pharr, W. C. Oliver, und F. R. Brotzen, „On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation,” *J. Mater. Res.*, Vol. 7, Nr. 613, 1992.
- [259] M. Mohr, P. Gluche, K. Brühne, und H.-J. Fecht, „Stress Control in Nanocrystalline Chemical Vapor Deposition Diamond Layers,” *Quantum Matter*, Vol. 3, S. 400--405, 2014.
- [260] J. E. Graebner, „Measurements of specific heat and mass density in CVD diamond,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 5, S. 1366--1370, 1996.
- [261] D. J. Weidner, Y. Wang, und M. T. Vaughan, „Strength of Diamond,” *Science*, Vol. 226, 1994.
- [262] X. Yu, P. Raterron, J. Zhang, Z. Lin, L. Wang, und Y. Zhao, „Constitutive Law and Flow Mechanism in Diamond Deformation,” *Scientific Reports*, Vol. 2, S. 876, 2012.
- [263] R. Pfeiffer, H. Kuzmany, P. Knoll, S. Bokova, N. Salk, und B. Günther, „Evidence for trans-polyacetylene in nano-crystalline diamond films,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 12, S. 268--271, 2003.
- [264] R. Pfeiffer, „Dispersion of Raman Lines in Carbon Nanophases,” Doktorarbeit, Universität Wien, August 2004.
- [265] A. C. Ferrari und J. Robertson, „Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond,” *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, Vol. 362, S.

- 2477--2512, 2004.
- [266] S.-S. Gu, X.-J. Hu, und K. Huang, „Effects of annealing temperature on the microstructure and p-type conduction of B-doped nanocrystalline diamond films,” *Acta. Phys. Sin.*, Vol. 62, Nr. 11, 2013.
- [267] W. Schneider, J. Hammer, und H. Mughrabi, „Creep deformation and rupture behaviour of the monocrystalline superalloy CMSX4 - A comparison with the Alloy SRR 99,” *Superalloys 1992 (Seventh International Symposium)*, S. 589--598, 1992.
- [268] A. C. Ferrari und J. Robertson, „Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,” *Physical Review B*, Vol. 61, Nr. 20, 2000.
- [269] F. Klauser, R. Steinmüller-Nethl, R. Kaindl, E. Bertl, und N. Memmel, „Raman Studies of Nano- and Ultra-nanocrystalline Diamond films grown by hot-filament CVD,” *Chemical Vapor Deposition*, Vol. 16, S. 127--135, 2010.
- [270] S. R. Sails, D. J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, und D. Rodway, „Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 5, S. 589--591, 1996.
- [271] S. Praver, K. W. Nugent, D. N. Jamieson, J. O. Orwa, L. A. Bursill, und J. L. Peng, „The Raman spectrum of nanocrystalline diamond,” *Chemical Physics Letters*, Vol. 332, S. 93--97, 2000.
- [272] A. C. Ferrari und J. Robertson, „Origin of the 1150cm<sup>-1</sup> Raman mode in nanocrystalline diamond,” *Physical Review B*, Vol. 63, S. 121405, 2001.
- [273] B. Marchon, J. Gui, K. Grannen, C. G. Rauch, J. W. Ager, S. R. P. Silva, und J. Robertson, „Photoluminescence and Raman Spectroscopy in Hydrogenated Carbon Films,” *IEEE Transaction on Magnetics*, Vol. 33, Nr. 5, S. 3148--3150, 1997.
- [274] C. Casiraghi, A. C. Ferrari, und J. Robertson, „Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons,” *Physical Review B*, Vol. 72, S. 085401, 2005.
- [275] W. N. Findley, J. S. Lai, und K. Onaran, *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials*, Serie North-Holland Series in Applied Mathematics and Mechanics. North-Holland Publishing Company, 1976, Vol. 18.
- [276] H. Fey, „Plastische Deformation ultrananokristalliner Diamantfilme,” Bachelorarbeit, Universität Ulm, 2014.
- [277] A. Kriele, O. A. Williams, M. Wolfer, J. J. Hees, W. Smirnov, und C. E. Nebel, „Formation of nano-pores in nano-crystalline diamond films,” *Chemical Physics Letters*, Vol. 507, S. 253--259, 2011.
- [278] D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris,

