Aufbau, Eigenschaften und Verhalten von CVD-Diamantbeschichtungen auf WC-Co-Hartmetall

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Maschinenbau
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Jakob Grau M.Sc.

Tag der mündlichen Prüfung: 25.09.2026
Erster Gutachter: apl. Prof. Dr. rer. nat. Sven Ulrich
Zweite Gutachterin: Prof. Dr. rer. nat. Astrid Pundt

„Lieber eine gute Annahme als eine Murksmessung!“

Josef Arthur Svetly

Kurzfassung

Künstliche CVD-Diamantbeschichtungen eignen sich aufgrund ihrer größten Härte aller bekannten Materialien, der höchsten Wärmeleitfähigkeit überhaupt und der guten chemischen Beständigkeit hervorragend als Verschleißschutzschichten für Hartmetallwerkzeuge in der Zerspanung nicht Fe-haltiger metallischer Werkstoffe und sind als solche auch schon seit den 1980er Jahren kommerziell verfügbar und aktuell breit auf dem Markt etabliert.
Der Wachstumsmechanismus von CVD-Diamant lässt es dabei zu, die Korngröße, die Morphologie und den Anteil an sp^2- und sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Beschichtung zu variieren. Dies ermöglicht die anwendungsspezifische Schichtoptimierung. Ein höherer Diamantanteil steigert dabei die Härte und verbessert den Verschleißschutz. Ein höherer Anteil an sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen senkt die Steifigkeit, was aufgrund des geringeren Unterschieds zur Steifigkeit der meisten Hartmetallsubstrate die Spannungen in der Diamantschicht bei Belastung verringert und bei vorteilhafter Ausrichtung der Korngrenzen auch deren Bruchzähigkeit steigern kann.
Zur Qualitätssicherung bei Anwendung der CVD-Diamantschichten ist es daher unabdingbar, deren Diamantanteil quantitativ zu bestimmen. Um dies auch in einer breiten Masse umsetzen zu können, ist es notwendig eine einfach zugängliche und weit verbreitete Analysemethode wie die Raman Spektroskopie dafür zu verwenden, bei der keine Probenpräparation notwendig ist und die bei Normalbedingungen mit angemessenem Zeitaufwand stattfinden kann. Um aus den Raman Spektren Informationen über den Diamantanteil zu gewinnen, wurden vier CVD-Diamantschichten mit unterschiedlicher Morphologie, von nano- zu mikrokristallin, auf Silizium abgeschieden und deren chemische und morphologische Zusammensetzung bestimmt. Dafür wurden Informationen aus ERDA-, REM- und Raman Analysen verwendet, um über ein vereinfachtes CVD-Diamantmodell die Zusammensetzung in Bezug auf den Anteil des Korngrenzenmaterials zum Diamantkornvolumen, Anteil an sp^2- zu sp^3-hybridisierten Kohlenstoff in der Gesamtschicht und im Korngrenzenmaterial, die Dichte der Gesamtschicht sowie des Korngrenzenmaterials als auch die Korngröße und somit Morphologie zu bestimmen. Diese Ergebnisse wurden verifiziert über XRD-. XRR-, FTIR-, XPS- und AES-Messungen.
Daneben ist es für die Anwender von CVD-Diamantbeschichtungen als Verschleiß-schutzschichten von großem Interesse, die Versagenskriterien bei Belastung quantitativ bestimmen zu können. Einerseits kann so das volle Potential dieser Beschichtungen ausschöpfet werden und dadurch die wirtschaftlichen Vorteile im Vergleich zu Volldiamantwerkzeugen ausspielen zu können und andererseits um den Einfluss von Eigenschaften des Substrat-/Schichtsystems auf die Schichthaftung untersuchen zu können. Dafür sind in dieser Arbeit unterschiedliche Schichthaftungsmessmethoden entwickelt und an diamantbeschichteten Hartmetallproben durchgeführt worden. Dabei wurden drei unterschiedliche WC-Co-Hartmetallsubstrate verwendet DK120, CTS20D und EMT100, bei denen sowohl der Co-Binderanteil als auch die Korngröße variierte und diese mit mikro- und nanokristallinen CVD-Diamantschichten sowie einer sogenannten Gradientenschicht mit einer Morphologieänderung über die Schichtdicke hinweg beschichtet wurden.
Über Druck- und Abscherversuche lassen sich Aussagen über die kritische Schubspannung in der Grenzfläche nahezu uniaxial treffen, wobei mit erstgenannter Methode die Spannungen quantitativ bestimmbar sind. Zur Auswertung der beim Versagen vorliegenden Spannungen wurde sowohl eine FEM-Simulation verwendet, als auch eine analytische Berechnung durchgeführt. Der Druckversuch hat dabei den Vorteil, dass keine Probenpräparation notwendig ist und für die Versuche keine aufwändige und spezielle Messtechnik benötigt wird, sondern nur

eine Universalprüfmaschine notwendig ist, was eine Anwendung auch außerhalb von Forschungseinrichtungen erlaubt.

Über Kantenbelastungsversuche kann das anwendungsnahe Versagensverhalten quasistatisch als auch dynamisch untersucht und die zum Versagen führende Hauptnormalspannung in der Diamantbeschichtung bestimmt werden. Bei quasistatischer Belastung sind die ermittelten Hauptnormalspannungen nahe den Literaturwerten für die Bruchspannung von CVD-Diamant der jeweiligen Morphologie. Aus den Ergebnissen der dynamischen Kantenbelastungsversuche kann angenommen werden, dass CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall einen Risswachstumsmechanismus auch unterhalb der für ein quasistatisches Versagen notwendigen Spannungen aufweisen.

Die Ergebnisse zur Schichthaftung aus den neu entwickelten Methoden wurden zudem über eine bei CVD-Diamantschichten etablierte Messmethode, den Partikelstrahlversuch, validiert.

Über REM- und EDX-Messungen wurde die Elementverteilung an der Hartmetalloberfläche in den verschiedenen Prozesszuständen ermittelt und ein Versagen bei den Schichthaftungs-messungen in der Grenzfläche zwischen CVD-Diamantschicht und Hartmetall nachgewiesen.

Der Diamantanteil in den Beschichtungen auf den Hartmetallproben ist über die in dieser Arbeit entwickelten Methode aus der Auswertung des Raman Spektrums ermittelt und mit der Hauptnormalspannung bei Bruchlast verglichen worden. Dabei zeigt sich, dass mit zunehmendem Diamantanteil in der CVD-Beschichtung die kritische Hauptnormalspannung tendenziell linear ansteigt.

Durch Vergleiche zwischen den Probeneigenschaften und der Schichthaftung konnte kein Einfluss des Hartmetallsubstrates bezüglich der Oberflächenrauheit, der Hartmetallkorngröße und des Anteils des Co-Binders auf die Schichthaftung nachgewiesen werden. Während in dieser Arbeit Proben aus EMT100 eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit für eine größtenteils schlechte Schichthaftung zeigten, so ist es bei Proben der Hartmetallsubstrate CTS20D und DK120 unabhängig von der Morphologie der Diamantschicht möglich, dass die Diamantbeschichtung gute als auch schlechte Schichthaftung aufweisen.

Die in dieser Arbeit entwickelte Methode zur Bestimmung des Diamantanteiles in CVD-Diamantschichten und die neu entwickelten Schichthaftungsmessmethoden dieser Beschichtungen auf Hartmetall stellen einen guten Ansatz dafür da, zukünftig anwendungsnah Qualitätssicherung an CVD-Diamantbeschichtungen zu betreiben und den Einfluss der Probeneigenschaften auf die Schichthaftung CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall tiefer zu erforschen.

Abstract

Due to their high hardness, good thermal conductivity and good chemical resistance, artificial CVD diamond coatings are ideal as wear protection coatings for carbide tools in machining. They have been commercially available since the 1980s and are now widely established on the market.

The growth mechanism of CVD diamond allows the grain size and thus the morphology and the proportion of sp^3-hybridised carbon atoms in the coating to be varied, which also makes it possible to adapt the coating to the requirements of the application. A higher diamond content increases the hardness and thus the wear protection, while a higher proportion of sp^2-hybridised carbon atoms reduces the stiffness, which, due to the lower mismatch with the stiffness of most carbide substrates, reduces stresses in the diamond layer under load and, with favourable grain boundary alignment, can also increase its fracture toughness.

For quality assurance when using CVD diamond coatings, it is therefore necessary to quantitatively characterise their diamond content. In order to implement this on a large scale, it is necessary to use an easy-to-implement analysis method such as Raman spectroscopy, which is relatively widespread, does not require sample preparation and can be carried out under normal conditions in a reasonable measurement time. In order to obtain information about the diamond content from the Raman spectra, four CVD diamond coatings with different morphologies, ranging from nano- to microcrystalline, were deposited on silicon and their composition was determined. For this purpose, information from ERDA, SEM and Raman analyses was used to determine the composition in terms of grain boundary material to diamond grain volume ratio, the ratio of sp^2 to sp^3 hybridised carbon in the total layer and in the grain boundary material, the density of the total layer and the grain boundary material, as well as the grain size and thus the morphology. These results were verified by XRD, XRR, FTIR, XPS and AES measurements.

In addition, it is of great interest to users of CVD diamond coatings as wear protection coatings to be able to quantitatively determine the failure criteria under load, on the one hand in order to exploit the full potential of these coatings and thus demonstrate the economic advantages over solid diamond tools and, on the other hand, to be able to investigate the influence of the properties of the substrate/coating system on the coating adhesion. For this purpose, various coating adhesion measurement methods were developed in this work and carried out on diamond-coated carbide samples. Three different WC-Co carbide substrates were used: DK120, CTS20D and EMT100, in which both the Co binder content and the grain size varied, and these were coated with micro- and nanocrystalline CVD diamond layers and a gradient layer in which the morphology changes from mirco- to nanocrystalline due to the coating thickness.

Compression and shear tests can be used to make statements about the critical shear stress in the interface in a nearly uniaxial manner, whereby the former allows the stresses to be determined quantitatively. Both FEM simulation and analytical calculation were used to evaluate the stresses present at failure. The compression test has the advantage that no sample preparation is necessary and no complex equipment is required for the tests, which allows it to be used outside of research facilities.

Newly developed edge loading tests allow quasi-static and dynamic conclusions to be drawn about application related failure behaviour and the principal normal stress in the diamond coating that leads to failure to be determined. Under quasi-static loading, the main normal stresses determined are close to the literature values for the fracture stress of CVD diamond of the respective morphology. The dynamic edge loading tests have shown that CVD diamond

coatings on hard metal exhibit a crack growth mechanism even below the stresses required for quasi-static failure.
The results for layer adhesion obtained using the newly developed methods were also validated using a measurement method established for CVD diamond layers, namely the particle jet test.
SEM and EDX measurements were used to determine the element distribution on the carbide surface in the various process states, and a failure in the layer adhesion measurements at the interface between the CVD diamond layer and the carbide was demonstrated.
The diamond content in the coatings on the tungsten carbide samples was estimated using the Raman spectrum evaluation method developed in this work and compared with the principal normal stress at breaking load. This shows that the critical principal normal stress tends to increase linearly with increasing diamond content.
Comparisons between the sample properties and the layer adhesion did not reveal any influence from the tungsten carbide substrate in relation to surface roughness, grain size or the proportion of Co binder on the layer adhesion. While samples from EMT100 in this study show a very high probability of largely poor layer adhesion, samples from CTS20D and DK120 exhibit good and bad layer adhesion regardless of the morphology of the diamond layer.
The method developed in this work for determining the diamond content in CVD diamond coatings and the newly developed methods for measuring the adhesion of these coatings to carbide represent a good approach for conducting application-oriented quality assurance on CVD diamond coatings in the future and to investigate in greater depth the influence of sample properties on the layer adhesion of CVD diamond coatings on carbide.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung ..... **i**

Abstract ..... **iii**

Inhaltsverzeichnis ..... **v**

Abbildungsverzeichnis ..... **xi**

Tabellenverzeichnis ..... **xxxv**

Abkürzungsverzeichnis ..... **xxxvii**

Vorwort ..... **xli**

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **5**

2.1 CVD-Diamant 5

2.1.1 Kohlenstoffmodifikationen und Diamanteigenschaften 5

2.1.2 Wachstumsmodelle zum CVD-Diamantwachstum 7

2.1.2.1 Mikrokristallines CVD-Diamantwachstum 10

2.1.2.2 Nanokristallines CVD-Diamantwachstum 12

2.1.3 a-C:H als Korngrenzenmaterial bei CVD-Diamant 14

2.1.3.1 Untersuchungen zur Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials aus Wasserstoff sowie sp^3- und sp^2-hybridisiertem Kohlenstoff 14

2.1.3.2 Modell zur Zusammensetzung von a-C:H aus dem Verhältnis von sp^3/sp^2-hybridisierten Kohlenstoff und Wasserstoff 16

2.1.3.3 Dichte von a-C:H 17

2.1.4 Mechanische Eigenschaften von CVD-Diamant 19

2.1.5 Schichthaftungsmechanismen von CVD-Diamantschichten auf Hartmetall 21

2.1.6 Diamant als Verschleißschutzschicht auf Zerspanwerkzeugen 22

2.1.6.1 Diamant als Schneidstoff 22

2.1.6.2 Einfluss der unterschiedlichen Diamantmorphologien auf die Zerspanung 22

2.1.6.3 Einfluss der Schichtdicke 23

2.2 Hartmetall 23

2.2.1 Aufbau/Zusammensetzung 23

2.2.2 Herstellung von Hartmetallbauteilen 24

2.2.3 Bezeichnung der Hartmetalle nach Anwendungszweck 24

2.2.4 Eigenschaften von Hartmetall 25

2.2.5 Vorbehandlung von WC-Co Hartmetall für die CVD-Diamantbeschichtung 26

3 Methodik **29**

3.1 Verwendete Proben 29

3.1.1 Diamantschichten auf Si-Substraten 30

3.1.2 Diamantbeschichtete Hartmetallsubstrate 30

3.1.2.1 Verwendetes Hartmetall 30
3.1.2.2 Probenherstellung 32
3.2 Physikalische Messmethoden 38
3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie 38
3.2.2 Helium-Ionen-Mikroskopie 38
3.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie 39
3.2.4 Raman Spektroskopie 39
3.2.4.1 Funktionsprinzip 39
3.2.4.2 Raman Spektroskopie an CVD-Diamant 40
3.2.5 Infrarotspektroskopie 44
3.2.6 Röntgenbeugung 46
3.2.7 Röntgenreflektometrie 49
3.2.8 Elastische Rückstreudetektionsanalyse 51
3.2.9 Elektronenspektroskopie 53
3.2.9.1 Auger Elektronenspektroskopie 53
3.2.9.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie 55
3.2.10 Fokusvariation in der optischen Bildgebung 56
3.2.11 Ultraschallmessung zur E-Modul Bestimmung 57
3.3 Schichthaftungsmessungen von Hartstoffbeschichtungen 57
3.3.1 Stand der Technik der Schichthaftungsmessung von Hartstoffbeschichtungen 58
3.3.1.1 Indirekte Schichthaftungsmessmethoden 58
3.3.1.2 Methoden zur direkten Ermittlung der Versagenskriterien 60
3.3.1.2.1 Abschabversuche 60
3.3.1.2.2 Methoden mit geometrisch definierten Proben und definiert eingeleiteter Last 61
3.3.1.2.2.1 Biege- und Zug- und Druckversuche 61
3.3.1.2.2.2 Belastungsversuche auf Mikroebene mit Freistellung über FIB 62
3.3.1.2.2.3 Dauerversuche 62
3.3.1.3 Fazit zum Stand der Technik von Schichthaftungsmessmethoden von Hartstoffbeschichtungen 63
3.3.2 Neu entwickelte Methoden zur Bestimmung der Schichthaftung mit definierten Probengeometrien und definiert eingeleiteter Last 64
3.3.2.1 Druckversuch 64
3.3.2.2 Abscherversuche 66
3.3.2.3 Kantenbelastungsversuche 66
3.3.3 Berechnung der vorliegenden Spannungen während des Schichtversagens 67
3.3.3.1 Analytische Berechnung der mechanischen Spannungen bei der Schichtdelamination bei Substratdehnung 67
3.3.3.2 FEM-Simulation mit Bruchmechanischen Ansatz 70
3.3.3.2.1 Grundlagen zur FEM-Simulation 70

3.3.3.2.2 Cohesive zone model 72

4 Ergebnisse 74

4.1 Physikalische Analysemethoden 74

4.1.1 REM mit EDX Rasterelektronen- und He-Ionen-Mikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie 74

4.1.1.1 Diamantproben auf Silizium 75

4.1.1.1.1 Diamant auf Silizium Draufsicht 75

4.1.1.1.2 Diamant auf Silizium Bruchfläche 79

4.1.1.2 Diamantbeschichtung auf Hartmetall 82

4.1.1.2.1 Diamant auf Hartmetall Draufsicht 83

4.1.1.2.2 Laterale Korngröße von mikrokristallinem Diamant auf Hartmetall 83

4.1.1.2.3 Untersuchungen der Unterseite einer Diamantschicht nach Schichtdelamination vom Hartmetallsubstrat 88

4.1.1.2.4 Querschnittsaufnahmen der Bruchflächen von Diamantschichten auf Hartmetall 90

4.1.1.2.5 Analyse der Hartmetalloberfläche nach den verschiedenen Prozessschritten 91

4.1.1.3 Bestimmung des Eckenradius der geschliffenen Vierkantproben 96

4.1.2 Raman Spektroskopie 99

4.1.2.1 CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium 101

4.1.2.1.1 Vergleich von Einzelspektren 101

4.1.2.1.1.1 Anregung mit 514,5 nm 101

4.1.2.1.1.2 Anregung mit 325 nm 102

4.1.2.1.1.3 Anregung mit 633 nm 103

4.1.2.1.1.4 Vergleich der Raman Spektren bei grüner Anregung mit 514,5 nm und 532 nm 104

4.1.2.1.1.5 Einfluss der Anregungswellenlänge 105

4.1.2.1.2 Vergleich der Werte der Signale nach den approximierten Spektrumsverlauf 106

4.1.2.1.2.1 Homogenität der Diamantbeschichtungen 106

4.1.2.1.2.2 Normierte Untergrundsteigung m/I_G 109

4.1.2.1.2.3 Linienposition des G-Bands x_G 110

4.1.2.1.2.4 Diamant-Raman-Signal A_{Dia} 111

4.1.2.2 Diamantbeschichtungen auf Hartmetall 114

4.1.2.2.1 Mikrokristalline Diamantbeschichtungen auf Hartmetall 116

4.1.2.2.2 Nanokristalline Diamantbeschichtungen auf Hartmetall 120

4.1.2.2.3 Gradientenbeschichtungen auf Hartmetall 123

4.1.3 FTIR Infrarotspektroskopie 127

4.1.4 XRD Röntgenbeugung 131

4.1.4.1 Diamant auf Silizium ... 131
4.1.4.2 Diamant auf Hartmetall ... 135
4.1.5 XRR Röntgenreflektometrie ... 139
4.1.6 ERDA Elastische Rückstreudetektionsanalyse ... 140
4.1.6.1 Elementzusammensetzung der Diamantproben auf Silizium ... 141
4.1.6.2 Elementzusammensetzung der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall ... 144
4.1.7 Elektronenstrahlangeregte Elektronenspektroskopie ... 146
4.1.7.1 Kalibrierungsmessungen ... 146
4.1.7.2 Diamantbeschichtung auf Hartmetall ... 148
4.1.7.2.1 Mikrokristalline Diamantbeschichtung von CarbonCompetence auf DK120 ... 148
4.1.7.2.2 Nanokristalline Diamantbeschichtung von CarbonCompetence auf DK120 ... 150
4.1.7.3 Diamantbeschichtung auf Silizium ... 151
4.1.8 Röntgenstrahlangeregte Elektronenspektroskopie ... 153
4.1.8.1 Auswertung des XPS-Signals ... 154
4.1.8.2 Auswertung des AES-Signals ... 156
4.1.9 Ultraschallprüfung zur Bestimmung des E-Moduls ... 159
4.1.10 Focusvariation zur Rauheitsbestimmung ... 162
4.1.11 Fazit der Messungen über die verschiedenen physikalischen Analysemethoden ... 164
4.1.11.1 Übersicht der physikalischen Messmethoden zur Diamantcharakterisierung ... 164
4.1.11.2 Abschätzung der E-Module der unterschiedlichen Diamantmorphologien ... 165
4.2 Schichthaftungsmessungen ... 166
4.2.1 Partikelstrahlversuch ... 166
4.2.1.1 Versuchsdurchführung ... 167
4.2.1.2 Versuchsergebnisse ... 168
4.2.1.2.1 Vierkantproben ... 169
4.2.1.2.2 Rundproben ... 172
4.2.2 Druckversuche zur quantitativen Bestimmung der Schichthaftung ... 178
4.2.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung ... 178
4.2.2.2 Versuchsergebnisse ... 181
4.2.2.2.1 Druckversuche mit segmentierter Diamantbeschichtung ... 181
4.2.2.2.2 Druckversuche mit vollständiger Diamantbeschichtung auf der Mantelfläche ... 182
4.2.2.3 Auswertung ... 185
4.2.2.3.1 Auswertung Druckversuche mit segmentierter Diamantbeschichtung ... 186
4.2.2.3.1.1 FEM-Simulation der Schubspannung in der Grenzfläche bei Druckversuchen mit segmentierter Diamantbeschichtung ... 186

4.2.2.3.1.2 Berechnung von phänomenologischen Parametern für die analytische Beschreibung der Delamination aufgrund der FEM-Simulation 193
4.2.2.3.2 Auswertung der Druckversuche mit vollständiger Diamantbeschichtung auf der Mantelfläche 196
4.2.2.3.2.1 Analytische Auswertung des Risswachstums und der zum Versagen führenden Schubspannung 196
4.2.2.3.2.2 Auswertung über FEM-Simulation mit CZM für die Bruchmechanik 199
4.2.2.3.2.3 Analytische Berechnung des Spannungsverlaufs beim Druckversuch 205
4.2.3 Abscherversuche 211
4.2.3.1 Versuchsaufbau 211
4.2.3.2 Versuchsergebnisse 215
4.2.3.3 Simulation der Abscherversuche 218
4.2.3.4 Fazit zu den Abscherversuchen 224
4.2.4 Kantenbelastungsversuche 225
4.2.4.1 Versuchsaufbau 225
4.2.4.2 Versuchsergebnisse 228
4.2.4.2.1 Quasistatische Kantenbelastungsversuche 228
4.2.4.2.2 Dynamische Kantenbelastungsversuche 238
4.2.4.3 Simulation der Kantenbelastungsversuche 241
5 Diskussion 251
5.1 Charakterisierung CVD-Diamant 251
5.1.1 Auswertung der physikalischen Messmethoden 251
5.1.1.1 Auswertung der REM mit EDX und He-Ionen-Mikroskopie Aufnahmen 251
5.1.1.2 Auswertung der Raman Spektroskopie 254
5.1.1.2.1 Raman Untersuchung Diamantschichten auf Silizium 254
5.1.1.2.2 Raman Untersuchung Diamantschichten auf Hartmetall 256
5.1.1.3 Auswertung FTIR-Messung 257
5.1.1.4 Auswertung Röntgenreflektometrie XRR 257
5.1.1.5 Auswertung Elektronenspektroskopie 257
5.1.1.6 Vergleich Oberflächenrauheit 259
5.1.2 Modell zur Beschreibung der Zusammensetzung von CVD-Diamant 260
5.1.2.1 Modellbeschreibung 261
5.1.2.2 Erstellung des CVD-Diamantmodells 261
5.1.2.2.1 Bestimmung der Elementzusammensetzung im Diamantkorn und Korngrenzenmaterial und des Volumenanteils der Korngrenzen 262
5.1.2.2.2 Gesamtanteil an sp^3-gebundenem Kohlenstoff 264
5.1.2.2.3 Dichte des Korngrenzenmaterials und der Gesamtschicht 266

5.1.2.2.4 Bestimmung der Geometrieverhältnisse 268
5.1.2.3 Verifikation des erstellten CVD-Diamantmodells 269
5.1.2.3.1 Vergleich der Zusammensetzung des Korngrenzenmaterial $A_{sp^2,KG}$, $A_{sp^3,KG}$, $A_{H,KG}$ im ternären Diagramm für a-C:H 269
5.1.2.3.2 Vergleich Wasserstoffdichte mit FTIR-Messung 271
5.1.2.3.3 Vergleich der Elektronendichte mit XRR-Messung 274
5.1.2.3.4 Vergleich der Korngröße aus XRD-Experimenten 275
5.1.2.4 Zusammenfassung und Fazit zum erstellten CVD-Diamantmodell 276
5.1.2.4.1 Einordung der Plausibilität des CVD-Diamantmodells 278
5.1.2.4.2 Übersicht der ermittelten Kenngrößen des CVD-Diamantmodell 279
5.1.2.4.3 Vergleich Volumenanteil Korngrenzenmaterial mit Korngröße 281
5.1.2.4.4 Vergleich Wasserstoffanteil in der Gesamtschicht mit Korngröße 281
5.1.2.4.5 Vergleich Diamantanteil mit Korngröße 282
5.1.3 Interpretation der Raman Spektren von CVD-Diamant 283
5.1.3.1 Auswertung des Diamant-Raman-Signals 283
5.1.3.2 Auswertung des Diamantanteils ohne Diamant-Raman-Signal 286
5.1.4 Charakterisierung Diamantschichten auf Hartmetall über CVD-Diamantmodell 287
5.2 Schichthaftungsmessungen 291
5.2.1 Hartmetalloberfläche nach verschiedenen Prozessschritten 291
5.2.2 Diskussion zu den Schichthaftungsmessmethoden 292
5.2.2.1 Partikelstrahlversuch 292
5.2.2.2 Abscherversuche 293
5.2.2.3 Kantenbelastungsversuche 295
5.2.2.4 Druckversuche 299
5.2.2.5 Fazit zu den Schichthaftungsmessmethoden 303
5.2.3 Vergleich zwischen den Schichthaftungsmessungen 304
5.2.3.1 Vergleich der ermittelten Schubspannung 305
5.2.3.2 Energiefreisetzungsrate 308
5.2.4 Einfluss der Probeneigenschaften auf das Schichtversagen 309
6 Zusammenfassung 313
Literaturverzeichnis 319
Liste wissenschaftliche Veröffentlichungen 335
Danksagung 336
Anhang I
A. Raman Messung der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall III
B. Verlauf Wasserstoffanteil nach ERDA Messung XVIII

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Orbitalmodifikationen von ungebundenen Kohlenstoff, sp^2- und sp^3-hybridisiertem Kohlenstoff sowie die sich daraus ergebenden Kohlenstoffmodifikationen (nach [Theodosiou et al., 2020]) 6

Abbildung 2.2: Schema der am CVD-Diamantwachstum beteiligten Reaktionsprozesse, basierend auf einer schrittweisen Assoziation von CH_3-Radikalen in Verbindung mit atomaren Wasserstoff (nach [May, 2000]).....9

Abbildung 2.3: Vereinfachte Darstellung des sogenannten Bachmann Diagramms, bei dem die Wachstumsregionen von Kohlenstoffschichten in ein ternäres Diagramm, begrenzt von C-H-O, eingezeichnet sind. Unterhalb der Verbindungslinie CO-H findet kein Schichtwachstum statt. Oberhalb der CO-H-Verbindungslinie wird im Allgemeinen nicht-diamantartiger Kohlenstoff abgelagert, außer in einem schmalen Fenster in der Nähe der Verbindungslinie, bei dessen Parametern polykristalliner Diamant wächst. (nach [May, 2000]).....10

Abbildung 2.4: Schema des evolutionären Wachstums von mikrokristallinem CVD-Diamant. Die Pfeile weisen in die schnellste Wachstumsrichtung (nach [O. A. Williams, 2011]).....11

Abbildung 2.5: Darstellung eines Oktaeders mit einer ⟨110⟩ Ecke, einer ⟨100⟩ Spitze und benachbarten ⟨111⟩ Facetten (nach[Wild et al., 1990]) 11

Abbildung 2.6: Kristallformen für unterschiedliche α-Parameter. Die Pfeile geben die größte Kristallausdehnung dar und somit auch die schnellste Wachstumsrichtung an (nach [Wild et al., 1993]).....12

Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Wachstums von ballasartigen Partikeln, das das Auftreten einer bevorzugen ⟨110⟩-Orientierung hindeutet. Die Pfeile innerhalb der Körner zeigen die ⟨110⟩-Wachstumsrichtung an. Die REM-Aufnahme zeigt die ballasartige-Struktur eines einzelnen sphärolitischen nanokristallinen Partikels (nach [Silva et al., 2005]) 13

Abbildung 2.8: Integrierte C-H Absorptionsbanden normiert über die Schichtdicke über der durchschnittlichen Korngröße für CVD-Diamant bei unterschiedlicher Morphologie (Werte aus [Tang et al., 2007]) 15

Abbildung 2.9: Verlauf der Angus-Gleichgewichtskurve für das Verhältnis zwischen dem Anteil an Wasserstoff und Verhältnis zwischen sp^3- zu sp^2-hybridisiertem Kohlenstoff. Dargestellt sind Messergebnisse gegenüber dem theoretischen Verlauf (nach [Angus & Hayman, 1988] wobei diese sich auf [1] [Kaplan et al., 1985]; [2] [Grill et al., 1987] und [3] [Dischler et al., 1983] beziehen) 17

Abbildung 2.10: Dichte von a-C:H über den Wasserstoffgehalt (Datenpunkte aus [Kleber et al., 1991]) 18

Abbildung 2.11: Vergleich der Dichte von MD-simulierten a-C:H, in lila, nach [Blaudeck et al., 1993] und gemessenen Daten veröffentlicht in [Robertson, 2008]. Der Wasserstoffanteil ist für die MD-Simulierten Daten von Blaudeck noch mit angegeben. 19

Abbildung 2.12: Mögliche Schichthaftungsmechanismen zwischen zwei in Kontakt stehenden kondensierten Phasen (nach [Kachel, 2018]) 21

Abbildung 2.13: Darstellung der verschieden Arbeitsschritte beim ätzenden Vorbehandeln von Hartmetall für die Diamantbeschichtung (nach [Haubner & Kalss, 2010]) 27

Abbildung 3.1: Übersicht Herstellung und Unterscheidungsmerkmale der diamantbeschichteten Hartmetallvierkantstäben 33

Abbildung 3.2: Zeichnung der Probengeometrie von Kantenbelastungsvierkantproben mit der Markierung für die Oberkante. 34

Abbildung 3.3: Beispiel für eine diamantbeschichtete Vierkantprobe: Links liegt die Oberkante mit höherer Schichtdicke, da diese beim Beschichten näher an der Wärmequelle war. In hellgrau ist der diamantbeschichtete Bereich erkennbar, dieser endet noch am Vierkant. Rechts ist der ursprüngliche Zylinder erkennbar, aus dem der Vierkant geschliffen wurde. 35

Abbildung 3.4: Beispiel für eine mit CVD-Diamant beschichtete Rundprobe: Teilweise diamantbeschichteter Hartmetallrundstab mit dunkler Diamantbeschichtung und hell glänzendem unbeschichteten Bereich. Die Diamantschicht weist einen Schichtdickengradienten auf mit höchster Schichtdicke an Oberkante der Probe. 37

Abbildung 3.5: Schema der Raman Streuung (nach [DirectIndustry, 2024]) 40

Abbildung 3.6: Ausschnitt aus einer Transpolyacetylenkette 41

Abbildung 3.7: Beispiel einer Auswertung eines Raman Spektrums der Probe „hypernano“ bei Anregung mit 514,5 nm mit allen für CVD-Diamant möglichen vorherrschenden Raman Signalen 42

Abbildung 3.8: sp^3-Anteil in den Korngrenzen (nach [Ferrari & Robertson, 2000a]): a) Bestimmung über die Position des G-Bandes mit Anpassfunktion. b) Nach dem Verhältnis der Höhen des D-Bandes zum G-Band mit Anpassfunktion. 43

Abbildung 3.9: Beispiel eines FTIR-Absorptionsspektrums von nanokristalliem Diamant: eingezeichnet sind die angepassten CH-Absorptionsbänder mit deren Position (nach [Tang et al., 2007]) 45

Abbildung 3.10: Zusammenhang zwischen integrierter Absorption der C-H Schwingungsbänder der FTIR-Messung und der Wasserstoffdichte gemessen über thermische Effusion bei a-C:H. Die durchgezogene Linie dient einer Orientierungshilfe und die gestrichelte Linie stellt die beste lineare Beziehung der DLC-Datenpunkte durch den Ursprung dar (ohne den Ausreiser oben rechts) (nach [Ristein et al., 1998]) 46

Abbildung 3.11: Definition der unterschiedlichen Koordinatensysteme bei der Röntgenbeugung mit den entsprechenden Winkeln φ und ψ: P Probenkoordinatensystem, L Laborkoordinatensystem, K Kristallkoordinatensystem (nach [Klaus, 2009]) 47

Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion [Ashcroft & Mermin, 1976] (nach [Fischer, 2013] 47

Abbildung 3.13: Reflexion und Brechung von Röntgenstrahlen an Oberflächen bei verändertem Einfallwinkel (nach [Miho Yasaka, 2010]) 50

Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der ERDA-Funktionsweise: schwere Ionen als Primärteilchen treffen auf die Probenoberfläche und schlagen vorwiegend leichte Ionen als Sekundärteilchen aus und werden auch selbst reflektiert (nach [Instituto de Fisika - Universidade de São Paulo, 2025]).....52
Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Aufbaus eines ToF-ERDA Aufbaus (nach [Kivekäs et al., 2024]) 52
Abbildung 3.16:Schematische Darstellung des Auger-Meitner-Effektes [Wikipedia, 2024].....53
Abbildung 3.17: Beispiel von Auger Spektren, angeregt über Röntgenstrahlung XAES mit eingezeichnetem D-Parameter von Proben mit unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikation: hoch orientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) vollständig aus sp^2-gebundenem Kohlenstoff, nanokristallinen CVD-Diamantschichten mit Schichtdicken von 130 nm und 400 nm mit abgeschätzten sp^2-Gehalten von 3,5 % und 5 %, Diamantpulver mit einem abgeschätzten sp^2-Gehalt von 5 % sowie einem reinen Diamanten zum Kalibrieren mit 0 % sp^2-Gehalt. a) Gemessene C KLL Spektren der verschiedenenen Kohlenstoffmodifikationen. b) Erste Ableitung der Messungen in a) (nach [Liu et al., 2007].) 55
Abbildung 3.18: XPS-Spektrum im Bereich des C 1s Signals von Kohlenstoff einer mit Sauerstoff verunreinigten HOPG-Probe (nach [Theodosiou et al., 2020]) 56
Abbildung 3.19: Modi der Rissöffnung (nach [Anderson & Anderson, 2005]).....58
Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des Abschabversuches (nach [Xie et al., 2000]) 61
Abbildung 3.21: Schema der dynamischen Belastung mit einem kugelförmigen Prüfkörper auf einer schräg angebrachten beschichteten Probe (nach [Bouzakis et al., 2015]) 63
Abbildung 3.22: Schematische Darstellung des Druckversuchs zur Schichthaftungsmessung. Die unbelastete Probe wird mit einer Druckkraft F_D parallel zur Grenzfläche belastet und erfährt dadurch eine Längenänderung Δl. Dadurch entstehen in der Grenzfläche Schubspannungen τ_{Schub} 65
Abbildung 3.23: Schema des Abscherversuchs.....66
Abbildung 3.24: Darstellung des Kantenbelasungsversuchs im Querschnitt.....67
Abbildung 3.25: Schematische Darstellung eines Beschichtungsfragmets der Länge L auf einem zugbelasteten Substrat (nach [Handge, 2002]).....68
Abbildung 3.26: Schritte bei der Anwendung einer mechanischen FEM-Simulation (nach [Steinke, 2015]) 71
Abbildung 3.27: Verlauf der Reibspannung τ im Kontakt über den Gleitweg u beim CZM 73
Abbildung 4.1: REM-Abbildungen in Draufsicht auf die Oberflächen der CVD-Diamantschichten „nano“ und „hypernano“ mit unterschiedlicher Vergrößerung auf Silizium; a) „nano“ bei 5.000-facher Vergrößerung; b) „hypernano“ bei 5.000-facher Vergrößerung; c) „nano“ bei 16.000-facher Vergrößerung; c) „hypernano“ bei 16.000-facher Vergrößerung.....76

Abbildung 4.2: REM-Abbildungen in Draufsicht auf die Oberflächen der mikrokristallinen CVD-Diamantschichten auf Silizium: a) „mikro fein“; b) „mikro grob“ 77

Abbildung 4.3: He-Ionen Mikroskopieaufnahmen von a) der Diamantschicht „nano“ und b) der Diamantschicht „hypernano“. Bei beiden Aufnahmen wurde die Probenoberfläche um 60° verkippt. 77

Abbildung 4.4: Beispiel für eine Auswertung der lateralen Korngröße an einer REM-Aufnahme von mikrokristallinem Diamant mit der Software „Linecut for MATLAB“. Eingezeichnet sind zehn parallele, horizontale gleichmäßig verteilte Linien, bei denen die Korngrenzen markiert sind. 78

Abbildung 4.5: Laterale mittlere Korngröße der unterschiedlichen CVD-Diamantproben auf Silizium; a) Nanokristalline Proben; b) Mikrokristalline Proben 79

Abbildung 4.6: REM-Abbildungen der Bruchfläche der CVD-Diamantschichten unterschiedlicher Morphologie auf Silizium. Die jeweilige Schichtdicke an dieser Messstelle ist in der Abbildung mit angegeben, wobei bei den mikrokristallinen Schichten aufgrund der hohen Rauheit die minimale und maximale Schichtdicke angegeben ist. 80

Abbildung 4.7: Aus den REM-Aufnahmen der Bruchflächen bestimmte Mittelwerte der Schichtdicken mit Standardabweichung der vier Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Silizium. Der Mindestwert beschreibt dabei den kleinsten parallelen Abstand der Substratoberfläche zur Diamantoberfläche und der Maximalwert entsprechend den größten Abstand. 81

Abbildung 4.8: Hochaufgelöste He-Ionen-Querschnittsmikroskopieaufnahmen der Bruchfläche der Diamantschicht „nano“ auf Silizium in einem bereits vom Substrat abgelösten Bereich 82

Abbildung 4.9: Hochaufgelöste REM-Querschnittsaufnahmen der Bruchfläche der CVD-Diamantschicht „hypernano“ auf Silizium in einem bereits vom Substrat abgelösten Bereich 82

Abbildung 4.10: Ausgewählte REM-Aufnahmen in Draufsicht auf die Oberseite unterschiedlicher CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall 83

Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen der Oberfläche von einer mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf einer DK120 Vierkantprobe geschliffen von Barth und beschichtet von CarbonCompetence. Der Abstand zur Oberkante der Probe ist im jeweiligen Bild angegeben. 84

Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen von einer mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf einer CTS20D Vierkantprobe geschliffen von Barth und beschichtet von CarbonCompetence. Der Abstand zur Oberkante ist im jeweiligen Bild angegeben. 85

Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen von einer mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf einer DK120 Vierkantprobe geschliffen von Müller und beschichtet von CarbonCompetence. Der Abstand zur Oberkante ist im jeweiligen Bild angegeben. 86

Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen von einer mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf einer DK120 Vierkantprobe geschliffen von

Müller und beschichtet von Weber Technologies. Der Abstand zur Oberkante ist im jeweiligen Bild angegeben. 87

Abbildung 4.15: Vergleich der mittleren lateralen Korngröße zum Abstand der Oberkante bei mikrokristallinen Diamantbeschichtungen auf geschliffenen Hartmetallvierkantproben. Gestrichelt ist jeweils die exponentielle Annäherung dargestellt. 88

Abbildung 4.16: REM-Aufnahmen der Unterseite einer delaminierten Diamantbeschichtung: a) topologiesensitive SE-Aufnahme; b) elementsensitive BSE-Aufnahme 89

Abbildung 4.17: EDX-Spektren von einer Oberseite einer Diamantbeschichtung verglichen mit der Unterseite einer delaminierten Diamantbeschichtung 89

Abbildung 4.18: REM-Querschnittsaufnahmen an der Bruchfläche von CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall. a) nanokristalline CVD-Diamantbeschichtung; b) mikrokristalline Diamantbeschichtung; c) Gradientenschicht mit einer graduellen Morphologieänderung von mikrokristallin am Substrat zu nanokristallin an der Oberseite. 90

Abbildung 4.19: Schichtdicke der Diamantschicht der einzelnen Beschichtungschargen in Abhängigkeit des Abstandes zur Oberkante. Eingezeichnet sind die Mittelwerte samt deren Standardabweichung sowie gestrichelt eine lineare Anpassung zwischen den Mittelwerten 91

Abbildung 4.20: REM-Abbildung der Draufsicht einer typischen geschliffenen Hartmetalloberfläche 92

Abbildung 4.21: EDX-Analyse von geschliffenen Hartmetalloberflächen aus unterschiedlichen Hartmetallsorten von unterschiedlichen Schleiffirmen geschliffen. Die markierten Bereiche im linken Gesamtspektrum mit logarithmischer Auftragung sind im linken Diagramm vergrößert und linear aufgetragen. 93

Abbildung 4.22: Draufsichts-REM-Aufnahmen der vorbehandelten Hartmetalloberfläche bei unterschiedlichen Hartmetallsorten: a) DK120; b) CTS20D; c) EMT100 94

Abbildung 4.23: EDX-Analyse von für eine Diamantbeschichtung chemisch vorbehandelten Hartmetalloberflächen unterschiedlicher Hartmetallsorten, die von unterschiedlichen Schleiffirmen, Barth und Müller, geschliffen und alle von CarbonCompetence (CC) chemisch vorbehandelt wurden. Die im linken Diagramm mit logarithmischer Auftragung markierten Stellen sind im rechten vergrößert und linear dargestellt. 94

Abbildung 4.24: REM-Abbildung der Draufsicht einer freigelegten Hartmetalloberfläche nach der Delamination der Diamantbeschichtung: a) topologiesensitive SE-Aufnahme; b) elementsensitive BSE-Aufnahme 95

Abbildung 4.25: EDX-Analysen der freigelegten Hartmetalloberflächen nach der Delamination der Diamantbeschichtung auf unterschiedlichen Hartmetallsorten, von unterschiedlichen Schleiffirmen geschliffen und unterschiedlichen Beschichtern beschichtet, CC: CarbonCompetence, WT: Weber Technologies. Die im linken Diagramm mit

logarithmischen Auftragung markierten Stellen sind im rechten vergrößert und linear dargestellt. 96

Abbildung 4.26: REM-Aufnahmen zur Bestimmung des Eckenradius von von Müller geschliffenen und sandgestrahlten Proben. a) Draufsicht auf die Oberseite der Probe. b) Blick auf eine Querschnittsbruchfläche mit ca. 10 mm Abstand zur Oberkante. 97

Abbildung 4.27: Beispielbild für die Bestimmung des Eckenradius über REM-Aufnahmen an von Müller geschliffenen und sandgestrahlten Proben nach der Vorbehandlung und Diamantbeschichtung. a) SE-Aufnahme. b) BSE-Aufnahme 98

Abbildung 4.28: Beispielaufnahmen der REM-Messung des Eckenradius von Barth geschliffenen Proben nach der Vorbehandlung und Diamantbeschichtung. a) Bruchfläche mit Vierkant aus CTS20D und mikrokristalliner Diamantbeschichtung. b) Geschliffene Bruchfläche mit Vierkant aus DK120 und nanokristalliner Diamantbeschichtung 98

Abbildung 4.29: Über REM-Aufnahmen ermittelte Eckenradien der Hartmetallvierkantproben. Eingezeichnet sind der Mittelwert und die Standardabweichung 99