- R. Merlin, und S. R. Phillpot, „Nanoscale thermal transport,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, S. 793, 2003.
- [279] M. L. Huberman und A. W. Overhauser, „Electronic Kapitza conductance at a diamond-Pb interface,” *Physical Review B*, Vol. 50, Nr. 5, S. 2865--2873, 1994.
- [280] S. Rossi, M. Alomari, Y. Zhang, S. Bychikhin, D. Pogany, J. M. R. Weaver, und E. Kohn, „Thermal analysis of submicron nanocrystalline diamond films,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 40, S. 69--74, 2013.
- [281] G. T. Hohensee, R. B. Wilson, und D. G. Cahill, „Thermal Conductance of metal-diamond interfaces at high pressure,” *Nature Communications*, Vol. 6, S. 6578, 2016.
- [282] K. E. Goodson, O. W. Käding, M. Rösler, und R. Zachai, „Experimental investigation of thermal conduction normal to diamond-silicon boundaries,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 77, Nr. 4, S. 1385--1392, 1995.
- [283] H. Verhoeven, A. Flöter, H. Reiß, R. Zachai, D. Wittorf, und W. Jäger, „Influence of the microstructure on the thermal properties of thin polycrystalline diamond films,” *Applied Physics Letters*, Vol. 71, S. 1329--1331, 1997.
- [284] V. Goyal, D. Kotchetkov, S. Subrina, M. Rahman, und A. A. Balandin, „Thermal conduction through Diamond-Silicon Heterostructures,” in *12th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems*, 2010.
- [285] G. E. Spriggs, *Properties of diamond and cubic boron nitride*, Landolt-Börnstein - Group VIII Advanced Materials and Technologies Aufl., P. Beiss, R. Ruthardt, und H. Warlimont, Hrsgg. Springer-Verlag GmbH, Vol. 2A2.
- [286] A. C. Victor, „Heat Capacity of Diamond at High Temperatures,” *Journal of Chemical Physics*, Vol. 36, S. 1903, 1962.
- [287] M. N. Touzelbaev und K. E. Goodson, „Impact of Nucleation Density on Thermal Resistance near Diamond-Substrate Boundaries,” *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 11, Nr. 4, S. 506--512, 1997.
- [288] R. Prasher, „Acoustic mismatch model for thermal contact resistance of van der Waals contacts,” *Applied Physics Letters*, Vol. 94, S. 041905, 2009.
- [289] M. D. Losego, M. E. Grady, N. R. Sottos, D. G. Cahill, und P. V. Braun, „Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces,” *Nature Materials*, Vol. 11, S. 502--506, 2012.
- [290] C. Monachon, G. Schusteritsch, E. Kaxiras, und L. Weber, „Qualitative link between work of adhesion and thermal conductance of metal/diamond interfaces,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 115, S. 123509, 2014.

- [291] A. C. Ferrari, A. Libassi, B. K. Tanner, V. Stolojan, J. Yuan, L. M. Brown, S. E. Rodil, B. Kleinsorge, und J. Robertson, „Density, sp<sup>3</sup> fraction, and cross-sectional structure of amorphous carbon films determined by x-ray reflectivity and electron energy-loss spectroscopy,” *Physical Review B*, Vol. 62, 2000.
- [292] C. Casiraghi, F. Piazza, A. C. Ferrari, D. Grambole, und J. Robertson, „Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 14, S. 1098–1102, 2005.
- [293] K. Benzhour, J. Szatkowski, F. Rozploch, und K. Stec, „The Influence of Argon on the Deposition and Structure of Poly-crystalline Diamond Films,” *Acta Phys Pol. A*, Vol. 118, S. 447, 2010.
- [294] D. C. Barbosa, P. R. P. Barreto, V. J. Trava-Airoldi, und E. J. Corat, „Growth and characterization of diamond micro and nano crystals obtained using different methane concentration in argon-rich gas mixture,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 19, S. 768–771, 2010.
- [295] S. Yang, Z. He, D. Zhu, und J. Gong, „Effect of pressure on nanocrystalline diamond films deposition by hot filament CVD technique from CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar gas mixture,” *2nd INEC 2008*, S. 928–930, 2008.
- [296] M. Amaral, A. J. S. Fernandes, M. Vila, F. J. Oliveira, und R. F. Silva, „Growth rate improvements in the hot-filament CVD deposition of nanocrystalline diamond,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 15, S. 1822–1827, 2006.
- [297] J. Emsley, *The Elements*. Clarendon Press, Oxford, 1989.
- [298] P. W. May, J. N. Harvey, J. A. Smith, und Y. A. Mankelevich, „Reevaluation of the mechanism for ultrananocrystalline diamond deposition from Ar/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> gas mixtures,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 99, S. 104907, 2006.
- [299] L. Chen, W. M. Mao, H. P. Feng, und F. X. Lu, „Texture Analysis of CVD free-standing Diamond Films,” *Solid State Phenomena*, Vol. 105, S. 421–426, 2005.
- [300] M. J. Fransen, J. t. Nijenhuis, J. H. A. Vasterink, R. L. Stolk, und J. J. Schermer, „Analysis of the Surface Morphology of CVD-grown diamond films with X-ray diffraction,” *Advances in X-ray Analysis*, Vol. 46, 2003.
- [301] R. E. Clausing, L. Heatherly, L. L. Horton, E. D. Specht, G. M. Begun, und Z. L. Wang, „Textures and morphologies of chemical vapor deposited (CVD) diamond,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 1, Nr. 5-6, S. 411–415, 1992.
- [302] R. Haubner und B. Lux, „Deposition of ballas diamond and nano-crystalline diamond,” *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 20, S. 93–100, 2002.
- [303] S. Jiao, A. Sumant, M. A. Kirk, D. M. Gruen, A. R. Krauss, und O. Auciello, „Mi-

- crostructure of ultrananocrystalline diamond films grown by microwave Ar-CH<sub>4</sub> plasma chemical vapor deposition with or without H<sub>2</sub>," *Journal of Applied Physics*, Vol. 90, Nr. 1, S. 118--122, 2001.
- [304] M. Szwarc, „The dissociation energy of the first N-H bond in Ammonia," *Journal of Chemical Physics*, Vol. 17, Nr. 5, 1949.
- [305] G. Z. Cao, J. J. Schermer, J. P. van Enckevort, W. A. L. M. Elst, und L. J. Giling, „Growth of {100} textured diamond films by the addition of nitrogen," *Journal of Applied Physics*, Vol. 79, S. 1357--1364, 1996.
- [306] V. Baranauskas, S. F. Durrant, M. C. Tosin, A. C. Peterlevitz, B. B. Li, und S. G. Castro, „Nitrogenated diamond produced by introducing ammonia into the gas feed in hot-filament CVD," *Thin Solid Films*, Vol. 355-356, S. 157--161, 1999.
- [307] M. Gerster, „Mikrostrukturierung von nanokristallinen Diamantfilmen durch Reaktives Ionenätzen," Bachelorarbeit, Universität Ulm und Hochschule Ulm, 2012.
- [308] X. Jiang, J. V. Harzer, B. Hillebrands, B. Wild, und P. Koidl, „Brillouin light scattering on chemical-vapor deposited polycrystalline diamond: Evaluation of the elastic moduli," *Applied Physics Letters*, Vol. 59, S. 1055, 1991.
- [309] L. Bruno, L. Pagnotta, und A. Poggialini, „Elastic characterization of cvd diamond by static and dynamic measurements," *J. Eur. Ceram. Soc.*, Vol. 26, S. 2419--2425, 2006.
- [310] V. P. Adiga, A. V. Sumant, S. Suresh, C. Gudeman, O. Auciello, J. A. Carlisle, und R. W. Carpick, „Mechanical stiffness and dissipation in ultra- nanocrystalline diamond microresonators," *Phys. Rev. B*, Vol. 79, S. 245403, 2009.
- [311] H. Tanei, N. Nakamura, H. Ogi, M. Hirao, und R. Ikeda, „Unusual elastic behavior of nanocrystalline diamond thin films," *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 100, S. 016804, 2008.
- [312] H. Tanei, K. Tanigaki, K. Kusakabe, H. Ogi, N. Nakamura, und M. Hirao, „Stacking-fault structure explains unusual elasticity of nanocrystalline diamonds," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 94, S. 041914, 2009.
- [313] V. P. Adiga, S. Suresh, A. Datta, J. A. Carlisle, und R. W. Carpick, „Thermomechanical stability of ultrananocrystalline diamond," *J. Appl. Phys.*, Vol. 111, S. 054913, 2012.
- [314] S. Michaelson und A. Hoffman, *Bonding and concentration of hydrogen and thermal stability of nanocrystalline diamond films*. William Andrew Publishing, Oxford, 2012, ch. Kapitel 8, S. 247--289.
- [315] C. F. Chen, C. C. Wu, C. L. Chen, S. Y. Sheu, und H.-C. Chang, „The size of interstellar nanodiamonds revealed by infrared spectra of CH on synthetic diamond nanocrystal surfaces," *J. Chem. Phys.*, Vol. 116(4), S. 1211, 2002.