Abbildung 4.30: Raman Spektren mit Anpassungskurven bei einer grünen Anregung mit 514,5 nm der unterschiedlichen Diamantbeschichtungen auf Silizium in der Draufsicht bei 50-facher Vergrößerung 102

Abbildung 4.31: Raman Spektren und mit Anpassungskurven bei einer ultravioletten Anregung von 325 nm der Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Silizium in der Draufsicht bei 15-facher Vergrößerung 103

Abbildung 4.32: Raman Spektren und mit Anpassungskurven bei einer roten Anregung von 633 nm der unterschiedlichen Diamantbeschichtungen auf Silizium in der Draufsicht bei 5-facher Vergrößerung 104

Abbildung 4.33: Vergleich der Raman Spektren in Draufsicht der unterschiedlichen Diamantproben auf Silizium bei grüner Anregung unterschiedlicher Wellenlängen und Aufnahme mit unterschiedlichen Spektrometern. Die Vergrößerung des jeweilig verwendeten Objektivs ist mit angegeben. 105

Abbildung 4.34: Vergleich der Raman Spektren der vier verschiedenen Diamantproben auf Silizium bei Anregung mit Lasern unterschiedlicher Wellenlängen. 106

Abbildung 4.35: Vergleich der Ergebnisse aus den Raman Messungen im Querschnitt an der Bruchfläche bei Anregungswellenlänge 532 nm mit denen der Draufsicht auf die Probenoberfläche bei Anregungswellenlänge 514,5 nm. Oben: schematische Darstellung der Messposition im der Bruchfläche und in der Draufsicht; Mitte: Untergrundsteigung normiert über der Intensität des G-Signals aufgetragen über dem Abstand zur Grenzfläche sowie der Position auf der Probenoberfläche; Unten: Lage des G-Signals über dem Abstand zur Grenzfläche sowie der Position auf der Probenoberfläche entlang der eingezeichneten Mittelachse. 107

Abbildung 4.36: Über die Intensität des G-Bandes normierte Untergrundsteigung der Raman Spektren bei grüner Anregung aufgenommen von

unterschiedlichen Spektrometern mit Objektiven mit verschiedenen Vergrößerungen.....110
Abbildung 4.37: Linienposition des G-Bands x_G der Diamantbeschichtungen auf Silizium bei grüner Anregung: die Raman Untersuchungen wurden in Draufsicht und oberflächennaher Querschnittsmessung unter Verwendung unterschiedlichen Spektrometern und Objektivvergößerungen durchgeführt. 111
Abbildung 4.38: Vergleich des Diamant-Raman-Signals zum restlichen Spektrum bei grüner Anregung in Querschnitts- und Draufsichtsmesungen, wobei das Raman Signal bei unterschiedlichen Normierungen dargestellt ist. a) Messungen entlang des Querschnitts bei 100-facher Vergrößerung mit dem Spektrometer inVia bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm. b) Messungen an verschiedenen Positionen entlang der Mittelachse auf der Probenoberfläche in Draufsicht bei 50-facher Vergrößerung mit dem Spektrometer System 1000 bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm. 112
Abbildung 4.39: Vergleich des Diamant-Raman-Signals zur Summe aller Raman Signale der vier Diamantbeschichtungen auf Silizium: die zugehörigen Raman Spektren im Querschnitt und in Draufsicht wurden an verschiedenen Spektrometern aufgenommen bei jeweils unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Standardabweichung ist mit angegeben. Bei der Draufsichtsmessung bei 532 nm am LabRAM liegt nur eine Messung pro Probe vor, weshalb keine Standardabweichung angegeben werden kann. 113
Abbildung 4.40: Messposition der Raman Messungen von einer Diamantbeschichtung auf einer Hartmetallvierkantprobe. Eingezeichnet sind drei Messpositionen „oben“, „mitte“ und „unten“. Angegeben ist daneben noch die Bezugsrichtung des Abstandes der Messungen zur Oberkante. 114
Abbildung 4.41: Übersicht der Messpositionen der Raman Messungen von Diamantbeschichtungen auf Hartmetallproben. Angegeben ist der Abstand der Raman Messungen zur Oberkante der Hartmetallproben. Dabei wurden verschiedene Hartmetallsorten, Schleifer und Beschichter verwendet bzw. eingesetzt. Mit den schwarzen Kästen wird gekennzeichnet, welche Messungen miteinander verglichen werden. Die grünen Rahmen markieren einzelne Beschichtungschargen. 115
Abbildung 4.42: Vergleich der Raman Spektren von mikrokristallinen Diamantschichten aus unterschiedlichen Beschichtungschargen auf verschiedenen Hartmetallsubstraten: Die Raman Spektren wurden in verschiedenen Bereichen auf der Probenoberfläche aufgenommen. 116
Abbildung 4.43: Vergleich von mikrokristalline Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Diamantbeschichter auf den verschiedenem Hartmetallsubstrat von Rund- bzw. Vierkantproben: Anteil am Diamant-Raman-Signal im Vergleich zum gesamten Raman Signal, ausgenommen dem Untergrund, über den Abstand zur Oberkante. Proben aus der selben Charge sind in der Legende durch einen Rahmen

markiert. Gestrichelt sind die linearen Anpassungen bei logarithmischer Achsauftragung dargestellt. 117

Abbildung 4.44: Vergleich von mikrokristallinen Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Diamantbeschichter auf den verschiedenen Hartmetallsubstrat von Rund- und Vierkantproben: über die Höhe der Intensität des G-Signals I_G normierte Untergrundsteigung m. 118

Abbildung 4.45: Vergleich der mikrokristallinen Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Diamantbeschichter auf verschiedenen Hartmetallsorten als Rund- bzw. Vierkantproben: Integral der Intensität des UNCD1-Signals A_{UNCD1} geteilt durch das Integral der Intensität des gesamten Raman Signals ohne Untergrundsteigung A_{ges} über dem Abstand zur Probenoberkante. 119

Abbildung 4.46: Vergleich der an drei Bereichen auf der Probenoberfläche aufgenommenen Raman Spektren von nanokristallinen Diamantschichten aus unterschiedlichen Beschichtungschargen auf verschiedenen Hartmetallsubstraten 120

Abbildung 4.47: Vergleich der nanokristallinen Diamantbeschichtungen von unterschiedlichen Diamantbeschichtern auf verschiedenen Hartmetallsorten auf Rund- und Vierkantproben: Anteil des UNCD1-Signals A_{UNCD1} vom Gesamt-Raman-Signal ohne Untergrundsteigung A_{ges}. 121

Abbildung 4.48: Vergleich der nanokristallinen Diamantbeschichtungen von unterschiedlichen Diamantbeschichtern auf verschiedenen Hartmetallsorten auf Rund- und Vierkantproben: Anteil der Intensität des UNCD2-Signals A_{UNCD2} von der Gesamtintensität des Raman Signals ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung A_{ges}. 122

Abbildung 4.49: Vergleich der nanokristalline Diamantbeschichtungen von unterschiedlichen Diamantbeschichtern auf verschiedenen Hartmetallsorten auf Rund- und Vierkantproben: Intensitätsverhältnis des UNCD2-Signals A_{UNCD2} zum UNCD1-Signal A_{UNCD1}. 122

Abbildung 4.50: Vergleich der nanokristalline Diamantbeschichtungen von unterschiedlichen Diamantbeschichtern auf verschiedenen Hartmetallsorten auf Rund- und Vierkantproben: über die Intensität des G-Signals I_G normierte Untergrundsteigung m 123

Abbildung 4.51: Vergleich der Raman Spektren von Gradientdiamantschichten bei unterschiedlichem Abstand zur Probenoberkante. Die Beschichtungen stammen aus einer Beschichtungscharge und wurden auf zwei unterschiedlichen Hartmetallsubstraten abgeschieden. 124

Abbildung 4.52: Vergleich der Gradientdiamantbeschichtungen auf zwei verschiedenen Hartmetallsorten: Anteil des UNCD1-Signals an der Gesamtintensität des Raman Spektrums ohne Untergrundsteigung 125

Abbildung 4.53: Vergleich der Gradientdiamantbeschichtungen auf unterschiedlichem Hartmetallsubstraten auf Vierkantproben: Anteil der Intensität des UNCD2-Signals A_{UNCD2}von der Gesamtintensität des Raman Spektrums ohne Untergrundsteigung A_{ges}. 125

Abbildung 4.54: Vergleich der Gradientdiamantbeschichtungen auf unterschiedlichem Hartmetallsubtrat der Vierkantproben: Intensitätsverhältnis des UNCD2-Signals A_{UNCD2} zum UNCD1-Signal A_{UNCD1} über dem Abstand der Probenoberkante. 126
Abbildung 4.55: Vergleich der Gradientdiamantbeschichtungen auf unterschiedlichem Hartmetallsubstrat der Vierkantproben in Abhängigkeit des Abstands zur Probenoberkante: über die Intensität des G-Signals I_G normierte Untergrundsteigung m 127
Abbildung 4.56: Auswertung der FTIR-Messkurve von Probe „hypernano“ mit der linear angepassten Airy-Funktion....128
Abbildung 4.57: Vergleich der Absorptionsspektren der FTIR-Messungen der vier Diamantproben auf Silizium. Die Messungen wurden mit Gaußkurven nach [Tang et al., 2007] angepasst. 129
Abbildung 4.58: Absorptionsspektrum aus den FTIR-Messungen der vier Diamantschichten auf Silizium. Farbig hinterlegt sind Bereiche der möglichen Absorptionssignalposition. 130
Abbildung 4.59: Integral der Absorption über die verschiedenen Wellenlängen der unterschiedlichen Diamantproben 130
Abbildung 4.60: XRD-Diffraktogramme der vier Diamantproben auf Silizium ohne Normierung 132
Abbildung 4.61: Halbwertsbreiten (FWHM) der Röntgenbeugungsreflexe der vier Diamantbeschichtungen auf Silizium ermittelt nach Gaußanpassung der gemessenen XRD-Reflexe unter Berücksichtigung der Rachinger-Korrektur. Die Fehlerbalken stellen den mathematischen Fehler der Anpassung dar. 133
Abbildung 4.62: Über die Scherrer-Gleichung aus der Breite des (111)-Diamant-Reflexes berechnete Domänengrößen 133
Abbildung 4.63: Verhältnis zwischen der Intensität des Reflexes (111) und der Intensität des Reflexes (220) der unterschiedlichen Diamantschichten auf Silizium und von homogen verteilten Diamantpulver [National Bureau of Standards Circular 539, 1953] 134
Abbildung 4.64: Aus den XRD-Untersuchungen bestimmte Eigenspannung in der Diamantbeschichtungen abgeschieden auf Silizium. Der Fehler ist über die Unsicherheit des Anpassens der Lage des Reflexes berechnet. 135
Abbildung 4.65: XRD-Diffraktogramm der Diamantproben auf Hartmetall normiert auf den WC (001)-Reflex vom Hartmetallsubstrat. Der im linken Diagramm markierte Diamantreflex (111) ist im rechten Diagramm vergrößert dargestellt. 136
Abbildung 4.66: XRD-Diffraktogramm der (111)-Reflexe der Diamantproben auf Hartmetall mit Anpassung des Beugungsreflexes unter Berücksichtigung der Rachinger-Korrektur. Die beiden Linienanteile bedingt durch das Cu-K_α-Dublette sind ebenfalls eingezeichnet. 137
Abbildung 4.67: Halbwertsbreite FWHM des (111)-Diamant-Reflexes der beiden Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Hartmetall 138
Abbildung 4.68: Auswertung der Eigenspannung in der Diamantbeschichtungen abgeschieden auf Hartmetall über die XRD-Messung. Der Fehler ergibt

sich aus der Unsicherheit des Anpassens der Lage des Beugungsreflexes..... 138

Abbildung 4.69: XRR-Messung der Diamantschichten „nano“, „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ auf Silizium. In schwarz sin die Messdaten eingezeichnet und in rot die Anpassung der Messdaten über die XRR-Software. Der kritische Winkel zur Totalreflexion θ_c ermittelt über die XRR-Simulation durch die rot gestrichelte Linie dargestellt. 139

Abbildung 4.70: Beispiel für eine ERDA-Untersuchung: Messung an der Diamantprobe „nano“ auf Silizium. Gemessen wird die Energie der erfassten Ionen in Kanälen der Messverstärker gegenüber der Flugzeit der Ionen in der Messkammer 140

Abbildung 4.71: Tiefenprofile der Elementverteilung der Diamantproben auf Silizium, Auswertung über „Potku“: a) „nano“; b) „hypernano“; c) „mikro fein“; c) „mikro grob“; Die Tiefe in at./cm² wurden aus den Energie gegen Flugzeitdiagrammen berechnet und daraus die Tiefe in [nm] über die abgeschätzte Atomdichte der jeweiligen Probe bestimmt. Die gestrichelten Linien geben den Tiefenbereich an, aus dem Elementverteilung berechnet wird. Dieses Ergebnis ist jeweils mit angegeben. Die Anteile der Elemente leichter als Kupfer sind berechnet nach der Rückstreuung dieser Atome und das Element Tantal, schwerer als Kupfer, über die Rückstreuung der anregenden Kupferionen..... 142

Abbildung 4.72: Sauerstoffanteil in Atomprozent nach ERDA-Messungen der Diamantbeschichtungen verschiedener Morphologie auf Silizium 143

Abbildung 4.73: Wasserstoffanteil in Atomprozent nach ERDA-Messungen der einzelnen Diamantproben 143

Abbildung 4.74: Diamantbeschichtete Vierkanthartmetallprobe auf Probenhalter für ERDA-Messung. Eigenzeichnet sind die Positionen der Messstellen der ERDA Messungen. 144

Abbildung 4.75: Wasserstoffanteil aus ERDA von diamantbeschichteten Hartmetallsubstraten in Abhängigkeit des Abstandes zur Probenoberkante. Die gestrichelten Linien haben jeweils einen parabelförmigen Verlauf. Proben von CarbonCompetence sind mit CC bezeichnet und Proben von Weber Technologies mit WT. 145

Abbildung 4.76: Sauerstoffanteil aus ERDA in Diamantschichten auf Hartmetall in Abhängigkeit des Abstandes zur Probenoberkante. Proben von CarbonCompetence sind mit CC bezeichnet und Proben von Weber Technologies mit WT. 145

Abbildung 4.77: Ausgewählte Beispielspektren der Kalibrierungsmessung der elektronenstrahlangeregten Auger Elektronenspektroskopie: erste Ableitung des AES-Spektrums eines a) Diamantsplitter; b) Graphittiegel. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassfunktionen rund um die Extremwerte $x_{o\ Diamant}$, $x_{o\ Graphit}$ und x_u dar. 147

Abbildung 4.78: Geschnittene Hartmetallscheiben eines diamantbeschichteten Hartmetallrundstabes zum Brechen der Scheibe im Rezipienten des Rasterelektronenmikrosops für die elektronenstrahlangeregte AES-Messung. 148

Abbildung 4.79: Messung der elektronenstrahlangeregten Auger Elektronenspektren von mikrokristallinem Diamant auf Hartmetall. Oben: REM-Aufnahme der Bruchfläche mit in gelb markierter Linie, entlang der die Einzelmessungen durchgeführt wurden. Unten links: Verlauf der ersten Ableitung der AES-Spektren von ausgewählten Einzelmessungen. Unten rechts: Lage der Extremwerte $x_{o,Graphit}$, $x_{o,Diamant}$ und x_u der Einzelmessungen sowie das Verhältnis der Schulterhöhe bei $x_{o,Graphit}$ und bei $x_{o.Diamant}$. 149

Abbildung 4.80: Messung der elektronenstrahlangeregten Auger Elektronenspektren von nanokristallinem Diamant auf Hartmetall. Oben: REM-Aufnahme der Bruchfläche mit in gelb markierter Linie, entlang der die Einzelmessungen durchgeführt wurden. Unten links: Verlauf der ersten Ableitung der AES-Spektren von ausgewählten Einzelmessungen. Unten rechts: Lage der Extremwerte $x_{o,Graphit}$, $x_{o,Diamant}$ und x_u der Einzelmessungen sowie das Verhältnis der Schulterhöhe bei $x_{o,Graphit}$ und $x_{o.Diamant}$.. 150

Abbildung 4.81: Auswertung der elektronenstrahlangeregten AES-Untersuchungen an den Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Silizium: Lage der Extremwerte $x_{o,Graphit}$, $x_{o,Diamant}$ und x_u der Einzelmessungen sowie das Verhältnis der Schulterhöhe bei $x_{o,Graphit}$ und $x_{o.Diamant}$ 152

Abbildung 4.82: Eingedrückter CVD-Diamant in Graphenpulver für die Kalibrierungsmessungen der röngenstrahlungsangeregte Elektronenspektroskopie. Eingezeichnet sind die Positionen 01-12 der einzelnen Messungen und in blau beispielhaft die Messfleckgröße über der Position 02.....154

Abbildung 4.83: Beispiel für das Ergebnis einer XPS-Messung an der Probe „nano“ auf Silizium 155

Abbildung 4.84: C 1s-Signal der XPS-Kalibrierungsmessungen an den verschiedenen Messpositionen mit dem Übergang von Graphen bei pos01 bis Diamant an pos12. Blau gestrichelt ist der Verlauf des Maximums dieser Messungen eingezeichnet. 155

Abbildung 4.85: XPS-Signal für Kohlenstoff bei 285 eV der vier Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologien auf Silizium.....156

Abbildung 4.86: Beispiel für eine Anpassung des C KLL-Spektralbereiches bei 1230 eV der Diamantprobe „nano“ 157

Abbildung 4.87: Erste Ableitung des röntgenstrahlangeregten AES C KLL-Signals der Kalibrierungsmessungen an den verschiedenen Messpositionen mit dem Übergang von Graphen bei pos01 bis Diamant an pos12. In blau gestichelt sind der Verlauf der Position des Maximums x_max und des Minimums x_min eingezeichnet. 157

Abbildung 4.88: Röntgenangeregte C KLL-Auger Spektren der vier Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Moprhologie auf Silizium: a) AES-Spektrum; b) erste Ableitung des Spektrums mit Kennzeichnung der Position der Maximalwerte x_max und Minimalwerte x_min.....158

Abbildung 4.89: Auswertung der röngenstrahlangereten C KLL AES Messungen: a) Lage der Extremwerte der Ableitung. b) D-Parameter 159
Abbildung 4.90: Verwendetes Ultraschallsystem MANTIS von Karl Deutsch mit Prüfkopf 64 E 0,85 x 10 zur Messung der longitudinalen Schallgeschwindigkeiten in Hartmetallrundproben 160
Abbildung 4.91: Gemessene Schallgeschwindigkeit der beschichteten Hartmetallproben mit der Standardabweichung zur Berechnung des E-Moduls 160
Abbildung 4.92: Berechneter E-Modul der unterschiedlichen Hartmetallsorten der beschichteten Hartmetallproben 161
Abbildung 4.93: Vergleich der ermittelten E-Modulwerte mit Literaturvergleichswerten aus nach Kolaska [Hans Kolaska, 1992] nach den Kobaltanteil 161
Abbildung 4.94: Beispiel für die über Focusvariation bestimmte Topologie von flachgeschliffenen Hartmetallvierkantproben aus EMT100 mit einer Größe von 700 µm x 700 µm: a) geschliffener Zustand; b) nach chemischer Vorbehandlung 162
Abbildung 4.95: Rauheitsmessung der flachgeschliffenen Vierkanthartmetallproben der unterschiedlichen Hartmetallsorten nach den Schleifen und nach der chemischen Vorbehandlung. Ra ist die mittlere arithmetische Rauheit auf einer Linie orthogonal oder parallel zur Schleifrichtung; Sa ist die mittlere arithmetische Rauheit der Fläche. 163
Abbildung 4.96: Rauheitsmessung der flachgeschliffenen Vierkanthartmetallproben der unterschiedlichen Hartmetallsorten nach den Schleifen und nach dem Vorbehandeln. Rq bezeichnet die mittlere quadratische Rauheit auf einer Linie orthogonal oder parallel zur Schleifrichtung, Sq die mittlere quadratische Rauheit der Fläche 163
Abbildung 4.97: Abschätzung der E-Module der unterschiedlichen Diamantmorphologien aufgrund der gemessenen lateralen Korngröße (um eigene Datenpunkte erweiterte Abbildung aus [Hess, 2012]) 166
Abbildung 4.98: Ausführung konventioneller Strahlversuch: links ist eine diamantbeschichtete Hartmetallrundprobe dargestellt und rechts die Düse des Partikelstrahlers. 167
Abbildung 4.99: Beurteilung der Strahlversuche an den diamantbeschichteten Hartmetallsubstraten: In rot sind die unterschiedlichen Versagensarten markiert a) Delamination; b) Degradation; c) Delamination an den Rändern/Kanten 168
Abbildung 4.100: Versuchsergebnisse des Strahlversuches bei Vierkantproben mit Beschichtungen von CarbonCompetence. Angegeben ist die durchschnittliche Versagenszeit in Sekunden in den Balken. Über den Balken ist die Messposition auf der Probe, also der Abstand zur Oberkante in Millimeter, angegeben. 169
Abbildung 4.101: Versuchsergebnisse des Strahlversuches bei Vierkantproben mit Beschichtungen von Weber Technologies. Angegeben ist in den Balken die durchschnittliche Versagenszeit in Sekunden. Über den Balken ist

die Messposition mit dem Abstand zur Probenoberkante in Millimeter angegeben. 171
Abbildung 4.102: Versuchsergebnisse des Strahlversuches bei Rundproben mit Beschichtungen von CarbonCompetence. Angegeben ist in den Balken die durchschnittliche Versagenszeit in Sekunden. Über den Balken ist die Messposition mit dem Abstand zur Oberkante im Millimeter angegeben. 173
Abbildung 4.103: Versuchsergebnisse des Strahlversuches bei Rundproben mit Beschichtungen von Weber Technologies. Angegeben ist im Balken die durchschnittliche Versagenszeit in Sekunden. Über den Balken ist die Messposition mit dem Abstand zur Probeoberkante im Millimeter angegeben. 174
Abbildung 4.104: Bewertung der Schichthaftung nach den Ergebnissen des Partikelstrahlversuches eingeteilt nach der Hartmetallsorte und Probengeometrie. Dabei sind Vierkantproben mit VK abgekürzt und Rundproben mit RP 176
Abbildung 4.105: Bewertung der Schichthaftung nach den Ergebnissen des Partikelstrahlversuches eingeteilt nach der Morphologie der Diamantschicht und Probengeometrie. Dabei sind Vierkantproben mit VK abgekürzt und Rundproben mit RP....177
Abbildung 4.106: CAD-Modell des Druckversuches zur Schichthaftungsbestimmung 179
Abbildung 4.107: Aufbau Druckversuche zur Schichthaftungsmessung in einer Universalprüfmaschine von Hegewald & Peschke. Über die Kraftmessdose wird die auf die diamantbeschichtete Probe einwirkende Druckkraft gemessen. Die Rundprobe ist dabei in der Probenführung und dem Parallelitätsausgleich über Halbschalen gelagert....179
Abbildung 4.108: Mit einem Femtosekundenlaser präparierte Druckversuchsprobe aus diamantbeschichtetem Hartmetallrundstab. Die Diamantschicht wurde in drei mal vier Diamantfelder mit einer Fläche von ca. 1 mm^2 segmentiert. 180
Abbildung 4.109: REM-Aufnahme eines femtogelaserten Diamatfeldes für Druckversuche im Querschnitt. Flankenwinkel β_{Flanke}, Eckenradius r_{Eck}, Diamantschichtdicke t_{film} und die Tiefe des Laserabtrages t_{ges} sind gut erkennbar. 181
Abbildung 4.110: Beim Druckversuch an von CarbonCompetence beschichten Hartmetallrundstäben gemessene Druckkraft F_D bei Delamination eines segmentierten Diamantfeldes über der Schichtdicke des jeweiligen Diamantfeldes....181
Abbildung 4.111: Über den Druckversuch eingebrachte Dehnung bei Delamination eines segmentierten Diamantfeldes über der Schichtdicke der von mikro- und nanokristallinen Diamantschichtbeschichtungen auf den Hartmetallen DK120 und CTS20D. 182
Abbildung 4.112: Druckversuch an einem Hartmetallstab aus DK120 mit auf der gesamten Mantelfläche vorliegenden nanokristallinen Diamantbeschichtung: Korrelation zwischen Druckkraft F_D vs Zeit und Videobildern von dem einzelnen verschiedenen Zeitpunkten der

Delamination. Bei 3:09 min ist die Risslänge l_R beispielhaft eingezeichnet. 184

Abbildung 4.113: Risswachstum beim Druckversuch: aufgetragen sind für einzelne ausgewählte Zeitpunkte die Druckkraft gegenüber der Risslänge. Gestrichelt ist die lineare Anpassung eingezeichnet mit den Werten des kraftbezogenen Risswachstums R_{Del} und der theoretischen Kraft bei Rissbeginn $F_{0,the}$ 185

Abbildung 4.114: 3D Modell mit Berücksichtigung der geometrischen Eigenschaften aus der REM-Aufnahme zur Berechnung der herrschenden Spannungen beim Druckversuch. In grau sind dabei einzelne Körper des Hartmetallsubstrates eingezeichnet und in blau der Körper der Diamantschicht. 186

Abbildung 4.115: 3D-Simulationsmodell für den Druckversuch: Lagerung an Grundfläche A in *y*-Richtung, Lagerung in Normalenrichtung an geschnittenen Seitenflächen B, Radiale Lagerung in *x*- und *z*-Richtung an Kante D, Belastung durch Verschiebung in *y*-Richtung an Deckfläche C 187

Abbildung 4.116: Vernetzung beim 3D-Simulationsmodell des Druckversuchs: a) isometrische Ansicht des Gesamtmodells mit gekennzeichnetem Bereich der Vergrößerung. b) Vergrößerte isometrische Ansicht des ausgelasertern Versuchsfeldes. c) Vergrößerte Draufsicht der Kante des ausgelaserten Feldes 187

Abbildung 4.117: 2D Simulationsmodell Druckversuch bei gelaster CTS20D Rundprobe beschichtet mit 20,3 µm nanokristallinem Diamant. In grau sind die Körper des Hartmetallsubstrates dargestellt und in blau die Diamantbeschichtung. a) Halbschnitt des rotationssymmetrischen Modells. b) Flächenkörper mit Koordinatensystem, gelagerter Kante A und Belastungskante B sowie mit dem gekennzeichneten Bereich der Vergrößerung, c) Vergrößerter Ausschnitt aus b) mit der Geometrie der Laserung in das Hartmetallsubstrat und die Diamantbeschichtung. 189

Abbildung 4.118: Vernetzung des 2D-FEM-Simulationsmodells in verschiedenen Vergrößerungen der einzelnen Flächenkörper mit unterschiedlicher Netzverfeinerung. 190

Abbildung 4.119: Modellaufbau für die 2D-FEM-Simulation des Druckversuchs einer mikrokristallinen Diamantschicht mit durch die „*Seeding*-Phase“ bedingten nanokristallinen Grundschicht 191

Abbildung 4.120: Reibspannung aus der FEM-Simulation des Druckversuchs. Oberer Bereich: Reibspannungsverlauf am ausgelasteren Diamantfeld auf der Grenzflächenseite in Draufsicht und Querschnitt A-A. Unterer Bereich: Vergleich der Reibspannung zwischen 2D- und 3D-Simulation im vergrößerten Ausschnitt. Der Reibspannungsverlauf ist in MPa und Längen in mm angegeben. 192

Abbildung 4.121: Maximale Schubspannung in der Grenzfläche bei quasistatischen 2D-FEM Simulationen ohne Bruchmechanik bei der Delamination eines segmentierten Diamantfeldes beim Druckversuch über der Schichtdicke der jeweiligen Diamantschicht 193

Abbildung 4.122: Verlauf der über FEM simulierten Dehnung und Schubspannung in der Grenzfläche. Im oberen Bereich ist das Geometriemodell der gelaserten Probe dargestellt mit den Koordinaten der Ortsvariablen *x* beginnend in Punkt 1. Im unteren Diagramm sind die Schubspannung in der Grenzfläche (grün) und der Verlauf der Dehnung in der Grenzfläche ohne Beschichtung über die Ortskoordinate *x* dargestellt. Markiert sind die maximale Schubspannung τ_{max} sowie die effektive Dehnung ε_{eff} bei derselben Position für *x*.....195

Abbildung 4.123: Verlauf der für den Druckversuch an der segmentierten nanokristallinem Diamantschicht auf DK120 mit einer Schichtdicke von 30,8 µm analytisch berechneten maximalen Schubspannung bei den Dehnungen $\varepsilon_{trivial}$ und ε_{eff} über der Steifigkeit *G* zur Ermittlung der Steifigkeitswerte $G_{trivial}$ und $G_{eff:}$.....196

Abbildung 4.124: Analytisch berechnete Energiefreisetzungsrate G_{ges} ermittelt über die durch Verformung generierte Spannenergie $E_{Spann,Dia}$ mit (rot) und ohne (schwarz) Berücksichtigung der Eigenspannung in der Diamantschicht in den einzelnen delaminierten Diamantschichtfragmenten beim Druckversuch von an der Mantelfläche vollständig diamantbeschichteten Hartmetallproben 198

Abbildung 4.125: 2D-Modell eines auf der gesamten Manteloberfläche diamantbeschichteten Hartmetallrundstabs des Bereiches mit einem Abstand zwischen 3 und 5,5 mm Abstand zur Probenoberkante. a) Übersicht des Modells mit Lagerung in Kante A gegen Verschieben in *x*-Richtung, an der unteren Kante B in Verschieben in *y*-Richtung und Belastung durch Verschiebung in negative *y*-Richtung an der oberen Kante C sowie in rot dem Ausschnitt der Vergrößerung in b) und c). b) Vergrößerung mit vollständiger Diamantbeschichtung. c) Vergrößerung mit Diamantbeschichtung nur noch oberhalb des Kontaktes vorhanden ist. In den unteren Vergrößerungen ist mit grün der Kontaktbereich direkt vor Beginn der Delamination dargestellt. 200

Abbildung 4.126: Ergebnis der auf CZM basierenden FEM-Simulation des Risswachstums bei einer Beispielsimulation. Eingezeichnet ist die Risslänge l_R, die sich nach Steigerung der Druckkraft F_D einstellt. Die Simulationswerte sind linear angenähert wodurch das kraftbezogene Risswachstum R_{Del} und der Kraftwert bei Rissbeginn $F_{0,the}$ bestimmt sind.201

Abbildung 4.127: Vergleich zwischen den Simulationsparametern maximale Schubspannung und Energiefreisetzungsrate für das CZM und den Simulationsergebnissen Risswachstum und Kraft bei Rissbeginn des FEM-Modells mit einer Schichtdicke von 21,1 µm. In Einzelpunkten sind die einzelnen Werte der einzelnen Simulationen dargestellt und die farbige Ebene beschreibt jeweils die angenäherte Ebene. Die blaue Linie zeigt den angenäherten Wert bei gemessenem Kriterium Risswachstum.....202

Abbildung 4.128: Ergebnisdiagramm der FEM-Simulation mit CZM zum Druckversuch mit vollständig mit Diamant beschichteter Mantelfläche eines Hartmetallrundstab bei 21,1 µm Schichtdicke von

nanokristallinem Diamant auf DK120 Hartmetall. Ausgelesen werden können die maximale tangentiale Schubspannung in der Grenzfläche und die Energiefreisetzungsrate für das gemessene Risswachstum und die Kraft beim Anriss. 204

Abbildung 4.129: Vergleich der angenäherten Simulationsparameter maximale Schubspannung und Energiefreisetzungsrate bei den gemessenen Werten für das Risswachstum und die Kraft beim Anriss bei einer Schichtdicke von 21,1 µm. Die Punkte zeigen die Werte der Parametersätze für das CZM, bei denen eine FEM-Simulation erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die durchgezogenen Linien stellen die Approximationsgeraden bei den gemessenen Werten dar und die gestrichelten das Konfidenzniveau von 95 % für diese Approximationen. 205

Abbildung 4.130: Schematische Darstellung der Fragmentierung der Beschichtung beim Druckversuch mit unterschiedlicher Annahme für die Länge des zu betrachtenden relevanten Fragmentes *L*: a) Die Länge *L* entspricht der Länge der einzelnen Fragmente $L_{Fragment}$. b) Die Länge *L* entspricht der Restlänge der Beschichtung auf dem Substrat $L_{Restlänge}$: 206

Abbildung 4.131: Analytisch berechnete Spannungen in der Grenzfläche beim Druckversuch: Oben links ist die Definition der Ortsvariablen *x* dargestellt. Darunter sind in a) und b) die Verläufe der Normalspannung und der Schubspannung für die beiden Definitionen der Längen *L* beim jeweiligen Zeitpunkt (ZP) der Delamination aufgetragen. 207

Abbildung 4.132: Berechnete maximale Schubspannung bei den einzelnen Zeitpunkten der Delamination für unterschiedlichen Schichtdicken für unterschiedliche Annahmen der analytischen Modellbeschreibung des Druckversuches mit konstanter Grenzflächensteifigkeit *G* 208

Abbildung 4.133: Approximationen der Messkurve des Druckversuches der Druckkraft über der Risslänge. Für die blaue Anpassung ist die Steifigkeit G konstant gewählt und für die rote Anpassung folgt die Steifigkeit einer linearen Funktion des Abstandes zur Oberkante und somit der Risslänge..... 209

Abbildung 4.134: Steifigkeit der Grenzfläche *G*: in blau ist der lineare Verlauf der Steifigkeit *G* dargestellt, der bei Approximation der Messkurve verwendet worden ist und in rot und grün die über die Druckversuche an den gelaserten Diamantfeldern ermittelten Steifigkeiten. 210

Abbildung 4.135: Optische Mikroskopieaufnahme in Draufsicht einer über Laserabtrag präparierten diamantbeschichten Hartmetallvierkantprobe: die verschiedenen Diamantfelder für Abscherversuche sind alle gleich breit, aber unterschiedlich lang. 212

Abbildung 4.136: Schematische Darstellung des Aufbaus der Abschervorrichtung mit den Richtungen der verschiedenen auftetenden Kräfte. 213

Abbildung 4.137: Für die Abscherversuche verwendete Abschervorrichtung „Condor 70“ 214

Abbildung 4.138: Mikroskopaufnahmen zum Abscherversuch: a) Blick durch das optische Mikroskop der Abschervorrichtung auf die Probenoberfläche und Abscheirmeißel. Der spiegelnde Meißel steht vor dem mittleren Abscherfeld, das linke Feld wurde bereits abgeschert das mittlere und rechte Feld noch nicht. Beim rechten Feld ist aufgrund des Kontrastunterschieds gut die dunklere Diamantschicht zu erkennen. b) REM-Aufnahme im Querschnitt von zwei über Laserabtrag präparierten Abscherfeldern: beim Feld im Vordergrund befindet sich die dunkle Diamantschicht noch auf dem helleren Hartmetallsubstratsockel, das hintere Feld wurde bereits abgeschert und nur der hellere Hartmetallsockel ist noch vorhanden. 214

Abbildung 4.139: REM-Draufsichtsaufnahme der durch einen Abscherversuch freigelegten Oberfläche des Hartmetallsockels eines Diamantfeldes. In der oberen rechten Ecke des Hartmetallsockels sind deutlich Verschleißspuren in Form von Riefen erkennbar. In Pfeilrichtung ist die Abscherrichtung dargestellt. 215

Abbildung 4.140: Beispiele für den Kraft-Wegverlauf beim Abscherversuch von drei Feldern gleicher Abmessungen an einer mit mikrokristallinem Diamant beschichteten Hartmetallvierkantprobe aus DK120 geschliffen von Barth. 216

Abbildung 4.141: Technische Schubspannung über der Schichtdicke aus den Abscherversuchen an den mit mikro- oder nanokristallinem Diamant beschichteten Vierkantproben aus verschiedenen Hartmetallsorten 217

Abbildung 4.142: Vergleich der technischen Schubspannung der als „in Ordnung“ gewerteten Abscherversuche an den mit nano bzw. mikrokristallinem Diamant beschichteten Vierkantstäben aus DK120 bzw. CTS20D. Die Diamantbeschichtungen wurden alle von CarbonCompentence durchgeführt. 217

Abbildung 4.143: Modellierung des FEM-Modells des Abscherversuchs: a) REM-Abbildung einer für den Abscherversuch über Laserabtragung präparierten Probe vor dem Abscheren. b) Aus der REM-Abbildung wurde die Geometrie der Probe für des FEM-Model nachgebildet, die schwarzen Linien zeigen das Simulationsnetz. 218

Abbildung 4.144: Randbedingungen der FEM-Simulation: Lagerungen und Verschiebungen im FEM-Simulationsmodell der Abscherversuche. In graublau ist der Abschermeißel dargestellt, der an der Kante B in *x*-Richtung um die Verschiebung *u* verschoben wird und dort in *y*-Richtung gelagert ist. In grün ist das Hartmetallsubstrat mit dem Hartmetallsockel dargestellt, welches an der Kante A in *x*- und *y*-Richtung gelagert ist. Die Unterbrechung auf dem Hartmetallsockel, dargestellt durch einen hellen Strich, dient der feineren Vernetzung des Modells nahe der Grenzfläche. In grau ist die Diamantschicht auf dem Hartmetallsockel dargestellt. 220

Abbildung 4.145: Kraftreaktion an der Lagerung von Diamant und Substrat bei Belastung durch den Meißel 221

Abbildung 4.146: Beim FEM-Modell ohne Bruchmechanik simulierte Schubspannung an der Grenzfläche bei Punktbelastung. a) Position

über der Grenzfläche zwischen Punkt 1 und Punkt 2, bei der die Schubspannung bestimmt wird. b) Spannungstensor mit markierter Schubspannung, die über die Simulation ermittelt. c) Schubspannung bei Abscherlast über der Position in der Grenzfläche bei den im Experiment verwendeten drei verschiedenen Geometrien der Diamantfelder. 222

Abbildung 4.147: Vergleich zwischen technischer Schubspannung und simulierter maximaler Schubspannung der drei im Experiment verwendeten Geometrien langes Feld, mittleres Feld und kurzes Feld bei Abscherversuchen von einer nanokristallinen Diamantbeschichtung auf CTS20D. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung bei technischer und simulierter Schubspannung..... 223

Abbildung 4.148: Einfluss der Kontaktlänge auf die Schubspannung in der Grenzfläche. a) Kontakt vom Abschermeißel auf die CVD-Diamantschicht mit einer Kontaktlänge l_a. b) Simulierte Schubspannungen in der Grenzfläche bei unterschiedlichen Kontaktlängen. Die Simulationen wurden für das nanokristalline Probenfeld auf CTS20D mit mittlerer Größe durchgeführt. 224

Abbildung 4.149: Querschnitt durch das CAD-Modell des Aufbaus des Kantenbelastungsversuches und dessen Umsetzung 226

Abbildung 4.150: Ansichten auf den Kantenbelastungsversuch: a) Kantenbelastungsversuch vor Versuchsdurchführung: der flachgeschliffene Gegenkörper steht noch verdreht über der diamantbeschichteten Vierkantprobe, die auf der aufgebohrten Verschleißauflage positioniert wurde. b) Kantenbelastungsversuch nach Versuchsdurchführung: der flachgeschliffene Gegenkörper hat sich parallel zur Probe ausgerichtet. Von der diamantbeschichteten Vierkantprobe ist ein Bereich delaminiert und erscheint nun heller..... 227

Abbildung 4.151: Optische Mikroskopaufnahmen einer Vierkantprobe nach Kantenbelastungsversuchen. a) Draufsicht auf die belasteten Kante Nr. 2. b) Draufsicht auf die gesamte Seitenfläche mit den belasteten Kante Nr. 1 (linke Kante) und Nr. 2 (rechte Kante). c) Vergrößerung von b). 228

Abbildung 4.152: Versuchsergebnis der quasistatische Kantenbelastungsversuche a) Kraft-/ Wegverlauf eines quasistatischen Kantenbelastungsversuch; b) Weibullauswertung der Ausfallwahrscheinlichkeit über der quasistatischen Bruchkraft von sieben Kantenbelastungsversuchen der Probencharge DK120 Barth CC mikro bei einer Schichtdicke von 15 µm innerhalb eines Konfidenzintervals von 95 % (schwarze Linien)..... 229

Abbildung 4.153: Quasistatische Bruchlast beim Kantenbelastungsversuch an von CarbonCompetence beschichteten Hartmetallvierkantproben über der Schichtdicke. Es kamen verschiedene Hartmetallsorten als Substrat zu Einsatz, in die Substrate wurde zudem von zwei unterschiedlichen Hartmetallschleifern der Vierkant geschliffen. Eingezeichnet sind die nach Weibull berechneten Ausfallwahrscheinlichkeiten H = 10 %, H = 50 % und H = 90 % der Bruchlast bei mikro- und nanokristalliner Diamantschichtmorphologie..... 230

Abbildung 4.154: Quasistatischer Kantenbelastungsversuch: Vergleich zwischen den Hartmetallsorten und der Hartmetallschleifung bei gleicher Morphologie der von CarbonCompetence abgeschiedenen Diamantschichten. Die obere gestrichelte Linie einer Substratcharge repräsentiert dabei die Anpassung der Kantenbelastung bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von H = 90 %, die mittlere durchgezogene Linie bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von H = 50 % und die untere gestrichelte Linie bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von H = 10 %. 231

Abbildung 4.155: Weibull-Modul der Kantenbelastungsversuche mit Diamantbeschichtungen von CarbonCompetence. Unterhalb der Balken ist die entsprechende gemittelte Schichtdicke in Mikrometern der Probenreihe eingetragen. Die gestrichelte blaue Linie symbolisiert bei Keramiken die Grenze zu hoher Qualität nach [Munz & Fett, 1989] 232

Abbildung 4.156: Über die Schichtdicke normierte charakteristische Bruchlast aus den Kantenbelastungsversuchen mit Diamantbeschichtungen von CarbonCompetence. Unterhalb der Balken ist die entsprechende gemittelte Schichtdicke in Mikrometern der Probenreihe eingetragen. 233

Abbildung 4.157: Quasistatischer Kantenbelastungsversuch: Vergleich zwischen den Diamantbeschichtungen von Weber Technologies bei gleichem Substrat.....234

Abbildung 4.158: Quasistatischer Kantenbelastungsversuch: Vergleich zwischen den Hartmetallsubstrat bei gleicher Beschichtung von Weber 235

Abbildung 4.159: Weibull-Modul der Kantenbelastungsversuche mit Diamantbeschichtungen von Weber Technologies. Unterhalb der Balken ist die entsprechende gemittelte Schichtdicke der Probenreihe in Mikrometern eingetragen. Die gestrichelte blaue Linie symbolisiert als Vergleich den Weibull-Modul mit dem Übergang zu Keramiken hoher Qualität nach [Munz & Fett, 1989] 236

Abbildung 4.160: Über die Schichtdicke normierte charakteristische Bruchlast aus den Kantenbelastungsversuchen an Diamantbeschichtungen von Weber Technologies. Unterhalb der Balken ist die entsprechende gemittelte Schichtdicke in Mikrometern der Probenreihe eingetragen. 237

Abbildung 4.161: Quasistatischer Kantenbelastungsversuch: Vergleich zwischen den Diamantschichten der zwei Beschichter CarbonCompetence und Weber bei gleichem Substrat 238

Abbildung 4.162: Beispielhafter Kraftverlauf beim dynamischen Kantenbelastungsversuch über die Prüfzeit mit eingezeichneter Oberlast F_O und Unterlast F_U 239

Abbildung 4.163: Dynamische Kantenbelastungsversuche an mikrokristallinem Diamant abgeschieden von CarbonCompetence. Das jeweilige Hartmetallsubstrat, der Hartmetallschleifer und die Schichtdicke der Diamantschicht sind angegeben. Das quasistatische Bruchverhalten der jeweiligen Probencharge ist im linken Bereich dargestellt. Die logarithmische Annährung der über die Zeit ausgefallenen Proben sind gestrichelt dargestellt.....240