- [316] Y.-R. Chen, H.-C. Chang, C.-L. Cheng, C.-C. Wang, und J.-C. Jiang, „Size dependence of CH stretching features on diamond nanocrystal surfaces: Infrared spectroscopy and density functional theory calculations,” *J. Chem. Phys.*, Vol. 119(20), S. 10626, 2003.
- [317] C. Liu, X. Xiao, J. Wang, B. Shi, V. P. Adiga, R. W. Carpick, J. A. Carlisle, und O. Auciello, „Dielectric properties of hydrogen-incorporated chemical vapor deposited diamond thin films,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 102, S. 074115, 2007.
- [318] F. J. H. Guillén, K. Janischowsky, W. Ebert, und E. Kohn, „Nanocrystalline diamond films for mechanical applications,” *phys. stat. sol. (a)*, Vol. 201, Nr. 11, S. 2553--2557, 2004.
- [319] O. Auciello, J. Birrell, J. A. Carlisle, J. E. Gerbi, X. Xiao, B. Peng, und H. D. Espinosa, „Materials science and fabrication processes for a new MEMS technology based on ultrananocrystalline diamond thin films,” *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 16, Nr. R539, 2004.
- [320] D. K. Reinhard, T. A. Grotjohn, M. Becker, M. K. Yaran, T. Schuelke, und J. Asmussen, „Fabrication and properties of ultranano, nano and microcrystalline diamond membranes and sheets,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement and Phenomena*, Vol. 22, Nr. 2811, 2004.
- [321] H. D. Espinosa, B. Peng, N. Moldovan, T. A. Friedmann, X. Xiao, D. C. Mancini, O. Auciello, J. Carlisle, C. A. Zorman, und M. Merhegany, „Elasticity, strength, and toughness of single crystal silicon carbide, ultrananocrystalline diamond, and hydrogen-free tetrahedral amorphous carbon,” *Applied Physics Letters*, Vol. 89, Nr. 073111, 2006.
- [322] B. Peng, C. Li, N. Moldovan, und H. D. Espinosa, „Fracture size effect in ultrananocrystalline diamond: Applicability of Weibull theory,” *Journal of Materials Research*, Vol. 22, Nr. 4, S. 913--925, 2006.
- [323] F. J. H. Guillén, K. Janischowsky, J. Kusterer, W. Ebert, und E. Kohn, „Mechanical characterization and stress engineering of nanocrystalline diamonds films for MEMS applications,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 14, Nr. 3-7, S. 411--415, 2005.
- [324] G. F. Cardinale und C. J. Robinson, „Fracture strength measurement of filament assisted CVD polycrystalline diamond films,” *J. Mater. Res.*, Vol. 7, S. 1432, 1992.
- [325] T. E. Steyer, K. T. Faber, und M. D. Drory, „Fracture strength of free-standing chemically vapor-deposited diamond films,” *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 66, Nr. 3105, 1995.
- [326] F. X. Lu, Z. Jiang, W. Z. Tang, T. B. Huang, und J. M. Liu, „Accurate measurement