Abbildung 4.164: Dynamische Kantenbelastungsversuche an nanokristallinem Diamantbeschichtungen von CarbonCompetence. Das jeweilige Hartmetallsubstrat, der Hartmetallschleifer und die Schichtdicke der Diamantschicht sind angegeben. Das quasistatische Bruchverhalten der jeweiligen Charge ist im linken Bereich dargestellt. Die logarithmische Annährung der über die Zeit ausgefallenen Proben sind gestrichelt dargestellt..... 241

Abbildung 4.165: Modellierung des FEM-Modells für den Kantenbelastungsversuch: a) REM-Abbildung der Bruchfläche einer beschichteten Vierkantprobe. b) Modellierter Vierkantquerschnitt mit Lagerungen an Kante B in *y*-Richtung und Kante C in *x*-Richtung sowie der Ausschnittsbereich für die Vergrößerung. c) Vergrößerung aus b) mit Gegenkörper und dessen Verschiebung *u* an Kante A in *y*-Richtung während der Belastung. 243

Abbildung 4.166: Verlauf der Schubspannung parallel zur Grenzfläche über die Position auf der Grenzfläche bei Last, die der angenommen Dauerfestigkeit entspricht. a) Pfad auf der Grenzfläche zwischen 1 und 2, an denen die Schubspannung bestimmt wird. b) Verlauf der Schubspannung parallel zur Grenzfläche im vorgegeben Pfad. c) Schubspannung aufgetragen über die Position entlang der Grenzfläche zwischen 1 und 2 bei unterschiedlicher Schichtdicke t_{film}. 244

Abbildung 4.167: Zugspannungen im Diamant im oberen Bereich bei der Kantenbelastungssimulation am Radius bei Belastung: a) Verlauf der Hauptnormalspannungen bei einem Modell mit homogener Diamantschicht; b) Verlauf der Normalspannungen in *y*-Richtung, Azimut, bei Modell mit homogenen Diamantschicht; c) Verlauf der Hauptnormalspannungen beim Modell für die Diamantschicht „mikro“ mit nanokristalliner Zwischenschicht; d) Verlauf der Normalspannungen in polare *y*-Richtung beim Modell der Diamantschicht „mikro“ mit nanokristalliner Zwischenschicht. 245

Abbildung 4.168: Simulationsergebnis der Kantenbelastungsversuche von mikrokristallinen Diamantschichten beschichtet von CarbonCompetence auf DK120 geschliffen von Barth. Aufgetragen ist der Verlauf der ersten Hauptnormalspannung in der Diamantschicht direkt oberhalb des Substrates bei steigender Kraft bei drei unterschiedlichen Schichtdicken. Bei der jeweiligen Schichtstärke ist noch die Ausfallwahrscheinlichkeit zu H = 10 %, H = 50 % und H = 90 % angegeben..... 246

Abbildung 4.169: FEM-Simulationsergebnis der quasistatischen Kantenbelastungsversuche der unterschiedlichen Probechargen: Aufgetragen ist als Versagenskriterium die erste Hauptnormalspannung in der Diamantschicht nahe dem Hartmetallsubstrat über der Schichtdicke der Diamantschicht. Angegeben ist in Prozent die berechnete Ausfallwahrscheinlichkeit mit ausgefüllten Symbolen. Die leeren Symbole mit der Zusatzbeschriftung „n. max“ zeigen Simulationsdaten an, die in der Simulation zeitlich nach dem maximalen Wert der Hauptnormalspannung liegen. Der Stern markiert den maximalen Wert der Hauptnormalspannung während der

Simulation. In rot sind die Ergebnisse für die Schichten „mikro“ bei homogener Diamantschicht mit den Eigenschaften von mikrokristallinen Schichten eingetragen, in schwarz, die der Beschichtungen nano bei denen im Modell die Schicht homogen die mechanischen Eigenschaften von nanokristallinem Diamant besitzt und in lila sind die Versuche der Schichten „mikro“ simuliert, bei denen im Modell eine 2 µm dicke Zwischenschicht mit nanokristallinen mechanischen Eigenschaften unterhalb der eigentlichen mikrokristallinen Diamantschicht liegt. 248

Abbildung 5.1: Vergleich zwischen der Oberflächenrauheit Sq im geschliffenen Zustand und dem Eckenradius nach Diamantbeschichtung auf Hartmetall ermittelt an Messstellen mit Abstand zur Probenoberkante. 259

Abbildung 5.2: Vergleich zwischen der Oberflächenrauheit Sq im vorbehandelten Zustand und der angegebenen mittleren Korngröße des Hartmetallsorte. Die mittlere Korngröße für CTS20D ist berechnet aus dem Mittelwert der Angaben für die Spannweite der Korngröße. 260

Abbildung 5.3: Modell der homogenen CVD-Diamantschicht aus zwei Komponenten: würfelförmige Diamantkörner aus reinem Diamant der Kantenlänge d_{DK} und dazwischen Korngrenzenmaterial aus a-C:H der Dicke d_{KG} 261

Abbildung 5.4: Wasserstoffanteil in den Korngrenzen $A_{H,KG}$ der auf Silizium abgeschiedenen Diamantproben nach Gleichung (3.1) mit der Standardabweichung der Messungen an gleichmäßig lateral über den Wafer verteilten Messpositionen 263

Abbildung 5.5: Volumenanteil Korngrenzenmaterial V_{KG} berechnet aus dem Wasserstoffanteil in den Korngrenzen $A_{H,KG}$ und dem Wasserstoffanteil in der Gesamtschicht $A_{H,ges}$ 264

Abbildung 5.6: Anteil an sp³-hybridisiertem Kohlenstoff im Korngrenzenmaterial für die CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium nach dem Verhältnis zwischen dem integrierten Raman D-Signal und dem integrierten Raman G-Signal aus Raman Spektren bei Anregung mit 514,5 nm 265

Abbildung 5.7: Anteil an sp³-hybridisiertem Kohlenstoff in a-C:H. Vergleich zwischen den über das Verhältnis des D-Signals zum G-Signal bei der Raman Spektroskopie mit 514,5 nm ermittelten Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoff im Korngrenzenmaterial der Diamantproben auf Silizium zu dem von Ferrari & Robertson [Ferrari & Robertson, 2000a] ermittelten Anteil an sp³-hybridisiertem Kohlenstoff in a-C:H über deren Linienposition des G-Bandes....265

Abbildung 5.8: Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoff in der Gesamtschicht $A_{sp^3,ges}$ berechnet aus dem Intensitätsverhältnis von D- und G-Band aus Raman Messungen mit Anregung bei 514,5 nm und ERDA-Messungen 266

Abbildung 5.9: Dichte des Korngrenzenmaterials ρ_{KG} berechnet über die Beziehung zwischen der Dichte und dem Wasserstoffanteil in a-C:H....267

Abbildung 5.10: Vergleich der Dichte über sp³-Anteil des Korngrenzenmaterials der vier CVD-Diamantproben mit Literaturwerten: die Dichte für die Korngrenzen der CVD-Diamantproben, in schwarz, ist berechnet über die Beziehung zwischen dem Wasserstoffanteil und der Dichte in a-

C:H. Die eingezeichneten Datenpunkte für a-C:H in rot, ta-C:H in grün und ta-C in blau, sind entommen von [Robertson, 2008]. 267

Abbildung 5.11: Dichte der vier CVD-Diamantschichten (Gesamtschicht) berechnet aus den Volumenanteilen des Korngrenzenmaterials und der Diamantkörnern sowie deren Dichte. Die Dichte des Korngrenzenmaterials wurde über den Wasserstoffanteil in a-C:H bestimmt. Als Referenz ist die Dichte von Diamant orange gestrichelt mit eingezeichnet. 268

Abbildung 5.12: Berechnete Dicke des Korngrenzenmaterials der unterschiedlichen Diamantmorphologien auf Silizium 269

Abbildung 5.13: Einordnung der Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials im ternären Diagramm für wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoff: Im ternären Diagramm (nach [Bewilogua & Hofmann, 2014]) sind die für die vier verschiedenen CVD-Diamantschichten aus der Raman Untersuchung bei 514,5 nm ermittelte Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials neben der in rot eingezeichneten sogenannten Angus-Gleichgewichtskurve eingezeichnet. Die drei Ecken des ternären Diagramms entsprechen jeweils sp^2- bzw. sp^3-hybridierten Kohlenstoff und Wasserstoff. 270

Abbildung 5.14: Wasserstoffdichte im Korngrenzenmaterial berechnet über die Dichte im Korngrenzenmaterial und der molaren Masse 272

Abbildung 5.15: Berechnete Wasserstoffdichte in der Gesamtschicht $a_{H,ges}$ für die vier CVD-Diamantschichten auf Silizium 273

Abbildung 5.16: Beziehung zwischen der integrierten totalen Absorption der C-H Banden (nach [Ristein et al., 1998]): Die blauen Markierungen stellen die Ergebnisse aus dem CVD-Diamantmodell der vier Diamantproben auf Silizium dar, alle anderen wurden von Ristein et. al. [Ristein et al., 1998] veröffentlicht. Die gestrichelte Linie zeigt die Anpassung nach Ristein et al.. 273

Abbildung 5.17: Vergleich zwischen der berechneten Elektronendichte nach der Auswertung der ERDA- und Raman-Untergrund-Daten zu den berechneten Elektronendichten nach XRR 274

Abbildung 5.18: Röntgenreflexionsmessungen der vier Diamantbeschichtungen auf Silizium mit in blau eingezeichnetem über die XRR-Gerätesoftware simuliertem kritischen Winkel der Totalreflexion. Der aus dem CVD-Diamantmodell berechnete kritische Winkel, in Rot, wird über die aus den ERDA-Messungen in Kombination mit der Wasserstoffbestimmung aus der Raman Untergrundsteigung ermittelte Elektronendichte bestimmt. 275

Abbildung 5.19: Berechnete Domänengrößen aus XRD für die Diamantproben auf Silizium mit Domänengröße > 200 nm. 276

Abbildung 5.20: Kenngrößen mit Hilfsgrößen und deren Verknüpfung zum vollständigen Beschreiben des Modells „CVD-Diamant aus Diamantkörnern in Korngrenzenmaterial“. Indexbeschreibung: KG-Korngrenzenmaterial; DK-Diamantkorn; ges-Gesamtschicht 277

Abbildung 5.21: Volumenanteil des Korngrenzenmaterials über der mittleren Korngröße der Diamantkörner. Blaue Datenpunkte sind ermittelt aus dem CVD-Diamantmodell. Die roten Punkte sind von Mohr berechnet aus den mechanischen Eigenschaften von nanokristallinen Diamantproben bei einer angenommenen Dicke des Korngrenzenmaterials von 0,6 nm [Mohr, 2017] und beim grünen Datenbereich sind die Daten über TEM-Untersuchungen bestimmt worden [Kulisch & Popov, 2006a] 281

Abbildung 5.22: Wasserstoffanteil in der Gesamtschicht $A_{H,ges}$ über der Korngröße der Diamantkörner. In blau sind die über das CVD-Diamantmodell ermittelten Datenpunkte aufgetragen und in rot Vergleichswerte aus der Literatur [Michaelson, Ternyak, Akhvlediani, Hoffman, et al., 2007] 282

Abbildung 5.23: Diamantanteil über der lateralen Korngröße der CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium. Die laterale Korngröße ist ermittelt aus REM-Aufnahmen und der Volumenanteil an Diamantkörnern sowie der Anteil an sp³hybridisierten C-Atomen über das CVD-Diamantmodell 283

Abbildung 5.24: Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff in CVD-Diamant über dem Intensitätsverhältnis der mit 532 nm angeregten Raman Signale von Diamant mit der Summe der Raman Signale im Spektrum, die nicht von Diamant verursacht wurden. Vergleich der berechneten Gütezahl mit den ermittelten Werten für die CVD-Diamantschichten unterschiedlicher Morphologie auf Silizium. 284

Abbildung 5.25: Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff in CVD-Diamant über dem Intensitätsverhältnis der Raman Signale bei einer Anregung von 325 nm des Diamant-Raman-Signals mit der Summe der Raman Signale im Spektrum die nicht von Diamant verursacht wurden. Vergleich der Gütezahl mit dem aus den Ergebnissen dieser Arbeite angenäherten Faktor 486 mit der Gütezahl berechnet aus dem Faktor aus dem Literaturwert 75 mit den ermittelten Werten für die Diamantproben auf Silizium. 285

Abbildung 5.26: Anteil des Transpolyacetylensignals im Raman Spektrum bei 532 nm Querschnittsmessungen im oberen Bereich der CVD-Diamantschichten „nano“ und „hypernano“ 287

Abbildung 5.27: Diamantanteil zum Abstand der Oberkante der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall; Berechnet nach dem CVD-Diamantmodell, ERDA-Messdaten nach approximiertem Verlauf, Raman Messung mit 514,5 nm in Draufsicht 288

Abbildung 5.28: Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung des Anteils an sp³ hybridisiertem Kohlenstoff von Diamantbeschichtungen auf Hartmetall: Daten, verbunden über gestrichelte Linien, sind nach dem CVD-Diamantmodell ermittelt und durchgezogene nach dem Verhältnis des Diamant-Raman-Signals zu der Summe aller Raman Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, im Raman Spektrum bei 514,5 nm 289

Abbildung 5.29: Einfluss der lateralen Korngröße auf den über Raman Spektroskopie bei 514,5 nm bestimmten Anteil an sp³-hybridisierten

Kohlenstoffatomen in mikrokristallinen CVD-Diamantschichten abgeschieden auf Hartmetall..... 290

Abbildung 5.30: Schema eines Abscherversuchs mit zwei ineinander verzahnten Diamantproben zur flächigen Einleitung der Schubspannung. 295

Abbildung 5.31: Vorschlag für eine verbesserte Vorrichtung zum Druckversuch von diamantbeschichteten Druckstäben mit überfederten Prüfstiften zur Delaminationsfortschrittsmessung..... 302

Abbildung 5.32: Vergleich der simulierten Schubspannung in der Grenzfläche bei der Delamination der Diamantschicht zwischen den Druckversuchen und einem Abscherversuch bei vier verschiedenen Probenarten. Runde Punkte symbolisieren die Druckversuche und eckige die Abscherversuche, während die verschiedenen Proben durch unterschiedliche Farben dargestellt sind..... 305

Abbildung 5.33: Vergleich unterschiedlicher Schichthaftungsmessmethoden bei nanokristallinen Diamantbeschichtungen auf dem Hartmetall DK120 306

Abbildung 5.34: Vergleich der über unterschiedliche Methoden ermittelte Energiefreisetzungsrate beim Druckversuch an einem auf der Mantelfläche vollständig diamantbeschichten Hartmetallrundstab aus DK120 mit nanokristalliner Diamantschicht: in schwarz und rot analytische Berechnung ohne und mit Berücksichtigung der Eigenspannung und in blau über die FEM-Simulation mit CZM approximierte Wert..... 308

Abbildung 5.35: Vergleich zwischen dem Anteil an sp^3-hybridisierter Kohlenstoffatome ermittelt aus dem Anteil des Diamant-Raman-Signals und der über quasistatische FEM-Simulation der Kantenbelastungsversuche bei 50 % Versagenslast ermittelten Hauptnormalspannung unter Verwendung des FEM-Modells einer mikrokristallinen Diamantschichten mit 2 µm nanokristalliner Zwischenschicht 311

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Literaturwerte für die Bruchspannung von CVD-Diamant 20

Tabelle 2.2: Korngrößenklassifizierung Hartmetallsorten [Schatt, 2007] 24

Tabelle 2.3: Kennbuchstabe zur Beschreibung der Hartmetallsorte [*DIN ISO 513:2014-05*, 2014] 25

Tabelle 2.4: Hauptanwendungsgruppen für die Anwendung von Hartmetallsorten [*DIN ISO 513:2014-05*, 2014] 25

Tabelle 2.5: Mechanische Eigenschaften von beispielhaften Hartmetallsorten [Hans Kolaska, 1992] 26

Tabelle 3.1: Verwendete Hartmetallsorten und deren Eigenschaften [CERATIZIT, 2020; EXTRAMET, 2022; GÜHRING KG, 2024] 31

Tabelle 3.2: Geometrische Größen der Vierkantproben 34

Tabelle 3.3: Übersicht diamantbeschichtete Hartmetallvierkantproben 36

Tabelle 3.4: Übersicht diamantbeschichtete Hartmetallrundproben 37

Tabelle 3.5: Anpassbedinungen der einzelnen Raman Signale: für die Linienposition sowie die Halbwertsbreite sind Wertebereiche durch Unter- bzw. Obergrenze angegeben. (soweit nicht mit * markiert nach [Zaitsev, 2001]) 43

Tabelle 3.6: Zusammenfassung D-Parameter für Graphit und Diamant aus der Literatur 55

Tabelle 4.1: Messbedingungen der unterschiedlichen Raman Messungen 100

Tabelle 4.2: Ergebnisse der XRR-Untersuchungen der Diamantbeschichtungen auf Silizium: der kritische Winkel θ_c wurde über die XRR-Simulation der Messergebnisse ermittelt und daraus die Elektronendichte ρ_e berechnet 140

Tabelle 4.3: Vergleich der beiden elektronenstrahlangereten AES Kalibrierungsmessungen. 148

Tabelle 4.4: Lage der Extremwerte der AES-Messungen von mikro- und nanokristallinen Diamantbeschichtungen auf Hartmetall sowie das Intensitätsverhältnis der Schulterhöhen beim Maximalwert 151

Tabelle 4.5: Ergebnisse der elektronenstrahlangeregten AES-Messungen der Diamantbeschichtungen auf Silizium 153

Tabelle 4.6: Ermittelter D-Parameter der röntgenangeregten C KLL Messung 159

Tabelle 4.7: Übersicht der Wechselwirkungsvolumina der unterschiedlichen physikalischen Messmethoden zur Charakterisierung von Diamant 164

Tabelle 4.8: Abgeschätzte Werte für den E-Modul der einzelnen Diamantmorphologien. Die Werte für die Proben „nano“ und „mikro grob“ sind entnommen aus [Meindlhumer et al., 2024]. Die Werte von „hypernano“ und „mikro fein“ wurden abgeschätzt über dem Verlauf des E-Moduls über der lateralen Korngröße nach [Hess, 2012] 166

Tabelle 4.9: Vergleich der Schichthaftung aus dem Partikelstrahlversuchs zwischen den verschiedenen Einzelproben der Vierkanthartmetallproben beschichtet von CarbonCompetence (CC) und Weber Technologies

(WT). Proben mit Vorbelastung sind mit * markiert. Versuche ohne entsprechenden Verschleiß sind mit „-“ markiert. 172

Tabelle 4.10: Vergleich der Schichthaftung beim Partikelstrahlversuchs zwischen den verschiedenen Einzelproben der Hartmetallrundproben beschichtet von CarbonCompetence (CC) und Weber Technologies (WT). Versuche ohne entsprechenden Verschleiß sind mit „-“ markiert. 175

Tabelle 4.11: Approximierte Konstanten zum Abschätzen der Kraft bei Risswachstumsbeginn $F_{Rissbeginn}$ und des Risswachstums $R_{Risswachstum}$ nach Ergebnissen der FEM-Simulation mit CZM mit Konfidenzgrenzen 203

Tabelle 4.12: Berechnete Schubspannung bei gegebener Steifigkeit der Grenzfläche *G* bei Approximation der Messdaten mit größter Übereinstimmung 210

Tabelle 4.13: Aus REM-Aufnahmen ermittelte Geometriedaten der Abscherproben von nanokristallinem Diamant auf CTS20D sowie den Einstellung während des Abscherversuches 219

Tabelle 4.14: Mittelwerte der Abscherkraft und der daraus bestimmten technischen Schubspannung der Abscherverscherversuche an nanokristallinem Diamant auf CTS20D als Grundlage für die FEM-Simulation 219

Tabelle 5.1: Nach dem CVD-Diamantmodell ermittelte Kennwerte der Diamantbeschichtungen auf Silizium 280

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der eingesetzten Schichthaftungsmessmethoden 303

Abkürzungsverzeichnis

a-C:H wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschicht

AES Auger Elektronenspektroskopie

AWP IAM Teil für Angewandte Werkstoffphysik

BSE *backscatter secondary electron*, Rückstreuelektron

C Kohlenstoff

CC CarbonCompetence (Diamantbeschichter)

CAD *Computer aided design*, computergestützter Entwurf

CCD *charge coupled device*, ladungsgekoppeltes Bauteil

CENIDE Center for Nanointegration Duisburg-Essen

Co Kobalt

CVD *chemical vapor deposition*, chemische Gasphasenabscheidung

CZM *cohesive zone model*, Kohäsivzonenmodell

DLC *Diamond like carbon*, diamantähnlicher Kohlenstoff

EDX *energy dispersive Y-ray spectroscopy*, energiedispersive Röntgenspektroskopie

EELS *electron energy loss spectroscopy*, Elektronenenergieverlustspektroskopie

ERDA *elastic recoil detection analysis*, elastische Rückstreudetektionsanalyse

Fe Eisen

FEM finite Elemente Methode

FTIR Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

FWHM *full Width at half Maximum*, Halbwertsbreite

H Wasserstoff

HF-CVD *hot Filament chemical vapor deposition*, chemische Gasphasenbascheidung mit dem Heißdraht-Verfahren

HOPG hoch orientiertes pyrolytisches Graphit

HPHT *high pressure high temerature*, Hochdruck-Hochtemperatur Synthese

HTW	Hochschule für Technik und Wirtschaft
i.O.	in Ordnung
IAM	Institut für Angewandte Materialien des KIT
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LAZ	Laser Applikations Zentrum
MD	molekulardynamisch
N	Stickstoff
NbC	Neodymcarbid
Ni	Nickel
NMR	*nuclear magnetic resonance*, Kernspinresonanz
O	Sauerstoff
PKD	polykristalliner Diamant, Werkstoff aus gesinterten Diamantkörnern
PVD	*physical vapor deposition*, physikalische Gasphasenabscheidung
RBS	*Rutherford backscattering spectroscopy*, Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop
RP	Rundprobe
SCDD	*size of coherently diffracting domains*, Größe kohärenter Beugungsdomänen
SE	*secundary electron*, Sekundärelektron
SIMS	*secondary ion mass spectroscopy*, Sekundärionen-Massenspektroskopie
Ta	Tantal
ta-C:H	tetraedrische wasserstoffhaltige amorphe Kohlenstoffschicht
TaC	Tantalcarbid
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TH	Technische Hochschule
TiC	Titancarbid
ToF	*Time of flight*, Flugzeit
TPA	Transpolyacetylen

UNCD	*ultra nano crystalline diamond*, ultrananokristalliner Diamant
UV	ultraviolet
VDOS	*vibrational density of states*, Schwingungsdichten
VK	Vierkantprobe
w.E.	willkürliche Einheit
WC	Wolframcarbid
WT	Weber Technologies (Diamantbeschichter)
FIB	*focused Ion beam*, fokussierter Ionenstrahl
XAES	*X-ray-induced Auger electron spectroscopy*, röntgenstrahlangeregte Auger Elektronenspektroskopie
XPS	*X-ray photoelectron spectroscopy*, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	*X-ray diffraction*, Röntgenbeugung

Vorwort

Sich mit einem Forschungsprojekt längere Zeit tiefer und ausführlicher auseinanderzusetzen und dabei auch Fragen und Anregungen nachgehen zu dürfen, die sich erst auf dem Weg auftun, war der große Anreiz bei Start dieses Projektes. Die Grundideen und die Motivation zum Forschen an den verschiedenen Fragestellungen zu CVD-Diamantbeschichtungen stammen dabei auch von Dr. Doris Steinmüller-Nethl und der Firma CarbonCompetence, mit deren enger Zusammenarbeit diese Arbeit umgesetzt werden konnte.

Diese Arbeit entstand im Rahmen verschiedener Projekte während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Hochschule (TH) Augsburg, begonnen mit dem hochschulinternen Projekt „3D Diamant“, dem industrienahen ZIM-Projekt gefördert vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie „DiamoCut“ in Zusammenarbeit mit der Firma Diamond Tooling Systems sowie dem Projekt „CrossDiamond“ gefördert von der österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft in Zusammenarbeit mit der Universität Leoben um die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jozef Keckes mit Dr. Michael Meindlhumer. Weitere Unterstützung für einen kurzen Forschungsaufenthalt an der University of Jyväskyla wurden vom EU-Projekt RADIATE gewährt. Ich bedanke mich für diese Unterstützung und die Zusammenarbeit mit den einzelnen Projektpartnern.

Als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TH Augsburg war ich dabei sowohl bei der Fakultät für Angewandte Geistes- und Naturwissenschaften angestellt, als auch anschließend für die Fakultät für Elektrotechnik. Die Betreuung im Rahmen der TH Augsburg übernahm dabei Dr. Hadwig Sternschulte. An der TH Augsburg ist dabei keine Forschungsgruppe weder um Werkstoffcharakterisierung noch um Schichthaftungsmessungen angesiedelt, was mir die Freiheiten gab, relativ eigenständig in diesen Bereichen rund um das Thema CVD-Diamant zu arbeiten. Dies eröffnete auch grundsätzlich den Blick nach außen, um Analysemethoden für die Diamantcharakterisierung von anderen Forschungseinrichtungen zu nutzen.

Die fachliche Betreuung dieser Promotion übernahm apl. Prof. Dr. rer. nat. Sven Ulrich vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) Institut für Angewandte Materialien (IAM). Bei dessen Arbeitsgruppe Stoffverbunde beim IAM-Teil für Angewandte Werkstoffphysik (AWP) konnten zahlreiche Untersuchungen für diese Arbeit durchgeführt werden.

Ich hoffe mit dieser Arbeit dem Anwender von CVD-Diamantschichten auf Hartmetall ein nützliches Hilfsmittel bei der Charakterisierung und Schichthaftungsmessung bereitzustellen.

Zöbingen, im Juli 2026

Jakob Grau

1 Einleitung

Diamant besitzt eine einzigartige Kombination an Materialeigenschaften: er besitzt die größte Härte aller bekannten Materialien, hat die höchste Wärmeleitfähigkeit aller Werkstoffe und hat gegenüber vielen Medien eine gute chemische Beständigkeit, die ihn für zahlreiche Anwendungen prädestiniert [G. Davies, 1994; Field, 1993; Gildenblat et al., 1991; Prelas et al., 1997; Yoder, 1987]. Hervorragend bieten sich Diamanten aufgrund der eben genannten Eigenschaften in der Zerspanung nicht Fe-haltiger metallischer Werkstoffe als Schneidstoff an, da alle diese Attribute den Verschleiß mindern und somit eine hohe Standzeit ermöglichen.
Diamant lässt sich bereits seit langem auf verschiedene Arten künstlich herstellen. So ist beispielsweise Diamant als Beschichtung über chemische Gasphasenabscheidung (englisch *Chemical vapor depositioning*, CVD) bereits seit 1982 kommerziell verfügbar [Matsumoto et al., 1982] und konnte sich bereits breit etablieren. Mit diesem Verfahren lässt sich Diamant als Hartstoffbeschichtung beispielsweise auf WC-Co-Hartmetall abscheiden, um beim Einsatz als Zerspanwerkzeug aufgrund der oben genannten Eigenschaften den Verschleiß zu senken und somit dessen Standzeit zu erhöhen. Werkzeuge mit CVD-Diamantbeschichtung werden vor allem bei der Zerspanung von schwer zerspanbaren Leichtbauwerkstoffen, Metall-Verbundwerkstoffen und Faserverbundwerkstoffe eingesetzt aber auch beim Zerspannen von Holzwerkstoffen, Graphit, Keramiken, Hartmetallen sowie Mineralwerkstoffen [Sammler, 2015]. Beim Einsatz in der Zerspanung treten je nach Anwendung unterschiedliche Verschleißerscheinungen zutage. Die verschiedenen Morphologien der Diamantbeschichtung können dabei den Verschleiß je nach Verschleißart unterschiedlich gut unterdrücken. Daher ist es wichtig, für den jeweiligen Anwendungsfall die dafür optimierte Diamantmorphologie zu verwenden. Um die jeweilige Morphologie auszuwählen und deren Eigenschaften zu bestimmten, müssen die CVD-Diamantbeschichtungen im Detail charakterisiert werden.

Charakterisierung der CVD-Diamantschicht
Künstliche kohlenstoffbasierte Hartstoffschichten bestehen dabei aus unterschiedlichen Anteilen an sp^2- und sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen, die entweder geordnet oder ungeordnet angeordnet sind und somit eine kristalline oder amorphe Schicht bilden. CVD-Diamantschichten können sowohl als mono- als auch in polykristalliner Form abgeschieden werden, bei denen die Diamantkörner aus kristallin gebundenen sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen bestehen. Die Größe der Diamantkristalle in der Beschichtung kann beim CVD-Verfahren über gezielte, fortlaufende Rekristallisation während des gesamten Beschichtungsprozesses eingestellt werden. Somit lässt sich die Morphologie der Diamantschicht beim CVD-Verfahren frei einstellen. In polykristallinen CVD-Diamantschichten befindet sich zwischen den Diamantkörnern amorphes Korngrenzenmaterial, in dem aufgrund der Bedingungen beim Diamantwachstum auch Wasserstoff gebunden ist. Die Dicke des Korngrenzenmaterials und die Anteile zwischen sp^2- und sp^3-hyridisierten Kohlenstoffatomen im Korngrenzenmaterial können für verschiedene CVD-Diamantschichten variieren. Dies führt auch zu unterschiedlichen Anteilen an sp^2-hybridisiertem Kohlenstoff in der Gesamtschicht.
Durch unterschiedliche Zusammensetzung ändern sich die mechanischen Eigenschaften der CVD-Diamantbeschichtung. Dies ermöglicht es unter anderem, die Diamantschicht für den Anwendungsfall optimal anzupassen, kann jedoch auch zu höherem Verschleiß bei unpassend

vorliegender Zusammensetzung der Beschichtung führen. Besonders der Diamantanteil in der Beschichtung wird hierfür als wichtiges Merkmal angesehen. Für die Qualitätssicherung bei der Anwendung von CVD-Diamantbeschichtungen ist es daher notwendig, die Beschichtung ausreichend charakterisieren zu können. Für die Beschreibung wird ein Modell der Zusammensetzung von CVD-Diamant verwendet, das die Korngröße der Diamantkristalle in der Schicht, den Anteil an amorphen Korngrenzenmaterial zum Anteil an kristallinen Diamantkörnern, das Verhältnis zwischen sp^2- und sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen im Korngrenzenmaterial und der Gesamtschicht und dem Wasserstoffanteil im Korngrenzenmaterial sowie der Gesamtschicht berücksichtigt.

Mit zahlreichen physikalischen Messmethoden können einzelne Eigenschaften der Diamantschicht untersucht werden, was teilweise mit sehr hohem Aufwand verbunden ist und deshalb auch hohe Kosten verursachen kann. So benötigen etwa Untersuchungen mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) eine aufwändige Probenpräparation, um ausreichend dünne Proben zu erhalten, durch die Elektronen transmittieren können. Ein Ausdünnen von Diamant über Ionenbeschuss ist nicht immer ohne Veränderung der Probe möglich, da die Energie der Ionen der Präparation den Hybridisierungszustand der Kohlenstoffatome verändern kann und somit die Probe hinsichtlich des sp^2/sp^3-Verhältnisses verfälscht. Eine absolute Messung der Elementzusammensetzung kann z.B. über die elastische Rückstreudetektionsanalyse (englisch *elastic recoil detection analysis*, ERDA) erfolgen, wofür ein Ionenbeschleuniger im MeV-Bereich benötigt wird, von denen es europaweit nur wenige verfügbar sind.

Vorteilhafter ist es deswegen, Aussagen über die Zusammensetzung der CVD-Diamantschicht über eine Messmethode treffen zu können, die ohne Präparationsaufwand auskommt, leicht zugänglich und kostengünstig ist. Die Raman Spektroskopie bietet diese Vorteile. Mit diesem Messverfahren ist es möglich, bei Kohlenstoffschichten Aussagen über deren Bindungsverhältnisse zu treffen. Jedoch muss noch im Detail gezeigt werden, wie sich das Raman Spektrum bei einer spezifischen Anregungswellenlänge bei den verschiedenen Diamantschichtmorphologien verändert. Somit sollen aus den Raman Spektren Rückschlüsse auf die Zusammensetzung von CVD-Diamant möglich werden, insbesondere was dessen tatsächlichen Diamantanteil, in Form des Anteils an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome in der Gesamtschicht, anbelangt, was bisher insbesondere bei nanokristallinen Diamantschichten nicht möglich ist.

Dafür werden in dieser Arbeit vier Diamantschichten mit unterschiedlicher Schichtmorphologie auf Silizium über das CVD-Verfahren abgeschieden und von diesen zunächst über unterschiedliche physikalische Messmethoden deren Zusammensetzung über ein vereinfachtes Modell einer CVD-Diamantschicht bestimmt. Über den Anteil an sp^3-hybridisiertem Kohlenstoff in der Gesamtschicht der vier Proben werden dann die Raman Spektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge interpretiert, so dass quantitative Rückschlüsse vom Raman Spektrum auf die Zusammensetzung von CVD-Diamant getroffen werden können.

Schichthaftungsmessungen von CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall

Wie oben beschrieben, eignet sich Diamant aufgrund seiner Eigenschaften in vielen Fällen ausgezeichnet für den Einsatz als Schneidstoff. Aktuell werden dafür zu einem großen Anteil sogenannte Volldiamantwerkzeuge eingesetzt, bei denen die Geometrie der Schneide aus dem Volumen von Diamantkörpern ausgearbeitet wird. Dazu können gesinterte Diamantplatten gehören, bei denen einzelne Diamantkörner über einen meist metallischen Binder miteinander verbunden sind, oder CVD-Dickschichtplatten, bei denen durch das CVD-Verfahren

Diamantschichten mit bis zu mehreren Millimetern Dicke am Stück abgeschieden werden. Die Formung der zum Teil sehr komplexen Schneidgeometrien ist dabei sehr aufwändig und teuer, da sich hier die für die Zerspanungen positiven Eigenschaften, die für die hohe Verschleißbeständigkeit sorgen, für die Formgebung negativ auswirken.

Wirtschaftlich vorteilhafter ist es dagegen, die Geometrie des Werkzeugs bereits in einfacher formbare Hartmetallsubstrate zu schleifen und diese dann für einen hohen Verschleißwiderstand mit CVD-Diamant zu beschichten. Dies ist möglich, da sich WC-Co-Hartmetalle mit CVD-Diamant beschichten lassen. Jedoch stellt sich die Grenzfläche bei diesen diamantbeschichteten Hartmetallwerkzeugen als mechanische Schwachstelle heraus, so dass Volldiamantwerkzeuge aktuell nicht eins zu eins mit diamantbeschichteten Hartmetallwerkzeugen substituierbar sind.

Sind die kritischen Spannungen beim System Diamantbeschichtung auf Hartmetallsubstrat bekannt, so kann über Simulationen mit der Finite-Elemente-Methode (FEM) die Geometrie des Werkzeuges an den Anwendungsfall angepasst werden, so dass auf diese Weise die günstigeren diamantbeschichteten Hartmetallwerkzeuge eine breitere Anwendung finden und zumindest teilweise teure Vollhartmetallwerkzeuge ersetzen können.

Es wurden bereits zahlreiche Messmethoden entwickelt, mit denen die Schichthaftung von CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetallsubstraten zumindest qualitativ bestimmbar ist. Quantitative Schichthaftungsmessmethoden, die an anwendungsnahen Proben bei geringem Mess- und Präparationsaufwand die kritischen Versagensspannungen ermitteln können, existieren dagegen noch nicht. Dabei bedeuten anwendungsnahe Proben, dass die Proben aus dem selben Hartmetall wie die eigentlichen Werkzeuge hergestellt wurden und deren Geometrie ein Abscheiden der Diamantbeschichtung bei den gleichen Prozessparametern zulässt, ohne dass sich dadurch Unterschiede in der Diamantbeschichtung der Schichthaftungsproben zur Diamantbeschichtung der Werkzeuge entstehen. Dies ist der Fall, wenn die Geometriegröße der Probe zu sehr von der der eigentlichen Werkzeuge abweicht und diese beim Beschichten somit wesentlich heißer oder kühler sind als die Werkzeuge. Mit solchen Messmethoden können auch der Einfluss von unterschiedlichen Probeneigenschaften, wie den Diamantanteil in der CVD-Diamantbeschichtung, auf die Schichthaftung genauer untersucht werden und damit praxisnah Qualitätssicherung betrieben werden.

Aus diesen Gründen sollen in dieser Arbeit quantitative, anwendungsnahe und im industriellen Umfeld umsetzbare Messmethoden für die Bestimmung der Schichthaftungseigenschaften von CVD-Diamantbeschichtungen entwickelt werden. Mit diesen Techniken soll auch das Schichtversagen bei für die Zerspanung anwendungsnah beschrieben werden können und das dynamische Dauerverhalten abgebildet werden.

Für die Umsetzung werden in dieser Arbeit bereits existierende Messmethoden weiterentwickelt und auch neue entworfen, umgesetzt und angewendet. Um diese Methoden an diamantbeschichteten Proben anwenden zu können, wurden CVD-Diamantbeschichtungen mit unterschiedlicher Morphologie und Schichtdicke auf Hartmetallproben aus unterschiedlichen Hartmetallsubstrat, bei denen sich die Korngröße und der Co-Binderanteil unterscheidet, abgeschieden. Die verschiedenen und z.T. neu entwickelten Schichthaftungsmessmethoden wurden dann an diesen speziell hergestellten Proben zum Einsatz gebracht. Deren Ergebnisse wurden sowohl über analytische Berechnungen als auch über FEM-Simulationen ausgewertet, um die zum Versagen führenden kritischen Spannungen und die Energiefreisetzungsrate für das Risswachstum quantitativ zu bestimmen. Zur Validierung der so gewonnenen Messergebnisse zur Schichthaftung wurden auch eine konventionelle, in der Industrie weit verbreitete Schichthaftungsmessung, den Partikelstrahlversuch, an den gleichen diamantbeschichteten Hartmetallproben durchgeführt.

Um CVD-Diamantschichten auf WC-Co-Hartmetall überhaupt abscheiden zu können, muss die geschliffene Hartmetalloberfläche vorbehandelt werden. Die konventionelle Methode dafür ist ein nasschemisches Ätzen zur oberflächennahen Reduzierung des Co-Binders, was für die sp^3-Hybridisierung und somit dem Diamantwachstum der sich anlagernden Kohlenstoffatome notwendig ist und zur Aufrauhung der Oberfläche zur Steigerung der Schichthaftung.
Aus den Untersuchungen zur Charakterisierung der CVD-Diamantschicht, Rauheitsmessungen und qualitativen Bestimmungen der elementaren Zusammensetzung der Oberfläche des Hartmetallsubstrates in den verschiedenen Prozesszuständen geschliffen, vorbehandelt und nach der Diamantbeschichtung soll auch der Einfluss dieser Probeneigenschaften auf die Schichthaftung zurückgeführt werden.

Zusammenfassend lauten daher die beiden grundlegenden Ziele dieser Arbeit:

1. Den Aufbau von CVD-Diamant über Ergebnisse aus verschiedenen physikalischen Analysemethoden durch Verwendung eines CVD-Diamantmodells vollständig zu beschreiben und damit auch dessen Diamantanteil zu bestimmen. Aus den Spektren der gut verfügbaren und günstig umzusetzenden Raman Spektroskopie diesen Schichtaufbau nachvollziehen zu können, sodass quantitativ der Diamantanteil in CVD-Diamantbeschichtungen aus Raman Spektren bestimmbar wird.
2. Quantitativ sollen die kritischen Versagenskriterien von CVD-Diamantschichten auf Hartmetall bestimmt werden. Dafür müssen praxisnahe Schichthaftungsmessmethoden entwickelt, diese umsetzt, angewandt und aus den Messergebnissen über analytische Berechnungen und oder FEM-Simulationen die kritischen Spannungen und die Energiefreisetzungsrate als Versagenskriterien ermittelt werden. Aus den Probeneigenschaften, d.h. dem Diamantanteil in der CVD-Diamantschicht, der Oberflächenrauheit, der Korngröße des Hartmetallsubstrates und dem oberflächennahen Anteil an Co auf dem Hartmetallsubstrat soll deren Einfluss auf die Schichthaftung ermittelt werden.

2 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen zu den in dieser Arbeit eingesetzten Werkstoffen, CVD-Diamant und Hartmetall und deren Eigenschaften beschrieben. Im Besonderen wird dabei auf synthetischen CVD-Diamant, dessen Wachstum, Aufbau und mögliche Morphologien eingegangen. Für das bessere Verständnis für das System CVD-Diamantbeschichtung auf Hartmetall wird auch auf die Vorbehandlung von Hartmetall für die CVD-Diamantbeschichtung eingegangen.
In dieser Arbeit wird das Festigkeitsverhalten von künstlich abgeschiedenem Diamant auf WC-Co-Hartmetallen untersucht. Diese beiden Werkstoffe, WC-Co Hartmetall und synthetischer Diamant, sind sehr unterschiedlich aufgebaut und haben dementsprechend sehr unterschiedliche Eigenschaften. In diesem Kapitel soll deshalb der Aufbau und die Einteilungen dieser Werkstoffgruppen erklärt werden.

2.1 CVD-Diamant

2.1.1 Kohlenstoffmodifikationen und Diamanteigenschaften

Kohlenstoff ist das sechste Element im Periodensystem und hat die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$. Die Bildung von unterschiedlichen Hybridorbitalen aus den s- und p- Orbitalen der vier Valenzelektronen ermöglicht Kohlenstoffatome verschiedene Bindungszustände einzugehen.
Bei Verbindungen zwischen Kohlenstoffatomen zu einem Kristallgitter kann es zu zwei stabilen Bindungsarten in Abhängigkeit von der Hybridisierung kommen. Im Falle der sp^2-Hybridisierung des Kohlenstoffatoms verschmilzt das 2s-Orbital mit zwei 2p-Orbitalen zu drei sp^2-Hybridorbitalen, die drei σ-Bindungen mit Nachbarkohlenstoffatomen eingehen. Ein 2p-Orbital bleibt in seinem Grundzustand und kann mit dem 2p-Orbital eines Nachbarkohlenstoffatoms die sogenannte π-Bindung bilden. Bei sp^3-Hybridisierung des Kohlenstoffatoms bildet das 2s-Orbital mit allen drei 2p-Orbitalen vier sp^3-Hybridorbtiale und führt mit vier anderen Kohlenstoffatomen vier σ-Bindungen. Bei Normalbedingungen ist der Energiezustand der sp^2-Hybridorbitale geringer als der von sp^3-Hybridorbitalen. In **Abbildung 2.1** sind die einzelnen Orbitale als schwarze Balken mit unterschiedlicher Energie dargestellt und die Elektronen mit ihrem jeweiligen Spin als blaue Pfeile.

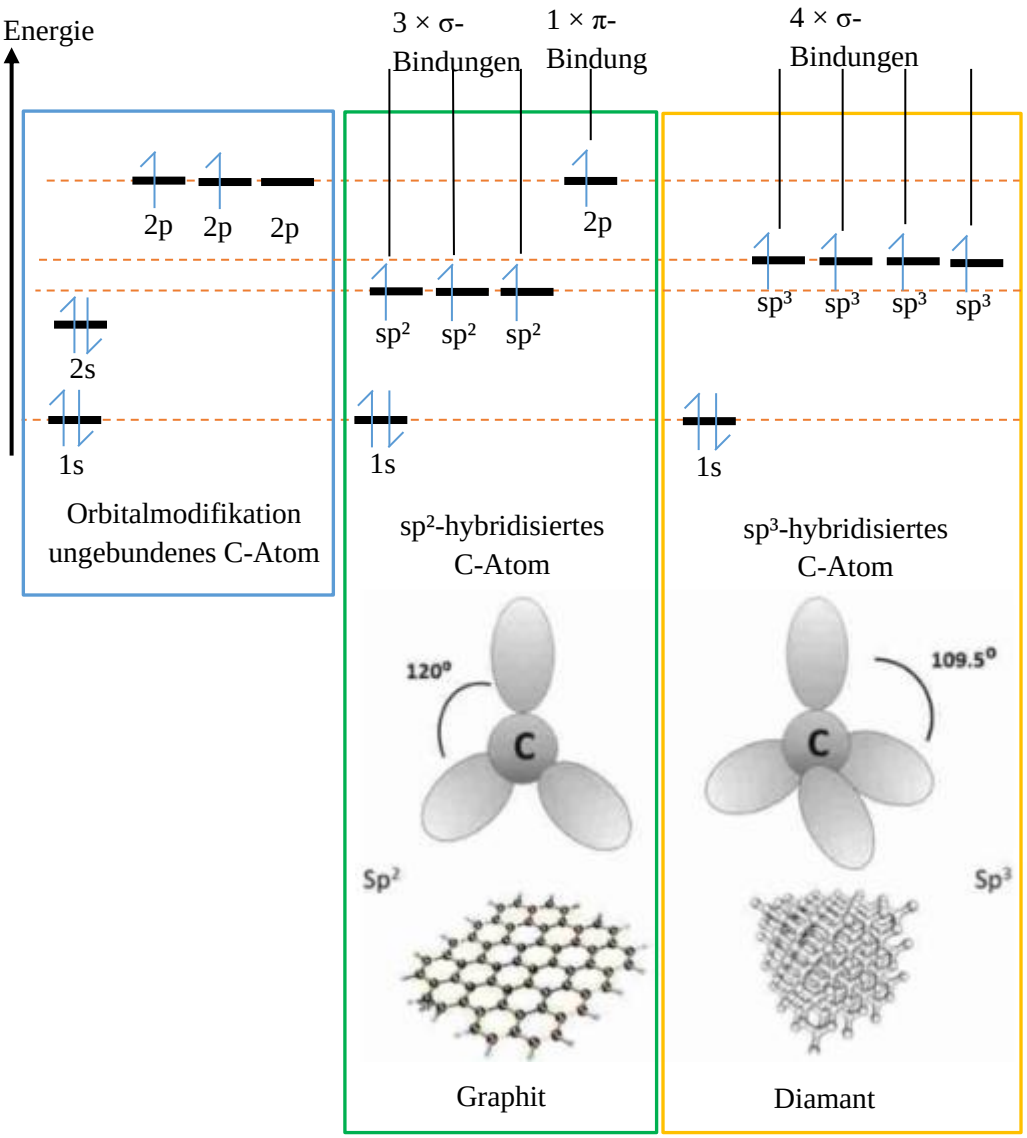


Abbildung 2.1: Orbitalmodifikationen von ungebundenen Kohlenstoff, sp²- und sp³-hybridisiertem Kohlenstoff sowie die sich daraus ergebenden Kohlenstoffmodifikationen (nach [Theodosiou et al., 2020])

Aus diesen verschiedenen Hybridisierungen ergeben sich unterschiedliche Kohlenstoffmodifikationen, siehe **Abbildung 2.1**: die drei kovalenten sp²-hybridsierten Bindungen jedes Atoms bei Graphit bilden Hexagone, die in einer Ebene untereinander gebunden sind. Diese Ebenen im Graphitkristall sind relativ einfach gegeneinander verschiebbar. Das vierte Valenzelektron aus den π-Bindungen liegt als freies Elektron im Kristallgitter vor und ermöglicht Graphit eine hohe elektrische Leitfähigkeit.

Die Kristallstruktur von Diamant hingegen setzt sich aus tetraedrisch gebundenen Kohlenstoffatomen zusammen, zwischen denen vier sp³-hybridisierte kovalente Bindungen bestehen. Bei Normalbedingungen ist diese Kohlenstoffmodifikation metastabil, da die sp³-Hybridisierung bei diesen Bedingungen einen höheren Energiezustand haben als die sp²-Hybridisierung und somit die Bindungsenergie niedriger ist. Der Aufbau aus dreidimensionalen kovalenten Bindungen zwischen den Gitterebenen begründet die hohe mechanische Härte in alle Raumrichtungen. Da alle vier Valenzelektronen gebunden sind, ist Diamant im Gegensatz zu Graphit ein Isolator.

Neben diesen kristallinen Strukturen kann sich Kohlenstoff auch in amorphen Netzwerken mit unterschiedlichem Anteil von sp²- zu sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen binden.

Diamant als kristallin sp^3-gebundener Kohlenstoff hat zwischen dem Valenzband und dem Leitungsband einen Bandabstand von 5,4 eV, es handelt sich also um einen Halbleiter mit großer Bandlückenenergie. Über die hohe Bandlücke erklären sich auch die optischen Eigenschaften von reinem Diamant ohne bzw. mit nur wenigen Gitterbaufehlern: Photonen werden nur dann vom Festkörper absorbiert, wenn diese ihre Energie an Elektronen abgeben können, und dies ist nur bei einem Übergang vom Valenz- ins Leitungsband möglich.
Neben der mechanischen Verwendung als Verschleißschutzschicht wird Diamant aufgrund seiner einzigartigen Eigenschaften auch als Halbleitermaterial, für Optiken und Laserfenster beispielsweise bei Fusionsreaktoren aufgrund der besonders hohen optischen Transparenz [Koizumi et al., 2008], Röntgen- und IR-Optiken [Fabisiak et al., 2006] und als Q-dots bei Quantenberechnungen [W. Zhang et al., 2021] eingesetzt.

2.1.2 Wachstumsmodelle zum CVD-Diamantwachstum

Es kann zwischen zwei Methoden zur künstlichen Herstellung von Diamant unterschieden werden. Beim der Hochdruck-Hochtemperatur- (englisch *high pressure high temperature*, HPHT) Synthese mit Drücken von über 50 kbar und Temperaturen im Bereich zwischen 1400°C und 2000°C wird Kohlenstoff aus einer Kohlenstoffquelle in einer Metallschmelze gelöst. Als Metalle werden hier Eisen, Kobalt und Nickel sowie Chrom und Mangan eingesetzt, da diese bei diesen Bedingungen katalytisch für die Bildung von Diamant wirken. Bei Absenken der Temperatur wird der Kohlenstoff aus der Lösung wieder ausgeschieden und kristallisiert an in den Prozess eingebrachten Diamantkeimen als Diamant, da Diamant bei diesen Bedingungen die stabile Kohlenstoffphase ist. Nach Absenken des Druckes und der Temperatur auf Normalbedingungen kann der Kohlenstoff als kristalliner Diamant gebunden bleiben und muss sich nicht zu Graphit umstrukturieren, da Diamant bei Normalbedingungen zwar metastabil ist aber eine hohe Energiebarriere zwischen Diamant und Graphit liegt. Die so entstehenden Diamantkristalle sind bis zu einigen Millimetern groß. Diese Diamantkristalle können Verunreinigungen aus der Metallschmelze als auch aus der Kohlenstoffquelle beinhalten. Mit Stickstoff dotierte Diamanten haben eine hohe Absorption von Wellenlängen kleiner 500 nm. Deshalb erscheinen viele HPHT-Diamanten gelblich [Bauer, 2007; Kaneko et al., 2000; Lang et al., 1991].
Um Diamant als Beschichtung auf Substraten abzuscheiden, wird ein CVD-Prozess verwendet. Dabei handelt es sich um einen Nichtgleichgewichtsprozess, bei dem die Bedingungen für die Gleichgewichtssynthese zur Bildung von Diamant aus dem Kohlenstoffphasendiagramm umgangen werden. Bei dieser Niederdrucksynthese werden Gasdrücke von ca. 10 mbar - 100 mbar und Substrattemperaturen von ca. 700°C - 1200°C angewendet [Bauer, 2007].
Es gibt verschiedene Methoden zur synthetischen Gasphasenabscheidung von Diamant. Bei allen Methoden wird ein Prozessgasgemisch aus Wasserstoff, der in unterschiedlichen Anteilen auch durch Argon und Stickstoff [Y. F. Zhang et al., 2001] oder sauerstoffhaltige Gase [Bachmann, 1995] ersetzt werden kann und einem kohlenstoffhaltigen Gas [David G. Goodwin & James E. Butler, 1997; König, 2009], wie z.B. Methan, Ethan, Ethanol oder anderen Kohlenwasserstoffen , verwendet. Die Verwendung von Methan ist für die Diamantabscheidung besonders günstig, da in dieser Form das Kohlenstoffatom einzeln in sp^3-Hybridisierung vorliegt [David G. Goodwin & James E. Butler, 1997]. Zusätzlich wird noch Aktivierungsenergie für die chemischen Prozesse benötigt. Die verschiedenen CVD-Verfahren unterscheiden sich im Wesentlichen dabei, auf welche Weise die Energie in das Gasgemisch eingebracht wird. Verbreitete Methoden sind der *hot-Filament*-CVD-Prozess (HF-CVD), das Mikrowellenplasma-CVD-Verfahren und das Plasma-Jet-Verfahren [Grams, 2004; König, 2009; Kott, 2007]. Die Wachstumsraten, Schichtqualität, Skalierbarkeit und mögliche

Geometrie der Substrate unterschieden sich dabei, so dass je nach Anwendung die passende Methode ausgewählt werden muss [Sammler, 2015].

Für die Beschichtungen von Werkzeugen ist der HF-CVD-Prozess die vorherrschende Methode [Guo et al., 2025]. Dafür muss zunächst das Vakuumgefäß, der Rezipient, mit den zu beschichteten Werkzeugen bestückt werden. Im Rezipienten sind Filamente aus Refraktärmetallen wie Tantal oder Wolfram angebracht. Die Lage und Anordnung zu den zu beschichteten Substraten beeinflusst wesentlich die Substratoberflächentemperatur während des Beschichtungsprozesses. Die Filamente werden dann auf Temperaturen um ca. 2000-2800°C resistiv aufgeheizt, um aus dem eingeleitetem kohlenstoffhaltigen Prozessgasgemisch verschiedene Atom-, Ionen- und Radialteilchen zu erzeugen [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012].

Mit Hilfe von thermischer Energie aus den Filamenten werden die Wasserstoffmoleküle H_2 in atomaren Wasserstoff H aufgespalten [Butler & Woodin, 1993; David G. Goodwin & James E. Butler, 1997]:

$$H_2 + 4{,}5\ \text{eV} \rightarrow H + H \tag{2.1}$$

In der Gasphase vorhandene Methanmoleküle CH_4 können mit Hilfe des atomaren Wasserstoffes in Methanradikale CH_3 umgewandelt werden [Butler & Woodin, 1993; David G. Goodwin & James E. Butler, 1997]:

$$CH_4 + H \rightarrow CH_3 + H_2 \tag{2.2}$$

Es konnte nachgewiesen werden, dass neben der Aufspaltung von Methan Methan auch in Acetylen und dieser teilweise weiter in Ethylen umgewandelt wird [McMaster et al., 1995] . Die bei der Diamantsynthese vorkommenden Molekülarten sind daher vielfältig. Den gewichtigsten Anteil am Diamantwachstums haben aber nach aktuellem Konsens die CH_3-Radikale [David G. Goodwin & James E. Butler, 1997].

Grundsätzlich notwendig für die Diamantsynthese aus der Gasphase ist die Stabilisierung des sp^3-Hybridisierungszustandes der Kohlenstoffatome an der Oberfläche durch die Wasserstoffterminierung, d.h. eine Bindung des Kohlenstoffoberflächenatoms mit einem Wasserstoffatom. Diese Stabilisierung kann auch durch die Bindung von OH-Gruppen übernommen werden [May, 2000]. Zusätzlich muss die Substrattemperatur unter 1200°C gehalten werden, um ein spontanes Umwandeln des Diamanten in Graphit, also von sp^3- zu sp^2-Hybridisierung, zu verhindern.

Eine vereinfachte Darstellung des Wachstumsmechanismus von Diamant aus der Gasphase mit Hilfe eines H_2/CH_4-Prozessgasmgemisches ist das Standardmodell zur Diamantsynthese nach Butler [Butler & Woodin, 1993; David G. Goodwin & James E. Butler, 1997]. Das vereinfachte Modell zur Diamantsynthese aus der Gasphase ist in **Abbildung 2.2** zusammengefasst. Durch das Ätzen der Oberfläche durch atomaren Wasserstoff aus der Gasphase, es verbindet sich ein Wasserstoffatom der Substratoberfläche mit Wasserstoff aus der Gasphase, wodurch freie Oberflächenplätze generiert werden (A). Neben dem Ätzen mit atomarem Wasserstoff können freie Oberflächenplätze auch durch das Ätzten mit Sauerstoff im Prozessgas generiert werden. Der Ätzvorgang mit Sauerstoff ist effektiver und führt zu stabilerem und schnellerem Diamantwachstum [May, 2000]. Diese freien Oberflächenplätze werden häufig wieder mit atomaren Wasserstoff belegt, was die sp^3-Hybridisierung der Kohlenstoffatome stabil hält. Es kommt jedoch auch vor, dass sich Methanradikale CH_3 an diese freien Plätze anbinden (B). Kommt es am benachbarten Platz auch zu einem freien Oberflächenplatz aufgrund eines Verbindungsvorganges zwischen atomaren Wasserstoff aus der Gasphase und dem dortigen Wasserstoffatom (C), so kann sich auch hier ein CH_3-Radikal anbinden (D). Erfolgt bei einem dieser beiden gebundenen CH_3-Radikalen eine weitere Wasserstoffätzung (E), so kann dieses

Kohlenstoffatom mit dem benachbarten Kohlenstoffatom wechselwirken (F). Dies führt unter Abgabe von Wasserstoff zur kovalenten diamanttypischen sp^3-Bindung, wodurch der Diamantkristall weiter gewachsen ist (G).

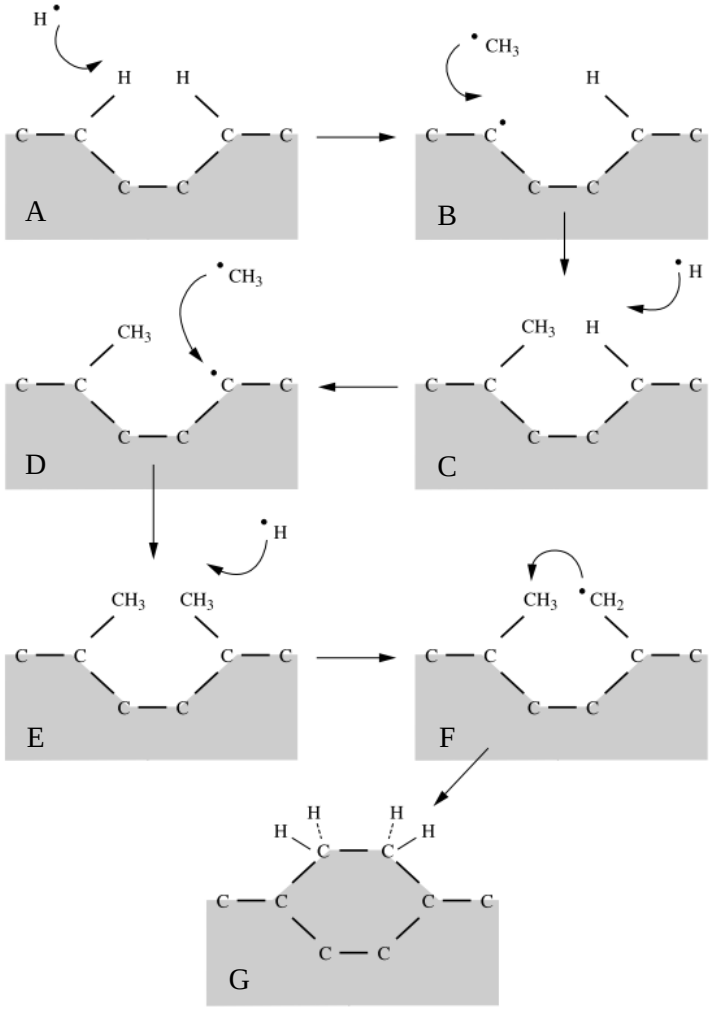


Abbildung 2.2: Schema der am CVD-Diamantwachstum beteiligten Reaktionsprozesse, basierend auf einer schrittweisen Assoziation von CH_3-Radikalen in Verbindung mit atomaren Wasserstoff (nach [May, 2000])

Das Wachstum von Diamant auf Substraten, die nicht aus Diamant bestehen, entspricht dabei im Allgemeinen aufgrund der hohen Oberflächenenergie von Diamant dem dreidimensionalen Volmer-Weber-Wachstumsmodus [Prelas et al., 1997]. Bei diesem Wachstumsmodus bildet sich keine Benetzungsschicht, sondern einzelne Inseln mit großer Oberfläche bilden sich auf der Oberfläche des Substrates. Damit über eine hohe Keimdichte dennoch ein gleichmäßiges Schichtwachstum von derartigen Oberflächen ausgeht, können diese mit feinem Diamantpulver bekeimt werden.

Neben dem oben dargestellten Mechanismus zum Wachstum der Diamantkristalle kann es auch zur sp^2-Hybridisierung und somit zur Bildung zu Graphit kommen. Der atomare Wasserstoff ist jedoch sehr reaktiv und ätzt nicht nur wie oben dargestellt Wasserstoff für freie Oberflächenplätze, sondern auch schon gebundene Kohlenstoffatome. Bedingt durch die Prozessparameter ätzt atomarer Wasserstoff sp^2-gebundene Kohlenstoffatome erheblich schneller als sp^3-gebundene. Graphitische Cluster werden also eher wieder in die Gasphase überführt als gebundener Diamant. Im Endeffekt kommt es so zu einem langsamen stabilen Diamantwachstum mit nur relativ geringen Baufehleranteilen [May, 2000].

Es wird davon ausgegangen, dass OH-Radikale eine ähnliche Funktion beim Wachstum von Diamant aus der Gasphase übernehmen können wie der atomare Wasserstoff. Dabei besteht

jedoch der Unterschied, dass diese Radikale graphitischen Kohlenstoff effektiver entfernen, was zu höheren Wachstumsraten und einer besseren Qualität der Diamantschichten führen kann [May, 2000].

Aus den Experimenten von Bachmann et al. ist bekannt, bei welchen Zusammensetzungen des Prozessgases zwischen C-H-O sich Kohlenstoffschichten ablagern [Bachmann, 1995] . Dieses sogenannte Bachmann Diagramm ist in **Abbildung 2.3** dargestellt. Dabei zeigte sich, dass sich Diamant nur nahe oberhalb der Verbindungslinie zwischen CO und H abscheidet. Darunter findet kein Schichtwachstum statt und darüber scheiden sich im Allgemeinen kein diamantartiger Kohlenstoff ab.

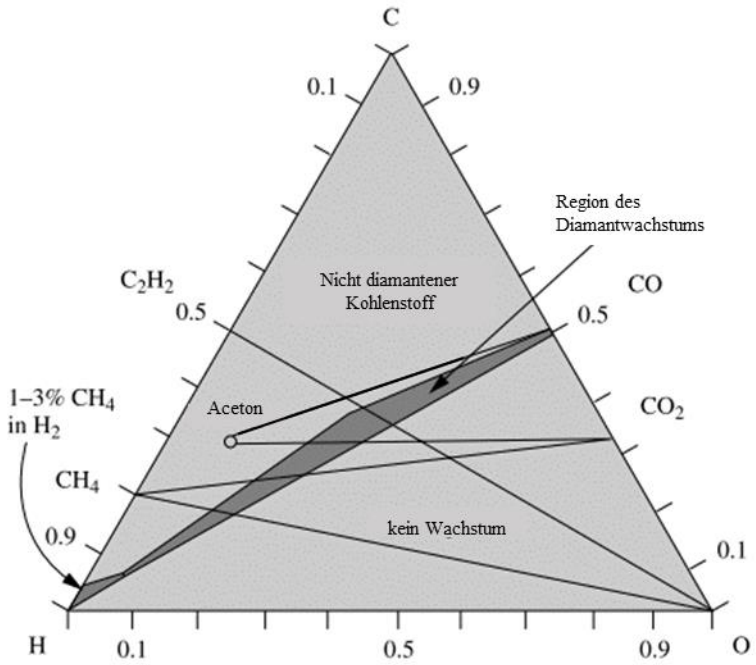


Abbildung 2.3: Vereinfachte Darstellung des sogenannten Bachmann Diagramms, bei dem die Wachstumsregionen von Kohlenstoffschichten in ein ternäres Diagramm, begrenzt von C-H-O, eingezeichnet sind. Unterhalb der Verbindungslinie CO-H findet kein Schichtwachstum statt. Oberhalb der CO-H-Verbindungslinie wird im Allgemeinen nicht-diamantartiger Kohlenstoff abgelagert, außer in einem schmalen Fenster in der Nähe der Verbindungslinie, bei dessen Parametern polykristalliner Diamant wächst. (nach [May, 2000])

Bei Substrattemperaturen unter 600°C reicht das Ätzen durch atomaren Wasserstoff nicht mehr aus um nichtdiamantene Anlagerungen zu entfernen [Das et al., 2008; Inspektor et al., 1989; Kawato & Kondo, 1987]. Um dennoch Diamantschichten mit hohem Diamantanteil bei niedrigeren Temperaturen um 100°C abscheiden zu können, fügten Tsugawa et al. CO_2 zum Prozessgas hinzu, welches andere Kohlenstoffphasen außer Diamant auch bei niedrigeren Temperaturen noch effizient ätzt [Tsugawa et al., 2010].

2.1.2.1 Mikrokristallines CVD-Diamantwachstum

Beim mikrokristallinen Diamantwachstum ist das Verhältnis von atomarem Wasserstoff zu CH_3-Radikalen hoch und Gitterfehler wie einzelne sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatome haben eine hohe Wahrscheinlichkeit vom atomaren Wasserstoff wieder in die Gasphase überführt zu werden. Die Diamantkörner wachsen mit relativ wenigen Gitterfehlern und es kommt auch nicht bzw. nur sehr selten zur Sekundärnukleation. Dies führt zu texturiertem evolutionärem Wachstum ohne Sekundärnukleation, das gut durch das Van-der-Drift-Modell [A. van der Drift, 1967] beschrieben werden kann und zur Beschreibung von mikrokristallinem Wachstum von Diamant angewendet wurde [Wild et al., 1993].

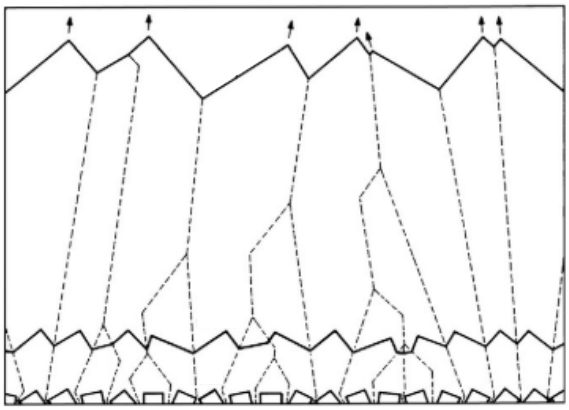


Abbildung 2.4: Schema des evolutionären Wachstums von mikrokristallinem CVD-Diamant. Die Pfeile weisen in die schnellste Wachstumsrichtung (nach [O. A. Williams, 2011])

Aus einzelnen, zufällig orientierten Keimen wachsen die Diamantkristalle, bis sich diese gegenseitig berühren. Ab diesem Zeitpunkt kommt es zu konkurrierendem Wachstum, bei dem schneller wachsende Körner andere überwachsen, bis nur noch Körner vorhanden sind, deren schnellste Wachstumsrichtung senkrecht zur Oberfläche verläuft [Wild et al., 1993]. Die durch Draufsicht an der Oberfläche sichtbaren Flächen sind die langsam wachsenden Flächen [Lodes, 2013]. Bis es zum Eintreten dieser Koaleszenz, der Verschmelzung der verschiedenen Einzelkörner zu einer geschlossenen Schicht kommt, hängt von der Keimdichte ab. Der Texturierungsgrad nimmt mit zunehmender Schichtdicke zu. Der wichtigste Parameter, der die Textur der Schicht bestimmt, ist somit die Richtung des schnellsten Wachstums. Dieser wird durch den α-Parameter bestimmt.
Das van-der-Drift-Modell beschreibt auch die <110>-Textur aufgrund von Mehrfachzwillingsbildung [Wild et al., 1990].

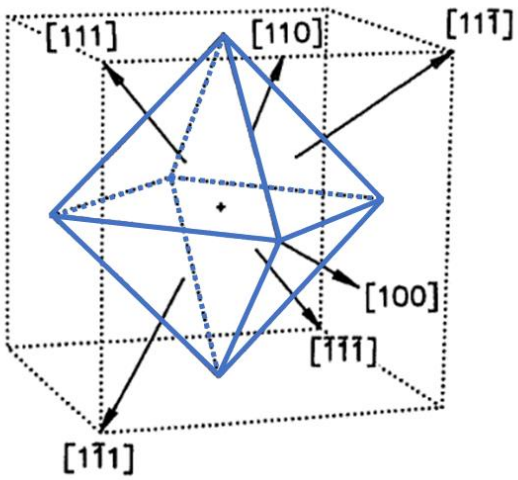


Abbildung 2.5: Darstellung eines Oktaeders mit einer ⟨110⟩ Ecke, einer ⟨100⟩ Spitze und benachbarten ⟨111⟩ Facetten (nach[Wild et al., 1990])

Von Wild et al. wurde der sogenannten α-Parameter eingeführt, mit dessen Hilfe die Form der Diamantkristalle aufgrund der Wachstumsgeschwindigkeiten der verschieden Kristallrichtungen beschrieben werden kann [Wild et al., 1993]. Der α-Parameter berechnet sich dabei aus den Wachstumsgeschwindigkeit der {100}-Ebene v_{100} und der {111}-Ebene v_{111}.

$$\alpha = \sqrt{3} \cdot \frac{v_{100}}{v_{111}} \tag{2.3}$$

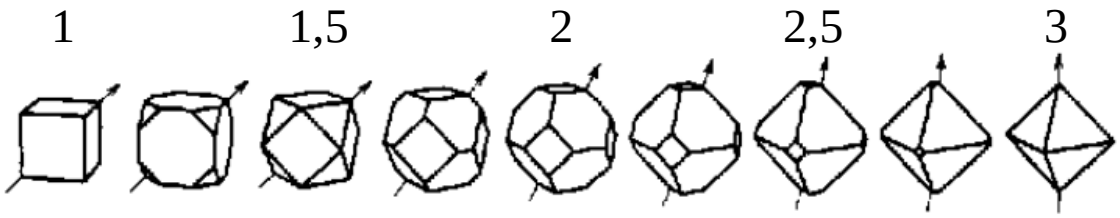


Abbildung 2.6: Kristallformen für unterschiedliche α-Parameter. Die Pfeile geben die größte Kristallausdehnung dar und somit auch die schnellste Wachstumsrichtung an (nach [Wild et al., 1993]).

Der α-Parameter hängt von den Prozessbedingungen beim Diamantwachstum ab. Somit kann die Form der Diamantkristalle und die Textur beim Diamantwachstumsprozess eingestellt werden. Bauer gibt an, dass mit steigender Substrattemperatur und steigender Methankonzentration der α-Parameter sinkt [Wild et al., 1994].
Nach dem vereinfachten Diamantwachstumsmodell sind Gitterfehler kaum vorhanden und nur die Korngrenzen mit Wasserstoff oder OH-Bindungen gesättigt. Dieses Diamantwachstumsmodell beschreibt nicht den Bildungsprozess der Korngrenzen.

2.1.2.2 Nanokristallines CVD-Diamantwachstum

Bei einem kontinuierlichen Wachstumsvorgang sind für die Bildung von nanokristallinem Diamant Sekundärnukleationen notwendig. Bei hohem Gehalt an CH_3-Radikalen im Vergleich zu atomarem Wasserstoff und geeigneter Substrattemperatur weicht der Wachstums-mechanismus vom vereinfachten Modell insoweit ab, dass nicht mehr alle Kristalldefekte weggeätzt werden bevor darüber weiteres Wachstum stattfindet. Es kommt zu Stapelfehlern wie Zwillingsbildung oder Versetzungen, an denen sich neue Kristallite mit vom ursprünglichen Keim abweichenden Orientierung bilden können, was Sekundärnukleation genannt wird [Wild et al., 1994].
Die Substrattemperatur muss für die Sekundärnukleation entweder relativ niedrig sein, damit die Oberflächendiffusion reduziert ist und somit Kristalldefekte nicht ausheilen können, oder die Temperaturen sind so hoch, so dass Zerfallsreaktionen von sp^3-Kohlenstoffbindungen beschleunigt werden. Wird durch andere Prozessbedingungen vom idealen Wachstum abgewichen, so kommt es ebenfalls zur erhöhten Sekundärnukleation. Diese können neben den bereits erwähnten hohen Methankonzentration auch eine niedrige Leistungsdichte, Substitution von Wasserstoff durch Inertgase wie Argon, Helium oder Stickstoff, geringen Druck oder eine kontinuierliche elektrische Vorspannung usw. sein [Gruen, 1999; Haubner & Lux, 2002; Hernández Guillén et al., 2004, 2005; Saada et al., 2008; Subramanian et al., 2005; Tran et al., 2006].
Nanokristalline Diamantschichten wachsen oft in „blumenkohlartigen“ oder ballasartiger Morphologie [Haubner & Lux, 2002; Schwarzbach et al., 1994] auf und deren Kristalle sind vorwiegend entlang der ⟨110⟩-Achse orientiert [Kobashi et al., 1990; Konov et al., 1995]. Silva et al. [Silva et al., 2005] schlägt ein erweitertes Wachstumsmodell von nanokristallinen Diamantschichten vor, dargestellt in **Abbildung 2.7,** welches diese beiden Phänomene erklärt. An Keimstellen, die durch die Vorbehandlung auf das Substrat aufgebracht wurden, beginnt das Diamantwachstum. Die ersten Wachstumssektoren entwickeln sich zufällig orientiert um die Keimstellen herum. Bei einigen ist die schnellste Wachstumsrichtung entlang der ⟨110⟩-Achse radial ausgerichtet. Diese überwachsen andere Körner, deren schnellste Wachstumsrichtung nicht radial liegen. Sekundärnukleation sorgen für das kontinuierliche Entstehen neuer Wachstumssektoren. Es entstehen sphärolithische Strukturen aus nanokristallinen Körnern, die entlang der ⟨110⟩-Achse gestreckt sind. Durch das unterschiedlich schnelle Wachstum an der Oberfläche entstehen die ballasartigen Strukturen. Das radiale Wachstum kann bis zum Koaleszenzstadium stattfinden, ab dann verschmelzen sich die sphärolithischen Strukturen und

ein weiteres Wachstum entlang der Oberflächennormalen findet mit leichter Textur statt. Im Röntgendiffraktogramm von kontinuierlich gewachsenen nanokristallinen Schichten kann der im Vergleich zum (220)-Reflex stark verbreiterte (111)-Beugungsreflex als Nachweis dafür gesehen werden.

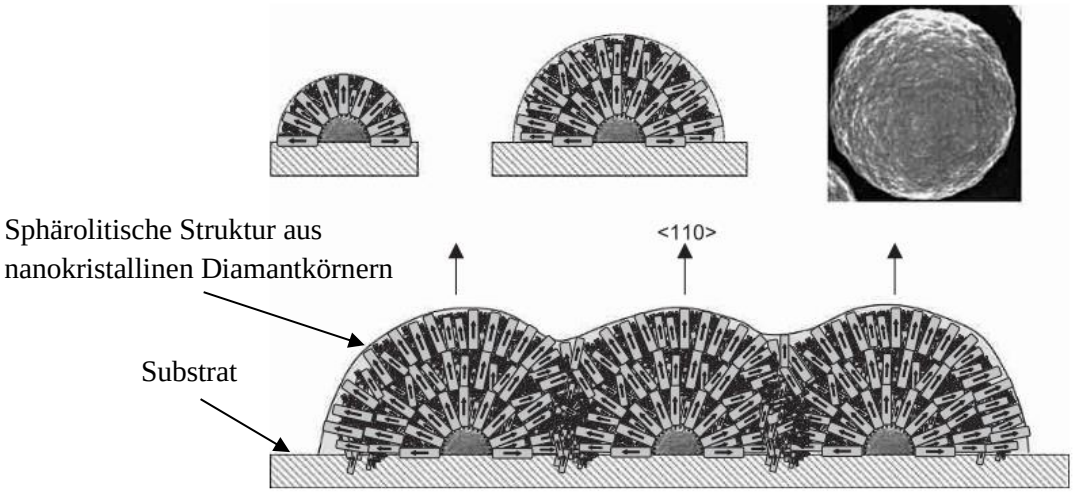


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung des Wachstums von ballasartigen Partikeln, das das Auftreten einer bevorzugen ⟨110⟩-Orientierung hindeutet. Die Pfeile innerhalb der Körner zeigen die ⟨110⟩-Wachstumsrichtung an. Die REM-Aufnahme zeigt die ballasartige-Struktur eines einzelnen sphärolitischen nanokristallinen Partikels (nach [Silva et al., 2005])

Prinzipiell besitzt nanokristalliner Diamant, der unter Bedingungen, die eine kontinuierliche Sekundärnukleation ermöglichen, gewachsen ist, einen deutlich höheren Anteil an sp^2-hybridisierten Kohlenstoff als mikrokristalliner Diamant, der unter Bedingungen abgeschieden worden ist, die keine oder nur sehr geringe Renukleation zulassen [Nistor et al., 1997; O. A. Williams et al., 2010]. Um wie viel höher dieser Anteil ist, hängt dabei von der Sekundärnukleationsrate ab. Mit steigender Sekundärnukelationsrate sinkt die Korngröße der Diamantkörner, da die Körner immer schneller von neuen Keimen überwachsen werden. CVD-Diamantschichten mit Korngrößen in der Größenordnung zwischen 30 nm - 50 nm weisen weitaus weniger sp^2-hybridisierte Kohlenstoffatome auf als Schichten mit Korngrößen im Bereich von 3 nm – 5 nm [Achatz et al., 2006; Tsugawa et al., 2006]

Für gewöhnlich wird von nanokristallinem Diamant bei Korngrößen von unter 100 nm gesprochen und bei unter 10 nm von ultrananokristallinem Diamant (englisch *ultrananocrystalline diamond*, UNCD) [Lodes, 2013]. Daneben wird UNCD auch mit einer Korngröße zwischen 5 nm und 15 nm angegeben [O. A. Williams & Nesládek, 2006]. Allerdings können auch UNCD- und NCD-Schichten durch sehr hohe Keimdichten und sehr kurzes Diamantwachstum auch ohne Sekundärnukleation abgeschieden werden. Nanokristalline Diamantschichten, die ohne Sekundärnukleation gewachsen sind, unterscheiden sich signifikant in ihren Eigenschaften von denen die unter Wachstumsbedingungen gewachsen sind, bei denen Sekundärnukleation auftritt. In nanokristallinen Schichten mit Wachstum mit hoher Sekundärnukleation ist der Anteil an Kristallfehlstellen weitaus höher und somit auch der Anteil an sp^2-hybridisierten Kohlenstoff.

Als „Fingerabdruck“ für Nanokristallinität für CVD-Diamant wird normalerweise das Transpolyacetylensignal im Raman Spektrum angesehen [Nemanich et al., 1988; Pfeiffer et al., 2003; Shroder et al., 1990; Yarbrough & Messier, 1990]. Diese Signale sind zurückzuführen auf sp^2-hybridisierten Kohlenstoff, die aber in ultrananokristallinen Diamantschichten gewachsen bei Bedingungen ohne Sekundärnukleation nicht vorhanden sind.

Williams [O. A. Williams, 2011] sieht die Unterscheidung in die Unterklasse UNCD nicht als sinnvoll an. Er schlägt vor, nanokristallinen Diamant in die Klassen „*re-nucleating*“ und „*non-*

re-nucleating“ Diamant, also in etwa „neu keimender“ und „nicht neu keimender“ Diamant, zu unterteilen.

2.1.3 a-C:H als Korngrenzenmaterial bei CVD-Diamant

Neben kristallinen Schichten kann Kohlenstoff auch als amorphe Schichten abgeschieden werden. Diese können zudem Wasserstoff enthalten. Die VDI2840 schlägt vor, solche wasserstoffhaltigen, amorphen Kohlenstoffschichten mit a-C:H zu bezeichnen und falls bei diesen der überwiegende Anteil der C-C Bindungen in Form der sp^3-Hybidisierung vorliegt mit ta-C:H. Eine weitere verbreitete Bezeichnung für ta-C:H, die jedoch nicht mehr zu verwenden ist, ist „*Diamond like Carbon*“ (DLC) [*VDI 2840_Kohlenstoffschichten: Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften*, o. J.].

Aus den oben beschriebenen Wachstumsprozess von CVD-Diamant ist daraus zu schließen, dass sich das Kongrenzenmaterial von CVD-Diamant aus wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoffschichten, abgekürzt a-C:H, zusammensetzt. Im Folgenden werden zunächst die Erkenntnisse aus Untersuchungen von CVD-Diamant über die Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials erläutert und dann auf die Theorie zur Zusammensetzung und die Dichte von a-C:H eingegangen. Auf diesen Grundlagen stützt sich das in dieser Arbeit entwickelte Modell zur Zusammensetzung von CVD-Diamant.

2.1.3.1 Untersuchungen zur Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials aus Wasserstoff sowie sp^3- und sp^2-hybridisiertem Kohlenstoff

Kulisch und Popov haben nanokristallinen Diamant unter Verwendung eines CH_4/N_2 Gasgemisches abgeschieden und diese Schichten dann ausführlich charakterisiert [Kulisch & Popov, 2006a]. Dabei verwendeten Sie als erstes die Ausdrucksweise, dass es sich bei nanokristallinen Diamant, der mit hohen Sekundärnukleationsraten abgeschieden worden ist, um ein Kompositmaterial mit Diamantkristallen in einer a-C:H-Matrix handelt [Kulisch & Popov, 2006b][Popov et al., 2004]. Über TEM-Untersuchungen konnten Sie die Stärke der Korngrenzen von 1 nm bis 1,5 nm angeben bei einer Korngröße zwischen 3 nm und 5 nm, was dann zu einem Verhältnis zwischen Korngrenzenmaterial und Diamantkorn von ca. 1 führt. Bei diesen Schichten konnte ein Wasserstoffgehalt von 20 % bestimmt werden bei einem Anteil von 20 % bis 30 % sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen.

Gruen [Gruen, 1999] schied nanokristallinen CVD-Diamant mit einer Korngröße von 3 nm bis 15 nm ab. Durch TEM-Aufnahmen konnte dabei die Dicke der Korngrenzen mit 2 bis 4 Atomlagen festgestellt werden, die bis zu 10 % des gesamten Kohlenstoffes beinhalten.

Aufgrund der höheren Rate an Kristallbaufehler steigt der Anteil an sp^2-hyridisierten Kohlenstoff in der NCD-Gesamtschicht an [Achatz et al., 2006, 2006, 2006; O. A. Williams, 2006; O. A. Williams et al., 2008; O. A. Williams & Nesládek, 2006]. Schon allein durch die kleineren Körner nimmt das Korngrenzenmaterial ein größeres relatives Volumen in der Gesamtschicht ein, weshalb sich nach dem vereinfachten Diamantwachstumsmodell auch der Anteil an Wasserstoff in der Gesamtschicht erhöht.

Die Korngröße eines Kristalls bestimmt das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und damit zum Anteil an Korngrenzen- zu kristallinem Diamantkornmaterial, was der wichtigste bestimmende Faktor für den Anteil an sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen und den Anteil an Wasserstoff ist. Wie schon oben erwähnt führen kleinere Diamantkörner zu einem größerem Anteil an Korngrenzenmaterial und somit zu einen höheren Wasserstoffanteil und zu mehr sp^2-hybridisierten Bindungen [Kriele et al., 2009; Michaelson, Ternyak, Akhvlediani, Hoffman, et al., 2007, 2007; Michaelson et al., 2010; O. A. Williams et al., 2008, 2010].

Reichart et al. [Reichart et al., 2004] untersuchten mikrokristallinen CVD-Diamant mit Hilfe eines lateral hochauflösenden ERDA-Aufbaus. Dabei konnte festgestellt werden, dass der

größte Anteil des Wasserstoffs der Gesamtschicht in den Korngrenzen gebunden ist. Der Anteil an Wasserstoff in den Diamantkörnern lag bei unter 0,08 ppm, was die Auflösungsgrenze dieser Messmethode war.

Tang et al. [Tang et al., 2007] haben drei CVD-Diamantschichten mit durchschnittlichen Korngrößen abgeschieden und diese dann über Rasterelektronenmikroskopie (REM), Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) und Raman Spektroskopie mit einer Anregung von 514,5 nm analysiert. Dabei wurde die Bezeichnung nanokristallin für die Schicht mit einer geschätzten mittleren Korngröße von 0,1 µm, mikrokristallin mit 5 µm und polykristallin mit 45 µm verwendet. Die Analysen der Raman Spektren ergaben, dass bei der polykristallinen Schicht nur ein scharfes Diamant-Raman-Signal beobachtbar ist und bei den anderen beiden Diamantschichten zusätzlich zum Diamant-Raman-Signal noch eine Untergrundsteigung sowie das sogenannte G- und D-Signal auftreten.

Das Diamant-Raman-Signal verbreitert sich von der polykristallinen zur nanokristallinen Schicht, was auf eine Verschlechterung der kristallinen Qualität zurückgeführt wird. Zudem deutet das Vorhandensein des G-Signals bei der nanokristallinen und mikrokristallinen Schicht darauf hin, dass hier eine weitere, Nicht-Diamant-Phase, die auch sp²-hybridisierten Kohlenstoff enthält, vorhanden ist.

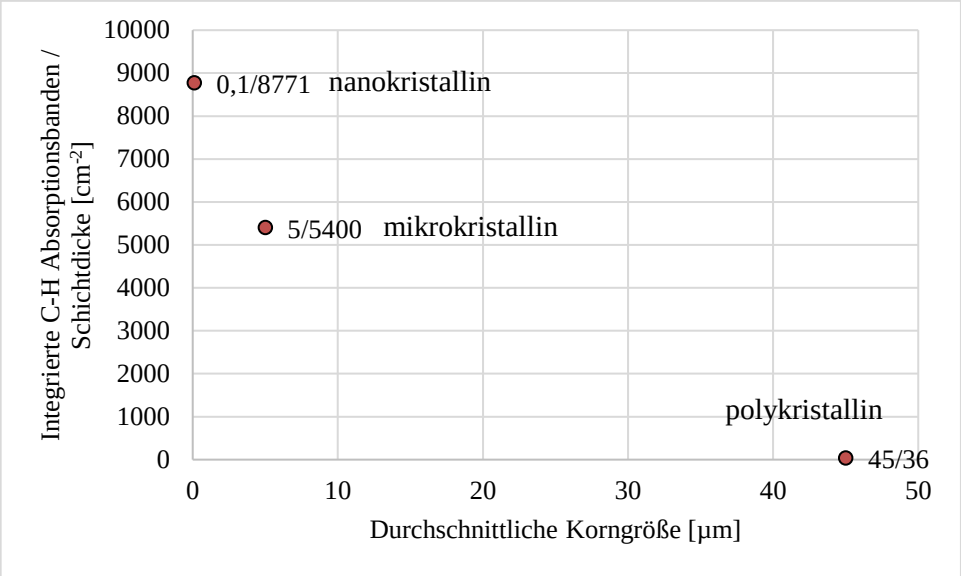


Abbildung 2.8: Integrierte C-H Absorptionsbanden normiert über die Schichtdicke über der durchschnittlichen Korngröße für CVD-Diamant bei unterschiedlicher Morphologie (Werte aus [Tang et al., 2007])

Die integrierte Absorption der C-H Banden im Bereich zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} normiert über die Schichtdicke dieser drei Schichten aus der FTIR-Analyse ist in **Abbildung 2.8** dargestellt. Der hohe Anstieg der Absorption im Bereich der C-H-Banden mit der Abnahme der Korngröße wird auf eine Steigerung des Wasserstoffgehalts zurückgeführt. Obwohl darauf hingewiesen wird, dass bei einem Wasserstoffgehalt von unter 0,2 at.-% die integrierte Absorption der C-H Banden proportional sein soll [McNamara et al., 1994] , wird der Wasserstoffanteil nicht quantitativ berechnet.