- of strength and fracture toughness for miniature-size thick diamond-film samples by three-point bending at constant loading rate," *Diamond and Related Materials*, Vol. 10, S. 770--774, 2001.
- [327] C. S. J. Pickles, „The fracture stress of chemical vapour deposited diamond," *Diamond and Related Materials*, Vol. 11, S. 1913--1922, 2002.
- [328] S. E. Coe und R. S. Sussmann, „Optical, thermal and mechanical properties of CVD diamond," *Diamond and Related Materials*, Vol. 9, S. 1726--1729, 2000.
- [329] I. A. Ovid'ko, „Review on the fracture processes in nanocrystalline materials," *J. Mater. Sci.*, Vol. 42, S. 1694--1708, 2007.
- [330] I. A. Ovid'ko und A. G. Scheinermann, „Triple junction nanocracks in deformed nanocrystalline materials," *Acta Mater*, Vol. 52, S. 1201--1209, 2004.
- [331] Z. D. Sha, P. S. Branicio, V. Sorkin, Q. X. Pei, und Y. W. Zhang, „Effects of grain size and temperature on mechanical and failure properties of ultrananocrystalline diamond," *Diamond and Related Materials*, Vol. 20, S. 1303--1309, 2011.
- [332] J. J. Gilman, „Why Silicon is Hard," *Science*, Vol. 261, S. 1436--1439, 1993.
- [333] R. A. Khmel'nitsky und A. A. Gippius, „Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure," *Phase Transitions*, Vol. 87, Nr. 2, S. 175--192, 2014.
- [334] G. Davies und T. Evans, „Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure," *Proc. R. Soc. Lond. A*, Vol. 328, S. 413--427, 1972.
- [335] L. V. Kuznetsov und Y. V. Butenko, *Ultrananocrystalline Diamond - Synthesis, Properties and Applications*, zweite Ausgabe Aufl. William Andrew, 2012, ch. 7. Diamond Phase Transitions at Nanoscale, S. 181--244.
- [336] G. Friedel und G. Ribaud, „A transformation of diamond at a high temperature," *Bull. Soc. franc. Minér.*, Vol. 47, Nr. 94, 1924.
- [337] C. Phaal, „Plastic Deformation of Diamond," *Philosophical Magazine*, Vol. 10, Nr. 107, S. 887--891, 1964.
- [338] R. K. Evans, T Wild, „Plastic Bending of Diamond Plates," *Philosophical Magazine*, Vol. 12, Nr. 117, S. 479--489, 1965.
- [339] J. W. Seal, M Menter, „Crystallographic slip in diamond," *Philosophical Magazine*, Vol. 44, Nr. 359, S. 1408--1410, 1953.
- [340] M. Tolansky, S Omar, „Observations on slip in found in a diamond," *Philosophical Magazine*, Vol. 44, Nr. 352, S. 514--518, 1953.
- [341] R. K. Evans, T Wild, „Plastic Deformation of Diamond at Temperatures below 1800°C," *Philosophical Magazine*, Vol. 13, Nr. 121, S. 209--210, 1966.