Aufgrund von theoretischen Arbeiten [Goss et al., 2002] und TEM-Untersuchungen an CVD-Diamant, die Strukturfehler bei CVD-Diamant zeigten [Hetherington et al., 1990; Jiang & Jia, 2002; B. E. Williams & Glass, 1989], wird davon ausgegangen, dass sich bei den nano- und mikrokristallinen Schichten der Wasserstoff nicht nur an den Korngrenzen und im Korngrenzenmaterial eingebaut ist, sondern auch an Strukturdefekten wie Mehrfachzwillingen, Stapelfehler und Versetzungen im Diamantkristall. Die Menge an Wasserstoff, der in sp² C-H Bindungen gebunden ist, soll dabei viel geringer sein als die bei sp³ C-H Bindungen. Menge und

Form des Wasserstoffeinbaus in CVD-Diamant hängen zudem von den Wachstumsbedingungen ab, vor allem von der Substrattemperatur [Kulisch et al., 2006].
Nach McNamara und Gleason [K. M. McNamara & K. K. Gleason, 1996] ist der größte Teil des Wasserstoffes in CVD-Diamant kovalent gebunden, da die Messung des Wasserstoffanteils über Infrarot-Spektroskopie, welche die kovalenten C-H Bindungen erkennt und anderen Methoden, die nicht auf kovalenten Bindungen basieren, wie der Kernspinresonanz (englisch *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR), übereinstimmende Ergebnisse liefern.
Nach Michaelson et al. [Michaelson, Ternyak, Akhvlediani, Williams, et al., 2007] ist der Wasserstoff in CVD-Diamant in unterschiedlichen Formen gebunden: Molekularer Wasserstoff, atomarer Wasserstoff und als Kohlenwasserstoffradikale. Über Raman Spektroskopie und die Elektronenenergieverlustspektroskopie (englisch *electron energy loss spectroscopy*, EELS) kann die Bindung an sp^2- und sp^3-hybridisierten Kohlenstoff über die typischen C-H-Schwingungsmoden nachgewiesen werden. Der Wasserstoffanteil hängt hauptsächlich mit der Korngröße zusammen, was darauf hindeutet, dass der Wasserstoff hauptsächlich im Korngrenzenmaterial, höchstwahrscheinlich genauer an der inneren Kornoberfläche und innerhalb der Korngrenzenregionen, gebunden ist.

2.1.3.2 Modell zur Zusammensetzung von a-C:H aus dem Verhältnis von sp^3/sp^2-hybridisierten Kohlenstoff und Wasserstoff

Die Zusammensetzung von a-C:H wird seit längerem intensiv untersucht. So haben Angus und Jansen [Angus & Jansen, 1988] gezeigt, dass in einem zufälligen kovalenten Netzwerk, das nur aus sp^3- und sp^2-hybridisierten Kohlenstoff (N_{sp^3}; N_{sp^2}) und Wasserstoff X_H besteht, das Verhältnis des Anteils an sp^3-hybridisierten zu sp^2-hybridisierten Kohlenstoffs über die sogenannte Angus-Gleichgewichtskurve beschrieben werden kann:

$$\frac{N_{sp^3}}{N_{sp^2}} = \frac{6*X_H-1}{8-13X_H} \tag{2.4}$$

Wobei:

- N_{sp^3}: Anteil sp^3-hybridisierter Kohlenstoffatome
- N_{sp^2}: Anteil sp^2-hybridisierter Kohlenstoffatome
- X_H: Anteil Wasserstoffatome

Diese Gleichung zeigt auch, dass optimal koordinierte Kohlenstoffnetze, bei denen die Bindungen energetisch günstig vorliegen und diese somit hinsichtlich ihres Aufbaus stabil sind, nicht bei Wasserstoffanteilen von weniger als 1/6 oder mehr als 8/13 existieren können. In **Abbildung 2.9** ist der aus der Gleichgewichtskurve berechnete Verlauf des Verhältnisses zwischen sp^2 und sp^3 hybridisierten Kohlenstoff über dem Wasserstoffgehalt dargestellt sowie experimentelle Messdaten von unterschiedlichen a-C:H Schichten.

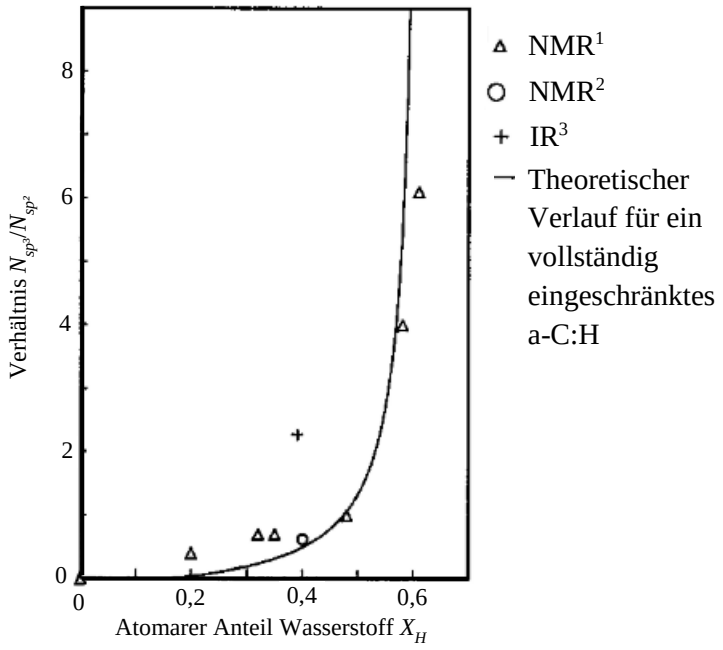


Abbildung 2.9: Verlauf der Angus-Gleichgewichtskurve für das Verhältnis zwischen dem Anteil an Wasserstoff und Verhältnis zwischen sp³- zu sp²-hybridisiertem Kohlenstoff. Dargestellt sind Messergebnisse gegenüber dem theoretischen Verlauf (nach [Angus & Hayman, 1988] wobei diese sich auf [1] [Kaplan et al., 1985]; [2] [Grill et al., 1987] und [3] [Dischler et al., 1983] beziehen)

Die Gleichung leitet sich aus der *Constrain-Counting*-Methode ab, die von Phillips [Phillips, 1979] eingeführt wurde. Sie beschreibt ein zufälliges kovalentes Netzwerk, dass mechanisch eingeschränkt ist, also die Anzahl der Einschränkungen der Anzahl der mechanischen Freiheitsgrade entspricht. Die Anzahl der Einschränkungen pro Atom kann über die Koordinationszahl berechnet werden, also der möglichen Anzahl an gerichteten kovalenten Bindungen zu Nachbaratomen der Struktur. Eine Erhöhung der Anzahl der Bindungen trägt aufgrund der Bindungsenergie zur Stabilisierung bei. Eine Erhöhung der Anzahl gerichteter Bindungen in einem zufälligen Netzwerk führt jedoch aufgrund von Bindungsdehnung und Bindungswinkelverzerrung zu einer erhöhten Spannungsenergie. Die durchschnittliche Koordinationszahl, bei der die Freiheitsgrade gerade aufgebraucht werden, ist die optimale Koordinationszahl, die diese beiden Effekte ausgleicht.
Wird bei einer a-C:H Struktur ein Wasserstoffatom hinzugefügt, so bricht dieses eine Doppelbindung zwischen zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen auf. Das Verhältnis zwischen sp³- und sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen hängt somit direkt vom Wasserstoffanteil der a-C:H Struktur ab [Angus & Jansen, 1988]. Dies gilt allerdings nur für den Gleichgewichtsfall, bei dem die a-C:H Struktur den geringsten Energiezustand besitzt. Beim Abscheidungsprozess von a-C:H Strukturen können auch abweichende Verhältnisse der Zusammensetzung aus sp^2/sp^3-C auftreten, wenn während des Abscheidungsprozesses in die Struktur höhere Energie eingebracht wird, z.B. in Form von Ionenbeschuss.

2.1.3.3 Dichte von a-C:H

Blaudeck et al. [Blaudeck et al., 1993] berechnet mit Hilfe einer molekulardynamischen (MD) Simulation stabile a-C:H Strukturen mit minimaler Energie und sowie deren Massendichte bei unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen. Die auf diese Weise erhaltenen Simulationsergebnisse werden mit den experimentellen Daten von Angus und Jansen [Angus & Jansen, 1988] verglichen. Sie kommen dabei zu dem Schluss, dass die simulierten a-C:H Strukturen relativ nahe an den experimentellen Messdaten liegen. Die experimentell ermittelten Datenpunkte weisen aber leicht höhere sp³-Werte auf, da die untersuchten Schichten bei

niedrigen oder mittleren Ionenenergien abgeschieden wurden. Dadurch bilden sich in den Schichten relativ große Graphitbereiche, die zu nicht vollständig homogenen Schichten führen.
In einer weiteren Arbeit ermitteln Kleber et al. [Kleber et al., 1991] die Dichte und den Wasserstoffanteil von unterschiedlichen a-C:H Schichten. Dabei ist ein Verlauf der Dichte über dem Wasserstoffanteil zu erkennen, siehe **Abbildung 2.10**.

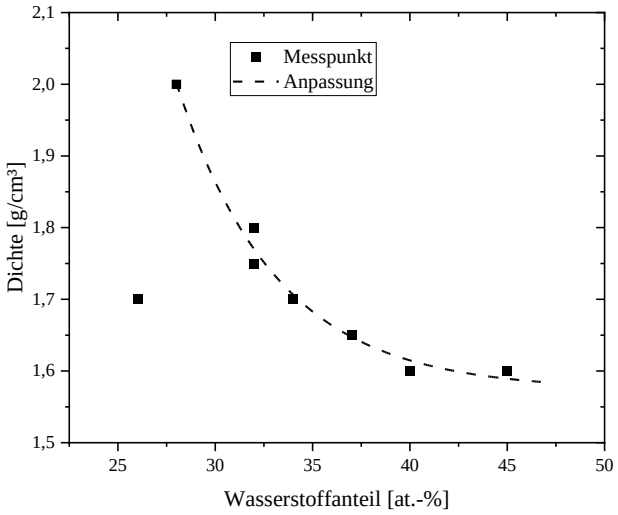


Abbildung 2.10: Dichte von a-C:H über den Wasserstoffgehalt (Datenpunkte aus [Kleber et al., 1991])

Die Anpassungskurve (2.5), um die Dichte aus dem Wasserstoffanteil A_H abzuschätzen, wurde in dieser Arbeit aus den Datenpunkten von [Kleber et al., 1991] hergeleitet und ist in schwarz gestrichelt dargestellt. Dabei wurde der Ausreißer bei ρ = 1,7 g/cm³ vernachlässigt:

$$\rho_{a-C:H}[\frac{g}{cm^3}] = 1{,}574 + 101{,}605 \cdot 0{,}823^{A_H[at.-\%]} \quad (2.5)$$

Robertson [Robertson, 2008] fasste aus verschiedenen Literaturstellen die experimentell ermittelte Dichte über den Anteil an sp³-hybridiserten Kohlenstoff zusammen. Neben a-C:H wurden auch noch ta-C:H- und ta-C-Schichten berücksichtigt. Dabei decken sich diese gemessenen Daten gut mit dem um Faktor 1,3 dividierten simulierten Daten von Blaudeck et al. [Blaudeck et al., 1993] überein, siehe **Abbildung 2.11**.

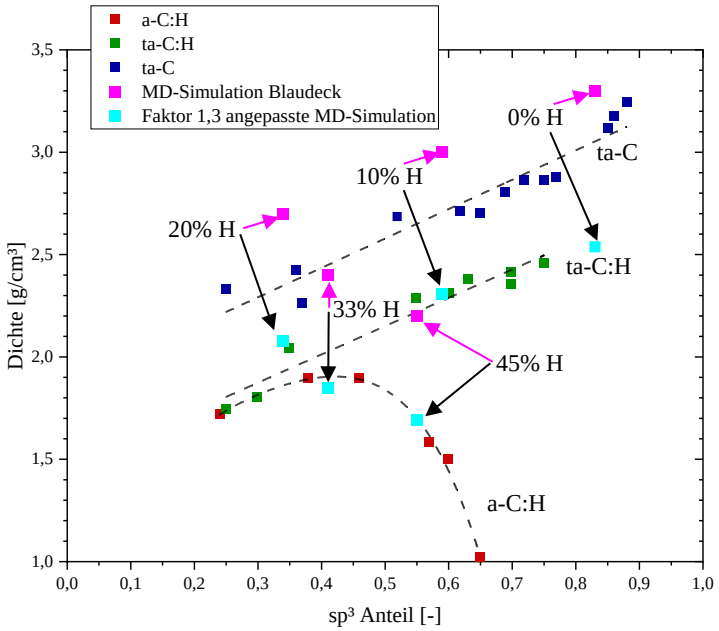


Abbildung 2.11: Vergleich der Dichte von MD-simulierten a-C:H, in lila, nach [Blaudeck et al., 1993] und gemessenen Daten veröffentlicht in [Robertson, 2008]. Der Wasserstoffanteil ist für die MD-Simulierten Daten von Blaudeck noch mit angegeben.

Blaudeck et al. [Blaudeck et al., 1993] geben an, dass gemessene Werte um den Faktor 1,3 bis 1,5 von ihren Simulationen abweichen. Dieser Faktor ist durch eine unabhängige mikroskopische Dichtemessung über EELS bestätigt [Blaudeck et al., 1993].
Die Simulationsdaten von Blaudeck verknüpft die Dichte von a-C:H mit der Zusammensetzung aus Wasserstoffanteil und sp^3/sp^2-Verteilung. Die Messdaten bei Robertson sind hier nicht eindeutig.

2.1.4 Mechanische Eigenschaften von CVD-Diamant

Wie oben beschrieben, kann synthetischer Diamant sehr unterschiedlich abgeschieden werden. Vor allem in der Korngröße der einzelnen Diamantkörner ist für CVD-Diamant eine weite Bandbreite möglich. Die Umsetzung reicht dabei von nanokristallinem Diamant, bei einem Wachstumsprozess mit Renukleation, bis hin zu einkristallinem Diamant im Millimeterbereich bei epitaktischen Wachstum auf einer Iridiumschicht [Schreck et al., 2017]. Mit der Korngröße variiert der Anteil des Korngrenzenmaterials in der CVD-Diamantschicht. Dieses besteht wie oben beschrieben aus a-C:H bis hin zu ta-C:H und somit zum Teil aus sp^2-gebundenem Kohlenstoff und zu einem großen Anteil auch aus Wasserstoff.
Hess stellt in einem Übersichtsartikel [Hess, 2012] zu den mechanischen Eigenschaften von CVD-Diamant aus unterschiedlichen Messverfahren experimentell gewonnene Werte für den E-Modul der Korngröße der Diamantkörner in diesen Schichten gegenüber. Prinzipiell streuen die gemessenen E-Modulwerte relativ stark, wobei die Maximalwerte bei sinkender Korngröße abnehmen. In **Abbildung 4.97** sind diese Ergebnisse zusammen mit der Abschätzung der E-Module der in dieser Arbeit verwendeten Diamantmorphologien zusammengestellt. Somit hängt der E-Modul der Diamantbeschichtung auch von der Korngröße seiner Diamantkörner und somit auch dem Anteil an Korngrenzenmaterial in der Diamantschicht ab. Nach Hess [Hess, 2012] verhält es sich auch ähnlich mit der Härte der gemessenen CVD-Diamantbeschichtungen.
Neuere experimentell gewonnene Werte des E-Moduls von CVD-Diamantschichten von Mohr et al. [Mohr et al., 2014] und Meindlhumer et al. [Meindlhumer et al., 2024] weichen von den von Hess vorgestellten Ergebnissen nicht ab.

Um das Steifigkeitsverhalten von Feststoffen vollständig zu beschreiben, ist neben dem E-Modul noch die Poisson-Zahl ν notwendig. Laut Hess [Hess, 2012] gibt es für CVD-Diamantbeschichtungen nur wenige experimentelle Daten zur Poisson-Zahl. Ein relativ genauer Wert von ν = 0,075 ist durch die Messung von zwei unterschiedlichen Eigenfrequenzen einer frei schwingenden Platte ermittelt worden [Bruno et al., 2006] und wird in dieser Arbeit als Wert der Poisson-Zahl für CVD-Diamant verwendet. Daneben gibt es auch noch weitere Bestimmungen der Poisson-Zahl ν für UNCD mit 0,201 ± 0,041 und für NCD mit 0,034 ± 0,017 [Mohr et al., 2014].

Laut Hess wird in den meisten Arbeiten davon ausgegangen, dass sich die Diamantschichten elastisch isotrop verhalten, obwohl durch das Diamantwachstum auch orientierte Strukturen mit Textur gewachsen werden können. Jedoch fehlen noch immer sehr genaue experimentelle Daten, die die Anisotropie des E-Moduls und der Poisson-Zahl klar auflösen können [Hess, 2012].

Bei Dauerversuchen zur Bestimmung des mechanischen Zeitverhaltens an freistehendem CVD-Diamant konnte kein Zeitverhalten nachgewiesen werden. Davies et al. [A. R. Davies et al., 2005] untersuchten das Ermüdungsverhalten von CVD-Diamant über zyklische Biegeversuche. Die Autoren konnten zeigen, dass die Proben aus CVD-Diamant 10^7 Belastungszyklen bei 95 % ihrer Bruchfestigkeit ausgesetzt werden konnten, ohne dass ein Festigkeitsverlust auftritt. Diese Arbeit legt also nahe, dass bei CVD-Diamant bei wechselnder Belastung nicht ermüdet.

Werte aus der Literatur für die Bruchspannung von CVD-Diamant sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Über unterschiedliche Methoden wurde dabei die Bruchspannung für CVD-Diamant mit unterschiedlicher Korngröße und somit unterschiedlicher Morphologie ermittelt. Vergleichbar zum E-Modul unterscheidet sich bei CVD-Diamant die zum Bruch führende Spannung mit unterschiedlicher Korngröße, nanokristalline Schichten versagen dabei bei niedrigeren Spannungen als mikrokristalline Schichten mit größerer Korngröße.

Tabelle 2.1: Literaturwerte für die Bruchspannung von CVD-Diamant

Morphologie	**Literatur**	**Methode**	**Bruchspannung [GPa]**		**Domänengröße (SCDD)**
			Mittelwert	**Abweichung**	
mikrokristallin	[Meindlhumer et al., 2024]	Cantilever Mikromechanik	12,4	0,8	
	[Gruber et al., 2019]	Cantilever Mikromechanik	35	7	
	Telling [Telling et al., 2000]	theoretischer Wert für Diamant-Einkristall (111)	ca. 90		
nanokristallin	[Meindlhumer et al., 2024]	Cantilever Mikromechanik	7,8	1	ca. 10 nm
	[Gruber et al., 2019]	Cantilever Mikromechanik	14,2	0,6	ca. 23 nm
	[Mohr et al., 2014]	Cantilever Mikromechanik	5	0,2	ca. 20 nm
	[Ramakrishnan et al., 2011]	Kugel auf drei Kugeln	4-5		

2.1.5 Schichthaftungsmechanismen von CVD-Diamantschichten auf Hartmetall

Rasche [Rasche, 2007] und Crane et al. [H. Crane et al., 1978] fassen die folgenden fünf Grundmechanismen für die Adhäsion zusammen:

1. Hauptvalenzbindungen (Primärbindungen)
2. Nebenvalenzbindungen (Sekundärbindungen)
3. Mechanische Verklammerung
4. Diffusionsvorgänge
5. Elektrische Doppelschicht

Diese sind schematisch in **Abbildung 2.12** zusammengefasst. Bei der mechanischen Verklammerung wirken keine atomaren Interaktionen. Über Formschluss können Kräfte übertragen werden, bei Hinterschneidungen auch in normalen Richtung. Liegen Eigenspannungen vor so kann auch über Kraftschluss eine Verbindung erzeugt werden. Die weitern grundsätzlichen Arten der atomaren und molekularen Interaktionen lassen sich auf physikalische, chemische und thermodynamische Mechanismen zurückführen. Dabei sind die drei möglichen Arten der Primärbindung, kovalent, ionisch und metallisch chemischer Natur und die Sekundärbindungen, zu denen u.a. die Dipolwechselwirkung und die elektrische Doppelschicht gehören, physikalischer. Ebenfalls kann über thermodynamische Diffusion eine Verbindung zwischen zwei Phasen erstellt werden.

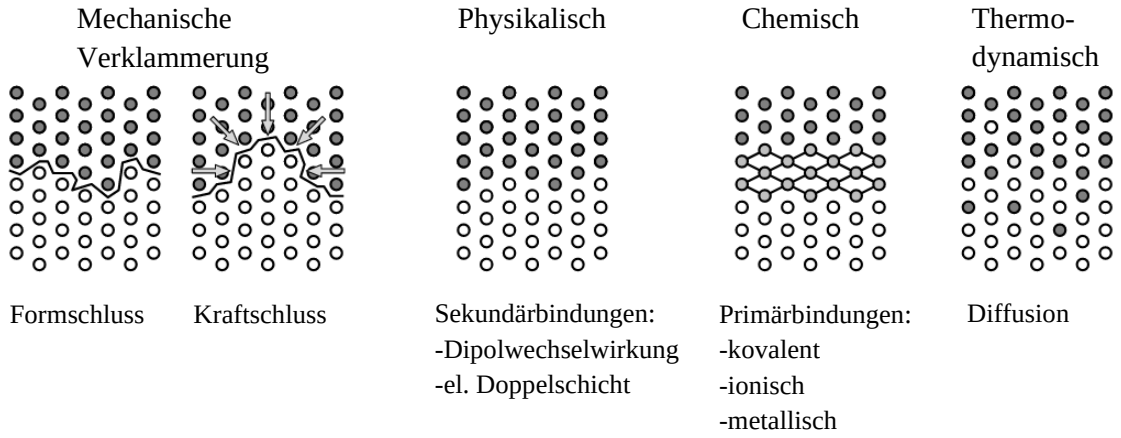


Abbildung 2.12: Mögliche Schichthaftungsmechanismen zwischen zwei in Kontakt stehenden kondensierten Phasen (nach [Kachel, 2018])

Meist setzt sich die Adhäsionswirkung aus einer Kombination dieser Grundmechanismen zusammen.

Aus diesem Grundzusammenhang und weiteren Überlegungen leitet Mee [Mee, 2017] sechs Haftfaktoren ab, die er spezifisch für die Haftungsoptimierung bei der Vorbehandlung von Hartmetall für die CVD-Diamantbeschichtung berücksichtigt:

- Thermisch verursachte Grenzflächenspannungen aufgrund des unterschiedlichen thermischen Expansionskoeffizienten zwischen Diamant und Hartmetall
- Katalytische Wirksamkeit des jeweiligen Bindemetalls für die Bildung von sp^2-hybridisierten Kohlenstoff und damit einhergehende Minderung der Adhäsion
- Homogene und dichte Diamantkeimbildung zum Vermeiden von Poren auf der Grenzfläche
- Chemisorptionsvermögen der Primärbindungen
- Die Struktur der Oberfläche beeinflusst die Adhäsion einerseits durch die Art der Energiedissipation aufgrund der Mechanismen von Rissablenkung und Rissverzweigung und andererseits durch die Möglichkeiten zur mechanischen

Verklammerung an Hinterschneidungen. Zusätzlich führt eine Vergrößerung der Kontaktfläche, beispielsweise durch Erhöhung der Rauheit, zu mehr Möglichkeiten für chemische und physikalische Bindungen und somit zu einer Steigerung der Adhäsion.

- Nur bei hinreichender Grenzflächenstabilität kann die CVD-Diamantschicht auf dem Bauteil haften

2.1.6 Diamant als Verschleißschutzschicht auf Zerspanwerkzeugen

2.1.6.1 Diamant als Schneidstoff

Diamant findet in unterschiedlichen Schneidstoffen Anwendung für die Zerspanung. Generell kann dabei zwischen drei verschiedenen Typen an Schneidstoffen unterschieden werden.

Platten aus mit metallischen Bindern gesinterte Diamantkörner werden umgangssprachlich als PKD bezeichnet. Diese Abkürzung bedeutet polykristalliner Diamant, was sehr irreführend sein kann, da alle anderen Formen von Diamant als Schneidstoff ebenfalls meist nicht als monokristallinem Diamant auftreten und somit polykristallin sind. Die in PKD-Platten eingesetzten Diamantkörner sind in der Regel über die HPHT-Synthese hergestellt und werden dann in einem Vakuumsinterverfahren, oftmals mit Co als Binder, zu Platten mit einer Dicke zwischen ca. 300 µm und 2000 µm gesintert [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012]. Die Eigenschaften der PKD-Platten hängen, vergleichbar zu anderen gesinterten Werkstoffen wie Hartmetall, hauptsächlich von der Größe der Diamantkristalle und dem Binderanteil ab. Das Formen von PKD-Platten zu komplexen Schneidgeometrien ist relativ teuer und aufwändig. In der Anwendung als auf einem Werkzeugträger eingelöteten Schneideinsatz ist PKD weit verbreitet, auch wenn die mechanischen Eigenschaften von PKD aufgrund des weicheren Binderanteils nicht an die von Schneidstoffen aus reinem Diamant ohne Binderanteil heranreichen.

Diamantplatten ohne metallischen Binder können über das CVD-Verfahren hergestellt werden. Diese sogenannten CVD-Diamantdickschichtplatten können sowohl monokristallin als auch polykristallin abgeschieden werden und besitzen in der Regel Dicken zwischen 20 µm und 2000 µm. Sie werden vergleichbar zu PKD-Platten als Schneideinsätze aufgelötet, wobei die CVD-Diamantdickschichtplatten eine höhere Härte und Verschleißbeständigkeit als PKD-Platten besitzen jedoch eine geringere Bruchzähigkeit [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012].

Wenn die Werkzeuge direkt mit Diamantbeschichtet werden, wird auch von CVD-Diamantdünnschichtwerkzeugen gesprochen [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012]. Hierbei sind ausgefallene Schneidgeometrien günstiger umzusetzen. Jedoch ist die Verschleißschicht dünner als bei den anderen Arten, bei denen Diamant als Schneidstoff eingesetzt werden.

2.1.6.2 Einfluss der unterschiedlichen Diamantmorphologien auf die Zerspanung

Durch dem hohen Diamantanteil in mikrokristallinen CVD-Diamantbeschichtungen besitzen diese einen hohe Abrasivverschleißfestigkeit, da diese Härter sind als die nanokristallinen Schichten [Kott, 2007; *VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012].

Nanokristalline Schichten sind aufgrund des unterschiedlichen Wachstumsmechanismus, bei denen sich keine Facetten ausbilden, ohne Nachbearbeitung glatter als mikrokristalline Schichten. Sie eignen sich deshalb besser bei Zerspanaufgaben, die anfällig sind für Aufbauschneidenbildung, also bei Adhäsivverschleißerscheinungen. Bei nanokristallinen Diamantbeschichtungen soll auch die Rissbeständigkeit höher sein als bei mikrokristallinen Beschichtungen, da sich die Risse aufgrund der zahlreichen Korngrenzen schlechter ausbreiten

können [Franck, 2006; *VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012].
Durch Veränderung der Prozessparameter während der Beschichtung ist es auch möglich, Mehrlagenschichten herzustellen, bei denen die Morphologie über dem Querschnitt wechselt. Diese bieten den Vorteil, dass sich eventuell entstehende Risse entlang der zur Substratoberfläche parallel verlaufenden Einzellagenschichten ausbreiten und nicht wie bei Schichten mit evolutionärem Wachstum entlang der mehr oder weniger senkrecht zur Substratoberfläche stehenden Korngrenzen [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012].
Daneben können auch Gradientenschichten abgeschieden werden, bei denen der Morphologiewechsel fließend stattfindet und somit z.B. ein mikrokristallines Bulkmaterial mit hohem Diamantanteil mit einem glatten nanokristallinem Oberflächenmaterial kombiniert werden kann oder auch andere fließende Übergänge der Mophologie möglich sind. Die Diamantmorphologie kann somit in gewissen Bereichen für die Anwendung optimiert eingestellt werden.

2.1.6.3 Einfluss der Schichtdicke

Zur Schichtdicke von CVD-Diamantbeschichtungen auf Werkzeugen werden unterschiedliche Angaben gemacht, so werden in der VDI 2841 eine Schichtdicke zwischen ca. zwischen 1 µm und 40 µm genannt [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012] während von Krause et al. sinnvolle Schichtdicken für Werkzeuge zwischen 1 µm und 20 µm angegeben werden [Krause et al., 2011]. Dabei hängt die gewählte Schichtdicke von der Anwendung des Werkzeuges ab: dickere Schichten führen aufgrund des längeren Schutzes gegen abrasiven Verschleiß zu längeren Standzweiten und werden deshalb beispielsweise für Schruppwerkzeuge verwendet während für eine geforderte hohe Bauteilqualität schärfere dünne Schichten eingesetzt werden [Krause et al., 2011].
Höhere Schichtdicken sorgen jedoch auch für einen größeren Schneidkantenradius, was zu einer stumpferen Schneide führt. Über verschiedene Verfahren wie Plasmaätzen oder Lasern ist es möglich, die Diamantschneide nachzuschärfen, was jedoch immer mit weiterem Aufwand verbunden ist [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012].

2.2 Hartmetall

Hartmetall ist ein Verbundwerkstoff bei denen Hartstoffe, die als einzelne Körner vorliegen, in einer Metallmatrix gebunden sind. Entwickelt wurde Hartmetall in den zwanziger Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts als verschleißfestere Alternative zu Schnellarbeitsstahl, um höhere Schnittgeschwindigkeiten beim Zerspanen erreichen zu können und somit die Leistung des beim Zerspanprozess zu steigern [Klocke & König, 2008].

2.2.1 Aufbau/Zusammensetzung

Der bedeutendste Werkstoff für die Hartstoffphase von Hartmetall ist Wolframcarbid (WC). Neben anderen Metallen wird Kobalt dabei hauptsächlich für die Metall-Matrix-Bindung der Hartstoffkörner verwendet, da die WC-Körner beim Herstellungsprozess sehr gut von der schmelzflüssigen Binderphase aus Kobalt benetzt werden. Diese Wolframcarbid-Kobalt-Hartmetalle (WC-Co) mit keinen oder nur geringen Anteilen anderer Carbide sind mengenmäßig am bedeutsamsten. Andere Carbide wie Vanadiumcarbid VC, Chromcarbid Cr_2C_3 und Tantal-Niob-Carbid (Ta, Nb)C können beigemischt werden, um die Gefügefeinheit zu steuern. Neben WC finden auch Hartstoffkörner aus anderen Carbiden wie Titancarbid (TiC) oder Tantalcarbid (TaC) Verwendung. Außer dem bereits erwähnten Kobalt wird auch Nickel oder eine Mischung daraus als Binder verwendet [Klocke & König, 2008].

Die Hartstoff-Phase wird als α-Phase bezeichnet und die Binder-Phase als β-Phase. Es gibt auch dreiphasige Hartmetalle, bei der zwei unterschiedliche Sorten von Hartstoffkörnern verwendet werden. Klassische Vertreter dieser dritten Phase sind Titancarbid (TiC) oder Tantalcarbid (TaC). Diese Phase wird γ-Phase genannt und soll die Oxidationsbeständigkeit sowie thermische Stabilität verbessern. Bei zu wenig Kohlenstoff im Werkstoff kann sich die spröde η-Phase bilden: ein Carbid der Zusammensetzung Co_xW_yC, welches die Festigkeit herabsetzt [Mee, 2017].
Verwendung finden Korngrößen der Hartstoffkörner zwischen unter einem Mikrometer und bis ca. 6 µm. Je nach Größe der Körner können die Hartmetallsorten in unterschiedliche Klassen eingeteilt werden. Diese sind beschrieben in Tabelle 2.2.

Tabelle 2.2: Korngrößenklassifizierung Hartmetallsorten [Schatt, 2007]

Korngröße WC	**Bezeichnung**
< 0,2 µm	Nano
0,2 - 0,5 µm	Ultrafein
0,5 - 0,8 µm	Feinst
0,8 - 1,3 µm	Fein
1,3 - 2,5 µm	Mittel
2,5- 6 µm	Grob
> 6 µm	Extragrob

2.2.2 Herstellung von Hartmetallbauteilen

Der Herstellungsprozess von Hartmetall kann in mehrere Stufen unterteilt werden. Die Ausgangsstoffe, sowohl für den Binder- als auch die Hartstoffphase, sind pulverförmig und müssen daher zuerst gemahlen werden. Diese werden im nächsten Prozessschritt möglichst homogen durchmischt. Daraufhin folgt die Formgebung durch Pressen zum sogenannten Grünling. Das Bauteil wird dadurch in eine der Endkontur nahe Form gebracht, bei der jedoch noch Schwindmaße beachtet werden müssen, da es während des Sinterns zu einer Volumenänderung des Bauteils kommt. Daraufhin folgt das Sintern in Vakuum oder Schutzgasatmosphäre, bei dem das Bauteil erhitzt wird und bei etwa 1400°C die gesamte Binderphase aufgeschmolzen ist und die Hartstoffphase vollständig benetzt. Unter Einwirkung der Oberflächenspannung gleiten so die Hartstoffteilchen auf engsten Raum zusammen [Klocke & König, 2008].
Zur Steigerung der Formgenauigkeit und Reduzierung der Oberflächenrauheit können die Hartmetallwerkstücke und -halbzeuge nach dem Sintern noch schleifend bearbeitet werden. Das Diamantschleifen von Hartmetallbauteilen ist dafür ein etablierter Prozess [Yang et al., 2014].

2.2.3 Bezeichnung der Hartmetalle nach Anwendungszweck

Im Laufe der Zeit wurden von zahlreichen Herstellern unterschiedlichste Hartmetallsorten entwickelt. Um diese verschiedensten Sorten nach deren Anwendung einteilen zu können, wurde die DIN ISO 513 entwickelt. Die Bezeichnung der Hartmetallsorte nach dieser Norm setzt sich zusammen aus dem Kennbuchstaben, dem Buchstaben für die Hauptanwendergruppe und der Zahl für die Anwendungsgruppe. Darin gibt der Hersteller selbst an, für welche Hauptanwendungsgruppen und Anwendungsgruppen die entsprechende Hartmetallsorte vorgesehen ist.

Tabelle 2.3: Kennbuchstabe zur Beschreibung der Hartmetallsorte [*DIN ISO 513:2014-05*, 2014]

Kennbuchstabe	Werkstoffgruppen
HW	Unbeschichtetes Hartmetall, Hauptbestandteil Wolframcarbid (WC) mit Korngrößen ≥ 1 µm
HF	Unbeschichtetes Hartmetall, Hauptbestandteil Wolframcarbid (WC) mit Korngröße < 1 µm
HT	Unbeschichtetes Hartmetall, Hauptbestandteil Titancarbid (TiC) oder Titannitrid (TiN) oder beide
HC	Hartmetalle wie oben, jedoch beschichtet

Tabelle 2.4: Hauptanwendungsgruppen für die Anwendung von Hartmetallsorten [*DIN ISO 513:2014-05*, 2014]

Hauptanwendungsgruppen		
Kennbuchstabe	Kennfarbe	Werkstück-Werkstoff
P	blau	Stahl
M	gelb	Nichtrostender Stahl
K	rot	Gusseisen
N	grün	Nichteisenmetalle
S	braun	Speziallegierungen und Titan
H	grau	Harte Werkstoffe

Die Hauptanwendungsgruppe beschreibt dabei, welcher Werkstoff mit der entsprechenden Hartmetallsorte zerspant werden kann. Die Anwendungsgruppe wird durch einen Zahlenwert zwischen 1 und 50 beschrieben. Dieser Zahlenwert beschreibt den Dualismus zwischen Verschleißfestigkeit und Zähigkeit und somit den zu wählenden Zerspanparametern Schnittgeschwindigkeit und Vorschub. Ein niedriger Zahlenwert steht für eine hohe Verschleißfestigkeit und damit für eine niedrige Zähigkeit. Hier sollte eine hohe Schnittgeschwindigkeit bei geringem Vorschub als Zerspanparameter gewählt werden. Entsprechend umgekehrt ist es bei einem hohen Zahlenwert der Anwendungsgruppe.
Ein unbeschichtetes Hartmetall, dessen Hauptbestandteil Wolframcarbid mit einer Korngröße ≥ 1 µm ist und welches für die Zerspanung von Gusseisen bei relativ hoher Schnittgeschwindigkeit und relativ kleinem Vorschub eingesetzt werden trägt nach DIN ISO 513 deshalb die Bezeichnung: „HW-K10“.
Neben der Klassifizierung der Hartmetallsorten nach DIN ISO 513 kann es auch sinnvoll sein, die verschiedenen Hartmetallsorten unterschiedlicher Hersteller nach deren Hauptbestandsteil der Hartstoffkörner sowie dem Hauptbestandteil des metallischen Binders sowie dessen Anteils zu beschreiben. Also für ein Hartmetall mit Hartstoffkörnern aus Wolframcarbid mit 6 % Co-Binderanteil die Bezeichnung: „WC-6Co“.

2.2.4 Eigenschaften von Hartmetall

Mit sinkender Korngröße steigen sowohl die Härte als auch die Druckfestigkeit. Mit abnehmender Korngröße steigt aber auch der Aufwand bei der Herstellung der Hartmetallsorte. Der Binderanteil variiert zwischen drei und 30 Massen-%. Mit geringerem Binderanteil steigt die Härte der Hartmetallsorte und auch die Druckfestigkeit nimmt zu. Die Biegebruchfestigkeit steigt mit dem Binderanteil. Hartmetalle haben eine geringere Härte als die reinen Hartstoffe, sind dagegen zäher, wobei sie immer noch spröde brechen [Jörgensen, 2001; Kott, 2007].
Für die Anwendung als Schneidstoff sind zwei Eigenschaften bedeutend, die über die Auswahl der Korngröße und des Binderanteils beeinflusst werden können. Einerseits steigt die Verschleißfestigkeit mit sinkendem Binderanteil und bei kleinerer Korngröße, andererseits

nimmt durch diese beiden Maßnahmen auch die Zähigkeit ab. Die Vorteile beim Einsatz als Schneidstoff sind noch die hohe Druckfestigkeit und die hohe Härte als auch eine gute Warmverschleißfestigkeit.
Verschiedene mechanische Eigenschaften von unterschiedlichen Hartmetallsorten sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Mechanische Eigenschaften von beispielhaften Hartmetallsorten [Hans Kolaska, 1992]

Hartmetallsorte Anwendungsgruppe (DIN ISO 513)	**HW-K05**	**HW-K10**	**HW-K25**	**HW-K40**
Sorte	WC-4Co	WC-6Co	WC-9Co	WC-12Co
E-Modul [GPa]	650	630	590	580
Poisson-Zahl [-]	0,21	0,22	0,22	0,22
Härte HV 30	1730	1580	1420	1290
Biegefestigkeit [MPa]	1600	2000	2350	2450
Bruchzähigkeit [$N \cdot m^{1/2}/mm^2$]	6,9	9,6	12,3	12,7

2.2.5 Vorbehandlung von WC-Co Hartmetall für die CVD-Diamantbeschichtung

Wie oben beschrieben, bestehen WC-Co-Hartmetalle hauptsächlich aus Hartstoffkörnern aus Wolframcarbid, die mit einem metallischen Binder aus Kobalt gebunden sind. Nach einer Untersuchung von Chen und Narayan [Chen & Narayan, 1993] wirken jedoch bei der Kohlenstoffabscheidung aus der Gasphase Substrate aus 3d-Übergangsmetallen katalytisch für die Bildung der sp^2-Hybridisierung von Kohlenstoff. Kobalt gehört zu dieser Gruppe, weshalb sich bei nicht speziell vorbehandelten WC-Co-Hartmetallen während der Gasphasenabscheidung von Diamant Graphit in der Grenzfläche zur Beschichtung bildet, was eine Verminderung der Adhäsion der Schicht zu Folge hat [Cappelli et al., 1996; Grams, 2004; Uhlmann et al., 2010; Uhlmann & König, 2010]. Neben der Reduzierung des Kobaltgehalts an der Oberfläche ist es ein zweites Ziel der Vorbehandlung, die Oberfläche aufzurauen, um über eine höhere mechanische Verzahnung die Schichthaftung der Diamantschicht weiter zu steigern [Noordin et al., 2012].

Nasschemische Vorbehandlung

Die konventionelle Vorbehandlungsmethode, welche aktuell hauptsächlich in der Industrie für die Beschichtung von WC-Co-Hartmetall zum Einsatz kommt, ist die nasschemische Vorbehandlung. Nicht alle WC-Co-Hartmetallsorten eignen sich gleich gut für nasschemische Vorbehandlung und damit für eine Diamantbeschichtung über diesen konventionellen Weg. Im Regelfall werden nur WC-Co Hartmetallsorten mit einem Anteil bis 12 % Co verwendet [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012].
Eine bewährte mehrstufige Vorgehensweise wurde von Cummings und Peters entwickelt [Cummings & Peters, 1993]. Diese ist zusammengefasst in **Abbildung 2.13** dargestellt. In einem ersten Schritt wird die Oberfläche mit einer Murakami-Lösung ($K_3Fe(CN)_6$: KOH : H_2O = 1:1:10) behandelt, um die Oberfläche aufzurauen und nichtstöchiometisches Wolframcarbid aufzulösen. Nach einem Reinigungsschritt mit deionisiertem Wasser folgt eine Behandlung mit Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasserstoffperoxid (H_2O_2), was zur sogenannten Piranhasäure (H_2SO_5) und Wasser reagiert [Clark et al., 1999]:

$$H_2SO_4 + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_5 + H_2O \quad (2.6)$$

Diese Säure lässt das Kobalt an der Oberfläche zu Kobalt(III)-hydroxid ($Co(OH)_3$) oxidieren, welches dann weiter zu Kobaltsulfat reagiert:

$$2Co + H_2SO_5 + 6OH^- \rightarrow 2Co(OH)_3 + SO_4^{2-} + H_2O \quad (2.7)$$

$$2Co(OH)_3 + H_2O_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2CoSO_4 + O_2 + 6H_2O \quad (2.8)$$

Von Kobalt(II)-sulfat ($CoSO_4$) und Kobaltoxid (CoO) wird angenommen, dass dieses zu Beginn der chemischen Gasphasenabscheidung von Diamant mit atomaren Wasserstoff zu Kobalt und Kobalt(II)-sulfid reduziert wird. Kobalt(II)-sulfid ist thermisch relativ stabil, weshalb vermutet wird, dass die Kobaltmobilität an der Oberfläche während des Beschichtungsprozesses eingeschränkt ist, was die Diamantbildung und Haftung begünstigt [Haubner et al., 1995].

$$CoSO_4 + 4H_2 \rightarrow CoS + 4H_2O \quad (2.9)$$

Vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess kann die Oberfläche für eine höhere Keimdichterate mit Diamantkeimen belegt werden, indem sich einzelne Diamantkörner aus Diamantpulver gelöst in einer Flüssigkeit im Ultraschallbad in die Oberfläche einarbeiten.

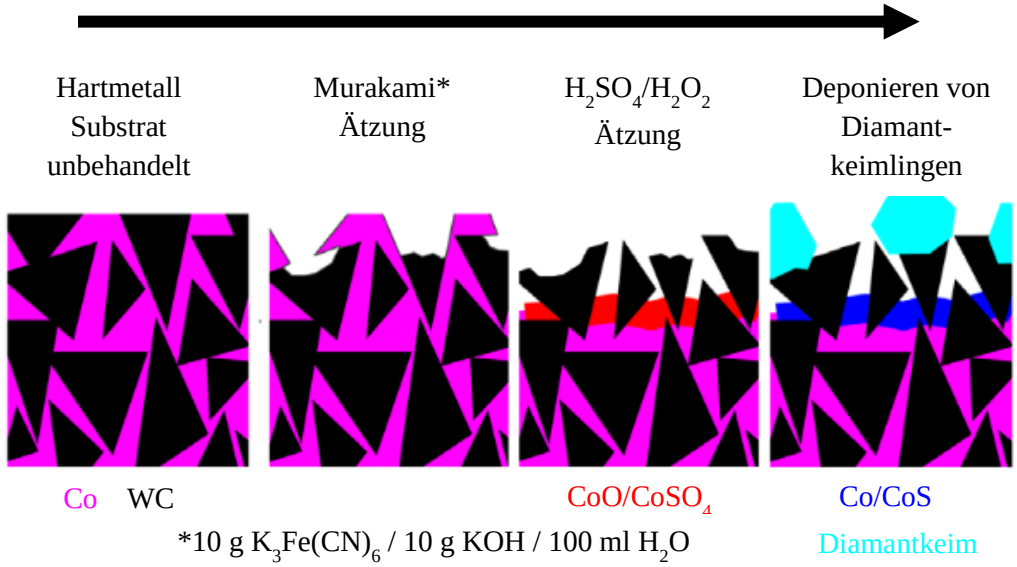


Abbildung 2.13: Darstellung der verschieden Arbeitsschritte beim ätzenden Vorbehandeln von Hartmetall für die Diamantbeschichtung (nach [Haubner & Kalss, 2010])

Neben der Verwendung von Murakami-Lösung und Piranhasäure sind auch noch andere Verfahren mit verdünnter Schwefelsäure (HNO_3 + H_2O) [Sahoo & Chattopadhyay, 2002] oder einem Gemisch aus Salpeter- und Schwefelsäure (HNO_3 + HCL + H_2O) [Sahoo & Chattopadhyay, 2002; Sarangi et al., 2008; Wang et al., 2003] veröffentlicht worden.

Die genaue Vorgehensweise bei der nasschemischen Vorbehandlung wie chemische Rezepturen, Anwendungsdauern und –temperaturen usw., muss für jede Hartmetallsorte vom Diamantbeschichter angepasst werden. Von Hartmetallherstellern werden die Hartmetallsorten häufig verändert und neue kommen hinzu. Deshalb haben Hersteller von Diamantbeschichtungen einen erheblichen Forschungsaufwand, um passende nasschemische Vorbehandlungsmethoden für die Diamantbeschichtung von Hartmetallen zu entwickeln.

Neben der Hartmetallsorte kann auch der Oberflächenzustand des Hartmetallsubstrates eine erhebliche Rolle bei der Wahl der Vorbehandlungsmethode, bzw. überhaupt der Möglichkeit, die Oberfläche für den Diamantbeschichtungsvorgang passend vorbehandeln zu können, spielen. Einfluss haben hier Qualitätsschwankungen der Hartmetallhalbzeuge, beispielsweise

durch Entmischen der Präkursorpulver vor dem Sintern und das Schleifen der Kontur des Hartmetallsubstrates. Beim Schleifen haben Zerspanprozessparameter wie Zustellung und Vorschub Einfluss auf den Oberflächenzustand. Zum Sicherstellen einer gleichbleibenden Qualität der Diamantbeschichtung muss deshalb auch auf eine hohe Prozessstabilität bei allen Fertigungsschritten des mit Diamant zu beschichtenden Bauteils geachtet werden.
Die Ätztiefe des Kobalts muss ausreichend sein, um eine Graphitisierung aus der Gasphase zu unterbinden. Mee [Mee, 2017] konnte eine Rückdiffusion des Kobalts in durch die nasschemische Vorbehandlung Co-reduzierte Bereiche beim Diamantbeschichtungsprozess feststellen. Es kann auch zu einer Graphitiserung der Diamantschicht durch Rückdiffundieren des Kobalts kommen [Cappelli et al., 1996; Haubner & Lux, 1996]. Gleichzeitig kann ein zu tiefes Ätzen zur Lockerung der Hartmetallkörner in der Randzone führen, was die Haftfestigkeit auf dem Substrat verschlechtert und somit zu einer Destabilisierung der Schicht-Substrat-Grenzfläche führt [Sammler, 2015].

Zwischenschichten

Das Einbringen von Zwischenschichten als alternative Vorbehandlungsmethode umgeht die beiden wesentlichen Probleme bei der nasschemischen Vorbehandlung zur Diamantbeschichtung, erstens der Prozessunsicherheit aufgrund der schwankenden Oberflächenqualität des Hartmetallsubstrates und zweitens des Verlusts an mechanischer Stabilität aufgrund der Reduzierung des Kobaltbinders im Grenzflächenbereich.
Mee [Mee, 2017] nennt Eigenschaften, die eine solche Zwischenschicht benötigt: diese muss zwei Aufgaben erfüllen, einerseits als Diffusionsbarriere den Kobaltbinder daran hindern an die Grenzfläche zur Diamantschicht zu gelangen und andererseits als Haftschicht eine hohe Schichthaftung zur Diamantschicht sicherstellen. Sollen thermisch induzierte Eigenspannungen, die beim Abkühlen nach dem Diamantbeschichtungsprozess in der Grenzfläche entstehen, verringert werden, so muss die Zwischenschicht einen thermischen Expansionskoeffizienten haben der zwischen dem von Diamant und dem des Hartmetallsubstrates liegt. Zur Verringerung der Schubspannungen in der Grenzfläche beim Übertragen von Dehnungen von der Beschichtung auf das Substrat, ist es notwendig, dass die Zwischenschicht einen Wert für die Steifigkeit aufweist, der ebenfalls zwischen dem der Diamantbeschichtung und dem des Hartmetallsubstrates liegt.
Das Vorbehandeln mit Zwischenschichten hat den Nachteil, dass ein weiterer relativ aufwändiger und u.U. kostenintensiver Prozessschritt notwendig ist.
Es fanden bereits zahlreiche Untersuchungen zu Zwischenschichten bei CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall statt. Mee hat dazu eine Zusammenfassung erstellt [Mee, 2017]. Jedoch konnte sich bis zum jetzigen Zeitpunkt noch kein Schichtsystem mit Zwischenschicht breit am Markt etablieren.

3 Methodik

Dieses Kapitel beschreibt die Vorgehensweise in dieser Arbeit, um die in Kapitel 1 gesteckten Ziele dieser Arbeit, ein möglichst vollständiges Beschreiben des Aufbaus des CVD-Diamantschichtsystems und die anwendungsnahe Messung der Schichthaftungseigenschaften von CVD-Diamant auf Hartmetall, zu erreichen. Dabei werden zunächst die zum Einsatz gekommenen Proben beschrieben, wie diese ausgewählt und hergestellt wurden, welche spezifischen Hartmetallsorten als Substrate ausgewählt wurden und welche CVD-Diamantbeschichtungen darauf abgeschieden wurden. Die Grundlagen zu diesen Werkstoffen sind in Abschnitt 2.1 aufgeführt.
Danach werden die Funktionsweisen der hier in dieser Arbeit verwendeten Messmethoden zum Charakterisieren des CVD-Diamantschichtsystems beschrieben und sofern erforderlich, auf deren spezielle Anwendung bei der Untersuchung von CVD-Diamantschichten eingegangen. Diese Messmethoden zur Charakterisierung werden zur Abgrenzung der rein mechanischen Messmethoden zur Schichthaftungsmessung in dieser Arbeit als physikalische Messmethoden zusammengefasst und bezeichnet. Deren Versuchsdurchführungen und die Ergebnisse dieser Experimente sind in Kapitel 4 geschildert.
Welche Messmethoden es aktuell zur Schichthaftungsmessung bereits entwickelt wurden und deren Funktionsweise wird im dritten Abschnitt dieses Kapitels dargestellt. Darin werden auch die in dieser Arbeit zur Schichthaftungsmessung verwendeten Methoden beschrieben. Deren Versuchsaufbau und –durchführung sowie die Versuchsergebnisse werden ebenfalls wieder in Kapitel 4 ausgeführt.

3.1 Verwendete Proben

Zum Durchführen der Experimente wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei unterschiedliche Arten von Proben verwendet.
Einerseits werden vier CVD-Diamantschichten unterschiedlicher Korngrößen und Morphologien auf Si-Substraten abgeschieden. Dieses Substrat bietet den Vorteil eben und sehr glatt zu sein, so dass auch relativ ebene Diamantproben zur Verfügung stehen. Dünne Si-Substrate sind einfach zu brechen, so dass die Bruchflächen der Proben ebenfalls einfach zu untersuchen sind. Die Schichthaftung von CVD-Diamantschichten auf glatten Si-Oberflächen ist nicht besonders hoch, was es ermöglicht, auch ohne aufwändige Ätzverfahren, freistehende Diamantschichten zu erhalten. Auf Si-Substraten abgeschiedenen CVD-Diamantschichten eignen sich daher sehr gut, um an diesen Schichten eine ausführliche Schichtcharakterisierung mit unterschiedlichsten physikalischen Analysemethoden durchzuführen.
Andererseits ist es das Ziel dieser Arbeit die Schichthaftung von CVD-Diamantschichten auf Hartmetallsubstraten möglichst anwendungsnah zu untersuchen. Dazu ist es nötig für die entsprechenden Schichthaftungsversuche passende Probengeometrien aus Hartmetall herzustellen und diese dann mit Diamant zu beschichten.
Die Eigenschaften der Diamantschichten auf den beiden unterschiedlichen Morphologien sollen für eine bessere Vergleichbarkeit möglichst identisch sein. Da die Wärmeleitfähigkeit der beiden Substratgruppen, Hartmetall und Silizium, unterschiedlich ist und auch die Geometrie der Substrate sich stark unterscheidet, ist davon auszugehen, dass die Temperaturkurven während des CVD-Beschichtungsvorganges unterschiedlich sind und es somit zwangläufig zu leichten Unterschieden in den Eigenschaften der Diamantschichten kommt.

Schichtdicken für diamantbeschichtete Hartmetallwerkzeuge liegen für gewöhnlich in einem Bereich zwischen 1 µm bis 20 µm [Krause et al., 2011]. Die gewählte Schichtdicke richtet sich dabei nach der genauen Anwendung des Werkzeuges. Dünnere Diamantschichten haben einen kleineren Eckenradius an der Schneidkante und sind damit schärfer, bieten jedoch kürzeren abrasiven Verschleißschutz und entsprechend umgekehrt bei dickeren Diamantbeschichtungen. Prinzipiell können Diamantbeschichtungen über Plasma- oder Laserabtrag nachgeschärft werden. Als Beispiel für unterschiedliche Schichtdicken je nach Anwendungsfall kann das Fräsen von Faserverbundbauteilen genannt werden: für eine gute Bauteilqualität findet eine Schichtdicke zwischen 8 µm bis 10 µm Anwendung. Soll die Standzeit der Werkzeuge erhöht werden, so wird eine Schichtdicke von 20 µm verwendet [Krause et al., 2011].
Grundsätzlich wird in dieser Arbeit somit zwischen CVD-Diamantschichten auf Silizium und auf Hartmetall unterschieden. Im folgendem wird näher auf die beiden Probentypen eingegangen.

3.1.1 Diamantschichten auf Si-Substraten

Mit freundlicher Unterstützung wurden von der Firma CarbonCompetence GmbH vier unterschiedliche Diamantbeschichtungen auf Si-Substraten mit 4 Zoll Durchmesser, einer (100)-Orientierung und einer Dicke von 525 µm abgeschieden.
Unabhängig von der gewünschten Morphologie der Diamantschicht wurde jede Beschichtung zu Beginn des Schichtwachstums während einer sogenannten „Seeding-Phase“ nanokrsitallin abgeschieden. Mit Hilfe eines solchen „*Nucleation Layers*“ kann die Schichthaftung der Diamantschicht gesteigert werden [Poulon-Quintin et al., 2015].
Oberhalb dieser „*Seeding*-Phase“ werden gleichbleibende Beschichtungsparameter eingestellt, die dann für die gewünschte Morphologie angepasst sind. Ziel ist es, vier möglichst homogene Diamantbeschichtungen zu erhalten, die den Übergang von nanokristallinem Diamant, mit einer hohen Sekundärnukleationsrate und relativ kleinen Körnern, zu mikrokristallinem Diamant, mit stark facettierten Diamantkörnern aus evolutionärem Wachstum, in möglichst gleichmäßigen Schritten darstellen. Die vier Diamantschichttypen sollen sich deshalb in ihrer Korngröße unterscheiden und folgende Morphologien besitzen, wie sich auch im weiteren Verlauf dieser Arbeit aufsteigend nach deren Korngröße bezeichnet werden:

- „nano“ → „hypernano“ → „mikro fein“ → „mikro grob“

Dabei soll die Schicht auf dem gesamten Substrat lateral möglichst homogen sein. Die Morphologien die jeweils am Ende der Korngrößenskala stehen, nano- und mikrokristallin, finden so auch bereits Anwendung für Werkzeugbeschichtungen.
Um einen sinnvollen Vergleich zwischen Werkzeugbeschichtungen und den hier verwendeten Diamantschichten ziehen zu können soll die Schichtdicke der Diamantschichten im selben Bereich, zwischen 5 µm und 12 µm, liegen.

3.1.2 Diamantbeschichtete Hartmetallsubstrate

3.1.2.1 Verwendetes Hartmetall

Die Auswahl der Hartmetallsorten orientiert sich an der Praxis, wie sie auch für Werkzeuge eingesetzt werden. Ausgewählt sind die drei Hartmetallsorten der Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Verwendete Hartmetallsorten und deren Eigenschaften [CERATIZIT, 2020; EXTRAMET, 2022; GÜHRING KG, 2024]

Bezeichnung			**DK120/ GC060F**	**CTS20D**	**EMT100**
Hersteller			German Carbide	CERATIZIT	EXTRAMET
Klassifizierung			K15-K20	K20-K40	k. A.
Binderanteil	**Co**	m.-%	6	10	6
Zusatzcarbide		m.-%	k. A.	k. A.	1
Korngröße	**mittlere**	µm	1,2	k. A.	0,8
	Spann-weite	µm	0,8-1,3	0,5-0,8	k. A.
Klassifizierung Korngröße			Fein	Feinst	
Härte			1620HV30	1600HV30	1740HV30-1860HV30
Biegefestigkeit		MPa	3200	4000	>3800
Bruchzähigkeit		$MPa \cdot m^{1/2}$	9,9	10,4	k. A.

Die Hartmetallsorte DK120 wird von der Firma German Carbide aus Berlin hergestellt, die zur Gühring Firmengruppe gehört. Kürzlich wurde diese Hartmetallsorte in GC060F umbenannt. In dieser Arbeit wird aber weiterhin die geläufigere Bezeichnung DK120 für diese Sorte verwendet. Mit 6 % Co-Binderanteil wird diese Sorte explizit als mit Diamant beschichtbar ausgewiesen. Im Vergleich zu den anderen in dieser Arbeit verwendeten Hartmetallsorten handelt es sich um eine Feinkornsorte, besitzt also Hartmetallkörner mit der größten Korngröße. Wie bereits oben erwähnt, beschreibt die DIN ISO 513 die Klassifizierung und Anwendung von harten Schneidstoffen nach deren Anwendung. Gühring gibt für die Hartmetallsorte DK120 die Klassifizierungen nach DIN ISO 513 mit K15-K20 an, was nach der Norm einem Schneidstoff für Gusseisen mit mittlerer Zähigkeit und mittlerer Verschleißfestigkeit entspricht [GÜHRING KG, 2024].

CTS20D wird von CERATIZIT mit Firmensitz in Mamer, Luxemburg, welche zur Plansee Group gehört, hergestellt. Diese Hartmetallsorte findet sehr universell Anwendung für verschiedenste Aufgaben bei der Zerspanung. Es handelt sich um eine Feinstkornsorte mit kleineren Körnern als die der Sorte DK120. Der höhere Kobaltanteil von 10 % sorgt für die höchste Bruchzähigkeit und geringsten Härte aller in dieser Arbeit eingesetzten Hartmetallsorten. Der Hersteller gibt für CTS20D die Anwendungsgruppen K20-K40 an, welche nach DIN ISO 513 für Gusseisen eingesetzt wird und eine hohe Zähigkeit besitzt bei jedoch niedriger Verschleißfestigkeit [CERATIZIT, 2020].

EMT100 ist eine Hartmetallsorte von EXTRAMET aus Plaffeien, Schweiz. Diese Hartmetallsorte mit 6 % Co-Binder wurde für eine Beschichtung mit CVD-Diamant optimiert. Im Vergleich zu DK120 mit gleichem Binderanteil besitzt diese Feinstkornhartmetallsorte jedoch kleinere Hartmetallkörner. Einsatz findet ETM100 beim Zerspanen von Nicht-Eisen-Metallen, Aluminium, Kupfer sowie Stähle mit niedriger Härte [EXTRAMET, 2022].

Diese Hartmetallsorten wurden ausgewählt, um die Fähigkeit für den Verschleißschutz durch CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall für verschiedene Anwendungen zu eruieren. Die unterschiedlichen WC-Korngrößen und der verschiedene Kobaltbinderanteil lassen dabei Rückschlüsse auf deren Einfluss für die Schichthaftung von Diamantbeschichtungen auf Hartmetall zu.

3.1.2.2 Probenherstellung

Für die verschiedenen in dieser Arbeit eingesetzten Prüfmethoden sind unterschiedliche Probengeometrien notwendig. Deswegen wurden Rund- und Vierkantproben hergestellt. Deren Herstellung ist im Folgenden beschrieben.

Diamantbeschichtete Hartmetallvierkantproben

Die Übersicht der verschiedenen Prozessschritte der mit CVD-Diamant beschichteten Hartmetallvierkantproben ist in **Abbildung 3.1**. zusammengestellt. Die Herstellung der Proben erfolgt in den ersten drei Prozessschritten, wobei sich durch jeden Prozessschritt der Oberflächenzustand der Probe verändert. Die Hartmetallvierkantproben sind unterschiedlich hergestellt worden und besitzen somit Unterscheidungsmerkmale. Nach der Herstellung werden die Proben mechanisch belastet, wodurch sich die Diamantschicht ablöst und das freigelegte Hartmetall und auch die Rückseite der abgelösten Diamantschicht untersucht werden kann.

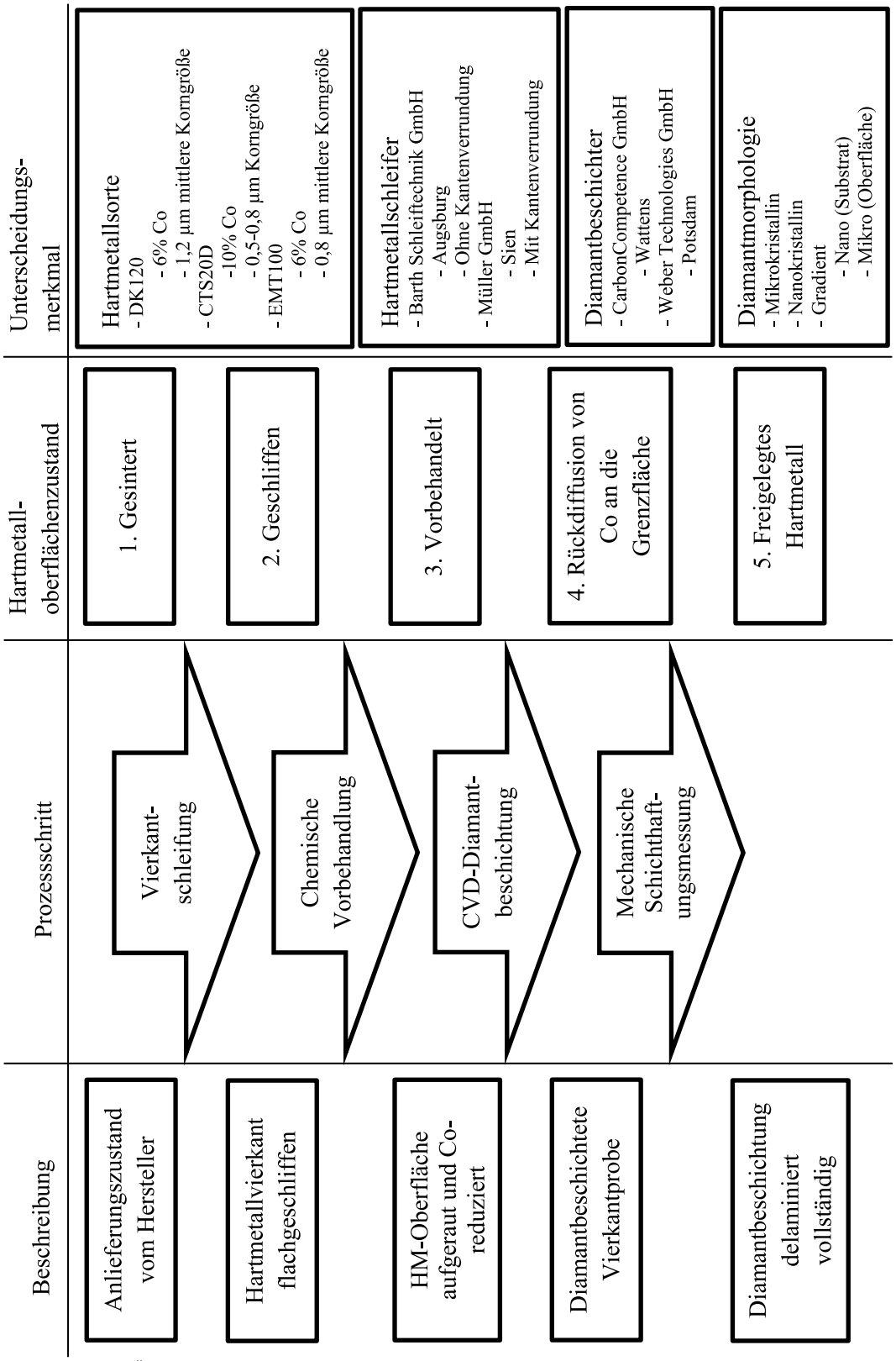


Abbildung 3.1: Übersicht Herstellung und Unterscheidungsmerkmale der diamantbeschichteten Hartmetallvierkantstäben

Angeliefert werden die drei verwendeten Hartmetallsorten als gesinterter Rundstab. Der Oberflächenzustand des Halbzeuges ist somit gesintert. Im ersten Prozessschritt werden die Proben durch Trennschleifen auf Länge zerteilt und ein Vierkant eingeschliffen. Ein Teil der Vierkantproben wurden von der Firma Barth Schleiftechnik GmbH aus Augsburg geschliffen und ein zweiter Teil von der Firma Müller GmbH aus Sien. Bei der Firma Müller fand nach

dem Schleifen noch eine definierte Kantenverrundung über einen Partikelstrahlprozess statt. Dies vergrößert den Eckenradius an den Kanten des Vierkants. Zusätzlich kann das Strahlen der Oberfläche Zugeigenspannungen in der Oberfläche in Druckeigenspannungen umkehren, die äußerte Randschicht verdichten und mögliche Rissquellen beseitigen [Klocke & König, 2008]. Die Geometrie der geschliffenen Vierkantproben ist in **Abbildung 3.2** und Tabelle 3.2 zu entnehmen. Für die Proben von Barth wurde für den Eckenradius *R_c* keine Angabe gemacht. Der Eckenradius *R_c* soll bei den Proben von Müller 10 µm betragen.

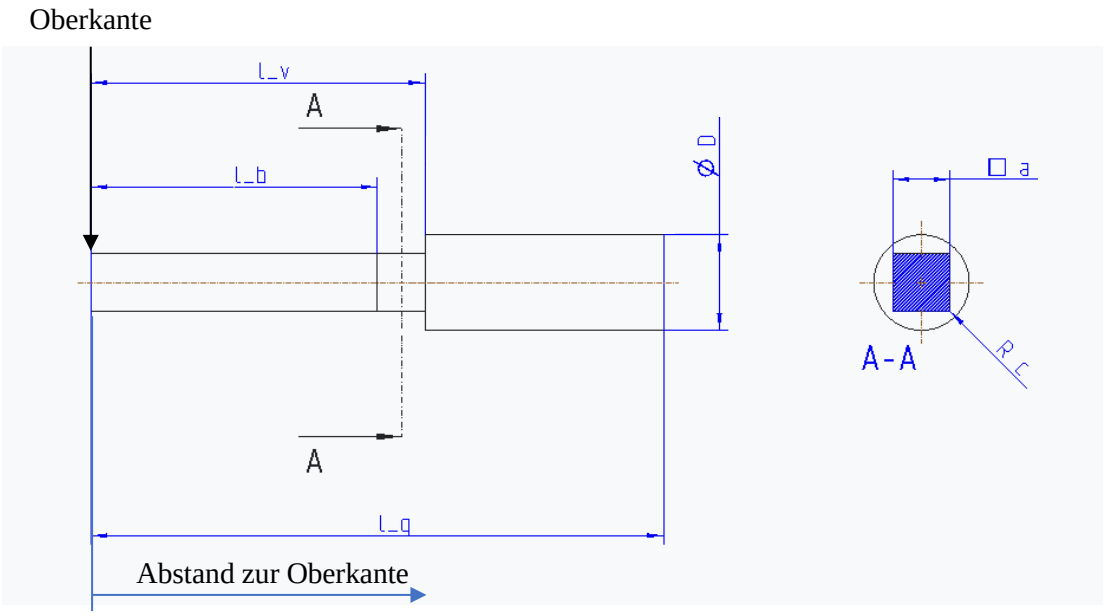


Abbildung 3.2: Zeichnung der Probengeometrie von Kantenbelastungsvierkantproben mit der Markierung für die Oberkante.

Tabelle 3.2: Geometrische Größen der Vierkantproben

a	**D**	**l_b**	**l_v**	**l_g**
mm	mm	mm	mm	mm
5	8	30	40	60

Alle von Barth geschliffenen Proben und ein Teil der von Müller geschliffenen Proben sind von der Firma CarbonCompetence zunächst chemisch vorbehandelt und anschließend mit CVD-Diamant beschichtet worden. Der andere Teil der von Müller geschliffenen Proben wurde von der Firma Weber Technologies ebenfalls nach chemischer Vorbehandlung mit einer CVD-Diamantschicht beschichtet. Die Vorbehandlung und der Diamantbeschichtungsprozess wurde von beiden Firmen, CarbonCompentence und Weber Technologies, nach deren firmeninternen Vorgehensweisen durchgeführt. Vom Wachstumsprozess von CarbonCompetence ist bekannt, dass zu Beginn des Beschichtungsprozesses eine „*Seeding*-Phase“ gefahren wird, bei der unabhängig von der im Bulkmaterial gewünschten Morphologie, Prozessparameter für nanokristallines Schichtwachstum eingestellt sind.

Beim chemischen Vorbehandeln wird die Probenoberfläche aufgeraut und der Co-Gehalt reduziert, damit überhaupt Diamantwachstum an der Substratoberfläche stattfinden kann. Die Substratoberfläche wird anschließend mit Diamantkörnern bekeimt. Danach findet der CVD-Diamantprozess im sogenannten *hot-filament*-Verfahren statt, bei dessen hohen Temperaturen und langer Prozessdauer ein Teil des Kobalts wieder an die Hartmetalloberfläche zurück diffundieren kann. In der Beschichtungskammer befinden sich die Filamente, die den Wärmeeintrag während des Beschichtungsprozesses einleiten, im oberen Bereich der Kammer.

Die Hartmetallsubstrate stehen beim Beschichtungsprozess unterhalb dieser Filamente. Dies führt dazu, dass die Oberkante der Hartmetallproben näher an den Filamenten liegen und dadurch sich auf eine höhere Temperatur erwärmen. Die höhere Substrattemperatur führt zu einem schnelleren Schichtwachstum in diesem Bereich, weshalb sich ein Schichtdickengradient entlang der Mittelachse der Probe ausbildet. Die Schichtdicke soll bei den von CarbonCompetence beschichteten Proben 20 µm bei einem Abstand von 5 mm zur Oberkante betragen, bei den Proben von Weber Technologies 12 µm beim selben Abstand. Von CarbonCompetence sind passende Prozessparameter zum Wachstum von mikro- und von nanokristallinem Diamant gewählt. Von Weber Technologies wurden zudem noch eine Gradientenschicht abgeschieden mit einer Änderung der Schichtmorphologie von mikrokristallin zu nanokristallin entlang der Schichtdicke. Eine diamantbeschichtete Vierkantprobe mit Angabe der Position der Oberkante, bei der die höchste Schichtdicke vorliegt, ist in **Abbildung 3.3** dargestellt.

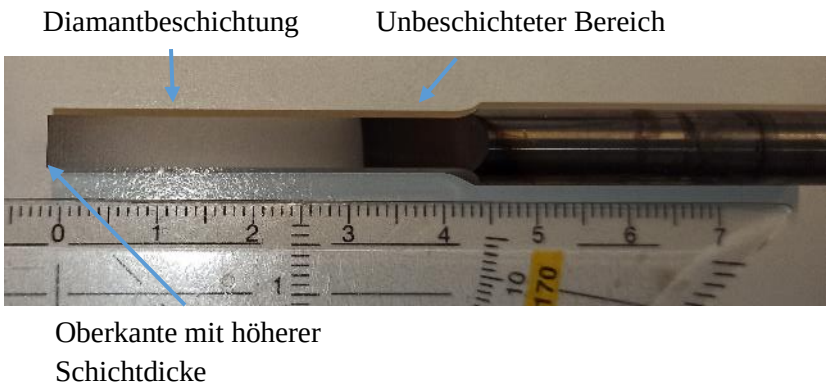


Abbildung 3.3: Beispiel für eine diamantbeschichtete Vierkantprobe: Links liegt die Oberkante mit höherer Schichtdicke, da diese beim Beschichten näher an der Wärmequelle war. In hellgrau ist der diamantbeschichtete Bereich erkennbar, dieser endet noch am Vierkant. Rechts ist der ursprüngliche Zylinder erkennbar, aus dem der Vierkant geschliffen wurde.

Eine Übersicht aller hergestellten Probevarianten der diamantbeschichteten Hartmetallvierkantproben ist in Tabelle 3.3 zusammengestellt.

Tabelle 3.3: Übersicht diamantbeschichtete Hartmetallvierkantproben

Hartmetall-sorte	**Hartmetall-schleifer**	**Diamant-beschichter**	**Diamant-morphologie**	**Kurz-bezeichnung**
DK120	Barth Augsburg	Carbon-Competence	mikro	DK120 Barth CC mikro
			nano	DK120 Barth CC nano
CTS20D	Barth Augsburg	Carbon-Competence	mikro	CTS20D Barth CC mikro
			nano	CTS20D Barth CC nano
DK120	Müller Sien	Carbon-Competence	mikro	DK120 Müller CC mikro
			nano	DK120 Müller CC nano
EMT100	Müller Sien	Carbon-Competence	mikro	EMT100 Müller CC mikro
			nano	EMT100 Müller CC nano
DK120	Müller Sien	Weber Technologies	mikro	DK120 Müller WT mikro
			nano	DK120 Müller WT nano
			gradient	DK120 Müller WT gradient
EMT100	Müller Sien	Weber Technologies	mikro	EMT100 Müller WT mikro
			nano	EMT100 Müller WT nano
			gradient	EMT100 Müller WT gradient

Diamantbeschichtete Hartmetallrundproben

Der Herstellungsprozess der diamantbeschichteten Hartmetallrundproben ist vergleichbar zu den Hartmetallvierkantproben. Die Halbzeuge, aus denen diese Proben hergestellt werden, sind bei der Anlieferung jedoch außen rund geschliffen anstatt gesintert. Das Vierkantschleifen entfällt und die Proben werden nach dem Ablängen zu den gleichen Diamantbeschichtern gesendet. Dabei wurde von CarbonCompetence im selben Beschichtungsprozess wie die Vierkantproben mikro- und nanokristalline Diamantschichten mit einer Sollschichtdicke von 20 µm bei 5 mm Abstand zur Oberkante abgeschieden. Weber Technologies hat ebenfalls die Rundproben gemeinsam mit den Vierkantproben stehend beschichtet, wobei hier eine Sollschichtdicke von 12 µm bei 5 mm Abstand zur Probenoberkante vorgegeben ist.

Auch auf die Rundproben wird bei beiden Diamantbeschichtern stehend abgeschieden, was zu einem Schichtdickengradient entlang der Mittelachse führt, wobei an der Oberkante der Probe die höchste Schichtdicke ist. Eine diamantbeschichtete Rundprobe mit eingezeichneter Oberkante ist in **Abbildung 3.4** dargestellt.

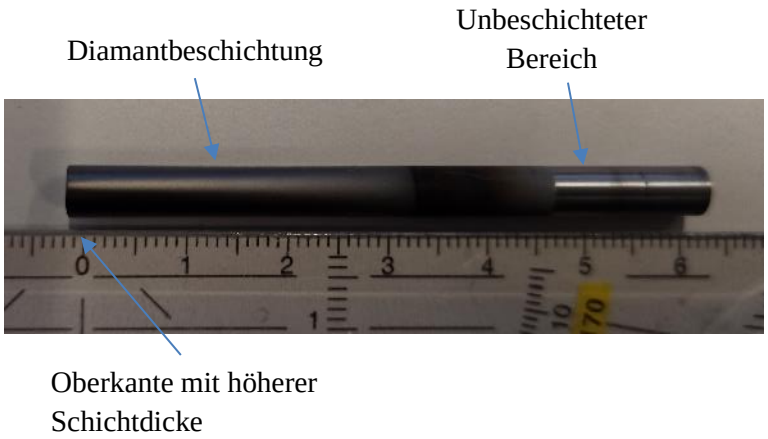


Abbildung 3.4: Beispiel für eine mit CVD-Diamant beschichtete Rundprobe: Teilweise diamantbeschichteter Hartmetallrundstab mit dunkler Diamantbeschichtung und hell glänzendem unbeschichteten Bereich. Die Diamantschicht weist einen Schichtdickengradienten auf mit höchster Schichtdicke an Oberkante der Probe.

Eine Übersicht aller hergestellten Probevarianten der diamantbeschichteten Hartmetallrundproben ist in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

Tabelle 3.4: Übersicht diamantbeschichtete Hartmetallrundproben

Hartmetallsorte	**Diamant-beschichter**	**Diamant-morphologie**	**Kurzbezeichnung**
DK120	CarbonCompetence	mikro	RP DK120 CC mikro
		nano	RP DK120 CC nano
CTS20D	CarbonCompetence	mikro	RP CTS20D CC mikro
		nano	RP CTS20D CC nano
EMT100	CarbonCompetence	mikro	RP EMT100 CC mikro
		nano	RP EMT100 CC nano
DK120	Weber Technologies	mikro	RP DK120 WT mikro
		nano	RP DK120 WT nano
		gradient	RP DK120 WT gradient
EMT100	Weber Technologies	mikro	RP EMT100 WT mikro
		nano	RP EMT100 WT nano
		gradient	RP EMT100 WT gradient

3.2 Physikalische Messmethoden

In dieser Arbeit werden verschiedene Analysemethoden eingesetzt, die auf Basis der Festkörperphysik Erkenntnisse über die Werkstoffeigenschaften generieren. In diesem Abschnitt werden die einzelnen Messtechniken kurz vorgestellt und welche Informationen aus deren Einsatz gewonnen werden.

3.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine etablierte und weit verbreite Analysemethode und wird beispielsweise in folgender Literatur beschrieben [Bauch & Rosenkranz, 2017; Brümmer et al., 1980; Linnemann et al., 2018; Reimer, 1977]. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) lassen sich hochauflösende Aufnahmen auch bei großen Vergrößerungen der Probenoberfläche erstellen. Bei diesem bildgebenden Verfahren wird die Probenoberfläche im Vakuum mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Die minimale optische Auflösung bei der Mikroskopie hängt von der Wellenlänge ab, mit der das Objekt betrachtet wird. Beim Verwenden von Elektronen wird ausgenutzt, dass deren de-Broglie-Wellenlänge um ein vielfaches kleiner als die Wellenlänge von sichtbarem Licht ist, weshalb mit dem REM weitaus höhere Vergrößerungen möglich sind als mit Lichtmikroskopen. Besitzt die Probenoberfläche keine ausreichende Leitfähigkeit, kommt es jedoch durch die Bestrahlung mit den Elektronen des Primärelektronenstrahls zu Aufladungen auf der Oberfläche und der Elektronenstrahl driftet ab. Um ein Wechselwirken des Elektronenstrahls mit Luft zu vermeiden, werden REM-Aufnahmen im Vakuum durchgeführt.

Wird die Probe mit dem Elektronenstrahl durchstrahlt, also in Transmission gemessen, wird von Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gesprochen. Um die Probe mit Elektronen durchstrahlen zu können ist, im Gegensatz REM-Aufnahmen mit reflektierten Elektronen, ein hoher Präparationsaufwand notwendig.

Der Elektronenstrahl wechselwirkt innerhalb des Wechselwirkungsvolumens, der sogenannten Anregungsbirne, mit der Probenoberfläche. Dabei wird der Elektronenstrahl teilweise rückgestreut und diese Rückstreuelektronen (englisch *backscattered electrons*, BSE) über einen Sensor detektiert. Die Intensität der Rückstreuung der Elektronen hängt primär von der mittleren Ordnungszahl der Elemente in der zu untersuchenden Probe ab. Schwerere Elemente sorgen für eine stärkere Rückstreuung mit einer höheren BSE-Intensität und somit einem helleren Bereich als leichte Elemente. Mit BSE-Aufnahmen lassen sich somit Elementkontrastbilder erzeugen.

Der Primärelektronenstrahl erzeugt bei seiner Wechselwirkung mit der Probenoberfläche über inelastische Streuprozesse überwiegend Sekundärelektronen (SE). Diese Sekundärelektronen besitzen nur eine geringe Energie, weshalb nur von oberflächennahen Bereichen der obersten Nanometer diese das Potential haben, aus der Oberfläche auszutreten und somit zum Detektor zu gelangen. SE-Sensoren, die die Intensität der SE erfassen, bilden daher die Topologie der Probenoberfläche ab.

Zur Unterscheidung des BSE- zum SE-Signals wird deren Energie verwendet. Die zurückgestreuten Primärelektronen haben eine weitaus höhere Energie, im keV-Bereich, als Sekundärelektronen deren Energie im Elektronenvolt-Bereich liegt. Deshalb ist der Wechselwirkungsbereich von BSE tiefer als der rein oberflächennahe Wechselwirkungsbereich des SE-Signals.

3.2.2 Helium-Ionen-Mikroskopie

Das Verfahren wird beispielsweise beschrieben in [Joy, 2013; Westphal, 2025]. Die Heliumionenmikroskopie ist vergleichbar zur Rasterelektronenmikroskopie. Anstelle eines Elektronenstrahls wird die Probenoberfläche jedoch mit einem Heliumionenstrahl abgerastert.

Dieser erzeugt an der Probenoberfläche unter anderem Sekundärelektronen, die dann wie beim Rasterelektronenmikroskop detektiert werden können. Um eine Aufnahme der Oberfläche zu generieren wird das SE-Signal verwendet, daher spiegeln diese Aufnahmen auch die Topologie der Oberfläche wider. Das Verwenden eines He-Ionenstrahls hat mehrere Vorteile im Vergleich zum Abrastern mit einem Elektronenstrahl, weshalb sich bei der Heliumionenmikroskopie Oberflächenaufnahmen mit höherer Auflösung verwirklichen lassen.
Wesentlich für die höhere Auflösung von Helium-Ionen-Mikroskopaufnahmen ist der Wechselwirkungsbereich innerhalb der Probenoberfläche. Dieser ist bei He-Ionenbeschuss weitaus kleiner als bei einem Elektronenstrahl, da die Eindringtiefe der He-Ionen deutlich reduziert ist. Dies verbessert sowohl die laterale Auflösung und verkleinert auch den Tiefenbereich, aus dem Informationen des SE-Signals stammen.
Im Vergleich zu hochauflösenden TEM-Aufnahmen ist die Probenpräparation für die He-Ionenmikroskopie weitaus einfacher, da die Probe nicht in eine dünne für Elektronen durchstrahlbare Lamelle präpariert werden muss.

3.2.3 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die energiedispersive Röntgenspektroskopie (englisch *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) ist ein Standardverfahren zur Elementanalyse einer Probenoberfläche. Als solches ist dieses Verfahren umfangreich in der Literatur beschrieben, wie zum Beispiel in [Biermann & Krüger, 2015; Eggert, 2005; Otto, 2006]. EDX-Sensoren sind oft als zusätzliche Analyseeinheiten an einem REM mit angebaut. Die EDX-Analyse basiert auf der für jedes Element charakteristischen Röntgenstrahlung, die durch den die Oberfläche abrasternden Elektronenstrahl angeregt wird. Über einen Detektor, der die Energie der Röntgenstrahlung erfasst kann damit ein Spektrum der von der Oberfläche abgestrahlten charakteristischen Strahlung aufgenommen werden.
Prinzipiell ist es möglich, die Elementverteilung an der Probenoberfläche quantitativ zu bestimmen. Elemente mit niedriger Ordnungszahl lassen sich schwerer im EDX-Spektrum nachweisen als schwere Elemente. Der Fehler des Elementgehaltes von leichten Elementen wie Kohlenstoff ist bei der quantitativen Ermittlung damit relativ groß. Neben der direkten Identifikation der vorhandenen Elemente erlaubt die EDX somit zumindest eine überschlagsmäßige Quantifizierung der Elementzusammensetzung. Für genauere quantitative Elementanalysen müssen die Oberflächen poliert, homogen und eben sein.
Der Wechselwirkungsbereich, in dem die charakteristische Röntgenstrahlung, die aufgrund des Primärelektronenstrahls, erzeugt wird und dann emittiert wird, kann bis zu mehreren Mikrometer unterhalb der Probenoberfläche liegen. Entsprechend stammen Informationen über die Elementzusammensetzung auch aus tieferen Bereichen der Probe.
Im EDX Spektrum befindet sich neben den Signalen der charakteristischen Röntgenstrahlung auch immer ein kontinuierlicher Untergrund aus Röntgenbremsstrahlung, die durch das Abbremsen von Elektronen im Coulumb-Feld der Atomkerne herrührt.

3.2.4 Raman Spektroskopie

In diesem Abschnitt wird zunächst auf das Funktionsprinzip der Raman Spektroskopie eingegangen. In dieser Arbeit wird u.a. vertieft auf die Raman Spektren von CVD-Diamant eingegangen, weshalb im zweiten Abschnitt speziell auf die Raman Spektroskopie von CVD-Diamant und Kohlenstoffschichten eingegangen wird.

3.2.4.1 Funktionsprinzip

Die Raman Spektroskopie kann zur Untersuchung der Bindungsverhältnisse und unter gewissen Umständen zur Strukturbestimmung von Werkstoffen genutzt werden und ist ein etabliertes Verfahren in der Materialanalyse und als solches auch umfänglich in der Literatur, z.B. in

[Chase & Rabolt, 1994; Grasselli & Bulkin, 1991; Pelletier, 2001; Schrader, 1995; Skoog et al., 2013] beschrieben. Bei der Raman Spektroskopie ist es von Vorteil, dass für diese keine besondere Probenpräparation notwendig ist und diese bei Raumtemperatur in Atmosphäre stattfinden kann. Für die Raman Spektroskopie wird der Raman Effekt bei der Streuung von Photonen an Molekülen angewendet. Diese ist schematisch in **Abbildung 3.5** dargestellt.