- [342] T. Suzuki, I. Yonenaga, und H. O. K. Kirchner, „Yield Strength of Diamond,” *Physical Review Letters*, Vol. 75, Nr. 19, 2010.
- [343] A. Mussi, D. Eyidi, A. Shiryayev, und J. Rabier, „TEM observations of dislocations in plastically deformed diamond,” *Phys. Status Solidi A*, Vol. 210, Nr. 1, S. 191–194, 2013.
- [344] J. Birrell, J. A. Carlisle, O. Auciello, D. M. Gruen, und J. M. Gibson, „Morphology and electronic structure in nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond,” *Applied Physics Letters*, Vol. 81, S. 2235–2237, 2002.
- [345] J. Birrell, J. E. Gerbi, O. Auciello, J. M. Gibson, D. M. Gruen, und J. A. Carlisle, „Bonding structure in nitrogen doped ultrananocrystalline diamond,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 93, S. 5606, 2003.
- [346] J. T. Paci, T. Belytschko, und G. C. Schatz, „Mechanical properties of ultrananocrystalline diamond prepared in a nitrogen-rich plasma: A theoretical study,” *Physical Review B*, Vol. 74, S. 184112, 2006.
- [347] T. Suzuki, I. Yonenaga, und H. O. K. Kirchner, „Yield Strength of Diamond,” *Physical Review Letters*, Vol. 75, Nr. 19, S. 3470–3472, 1995.
- [348] A. L. Ruoff, „On the yield strength of diamond,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 50, S. 3354–3356, 1979.
- [349] M. Engenhorst, J. Fecher, C. Notthoff, G. Schierning, R. Schmechel, und S. M. Rosiwal, „Thermoelectric transport properties of boron-doped nanocrystalline diamond foils,” *Carbon*, Vol. 81, S. 650–662, 2015.
- [350] K. Plamann, D. Fournier, E. Anger, und A. Gicquel, „Photothermal examination of the heat diffusion inhomogeneity in diamond films of sub-micron thickness,” *Diamond and Related Materials*, Vol. 3, S. 752–756, 1994.
- [351] M. Shamsa, S. Ghosh, I. Calizo, V. Ralchenko, A. Popovich, und A. A. Balandin, „Thermal conductivity of nitrogenated ultrananocrystalline diamond films on silicon,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 103, S. 083538, 2008.
- [352] J. E. Graebner, J. A. Mucha, L. Seibles, und G. W. Kammlott, „The thermal conductivity of chemical-vapor-deposited diamond films on silicon,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 71, S. 3143, 1992.
- [353] W. L. Liu, M. Shamsa, I. Calizo, A. A. Balandin, V. Ralchenko, A. Popovich, und A. Saveliev, „Thermal conduction in nanocrystalline diamond films: Effects of the grain boundary scattering and nitrogen doping,” *Applied Physics Letters*, Vol. 89, S. 171915, 2006.
- [354] D. T. Morelli, C. P. Beetz, und T. A. Perry, „Thermal conductivity of synthetic diamond

- films," *Journal of Applied Physics*, Vol. 64, S. 3063, 1988.
- [355] G. A. Slack und J. Bartram, „Thermal expansion of some diamondlike crystals," *Journal of Applied Physics*, Vol. 46, S. 89, 1975.
- [356] Y. Okada und Y. Tokumaru, „Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K," *Journal of Applied Physics*, Vol. 56, S. 314, 1984.
- [357] J. C. De Vos, „A new determination of the emissivity of tungsten ribbon," *Pysica*, Vol. XX, S. 690--714, 1954.
- [358] Y. Ozaki und R. H. Zee, „Investigation of thermal and hydrogen effects on emissivity of refractory metals and carbides," *Materials Science and Engineering*, Vol. A202, S. 134--141, 1995.
- [359] C. A. Wolden, „Critical Gas-Phase and Surface Reactions involved in the chemical vapor deposition of Diamond films," Ph.D. dissertation, Massachusetts Institute of Technology, 1995.
- [360] D. C. Barbosa, H. F. V. Nova, und M. R. Baldan, „Numerical Simulation of HFCVD Process Used for Diamond Growth," *Brazilian Journal of Physics*, Vol. 36, S. 313--316, 2006.
- [361] J. C. Richley, O. J. L. Fox, M. N. R. Ashfold, und Y. A. Mankelevich, „Combined experimental and modeling studies of microwave activated CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar plasmas for microcrystalline, nanocrystalline, and ultrananocrystalline diamond deposition," *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, S. 063307, 2011.
- [362] P. W. May, J. N. Harvey, N. L. Allan, J. C. Richley, und Y. A. Mankelevich, „Simulations of chemical vapor deposition diamond film growth using a kinetic Monte Carlo model and two-dimensional models for microwave plasma and hot filament chemical vapor deposition reactors," *Journal of Applied Physics*, Vol. 108, S. 114909, 2010.
- [363] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, und R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, Inc. New York, Chapman & Hall, Limited, London, 1954.
- [364] M. A. Kuczmarski, „Dimensionless Numbers Expressed in Terms of Common CVD Process Parameters," NASA Lewis Research Center, Cleveland, OH United States, Tech. Rep., 1999.