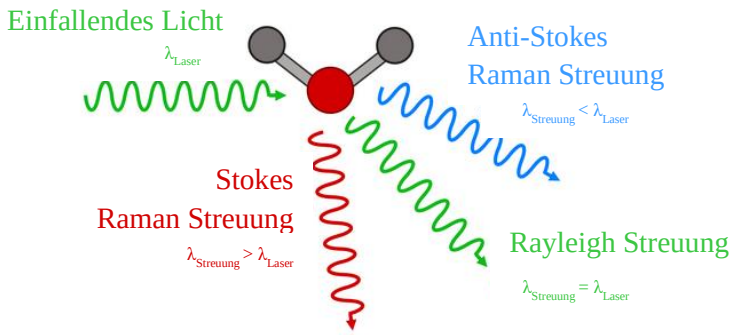


Abbildung 3.5: Schema der Raman Streuung (nach [DirectIndustry, 2024])

Das einfallende Photon kann auf mehrere Arten an einem gebundenen Atom gestreut werden. Die am häufigsten auftretende Art der Streuung ist hierbei die elastische Rayleigh-Streuung, bei Licht nur die Richtung, aber nicht die Energie und damit die Wellenlänge ändert. Es kann jedoch auch zu einer Übertragung von Energie vom Photon auf die Schwingung der Bindung des Atoms kommen und somit zu einer inelastischen Streuung des Lichts, bei der sich die Energie und somit auch die Wellenlänge des Lichts verändert. Diese Veränderung der Wellenlänge ist dabei spezifisch für das streuende Atom und dessen Bindungen sowie von der Anregungsfrequenz. Wird dabei die Wellenlänge des gestreuten Photons vergrößert, wird von der Stokes-Streuung gesprochen im umgekehrten Fall von der Anti-Stokes-Streuung.

3.2.4.2 Raman Spektroskopie an CVD-Diamant

Die Raman Spektroskopie ist eine gängige Methode zum Analysieren von Kohlenstoffschichten, da die unterschiedlichen Bindungsarten, sp^2-gebundener Kohlenstoff und sp^3-gebundener Kohlenstoff, Raman Signale bei verschiedenen Wellenzahlen verursachen. Eine Wellenzahl ist der Kehrwert der Wellenlänge und diese ist somit proportional zur Energie dieser Strahlung. Das Raman Spektrum von CVD-Diamant lässt sich in mehrere Signale einteilen [Prawer & Nemanich, 2004]:

Diamant-Raman-Line bei 1332 cm^{-1}: Bei der Raman Spektroskopie von einkristallinem Diamant kommt es zu einem scharf ausgebildeten Signal bei 1332 cm^{-1} [Zaitsev, 2001]. Die Signalbreite der Diamant-Raman-Linie lässt Schlüsse auf die Größe der Diamantkörner zu: Große Kristalle haben schmalere Halbwertsbreiten. Mit Verkleinerung der Diamantkörner nimmt die Signalverbreiterung zu [Osswald et al., 2009; Prawer & Nemanich, 2004]. Aus der Verschiebung dieses Raman Signals lässt sich die Eigenspannung in der CVD-Diamantschicht berechnen [W. Ahmed et al., 2003; Sein et al., 2004, 2004].

G-Band bei 1580 cm^{-1}: Einkristallines Graphit bildet ein Raman Signal bei etwa 1580 cm^{-1} aus. Das Signal wird daher von sp^2-gebundenem Kohlenstoff verursacht. Dieses Graphit-Signal wird auch als G-Band für Graphit bezeichnet.

Die Halbwertsbreite des G-Bands korreliert mit der Unordnung der Kohlenstoffschicht. Je kleiner die Korngröße der sp^2-Graphitkörner ist, desto größer ist die Unordnung und somit auch die Halbwertsbreite [Nicolas Wöhrl, 2010].

Die Lage des G-Bands x_G kann bei a-C:H Schichten mit dem Anteil an sp^2 in der Schicht korreliert werden [Ferrari & Robertson, 2000a], siehe dazu auch **Abbildung 3.8**.

D-Band bei um 1350°cm^{-1}: Nimmt die Unordnung einer Graphitprobe zu, so lässt sich ein Raman Signal um 1350 cm^{-1} messen. Das D-Band ist mit dem Diamant-Raman-Signal verschränkt und wird ungeordnetem (englisch *disordered*) Kohlenstoff zugeordnet. Das Signal prägt sich stärker aus mit zunehmendem Anteil von Methan im Prozessgas [Ferrari & Robertson, 2001; Prawer et al., 2000].

Transpolyacetylensignale bei 1120 cm^{-1} und 1450 cm^{-1}: Das Vorhandensein von Raman Signalen bei CVD-Diamant bei 1120 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} wurde lange als Merkmal dafür gedeutet, dass die Schicht ein ultrananokristallines Gefüge aufweist. Deshalb werden diese Signale auch als UNCD-Signale abgekürzt. Wie im Abschnitt 2.1.2 Wachstumsmodelle zum CVD Diamantwachstum beschrieben, lässt sich nanokristalliner Diamant sowohl über renukleierendes Wachstum als auch über kurze Wachstumsphasen abscheiden. Jedoch haben diese beiden nanokristallinen Diamantschichten sehr unterschiedliche Eigenschaften. Nicht neu keimende nanokristalline Diamantschichten weisen keine Raman Signale bei 1120 cm^{-1} oder 1450 cm^{-1} Signale auf.

Es gibt Hinweise darauf, dass die Signale bei 1120 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} durch Transpolyacetylen (TPA) in den Korngrenzen hervorgerufen werden [Birrell et al., 2005; Ferrari et al., 2004; Ferrari & Robertson, 2004; Kuzmany et al., 2004]. Die Struktur von Transpolyacetylen ist in **Abbildung 3.6** dargestellt.

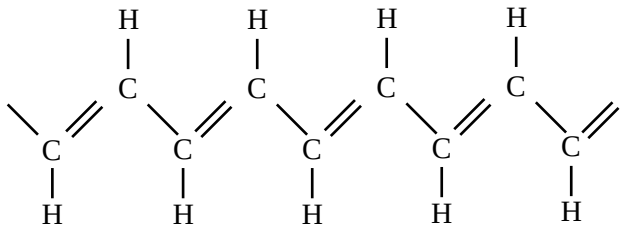


Abbildung 3.6: Ausschnitt aus einer Transpolyacetylenkette

Bei Transpolyacetylen handelt es sich um ein organisches Polymer, bei dem sich eine Grundstruktur aus Kohlenstoff und Wasserstoff $(C_2H_2)_n$ zu einer Kette unterschiedlicher Länge ausbildet. Nach Ferrari & Robertson kann aus der Position der TPA-Signale auf die Länge dieser Kette geschlossen werden [Ferrari & Robertson, 2000b].

Schwingungsdichten von sp^3-gebundenem Kohlenstoff bei 1200-1250 cm^{-1}: Dieses Signal zeigt sich im Spektrum nicht als ausgeprägtes Maximum. Zugeordnet wird es sogenannten verbreiterten „*vibrational density of states*“ (VDOS) Schwingungsdichten von kleinen Diamantclustern und oder ta-C [Prawer et al., 2000; Prawer & Nemanich, 2004]. In Anlehnung an das von sp²-Bindungen hervorgerufene D-Signal wird das Raman Signal bei 1200 cm^{-1} als D-sp³ Signal bezeichnet.

Intensitätsverhältnisse und Eindringtiefen

Die Intensität der einzelnen Raman Signale hängt von der verwendeten Anregungsfrequenz ab. Das Diamant-Raman-Signal nimmt im Vergleich zu sp² verursachten Signalen bei Anregung mit höherer Energie und somit kürzeren Wellenlängen zu. Deshalb kann die Diamant Raman Linie auch bei nanokristallinem Diamanten mit Renukleationswachstum und hohen Anteil an a-C:H Korngrenzenmaterial bei Anregung mit ultraviolettem (UV)-Licht im Raman Spektrum nachgewiesen werden, während dieser bei grüner Anregung bei 532 nm oder 514,5 nm von sp² verursachten Signalen so sehr überlagert wird, dass dieser im Spektrum nicht mehr zuordenbar ist. Dies liegt daran, dass der Wirkungsquerschnitt der sp²-Phase im sichtbaren Licht viel größer ist als der der sp³-Phase [Wada et al., 1980]. Das Raman Signal angeregt von einem Argon Laser von sp²-gebundenem Kohlenstoff ist dabei um ungefähr 75-fach stärker als das Raman Signal von sp³-gebundenem Kohlenstoff [Shroder et al., 1990]. Bei einer Anregung mit

514,5 nm ist in CVD-Diamantschichten der Wechselwirkungsquerschnitt sogar 233-fach stärker von amorphen Kohlenstoffeinschlüssen im Vergleich zur Diamantmatrix [Sails et al., 1996; Silva et al., 1996].
Mit der Häufigkeit der Wechselwirkung des eintreffenden Laserstrahls mit der Kohlenstoffprobe sinkt die Tiefe des Wechselwirkungsbereichs der Messung. Proben mit höherem Anteil an sp^2 gebundenem Kohlenstoff, wie nanokristalline Diamantschichten mit höherem Anteil an Korngrenzenmaterial, haben daher aufgrund der höheren Absorption einen kleineren Wechselwirkungsbereich als Proben mit weniger sp^2-C Anteil, wie mikrokristalline Proben mit geringer Anzahl an Korngrenzen.

Untergrundsteigung

Neben den genannten Raman Signalen kann auch über das Untergrundsignal Rückschlüsse auf Probeneigenschaften gezogen werden. Laut Studien an unterschiedlichen a-C:H Schichten wird das Untergrundsignal im Raman Spektrum der Lumineszenz von C-H-Bindungen zugeordnet [Casiraghi et al., 2005]. Aus dem Verhältnis der Steigung des Untergrundes und der Intensität des G-Signals kann auf den prozentualen Anteil an gebundenem Wasserstoff geschlossen werden. Casiraghi et al. [Casiraghi et al., 2005] geben dafür folgende Gleichung (3.1) an:

$$H\ [at.-\%] = 21{,}7 + 16{,}6 \log\left(\frac{m}{I_G}\ [\mu\mathrm{m}]\right) \qquad (3.1)$$

wobei:

- m: Steigung des Untergrundes
- I_G: Linienhöhe der Intensität des G-Signals

Approximation der Raman Signale

Zur Beurteilung der Ergebnisse der Raman Untersuchungen werden die erhaltenen Messkurven über eine Anpassungsfunktion ausgewertet, die sich aus einzelnen, der oben genannten Raman Signale zusammensetzt. Eine Beispielauswertung eines Raman Spektrums ist in **Abbildung 3.7** dargestellt.

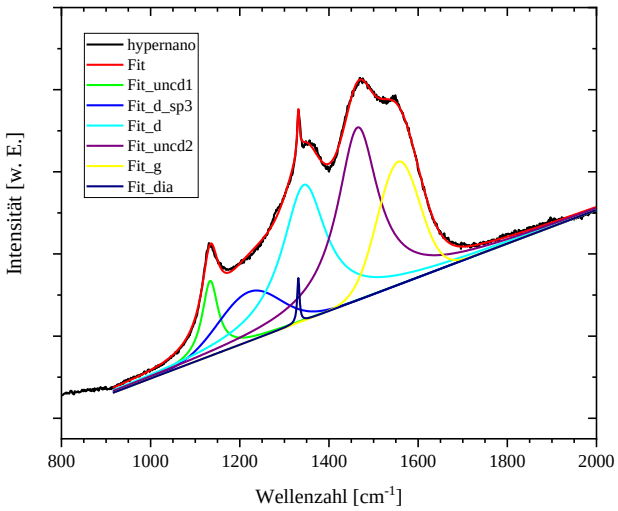


Abbildung 3.7: Beispiel einer Auswertung eines Raman Spektrums der Probe „hypernano“ bei Anregung mit 514,5 nm mit allen für CVD-Diamant möglichen vorherrschenden Raman Signalen

In schwarz wird darin die gemessene Intensität über der Wellenzahl dargestellt. Die an die Messkurve angepasste Kurve in rot ist eine Superposition der einzeln angepassten Raman Signale und der Approximation der als linear angenommen Untergrundsteigung. Die zur Beschreibung der jeweiligen Raman Signale notwendigen Parameter wie Linienform, Lage und Halbwertsbreite sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Anpassbedinungen der einzelnen Raman Signale: für die Linienposition sowie die Halbwertsbreite sind Wertebereiche durch Unter- bzw. Obergrenze angegeben. (soweit nicht mit * markiert nach [Zaitsev, 2001])

Abkürzung	**Bezeichnung**	**Linienposition [cm^{-1}]**		**FWHM [cm^{-1}]**		**Form**
UNCD1	trans-Polyacetylene Signal 1	1120	1150	30	150	Lorentz
D-sp^3	trans-Polyacetylene ungeordnet	1180	1220	0	150	Gauss
D	D-Signal	1310	1450	80	400	Lorentz
UNCD2	trans-Polyacetylene Signal 2	1475	1570	80	220	Lorentz
G	G-Signal	1520	1610	40	200	Gauss
Dia	Diamant	1328*	1336*	0		Lorentz

Aus der Approximation lassen sich daher verschiedene Eigenschaften der Raman Spektren auswerten: das Integral der Intensität und somit der Fläche eines Signals wird in dieser Arbeit mit A_i bezeichnet, die Höhe der Intensität mit I_i, die Linienposition mit x_i, wobei mit dem Index i das jeweilige Band angegeben ist, sowie der Untergrundsteigung m.

Berechnung des sp³-Anteils in a-C:H nach Ferrari und Robertson

Ferrari und Robertson [Ferrari & Robertson, 2000a] verglichen den sp³-Anteil von a-C:H Schichten mit der Position des G-Signals und dem Verhältnis zwischen der Intensität des D-Signals und der Intensität des G-Signals, siehe **Abbildung 3.8**.

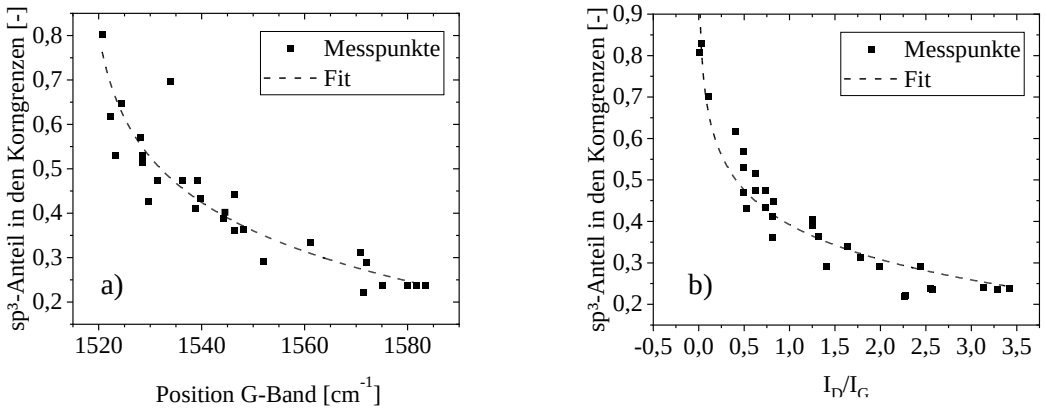


Abbildung 3.8: sp³-Anteil in den Korngrenzen (nach [Ferrari & Robertson, 2000a]): a) Bestimmung über die Position des G-Bandes mit Anpassfunktion. b) Nach dem Verhältnis der Höhen des D-Bandes zum G-Band mit Anpassfunktion.

Der Anteil an sp³-gebundenen Kohlenstoffatomen in den a-C:H Schichten wurde dabei über Kernspinresonanz (englisch *Nuclear Magnetic Resonance*, NMR) oder über EELS bestimmt. Mit einer gewissen Streuung lässt sich der Anteil der sp³-gebundenen Kohlenstoffatome A_{sp^3} aus der Position des G-Bands bestimmen. Hierfür wurde der Verlauf Messpunkte von Ferrari et al. über folgende Funktion angepasst:

$$A_{sp^3} = 0{,}936 - 0{,}399 * \log\left(x_G - 1517{,}49\ \frac{1}{\mathrm{cm}}\right) \tag{3.2}$$

Ebenso lässt sich ein Trend zwischen dem Anteil an sp³-gebundenen Kohlenstoff und dem Verhältnis zwischen der Höhe des D-Bands zur Höhe des G-Bands erkennen, siehe **Abbildung 3.8** b). Um den Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff aus den Raman Messungen in dieser Arbeit abzuschätzen, wird die an die Messpunkte von Ferrari et al. angepasste Funktion verwendet:

$$A_{sp^3} = 0{,}392 - 0{,}121 * \ln\left(\frac{I_D}{I_G}\right) \tag{3.3}$$

Beschreibung Diamantanteil oder Schichtqualität von CVD-Diamant

Es gibt in der Literatur Versuche aus dem Raman Spektrum ein quantitatives Kriterium zur Beschreibung der Qualität der Diamantschicht zu berechnen. Dieses soll dabei den Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff widerspiegeln. König [König, 2009] nennt dieses Kriterium Gütezahl *G* und berechnet diese bei einer Anregung mit 514,5 nm unter der Berücksichtigung, dass das Diamant-Raman-Signal 75-fach schwächer angeregt wird als die Nicht-Diamant-Signale, Gleichung (3.4). Die Gütezahl wird dann aus dem Intensitätsverhältnis der Fläche der Raman Signale berechnet, wobei das Diamant-Raman-Signal mit dem Faktor 75 multipliziert wird [Seo et al., 2003]:

$$G = 100 * \frac{75 * I_{Diamant}}{75 * I_{Diamant} + \sum I_{Nichtdiamant}} [\%] \tag{3.4}$$

Spörl verwendet eine Anregung von 1,064 µm und verwendet für die Berechnung der Gütezahl den Faktor 1000 [Spörl, 2002].

3.2.5 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie kann zur Bestimmung und zum quantitativen Nachweis von Substanzen genutzt werden. Dabei wirken ähnliche Mechanismen wie bei der Raman Spektroskopie. Die Infrarotspektroskopie wird beispielsweise beschrieben in [Hollas, 1995; Kuzmany, 1990; Volkmann, 1972].

Die infrarote Strahlung wechselwirkt mit Rotations- und Schwingungsbanden von Bindungen und wird dadurch absorbiert oder gestreut. Diese Abschwächung oder Extinktion der infraroten Strahlung beim Durchstrahlen der Probe liefert Rückschlüsse auf die Bindungen in der Probe, über die Stärke der Absorption kann mit Hilfe von Referenzspektren die Menge quantitativ bestimmt werden. Um Messeinflüsse durch Absorption in der Umgebungsluft ausschließen zu können, wird Infrarotspektroskopie in der Regel unter Vakuumbedingungen durchgeführt.

Die Art der Bindung ist entscheidend dafür, welche Wellenlängen der Infrarotstrahlung zu Rotations- oder Schwingbewegungen führen. Dies führt zu einem wellenlängenabhängigen Spektrum, bei dem die Absorption über der Wellenzahl, dem Kehrwert der Wellenlänge, aufgetragen werden kann.

Verwendet wird in dieser Arbeit die Fourier-Transformations-Infrarot-(FTIR)-Absorptionsspektroskopie. Das gesamte IR-Spektrum der eingesetzten Quelle durchstrahlt die zu untersuchende Probe, und das transmittierte Licht wird mit Hilfe eines Michelson-Interferometers erfasst. Die auf diese Weise erhaltenen sogenannte Interferogramme werden durch eine anschließende Fouriertransformation in ein optisches Spektrum, üblicherweise aufgetragen in Wellenzahlen, überführt. Im Vergleich zur dispersiven Spektroskopie, bei der die Probe nacheinander mit unterschiedlicher Wellenlänge angeregt wird, kommt es bei Verwendung der FT-Spektroskopie zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis bei gleichzeitig kürzeren Messzeiten durch Anregung der Probe mit dem vollen Spektrum der eingesetzten Quelle.

Analyse von CVD-Diamant über FTIR-Absorptionsspektroskopie

Mit Hilfe der FTIR-Absorptionsspektroskopie kann der kovalent gebundene Wasserstoff in CVD-Diamantschichten nachgewiesen werden. Der ausgewählte Bereich des bei der FTIR eingesetzten Lichtspektrums enthält auch Strahlung mit der passenden Energie, um Wasserstoff-Kohlenstoffverbindungen wie CH, CH_2 und CH_3 anzuregen. Wasserstoffatome, die nicht kovalent mit dem Diamantgitter verbunden sind, wie H-Zwischengitteratome, können mit dieser Methode allerdings nicht detektiert werden.

Abbildung 3.9 zeigt ein Beispiel für eine FTIR-spektroskopische Untersuchung von nanokristallinem Diamant von Tang et al. [Tang et al., 2007]. Der Verlauf der Messkurve wird dabei über eine Superposition aus verschiedenen CH-Absorptionsbänder angepasst. Eingezeichnet sind die einzelnen CH-Absorptionsbänder. Die Position der Signale lässt Aussagen zu der Bindungsart der Wasserstoffatome zu. Eine Zuordnung der verschiedenen IR-Signale in CVD-Diamant findet sich in [McNamara et al., 1994].

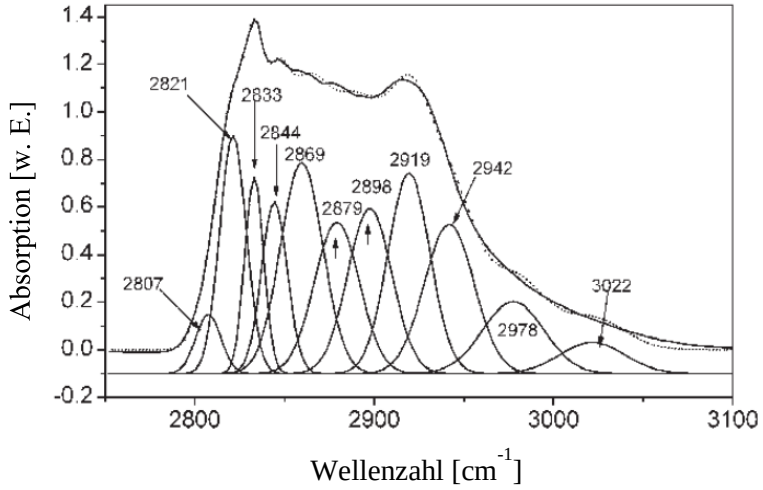


Abbildung 3.9: Beispiel eines FTIR-Absorptionsspektrums von nanokristallinem Diamant: eingezeichnet sind die angepassten CH-Absorptionsbänder mit deren Position (nach [Tang et al., 2007])

McNamara et al. [McNamara et al., 1994] führten Vergleichsmessungen zwischen FTIR-Spektroskopie und NMR zur Ermittlung der Wasserstoffkonzentration in CVD-Diamantschichten durch. Ihre Untersuchungen ergaben, dass die integrierte Intensität der CH-Banden aus den FTIR-Messungen proportional zur Gesamtmenge an Wasserstoff in der CVD-Diamantschicht ist, allerdings nur bei Wasserstoffgesamtanteilen von unter 0,1 at.-%. Bei Wasserstoffanteilen größer 0,2 at.-% tritt keine lineare Korrelation mehr auf, da diese sp^2 C-H Gruppen beinhalten, die einen anderen Absorptionskoeffizienten als sp^3 C-H Bindungen besitzen können.

Daneben vergleichen Ristein et al. [Ristein et al., 1998] in a-C:H die integrierte Absorption der C-H Streckbänder aus FTIR-Messungen mit der Wasserstoffdichte, die über thermische Effusion bestimmt wurde, siehe **Abbildung 3.10**. Dabei kann ein Zusammenhang der integrierten Gesamtabsorption der C-H Schwingungsbänder und der Wasserstoffdichte erkannt werden.

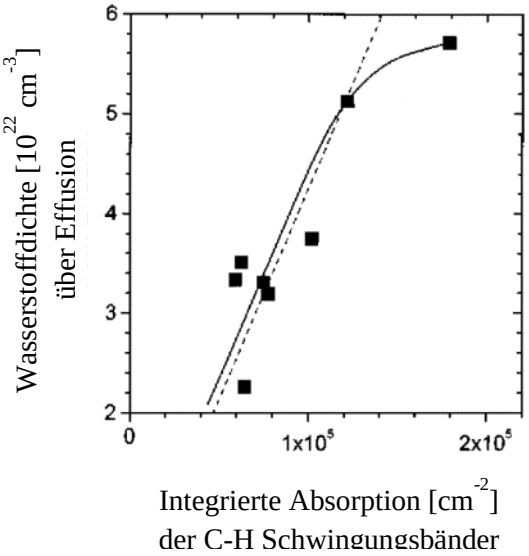


Abbildung 3.10: Zusammenhang zwischen integrierter Absorption der C-H Schwingungsbänder der FTIR-Messung und der Wasserstoffdichte gemessen über thermische Effusion bei a-C:H. Die durchgezogene Linie dient einer Orientierungshilfe und die gestrichelte Linie stellt die beste lineare Beziehung der DLC-Datenpunkte durch den Ursprung dar (ohne den Ausreiser oben rechts) (nach [Ristein et al., 1998]).

3.2.6 Röntgenbeugung

Die Röntgenbeugung (englisch *X-ray diffraktion*, XRD) ist eine Messmethode, mit der die kristallinen Phasen, deren Spannungszustand sowie die Textur, also die Orientierungsverteilung der einzelnen Kristalle, einer Probe bestimmt werden kann. Daneben kann für ausreichend kleine Kristallstrukturen noch deren Größe abgeschätzt werden. Dafür wird ausgenutzt, dass die Wellenlänge der Röntgenstrahlung und die Netzebenenabstände von Kristallen im selben Größenbereich liegen und die Röntgenstrahlen an den Elektronen der Gitteratome des Kristalls gebeugt werden. Um Beugungserscheinungen nach der Bragg-Brentano-Anordnung nachweisen zu können, muss möglichst monochromatische Röntgenstrahlung verwendet werden. Zur weiterführenden Beschreibung wird auf die Literatur verwiesen [Als-Nielsen & McMorrow, 2017; Bauch & Rosenkranz, 2017; Brümmer et al., 1980; Pietsch et al., 2004].

Die folgende Beschreibung zur Röntgenbeugung und die angeführten Berechnungen sind entnommen aus [Klaus, 2009]. Für die Beschreibung der Richtungen bei der Röntgenbeugung werden verschiedene Koordinatensystem verwendet. **Abbildung 3.11** zeigt die Lage der Proben- P, Labor- L und Kristallkoordinatensystems K zueinander. P beschreibt dabei das Probenkoordinatensystem, wobei der Vektor P_3 senkrecht zur Probenoberfläche steht und P_1 und P_2 sich an Kanten der Probe oder der Bearbeitungsrichtung orientieren. Beim Laborkoordinatensystem L sind die Vektoren um die Winkel φ und ψ zum Probenkoordinatensystem verdreht bzw. verkippt. Das Kristallkoordinatensystem K ist an den Basisvektoren des Kristallgitters ausgerichtet. Gemessen wird im Laborkoordinatensystem, erfasst werden also die Netzebene *hkl*, bezeichnet über die Millerschen Indizes, deren Netzebenennormalenvektor K_3 parallel zum Messkoordinantensystem L_3 liegen.

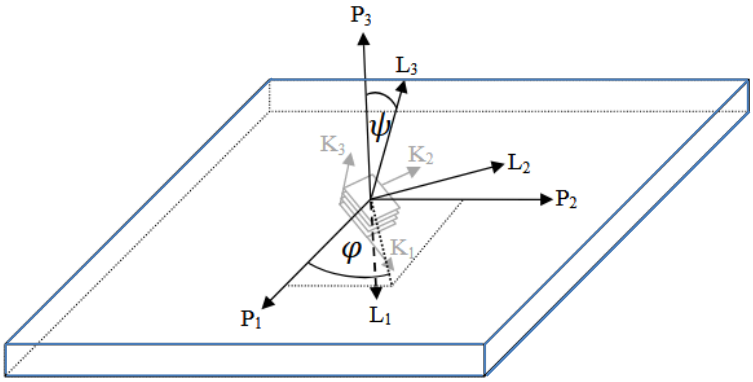


Abbildung 3.11: Definition der unterschiedlichen Koordinatensysteme bei der Röntgenbeugung mit den entsprechenden Winkeln φ und ψ: P Probenkoordinatensystem, L Laborkoordinatensystem, K Kristallkoordinatensystem (nach [Klaus, 2009])

Bei der Reflexionsmessung in Bragg-Brentano-Anordnung variiert der auch als Bragg-Winkel bezeichnete Einfallswinkel θ zwischen Röntgenstrahl und Probenoberfläche. Detektiert wird die Intensität des reflektierten Strahls bei 2θ bezogen auf den einfallenden Strahl. Ist eine Netzebenennormale K_3 eines Kristalls senkrecht zur Messrichtung L_3 ausgerichtet, so kommt es bei einem bestimmten Winkel θ_{hkl} zu konstruktiver Interferenz und der Röntgenstrahl wird auf den Detektor reflektiert. Dies ist als Reflex mit hoher Intensität bei der 2θ Messung im Diffraktogramm erkennbar. Der Netzebenenabstand d_{hkl} kann gemäß der Bragg-Gleichung (3.5) ermittelt werden.

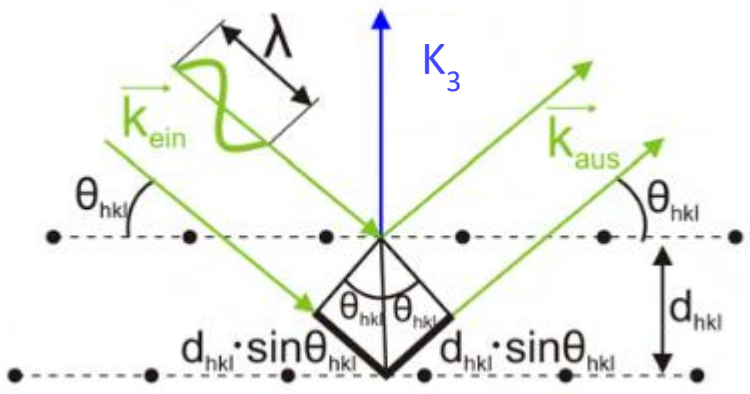


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung der Bragg-Reflexion [Ashcroft & Mermin, 1976] (nach [Fischer, 2013]

Die Bragg-Gleichung liefert die geometrische Interpretation der Röntgenbeugung: Die Röntgenstrahlen werden an den Netzebenen des Kristalls reflektiert, wobei der Ausfallwinkel gleich dem Einfallwinkel ist, siehe **Abbildung 3.12**. Es kommt dabei zu konstruktiver Interferenz bei einem passenden Winkel θ_{hkl}, wenn der Gangunterschied der einzelnen Teilwellen einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ entspricht:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) = n \cdot \lambda \tag{3.5}$$

Der Zusammenhang zwischen dem Netzebenenabstand d_{hkl}, der Gitterkonstanten a und der jeweiligen Ebene im kubischen Kristallgitter, beschrieben über die Millerschen Indizes h, k und l, stellt sich wie folgt dar:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \tag{3.6}$$

Wobei:

- d_{hkl}: Netzebenenabstand [nm]
- θ: Bragg-Winkel [°]
- *n*: Beugungsordnung, ganzzahliges Vielfaches [-]
- λ: Wellenlänge Röntgenstrahlung [nm]
- *a*: Gitterkonstante (für Diamant a = 3,567 Å [Lanford, 1992])
- *h*, *k* und *l*: Millersche Indizes [-]

Über das Verhältnis der Intensität der Reflexe der Netzebenen bei unterschiedlichen Millerschen Indizes *hkl* lassen sich Aussagen über die Textur und somit der Orientierung der Kristalle in der Probe treffen.

Spannungsanalyse

Die Spannungsanalyse über Röntgenbeugung folgt der Beschreibung von Klaus [Klaus, 2009]: Eine Spannung ist nur über die Beschreibung seines Werts und ihren Richtungsvektor vollständig beschrieben. Entsprechend muss für die Beschreibung der Eigenspannung, die über die Röntgenbeugung ermittelt wird, die Messrichtung φ und ψ mit angegeben werden. Liegt an der Probe eine mechanische Spannung an, so ändert sich der Netzebenenabstand im Vergleich zum unverspannten Netzebenenabstand d_0. Im Diffraktogramm verschiebt sich der Reflex gegenüber dem doppelten Bragg-Winkel 2θ und der Netzebenenabstand in Messrichtung $d_{\varphi\psi}^{hkl}$ bei Verspannung kann ermittelt werden. Die Dehnung des Gitters in die entsprechende Richtung folgt aus dem Verhältnis der Differenz des verspannten zum unverspannten Netzebenenabstandes:

$$\varepsilon_{\varphi\psi}^{hkl} = \frac{d_{\varphi\psi}^{hkl} - d_0^{hkl}}{d_0^{hkl}} \tag{3.7}$$

Zur vollständigen Beschreibung des Dehnungstensors sind sechs Messungen in verschiedene Richtungen notwendig. Mit Hilfe des Hookeschen Gesetztes lässt sich dann bei Kenntnis des E-Moduls der Probe der Spannungstensor berechnen.

Bestimmung der Domänengröße

Wird ein Beugungsdiffraktogramm von einer Probe mit sehr kleinen Kristalliten aufgenommen, so treten nur kleine und vor allem breite Beugungsprofile auf. Über die Breite der Beugungsprofile kann somit auf die räumliche Abmessung zurückgeschlossen werden. Es muss jedoch beachtet werden, dass neben einer sehr kleinen Kristallitgröße auch Gitterfehlstellen wie Gitterleerstellen das Profil verbreitern. Deshalb wird bei der Abschätzung der Größe über Röntgenbeugung von der Domänengröße g_c gesprochen. Im wissenschaftlichen Sprachgebrauch wird auch der Ausdruck „*size of coherently diffracting domains* (SCDD)“ verwendet. Dieser bezieht sich nur auf die endliche Ausdehnung der zum Beugungsprofil beitragenden Kristallitbereiche und lässt sich abschätzen über die Scherrer-Gleichung [Scherrer, 1918]:

$$g_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \tag{3.8}$$

Wobei:

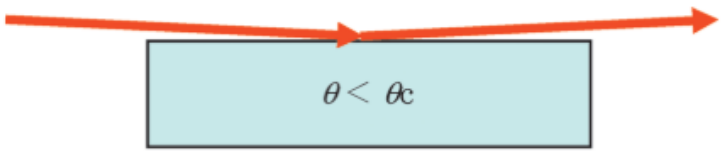
- g_c: Domänengröße senkrecht zur Netzebene [nm]
- K: Scherrer-Formfaktor ≤ 1 [-]
- λ: Wellenlänge der Röntgenstrahlung [nm]
- β: Halbwertsbreite des Reflexes FWHM [rad]
- θ: Bragg-Winkel [°]

Der Scherrer-Formfaktor K ist abhängig von der Struktur und der Kristallitform und berücksichtigt die Art der Linienbestimmung [Spieß et al., 2019].
Damit die Analyse aussagekräftig ist, muss die Reflexionsbreite ausschließlich auf das Material selbst zurückzuführen sein und sollte daher frei von Effekten sein, die beispielsweise durch instrumentelle Verbreiterung oder die Verwendung nicht-monochromatischer Röntgenquellen entstehen. Instrumentelle Effekte führen im Allgemeinen zu einer Obergrenze der kohärenten Beugungsbereichsgrößen von ca. 1000 Å in Bezug auf die Verwendbarkeit der Scherrer-Gleichung [Hargreaves, 2016].

3.2.7 Röntgenreflektometrie

Die Röntgenreflektometrie (englisch *X-ray reflectometry*, XRR) ist ein physikalisches Analyseverfahren zur Charakterisierung von Oberflächen. Wie schon bei XRD-Analysen wird der Einfallswinkel des Röntgenstrahls nicht bzgl. der Oberflächennormale, sondern parallel zur Oberfläche bezogen. Während der XRR-Messung variiert der flache Einfallswinkel θ der Röntgenstrahlung, wobei die Intensität des reflektierten Röntgenstrahls gemessen wird. Aus dem Verlauf der Intensität über dem Einfallswinkel θ lassen sich verschiedene Eigenschaften der Probenoberfläche bestimmen [Als-Nielsen & McMorrow, 2017; Pietsch et al., 2004].
In **Abbildung 3.13** ist schematisch das Verhalten des Röntgenstrahls bei unterschiedlichen Einfallswinkeln θ dargestellt. Ist der Einfallswinkel θ kleiner als der Grenzwinkel für Totalreflexion θ_c, dargestellt im oberen Bereich a), so werden alle einfallenden Röntgenstrahlen von der Oberfläche wieder reflektiert. Entspricht der Einfallswinkel θ dem des Winkels für Totalreflexion θ_c, abgebildet in b), so beginnen sich manche Röntgenstrahlen entlang der Probenoberfläche auszubreiten. Wird der Einfallswinkel θ weiter erhöht, dargestellt in c), dann wird nur noch ein Teil der Röntgenstrahlung reflektiert, wobei der andere Teil durch Brechung in das Material eindringt und absorbiert wird. Wird die reflektierte Intensität über den Einfallswinkel θ aufgetragen, tritt bei einer idealen Probe mit glatter Oberfläche ab dem kritischen Winkel für Totalreflexion θ_c ein abrupter und starker Abfall der Intensität der reflektierten Strahlung auf.

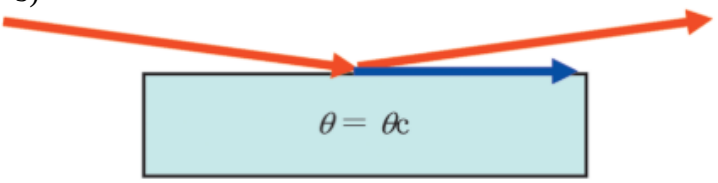
a)



Einfallswinkel θ < kritischer Winkel für Totalreflexion θ_c

Alle einfallenden Röntgenstrahlen werden reflektiert

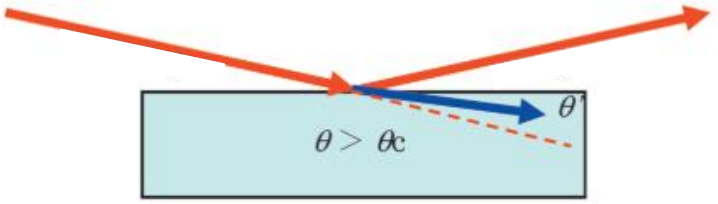
b)



Einfallswinkel θ = kritischer Winkel für Totalreflexion θ_c

Einfallende Röntgenstrahlen breiten sich entlang der Probenoberfläche aus

c)



Einfallswinkel θ > kritischer Winkel für Totalreflexion θ_c

Einfallende Röntgenstrahlen dringen in das Material ein, aufgrund der Brechung breiten sich die Röntgenstrahlen unter dem Winkel θ' *aus*.

Abbildung 3.13: Reflexion und Brechung von Röntgenstrahlen an Oberflächen bei verändertem Einfallwinkel (nach [Miho Yasaka, 2010])

Berechnung der Elektronendichte aus dem kritischen Winkel der Totalreflexion θ_c

Die Berechnung der Elektronendichte aus dem kritischen Winkel der Totalreflexion ist entnommen aus [Als-Nielsen & McMorrow, 2017]. Im Gegensatz zu Licht nimmt der Brechungsindex eines Mediums für Röntgenstrahlung Werte knapp unter 1 an, d.h. Röntgenlicht wird von der Normalen „weggebrochen". Der Brechungsindex n lässt sich über die Dispersion δ berechnen:

$$n = 1 - \delta \tag{3.9}$$

Die Wellenlänge λ lässt sich in den Wellenvektor k umrechnen:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \tag{3.10}$$

Die Photonen der Röntgenstrahlung wechselwirken mit den Elektronen der Atome auf der Probenoberfläche. Deshalb ist der Brechungsindex n über die Dispersion δ von der Elektronendichte ρ_e und dem klassischen Elektronenradius r_0 abhängig. Für eine Herleitung dieser Formel wird auf die Literatur [Pietsch et al., 2004] verwiesen.

$$\delta = \frac{2\pi}{k^2} * \rho_e * r_0 \tag{3.11}$$

Berechnung der Absorption

$$\beta = \frac{\mu}{2k} \tag{3.12}$$

Wobei:

- n: Brechungsindex
- δ: Dispersion
- β: Absorption
- k: Wellenvektor
- λ: Wellenlänge
- ρ_e: Elektronendichte
- r_0: klassischer Elektronenradius mit $r_0 = 2{,}817940 \cdot 10^{-15}$ m [NIST, 2022]
- μ: linearer Absorptionskoeffizient

Für Röntgenstrahlung gilt auch das Snelliussche Brechungsgesetz, welches den Eintritts- α und Austrittswinkel α' beim Übergang von einem Medium, mit Brechungsindex n_1, in ein anderes Medium, mit Brechungsindex n_2, beschreibt:

$$n_1 \cos\alpha = n_2 \cos\alpha' \tag{3.13}$$

Wie oben gezeigt kommt es beim Einfallswinkel unterhalb des kritischen Winkels θ_c zur Totalreflexion. In die Gleichung kann $n_1 = 1$, da die XRR-Messung an Luft stattfindet, $n_2 = 1 - \delta$ und für den Austrittswinkel $\alpha' = 0°$, der Grenzwert für die Totalreflexion, eingesetzt werden. Durch Entwickeln des Kosinus in eine Taylorreihe lassen sich die Beziehungen für den kritischen Winkel θ_c wie folgt definieren:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} = \frac{\sqrt{4\pi\rho_e r_0}}{k} \tag{3.14}$$

Neben der Bestimmung der Elektronendichte, ist es prinzipiell mit der XRR-Messung auch möglich auf die Dicke von relativ dünnen Beschichtungen zu schließen, sowie die Oberflächenrauheit von relativ glatten Oberflächen sowie die Perioden von Multilayerschichten zu bestimmen.

3.2.8 Elastische Rückstreudetektionsanalyse

Eine Methode zur absoluten Bestimmung der oberflächennahen Elementverteilung ist die elastische Rückstreudetektionsanalyse (englisch *elastic recoil detection analysis*, ERDA). Dabei handelt es sich um ein ionenstrahlinduziertes Verfahren, bei dem die Elementverteilung tiefenabhängig in einem Abstand von bis zu mehreren hundert Nanometern gemessen werden kann. Da bei ERDA Ionen mit sehr hohen Energien zum Einsatz kommen, spielt der Bindungszustand der Elemente keine Rolle [*Quantitative Elementanalytik an Diamantschichten mittels elastischer Vorwärtsstreuung (ERD) hochenergetischer schwerer Ionen*, 2000].

Ein beschleunigter Teilchenstrahl aus schweren Ionen (z.B. Cu, Ar, Ni) mit einer Energie im Megaelektronenvoltbereich trifft auf die Probenoberfläche, siehe **Abbildung 3.14**. Dabei werden Ionen aus der Probenoberfläche ausgeschlagen. Ein Teil der Primärionen wird an der Probenoberfläche ebenfalls gestreut.