# Lebenslauf

## Markus Mohr

Geboren am:	20.12.1982
Geburtsort:	Memmingen
Familienstand:	ledig

### Universitäre Bildung

seit November 2011	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Institut für Mikro- und Nanomaterialien Universität Ulm
Oktober 2005 - Oktober 2011	Diplom Elektrotechnik Universität Ulm

### Berufliche Ausbildung

September 1999 - Juni 2002	Ausbildung zum Kommunikationselektroniker Jagdbombengeschwader 34, Allgäu 87766 Memmingerberg
----------------------------	---

### Schulbildung

September 2003 - Juli 2004	13. Klasse - Ausbildungsrichtung Technik Staatliche Berufsoberschule Kempten
September 2002 - Juli 2003	12. Klasse - Ausbildungsrichtung Technik Staatliche Berufsoberschule Memmingen
September 2001 - Juli 2002	Vorkurs (berufsbegleitend) Staatliche Berufsoberschule Memmingen
September 1995 - Juli 1999	Staatliche Wirtschaftsschule Memmingen
September 1989 - Juli 1995	Volksschule Heimertingen



## Online-Shops



**Fachliteratur und mehr -  
jetzt bequem online recher-  
chieren & bestellen unter:  
[www.vdi-nachrichten.com/](http://www.vdi-nachrichten.com/)  
Der-Shop-im-Ueberblick**



**Täglich aktualisiert:  
Neuerscheinungen  
VDI-Schriftenreihen**



Im Buchshop von [vdi-nachrichten.com](http://vdi-nachrichten.com) finden Ingenieure und Techniker ein speziell auf sie zugeschnittenes, umfassendes Literaturangebot.

Mit der komfortablen Schnellsuche werden Sie in den VDI-Schriftenreihen und im Verzeichnis lieferbarer Bücher unter 1.000.000 Titeln garantiert fündig.

Im Buchshop stehen für Sie bereit:

**VDI-Berichte** und die Reihe **Kunststofftechnik**:

Berichte nationaler und internationaler technischer Fachtagungen der VDI-Fachgliederungen

**Fortschritt-Berichte VDI:**

Dissertationen, Habilitationen und Forschungsberichte aus sämtlichen ingenieurwissenschaftlichen Fachrichtungen

**Newsletter „Neuerscheinungen“:**

Kostenfreie Infos zu aktuellen Titeln der VDI-Schriftenreihen bequem per E-Mail

**Autoren-Service:**

Umfassende Betreuung bei der Veröffentlichung Ihrer Arbeit in der Reihe Fortschritt-Berichte VDI

**Buch- und Medien-Service:**

Beschaffung aller am Markt verfügbaren Zeitschriften, Zeitungen, Fortsetzungsreihen, Handbücher, Technische Regelwerke, elektronische Medien und vieles mehr – einzeln oder im Abo und mit weltweitem Lieferservice

## Die Reihen der Fortschritt-Berichte VDI:

- 1 Konstruktionstechnik/Maschinenelemente
  - 2 Fertigungstechnik
  - 3 Verfahrenstechnik
  - 4 Bauingenieurwesen
- 5 Grund- und Werkstoffe/Kunststoffe
  - 6 Energietechnik
  - 7 Strömungstechnik
- 8 Mess-, Steuerungs- und Regelungstechnik
  - 9 Elektronik/Mikro- und Nanotechnik
  - 10 Informatik/Kommunikation
  - 11 Schwingungstechnik
- 12 Verkehrstechnik/Fahrzeugtechnik
  - 13 Fördertechnik/Logistik
- 14 Landtechnik/Lebensmitteltechnik
  - 15 Umwelttechnik
  - 16 Technik und Wirtschaft
- 17 Biotechnik/Medizintechnik
- 18 Mechanik/Bruchmechanik
- 19 Wärmetechnik/Kältetechnik
- 20 Rechnerunterstützte Verfahren (CAD, CAM, CAE CAQ, CIM ...)
  - 21 Elektrotechnik
  - 22 Mensch-Maschine-Systeme
- 23 Technische Gebäudeausrüstung

ISBN 978-3-18-376105-0