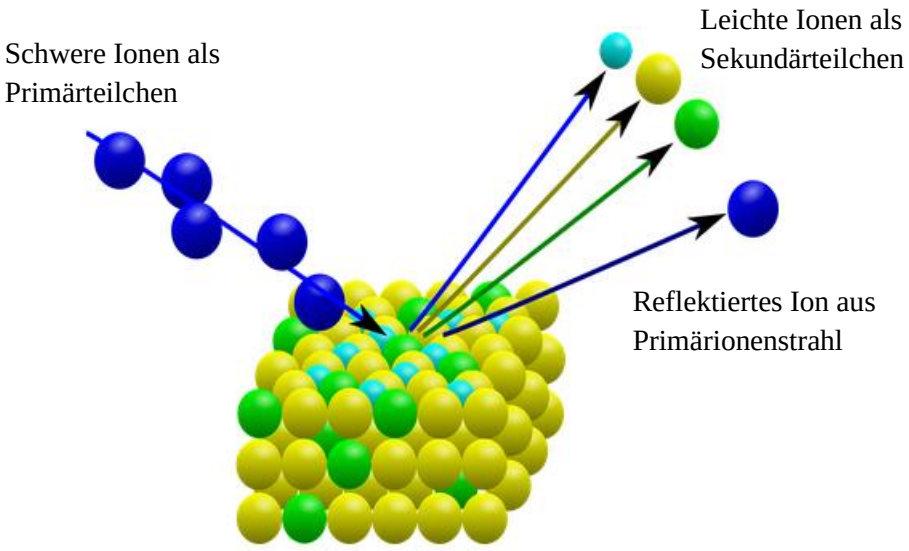


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung der ERDA-Funktionsweise: schwere Ionen als Primärteilchen treffen auf die Probenoberfläche und schlagen vorwiegend leichte Ionen als Sekundärteilchen aus und werden auch selbst reflektiert (nach [Instituto de Fisika - Universidade de São Paulo, 2025]

Ein möglicher Messaufbau ist in **Abbildung 3.15** dargestellt. Die Messung findet im Vakuum statt, wobei Primärionen von einem Ionenbeschleuniger ausgestrahlt werden. Der primäre Ionenstrahl trifft unter dem Winkel α auf die Probenoberfläche. Die im Winkel β abgestrahlten Ionen passieren zwei Flugzeit- (englisch *Time of Flight*, ToF) Sensoren, die in einem definierten Abstand zueinander positioniert sind. Anschließend treffen die Ionen auf einen Gasionisationskammerdetektor, der die die Energie der Ionen misst. Aus der Flugzeit zwischen den TOF-Sensoren kann die Geschwindigkeit der Ionen berechnet werden.

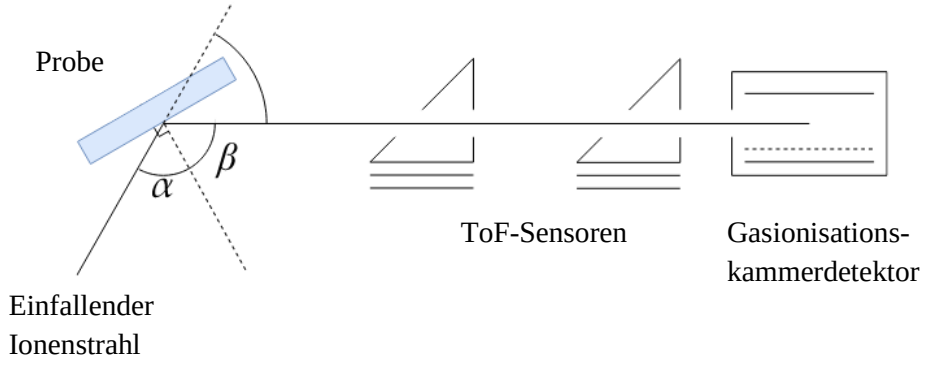


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung des Aufbaus eines ToF-ERDA Aufbaus (nach [Kivekäs et al., 2024])

Die Geschwindigkeit eines Teilchens hängt von seiner Masse und Energie ab. Deshalb kann über die Flugzeit und die Energie der Sekundärionen deren Masse und damit das Element bestimmt werden.

Die Energie der einfallenden Primärionen ist konstant. Da die Sekundärionen an der Oberfläche Austrittsarbeit leisten müssen und diese höher ist, je tiefer das Ion zuvor in der Probe eingebaut war, desto geringer ist die Restenergie, die noch in der Gasionisationskammer gemessen wird. Daher kann über die Energie der Sekundärionen auch deren Position in der Probe geschlossen werden. Tiefenprofilmessung der Elementverteilung sind somit möglich.

Da die Sekundärionen einzeln nachgewiesen werden, handelt es sich um ein absolutes Messverfahren zur Messung der Elementverteilung.

Da die schweren Primärionen mit hoher Wahrscheinlichkeit leichte Ionen herausschlagen können, eignet sich das Verfahren besonders zur Elementanalyse von leichten Elementen. Dies ist konträr zur Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie (englisch *Rutherford Backscattering*

spectroscopy, RBS). Bei RBS wird ein Ionenstrahl aus leichten Ionen eingesetzt, um schwere Elemente auf der Probe nachzuweisen. Diese leichten Ionen werden an den schweren Ionen im Probenmaterial gestreut, deren Restenergie hängt dabei vom ursprünglichen Energiebetrag, der Masse des jeweils getroffenen Probeatoms und vom Rückstreuwinkel ab [Bauch & Rosenkranz, 2017].

3.2.9 Elektronenspektroskopie

Zur Charakterisierung der Diamantschicht werden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Formen der Elektronenspektroskopie verwendet. Aus der Energie der Antwortelektronen der Probe lassen sich verschiedene Eigenschaften wie die chemische Zusammensetzung und die Bindungsverhältnisse enthaltenen Atome analysieren.

Gängig für die Charakterisierung von Kohlenstoffschichten sind dabei die C KLL Auger-Elektronen, das über Photonen angeregte C1s-Signal sowie Übergänge aus Plasmonenverluste. Für die Unterscheidung der sp^2- zur sp^3-Hybridisierung von Kohlenstoff sind dabei die Übergänge der Plasmonenverluste und des C KLL Auger Übergangs aussagekräftiger als die C 1s-Photoemmisionslinie [Mezzi & Kaciulis, 2010].

Gemessen werden kann die Energie von Elektronen für die verschiedenen Elektronenspektroskopiemethoden über Halbkugelanalysatoren. Damit die Elektronen keine Energie von ihrem Weg von der Probenoberfläche zur Messvorrichtung an Gasmoleküle verlieren finden die Messungen in einem evakuierten Rezipienten statt.

3.2.9.1 Auger Elektronenspektroskopie

Funktionsprinzip

Der Wirkmechanismus bei der Auger Elektronenspektroskopie (AES) ist der Auger-Meitner-Effekt. Beschrieben wird die AES u.a. in [Brümmer et al., 1980; Castle, 1984]. Schematisch ist der Auger-Meitner-Effekt in **Abbildung 3.16** dargestellt. Durch eine externe Anregung, die über ein Photon oder Elektron mit ausreichend hoher Energie erfolgen kann, wird ein kernnahes Elektron aus einer inneren Schale des Atoms herausgeschlagen. Durch Wiederbesetzung dieses unbesetzten Elektronenzustandes durch ein Elektron aus einer äußeren Schale kann die bei diesem Prozess freiwerdende Energie auf ein anderes Elektron desselben Atoms übertragen werden. Dieses sogenannte „Auger-Elektron“ verlässt dabei das Atom.

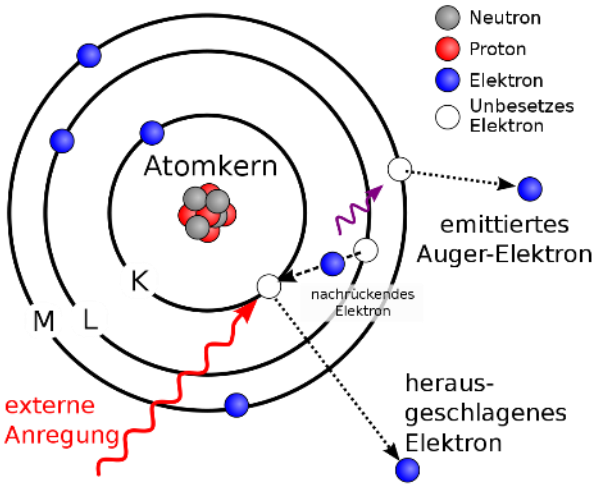


Abbildung 3.16:Schematische Darstellung des Auger-Meitner-Effektes [Wikipedia, 2024]

Wird der Auger-Meitner-Effekt durch Röntgenstrahlung angeregt, so wird das Verfahren auch als röntgenstrahlinduzierte Auger Elektronenspektroskopie (englisch *X-ray-induced Auger electron spectroscopy*, XAES) bezeichnet.

Auger-Elektronen haben eine bestimmte kinetische Energie, die charakteristisch für das jeweilige Element und die am Prozess beteiligten Energieniveaus der Elektronen ist: der Energie

des ursprünglichen Lochzutandes, das Niveau des nachrückenden Elektrons und des emittierten Auger-Elektrons. Aus der Bestimmung der Energie des Auger-Elektronen lässt sich somit eindeutig auf das Element des emittierenden Atoms schließen. Bezeichnet werden die Auger-Elektronen nach den Schalen und somit Energieniveaus der beteiligten Elektronen, z.B. KLM wenn wie in **Abbildung 3.16** das ursprüngliche Elektron der K-Schale entstammt, das nachrückende Elektron aus der L-Schale und das emittierte Auger-Elektron aus der M-Schale.
Durch die relativ geringe kinetische Energie der Auger-Elektronen können diese nur aus den obersten Atomlagen der Oberfläche austreten, es handelt sich deswegen um eine oberflächensensitive Messmethode.
Die Bindungszustände im Atom beeinflussen die Energieniveaus der Elektronen. Somit kann durch das Messen der Energie der Auger-Elektronen auf die Bindungszustände des Atoms geschlossen werden [Brümmer et al., 1980; Hüfner, 2003].

Auger Elektronenspektroskopie an Kohlenstoffschichten

Die AES wird häufig eingesetzt, um die Bindungsanteile zwischen sp^2- und sp^3-gebundenen Kohlenstoffatomen zu messen. Dafür wird vom C KLL-Signal die sogenannte „D-Parameter Methode“ angewandt. Dazu wird das gemessene C KLL-Signal nach der Energie abgeleitet. Der D-Parameter ist dann als dem Abstand zwischen aufeinander folgenden maximalen und minimalen Ausschlägen dieses abgeleiteten Spektrums definiert [Mizokawa et al., 1987].
Diese Methode wird auch in weiteren Arbeiten verwendet um den sp^2- und sp^3-Gehalt abzuschätzen [Lascovich et al., 1991; Liu et al., 2007; Mizokawa et al., 1987; Theodosiou et al., 2020].Wird angenommen, dass sich der Wert des D-Parameters linear zum Anteil der sp^2-Bindungen verhält, so lässt sich der Bindungsanteil berechnen [Liu et al., 2007]. Dabei dienen die D-Parameter der Kalibrierungsproben als Stützpunkte für die Funktion des sp^2-Gehalts in der Probe.
Auger Spektren von Kalibrierungsproben zum Erstellen der linearen Funktion des sp^2-Gehalts sind in **Abbildung 3.17** dargestellt. Bei reinem Diamant ohne sp^2-Bindung wurde ein D-Parameter von 12,5 eV gemessen und bei hoch orientierten pyrolytischen Graphit (HOPG), aus vollständig über sp^2-gebundenen Kohlenstoff bestehend, ein D-Parameterwert von 22,5 eV [Liu et al., 2007].

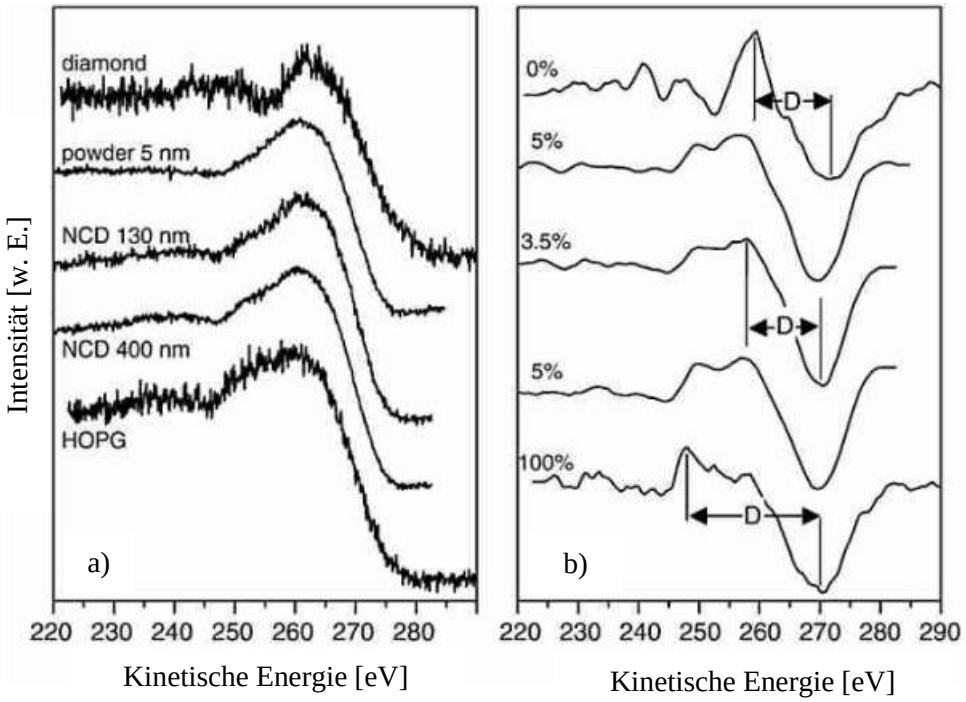


Abbildung 3.17: Beispiel von Auger Spektren, angeregt über Röntgenstrahlung XAES mit eingezeichnetem D-Parameter von Proben mit unterschiedlichen Kohlenstoffmodifikation: hoch orientiertem pyrolytischen Graphit (HOPG) vollständig aus sp²-gebundenem Kohlenstoff, nanokristallinen CVD-Diamantschichten mit Schichtdicken von 130 nm und 400 nm mit abgeschätzten sp²-Gehalten von 3,5 % und 5 %, Diamantpulver mit einem abgeschätzten sp²-Gehalt von 5 % sowie einem reinen Diamanten zum Kalibrieren mit 0 % sp²-Gehalt. a) Gemessene C KLL Spektren der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen. b) Erste Ableitung der Messungen in a) (nach [Liu et al., 2007].)

Nach Messungen an mit Sauerstoff verunreinigten Diamant- und Graphitproben ändert sich der D-Parameter [Mezzi & Kaciulis, 2010].
Eine Zusammenstellung von D-Parametern aus der Literatur für Diamant und Graphit ist in Tabelle 3.6 zu finden.

Tabelle 3.6: Zusammenfassung D-Parameter für Graphit und Diamant aus der Literatur

	D-Parameter [eV]		
Graphit	22,5	22,5	21,2
Diamant	12,5	14,2	13,7
Literatur	[Liu et al., 2007]	[Lascovich et al., 1991]	[Mezzi & Kaciulis, 2010]

3.2.9.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Funktionsprinzip

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (englisch *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) ist als etabliertes Verfahren der Materialanalytik ebenfalls dazu geeignet, die chemische Zusammensetzung von Oberflächen zu ermitteln. Das Verfahren wird beispielsweise beschrieben in [Hüfner, 2003]. Bei dieser Messmethode wird der äußere photoelektrische Effekt ausgenutzt, d.h. ein Elektron auf einem inneren Atomorbital wird durch monochromatische Röntgenstrahlung aus dem Atom gelöst. Die kinetische Energie, die das Elektron nach dem Austritt aus der Oberfläche besitzt, ist charakteristisch für das Orbital, aus dem es austritt. Somit kann neben der Elementbestimmung auch Aussagen über die Bindung des Atoms aus der Messung der Energie des Elektrons getroffen werden. Nur H und He können aufgrund des geringen Wirkungsquerschnitts nicht über XPS gemessen werden [Yeh & Lindau, 1985].

Röntgenphotoelektronenspektroskopie von Kohlenstoffschichten

Um die sp^2-Konfiguration von der sp^3-Konfiguration bei Kohlenstoffschichten zu unterscheiden, wird das C 1s-Signal in seine Einzelsignale aufgeteilt. So liegt das sp^2-Kohlenstoffsignal bei 284,5 eV und das sp^3-Kohlenstoffsignal bei 284,8 eV [Biesinger et al., 2011]. Von Mezzi und Kaciulis wurde nur ein Abstand von 0,1 eV für die beiden Signale gemessen (BE_{sp^2} = 284,4 eV; BE_{sp^3} = 284,5 eV) [Mezzi & Kaciulis, 2010]. Liegen Kohlenstoffbindungen sowohl in sp^2- als auch in sp^3-Hybridisierung vor, wird davon ausgegangen, dass das Flächenverhältnis der Signale das Bindungsverhältnis sp^2/sp^3 widerspiegelt [Paprocki et al., 2019].

Theodosious et al. führten Auswertungen am C 1s-Signal von unterschiedlichen Graphitsorten durch, wobei die Proben teilweise mit Sauerstoff kontaminiert waren, **Abbildung 3.18**. Dabei überlagern die Signale aus den Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen die der reinen Kohlenstoffsignale mit sp^2- bzw. sp^3-Bindungen. Verunreinigungen mit anderen Elementen kann daher das Auswerten der reinen Kohlenstoffsignale komplex gestalten [Theodosiou et al., 2020].

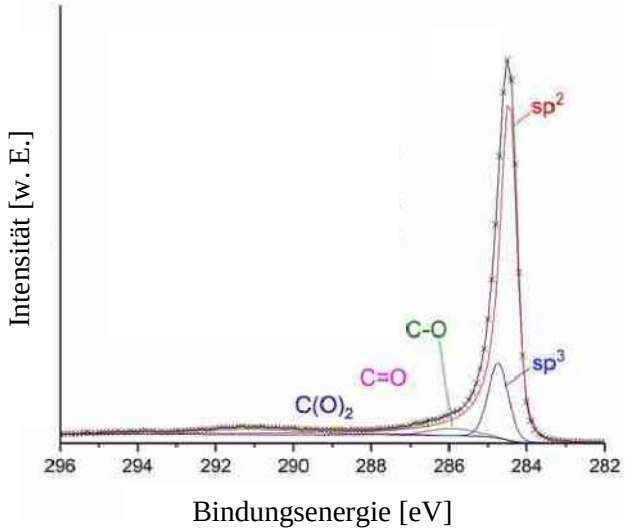


Abbildung 3.18: XPS-Spektrum im Bereich des C 1s Signals von Kohlenstoff einer mit Sauerstoff verunreinigten HOPG-Probe (nach [Theodosiou et al., 2020])

Die Bindungsenergie von Wasserstoff-Kohlenstoffbindungen liegt ebenfalls im Bereich des C 1s Signals bei ca. 286,3 eV [Paprocki et al., 2019]. Dies erschwert eine sp^2/sp^3-Analyse bei CVD-Diamant, da Wasserstoff aufgrund der Wachstumsbedingungen mit einem hohen Anteil in CVD-Diamant vorhanden sein kann.

3.2.10 Fokusvariation in der optischen Bildgebung

Mit der Fokusvariation in der optischen Bildgebung kann die Oberflächentopografie von Probenoberflächen aufgenommen werden. Diese Methode wird in dieser Arbeit verwendet, um die Oberflächenrauheit des Hartmetallsubstrates vor bzw. nach den verschiedenen Arbeitsschritten bei Diamantbeschichtungen zu bestimmten.

Bei der Fokusvariation werden Bilder einer Oberfläche mit unterschiedlichem Arbeitsabstand aufgenommen. Die Tiefenschärfe pro Bild ist dabei begrenzt, was bedeutet, dass pro Aufnahme nur begrenzte Bereiche der Oberfläche scharf erschienen. Aus der Kopplung zwischen dem Arbeitsabstand und den scharfen Bereichen in der Aufnahme kann die 3D-Topologie berechnet werden.

3.2.11 Ultraschallmessung zur E-Modul Bestimmung

Die Geschwindigkeit von Schall innerhalb eines Werkstoffes korreliert direkt mit seiner Steifigkeit. Wenn die Probengeometrie bekannt ist, kann somit über Ultraschallimpulse der E-Modul einer Probe bestimmt werden.

Bei dieser zerstörungsfreien dynamischen Messmethode wird piezoelektrisch ein Impuls in die Probe eingebracht und auch ausgelesen, die Zeit dazwischen gemessen und daraus die longitudinale Schallgeschwindigkeit c_L bestimmt. Mit Hilfe der longitudinalen Schallgeschwindigkeit c_L kann über die Gleichung (3.15) der E-Modul berechnet werden.

$$E = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \cdot \rho \cdot c_L^2 \tag{3.15}$$

Wobei:

- E: E-Modul [Pa]
- ν: Poisson-Zahl [-]
- ρ: Dichte [kg/m³]
- c_L: longitudinale Schallgeschwindigkeit [m/s]

3.3 Schichthaftungsmessungen von Hartstoffbeschichtungen

Schichthaftungsmessungen von Hartstoffbeschichtungen sind bei der Schichtentwicklung notwendig, um den Einfluss von unterschiedlichen Parametern auf die Schichthaftung quantifiziert vergleichen zu können. Zudem sind fortwährende prozesssichere Schichthaftungsmessungen ebenfalls für die Qualitätssicherung bei der Fertigung von CVD-Diamantbeschichtungen unerlässlich, da die Schichthaftung für das Verhalten der Schicht im Verbund von zentraler Bedeutung ist.

Verschiedene Festigkeitseigenschaften beeinflussen das Versagen einer Beschichtung bei Belastung und bilden somit die Kriterien für die Schichthaftung. Die verschiedenen Schichthaftungskriterien, die bei der Zerspanung eine erhöhte Rolle spielen und in dieser Arbeit betrachtet werden, sind:

- Kritische Schubspannung τ_{Schub} in der Grenzfläche bei adhäsiven Schichtversagen
- Kritische Normalspannung in der Beschichtung bei kohäsiven Schichtversagen
- Widerstand gegen abrasiven Verschleiß
- Energiefreisetzungsrate zum Risswachstum in der Grenzfläche nach Modus II, siehe **Abbildung 3.19**

Die Messung dieser Schichthaftungskriterien erweist sich nicht als trivial. So lässt sich nach der VDI 2841 das Verschleißverhalten von mit CVD-Diamant beschichteten Bauteilen oft nur relativ validieren, weshalb Zerspanversuche unverzichtbar sind [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012]. Die VDI 3824 Blatt 4 [*VDI 3824_Blatt 4*, 2001] zur Qualitätssicherung bei der PVD- und CVD-Hartstoffbeschichtung geht dabei noch weiter: „Grundsätzlich ist eine Bestimmung der Haftungskräfte zwischen Schicht und Grundwerkstoff nicht möglich.“. Nichts desto trotz wurden bereits zahlreiche Methoden entwickelt, mit denen die Schichthaftung von Hartstoffbeschichtungen gemessen wurden. Diese Verfahren sind im Abschnitt 3.3.1, Stand der Technik der Schichthaftungsmessung von Hartstoffbeschichtungen, zusammengefasst.

Im darauffolgenden Abschnitt 3.3.2 sind darauf aufbauende, in dieser Arbeit entwickelte, neue Methoden für die anwendungsnahe Schichthaftungsmessung von CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetallsubstraten geschildert. Der Abschnitt 3.3.3 beschreibt die Berechnung der

auftretenden Spannungen während des Schichtversagens, um aus den neu entwickelten Messmethoden die Spannungen als einzelne Schichthaftungskriterien ermitteln zu können.

3.3.1 Stand der Technik der Schichthaftungsmessung von Hartstoffbeschichtungen

Für die Entwicklung von Hartstoffbeschichtungen und deren Qualitätssicherung ist es unerlässlich, die Schichthaftung zu quantifizieren. Daher wurden bereits zahlreiche Methoden zur Schichthaftungsmessung von Hartstoffbeschichtungen entwickelt. Die gebräuchlichsten Methoden, die aktuell zur Schichthaftungsmessung angewendet werden, sind indirekte Schichthaftungsmessmethoden. Dabei kann nicht direkt ein Kriterium, das zum Schichtversagen führt wie z.B. die maximal zulässige Schubspannung in der Grenzfläche, gemessen werden. Der Vorteil dieser Methoden liegt in der relativ einfachen Umsetzbarkeit und der einfachen Auswertung. Es sind zudem keine aufwändigen Simulationen zum Bewerten der Messergebnisse notwendig.
Daneben wurden auch direkte Methoden entwickelt, mit deren Hilfe isolierter ein Versagenskriterium beurteilt werden kann. Die Geometrie der Probe ist dabei definiert. Über eine definiert eingeleitete Last wird die Hartstoffbeschichtung zum Versagen gebracht. Diese Last kann auch zyklisch eingeleitet werden, was definierte dynamische Untersuchungen der Schichthaftung ermöglicht.
Bei der Versagensuntersuchung muss zwischen den verschiedenen Arten der Rissöffnung unterschieden werden. Es gibt drei mögliche Modi, wie sie in **Abbildung 3.19** gezeigt sind:

- Modus I: Öffnungsriss durch Normalspannung bezogen auf die Rissebene
- Modus II: Längsscherung, Abgleiten durch Schubspannung parallel zur Rissebene und senkrecht zur Rissfront
- Modus III: Querscherung, Aufriss durch Schubspannungen parallel zur Rissebene und parallel zur Rissfront

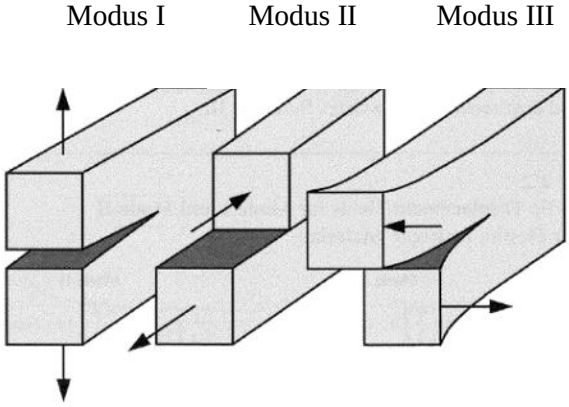


Abbildung 3.19: Modi der Rissöffnung (nach [Anderson & Anderson, 2005])

Für ein Risswachstum sind je nach Modi unterschiedliche Belastungen notwendig.

3.3.1.1 Indirekte Schichthaftungsmessmethoden

Nicht alle quantitativen Messmethoden zur Messung der Schichthaftung von Hartstoffbeschichtungen vergleichen direkt die Kriterien, die zum Schichtversagen führen. Drei dieser Methoden, der Ritztest, das Indentieren mit einem Rockwell Indenter und der Partikelstrahlversuch, haben sich auch in der Industrie etabliert und werden daher als konventionelle Schichthaftungsmessmethoden bezeichnet.

Ritztest

Die wohl gebräuchlichste Messmethode, um Aussagen über die Schichthaftung von Hartstoffschichten treffen zu können, ist der Ritztest oder auch *scratch*-Test genannt. Die Normen ASTM C1624 [ASTM C1624, 2022] und DIN EN ISO 20502 [DIN EN ISO 20502:2016-11, 2016] beschreiben den Ritztest. Dabei wird mit einem Diamantstift die ebene Probenoberfläche geritzt. Die Prüflast, die dabei senkrecht zur Probenoberfläche steht, und über den Diamantstift auf die Probenoberfläche eingeleitet wird, wird während des Ritzvorganges gesteigert, bis es zum Adhäsions- und/oder Kohäsionsversagens der Systems Schicht/Grundwerkstoff kommt. Die Prüflast liegt nach DIN EN ISO 20502 im Makrobereich zwischen 1 und 100 N. Als quantitativen Vergleichswert wird die Prüflast angegeben, bei der das Versagen eingetreten ist. Vergleiche der Prüflast sind nur bei ähnlichen Proben sinnvoll.

Bei Diamantbeschichtungen wird der Ritztest nicht standardmäßig angewandt, da das Ritzen auf den hochharten und teils rauen Diamantoberflächen zu hohem Verschleiß der Messspitzen führen. Jörgensen [Jörgensen, 2001] entwickelte einen Kerbradtest, um den Verschleiß der Messspitze zu umgehen und trotzdem die Prüfkraft beim Schichtversagen zu ermitteln. Dabei wird ein keilförmiges Prüfrad linienförmig über die zu prüfende Oberfläche gezogen. Das Prüfrad rollt sich auf der Probenoberfläche ab, was die Reibung und somit den Verschleiß des Prüfkörpers stark reduziert. Die Methode hat sich jedoch bisher nicht allgemein durchsetzen können.

Trotz des hohen Verschleißes an den Messspitzen wurden Ritzversuche auch an CVD-Diamantbeschichtungen durchgeführt [Dumpala et al., 2014; Lu, 2013]. Schöppner et al. [Schoeppner et al., 2021] berechnen dabei auch die Energie bei der Delamination beim Ritztest.

Neben dem oben beschriebenen makroskopischen Ritztest ist es auch möglich dieses Messprinzip im kleineren Maßstab durchzuführen. Kulisch et al. führten Nanoritzversuche an nanokristallinen Diamantbeschichtungen durch [Kulisch et al., 2004].

Indentierung

Die Haftungsprüfung über Indentierung ist eine quantitative Messmethode, die oftmals zum Vergleichen der Schichthaftung von CVD-Diamantschichten verwendet wird. Eine Version der Durchführung dieser Methode ist genormt in der VDI 3198 [VDI 3198, 1992]. Grundsätzlich wird mit einem Rockwell C Indenter mit kegeligem Diamantprüfkörper nach Norm DIN 50103 [DIN 50103-1, 1984] die beschichtete Oberfläche indentiert, bis adhäsive Schichthaftungsausbrücke über ein Lichtmikroskop um die indentierte Stelle sichtbar sind. Die maximale Kraft auf den Indenter bis zum Schichtablösen wird als Messwert angegeben. Diese Art der Prüfung hat den Vorteil, dass im Normalfall Materialprüflabore bereits mit Härteprüfmessgeräten und Rockwell C Indentern ausgestattet sind und somit kein weiteres Equipment notwendig ist.

Viele Untersuchungen zur Schichthaftungsmessung von CVD-Diamantschichten sind mit Rockwell Indentern durchgeführt worden [Fraga et al., 2016; Jindal et al., 1987; Lei et al., 2014; Mee, 2017; Takeuchi et al., 2004]. Fan et al. [Fan et al., 1999] verwendeten unterschiedliche Indenterformen und berechneten dann aus den Versuchen analytisch die Versagenslasten von Diamantbeschichtungen auf Kupfer.

Partikelstrahlversuch

Beim den Partikelstrahlversuch wird mit einem Strahlmittel mit definiertem Abstand und Druck auf die beschichtete Probenoberfläche gestrahlt, bis sichtbarer Verschleiß eintritt oder eine vorher festgelegte Maximalzeit erreicht wird. Getestet wird mit dem Partikelstrahlversuch die beiden Verschleißarten Oberflächenzerrüttung und Abrasion. Durch den eingestellten Stahlwinkel zur Probenoberfläche können die beiden Versagensarten unterschiedlich stark zu

Tage treten [Bitter, 1963]. Verschiedene Verschleißarten können so simuliert werden. Beispielsweise verwenden Uhlmann und Brücher einen Auftreffwinkel von 30°, um überwiegend abrasiven Verschleiß gegenüber Zerrüttung zu erhalten [Uhlmann & Brücher, 2002]. Eine mögliche Vorgehensweise beim Partikelstrahlversuch ist in der VDI 2841 [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012] beschrieben.
Beim Partikelstrahlversuch lassen sich die Versagensmechanismen immer nur kombiniert und nicht einzeln prüfen. Im Vergleich zu den anderen Methoden zum Messen der Versagenskriterien von CVD-Diamant auf Hartmetall ist dieser jedoch die einzige Methode, um abrasiven Verschleiß, also Degradation, zu prüfen. Nach Jörgensen [Jörgensen, 2001] ist der Partikelstrahlversuch die beste Methode, um Aussagen bezüglich des Verschleißes beim Einsatz in der Zerspanung zu erhalten, da die Versagensmechanismen sehr ähnlich sind.

Kavitationserosionsmethode
Eine mögliche Art die Kavitationserosionsmethode durchzuführen ist in der Norm ASTM G32 [ASTM G32, 2021] beschrieben. Bei der Kavitationserosionsprüfung befindet sich die beschichtete Probe in destilliertem Wasser. Über ein piezoelektrisch angetriebenes Schwinggerät wird über dessen hochfrequent oszillierende Spitze ein Kavitationsblasenfeld erzeugt. Dies Blasen können implodieren. Bei Implosion der Blase nahe der Probenoberfläche, wird diese durch die entstehende Druckwelle belastet. Jörgensen [Jörgensen, 2001] führte Kavitationsmessungen an Diamantschichten nach der Norm ASTM G32 durch.
Nach der VDI 2841 [*VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung*, 2012] hat sich der Kavitationstest zum Messen von Diamantschichten aufgrund der hohen Härte von Diamanten jedoch nicht als sinnvoll erwiesen.

3.3.1.2 Methoden zur direkten Ermittlung der Versagenskriterien
Die direkten Methoden zur Ermittlung der Versagenskriterien haben im Gegensatz zu den indirekten, oben aufgeführten Methoden gemeinsam, dass sie sich zumindest bisher nicht im breiten Umfeld als standardmäßige Untersuchungen zur Schichthaftung von Diamantschichten durchgesetzt haben. Der Vorteil bei den direkten Methoden liegt im Gegensatz zu den indirekten Methoden darin, dass sich Kriterien der Versagensmechanismen direkt vergleichen lassen.

3.3.1.2.1 Abschabversuche
Murakawa und Takeuchi [Murakawa & Takeuchi, 1989] haben den Abschabversuch an Diamantbeschichtungen eingeführt. U.a. Xie et al. [Xie et al., 2000] setzten diese Schabmethode so um, dass auch die Kraft beim Abschaben der Diamantschicht bestimmt werden kann. Daraus lässt sich die Energie zum Ablösen von Diamantbeschichtungen berechnen. Dieses Verfahren ist dafür geeignet, die Einflüsse der Vorhandlung der Substratoberfläche auf die Schichthaftung der Diamantschicht quantitativ zu beschreiben. Jedoch ist es nicht möglich, damit die bei der Delamination auftretenden Spannungen zu messen. In **Abbildung 3.20** ist der Abschabversuch schematisch dargestellt.

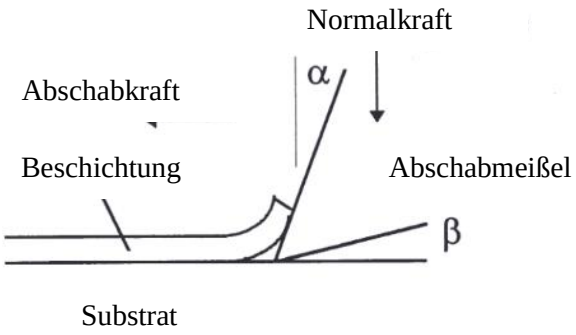


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung des Abschabversuches (nach [Xie et al., 2000])

Der Abschabmeißel wird mit einer definierten Normalkraft gegen die Probenoberfläche in einem unbeschichteten Bereich gedrückt. Danach wird der Meißel entlang der Probenoberfläche über beschichtete Bereiche geschoben, wobei beim Ablösen der Beschichtung die Abschabkraft parallel zur Probenoberfläche auf den Abschabmeißel wirkt. Diese Abschabkraft wird dabei gemessen.

3.3.1.2.2 Methoden mit geometrisch definierten Proben und definiert eingeleiteter Last

Bei bekannter Geometrie der Probe und des Versuchsaufbaus sowie der Belastung kann die Spannung innerhalb der Probe berechnet werden. Im besten Fall lassen sich die Belastungen dabei so einleiten, dass uniaxiale Spannungen bei den zu testenden Versagenskriterien anliegen. Dies ist aus fertigungstechnischen Gründen jedoch kaum umsetzbar. So lassen sich zumindest Annäherungen an den uniaxialen Zustand und anwendungsnahe kombinierte Spannungszustände umsetzten.

3.3.1.2.2.1 Biege- und Zug- und Druckversuche

Die einfachste Art definierte Spannungen in ein Bauteil definiert zu erzeugen sind Biege- und Zugversuche. Die Kraft kann dabei im Universalprüfstand über eine Kraftmessdose an den Lagerstellen der Probe eingeleitet werden und die herrschenden Spannungen lassen sich entweder über FEM-Simulationen oder für diese Anwendungsfälle entwickelte analytische Verfahren berechnen, siehe dazu Absatz 3.3.3.

Solche Methoden mit Lasteinleitung über die Lagerstellen der Probe haben den Vorteil, dass keine Prüfkörper über das Bauteil bewegt werden und der Verschleiß bei dieser Bewegung deshalb entfällt.

Rozbicki et al. [Rozbicki et al., 1995] führten Biege- und Druckversuche an diamantbeschichteten Keramiken durch und konnten damit die Schubspannung in der Grenzfläche beim Schichtversagen über FEM-Simulationen berechnen. Die damals durchgeführten FEM-Simulationen entspricht heute nicht mehr dem Stand der Technik und würde beim Verwenden eines engmaschigeren Netzes zu einer Singularität führen.

Ahmed [F. Ahmed, 2012] führte Zugversuche von Diamantbeschichtungen auf duktilen Substraten aus reinem Titan, der Titanlegierung Ti-6Al-4V und der Stahllegierung X46Cr13 durch. Über analytische Berechnungen war es ihm möglich, die bei der Delamination der Diamantschicht herrschende Schubspannung in der Grenzfläche zu berechnen und auch die maximal zulässige Zugspannung in der Diamantschicht zu ermitteln. Zusätzlich konnte er in situ über die Raman Spektroskopie die Zugspannungen im Diamanten während der Belastung messen.

Die Ermittlung der Versagenskriterien beim Versagen von Beschichtungen über Zug- oder Biegeversuche setzt voraus, dass die maximal zulässige Dehnung des Substratwerkstoffes größer ist als die der zu prüfenden Beschichtung. Ansonsten kommt es zum Versagen des Substratwerkstoffes, bevor sich die Beschichtung vom Substrat gelöst hat. Üblicherweise

eigenen sich für die Beschichtung mit Diamant eingesetzte WC-Co-Hartmetalle mit einem relativ geringen Anteil an Co, aufgrund des bei bereits geringer anliegender Zugdehnung zu Sprödbruch neigendem Verhalten, nicht für diese Prüfmethoden.

3.3.1.2.2.2 Belastungsversuche auf Mikroebene mit Freistellung über FIB

Neben den oben gezeigten makroskopischen Messmethoden, bei denen die Belastung über einen größeren Bereich und damit über zahlreiche Kristallkörner eingeleitet wird, ist es aktuell auch möglich, nur separierte mikroskopische Bereiche zu belasten und damit die Grundlagen der Schichthaftung detaillierter zu erfassen.

Mit Hilfe eines fokussierten Ionenstrahls (englisch *focused ion beam*, FIB) lassen sich kleine Bereiche der Probe so präparieren, dass nur diese über Nanoindenter belastet werden. So sind mikroskalige Biege- und Abscherversuche möglich. Gsellmann et al. [Gsellmann et al., 2021] belasteten dabei beispielsweise eine TiN-Beschichtung auf den unterschiedlichen Komponenten von Schnellarbeitsstahl und konnten so deren unterschiedlichen Anteil an der Gesamtschichthaftung quantitativ erfassen. Über TEM-Zugversuche konnten Loginov et al. [Loginov et al., 2022] bei einem Diamanteinkristall die Schichthaftung zu Fe-Co-Ni Metallbinder mit einer WC Zwischenschicht mit 207 MPa bestimmen, wobei in diesem Fall kohäsiver Verschleiß des Metallbinders auftrat.

Mikroskopische Schichthaftungsmessungen mit FIB-Präparierung sind jedoch sehr aufwändig und kostenintensiv bei Probenpräparation und eigentlicher Versuchsdurchführung. Zudem kann über FIB nur mit relativ geringen Abtragsraten gearbeitet werden, so dass die Präparation von Beschichtungen mit hoher Schichtdicke sehr zeitaufwändig ist. Daher eignen sich diese Messungen nur für Grundlagenuntersuchungen.

3.3.1.2.2.3 Dauerversuche

Meist werden die Verschleißschutzschichten bei der Anwendung dynamisch belastet. Dies ist besonders im Zerspanungsbereich der Fall. Mit den Dauerversuchen lässt sich das Zeitverhalten der Hartstoffbeschichtung auf dem Substrat ermitteln. Wenn das System Ermüdungserscheinungen bei zyklischer Belastung aufweist, so ist die tatsächliche zulässige Belastbarkeit geringer als die über quasistatische Methoden ermittelten Werte.

Prinzipiell besteht der Unterschied zu den oben gezeigten quasistatischen Methoden nur darin, dass die Belastung zyklisch auf das Bauteil wirkt. Zyklische Belastungen, bei denen ein Prüfkörper auf die Probe drückt, sind dabei am einfachsten umzusetzen. So hat Jörgensen [Jörgensen, 2001] einen Impulstest für Dauerversuche durchgeführt, bei dem eine Hartmetallkugel mit einem Radius von 2,5 mm zyklisch mit einer Frequenz bis zu 50 Hz auf die Probenoberfläche mit einer Last bis zu 1500 N gedrückt wird.

Auch über Schrägschlagversuche konnten Untersuchungen zur Dauerfestigkeit von Diamantbeschichtungen auf Hartmetall durchgeführt werden [Bouzakis et al., 2013, 2015; Skordaris, 2014; Skordaris et al., 2016]. Der schematische Aufbau eines solchen Schrägschlagversuchs ist in **Abbildung 3.21** dargestellt.

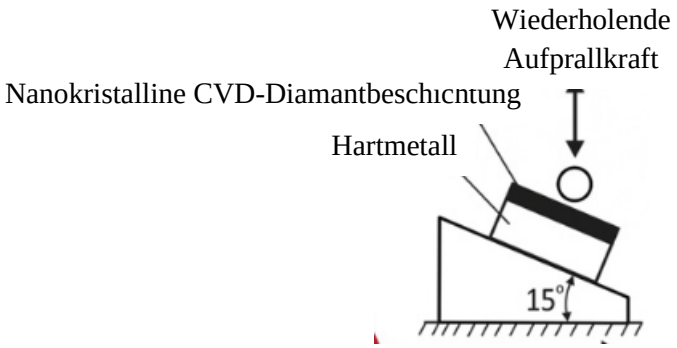


Abbildung 3.21: Schema der dynamischen Belastung mit einem kugelförmigen Prüfkörper auf einer schräg angebrachten beschichteten Probe (nach [Bouzakis et al., 2015])

Dabei schlug ein kugelförmiger Prüfkörper mit der sich wiederholenden Aufprallkraft auf eine um 15° geneigte, mit nanokristallinem CVD-Diamant beschichtete, Hartmetallprobe. Nach einer bestimmten Anzahl an Schlägen kam es zu Aufwölbungen der Beschichtung, die zur Ablösung der Beschichtung führten. Über eine dynamische Simulation wurde die Dauerfestigkeit der Grenzfläche anhand der kritischen Scherbruchspannung ermittelt. Daneben wird die Kraft angeben, bei der die Schicht versagt. Mit zunehmender Zyklenzahl ist eine geringere Kraft zum Versagen nötig. Ebenso sinkt die kritische Kraft für das Schichtversagen mit zunehmender Umgebungstemperatur [Bouzakis et al., 2015]. Nach dieser Studie weist das System CVD-Diamant beschichtetes Hartmetall somit ein Zeitverhalten auf.

3.3.1.3 Fazit zum Stand der Technik von Schichthaftungsmessmethoden von Hartstoffbeschichtungen

Konventionell werden zurzeit nur indirekte Schichthaftungskriterien wie die Prüfkraft beim Ritztest bzw. der Indentierung oder der Messzeit beim Partikelstrahlversuch gemessen. Mit diesen quantitativen Werten lassen sich zwar die Schichthaftung von verschiedenen ähnlichen Beschichtungen vergleichen, aber keine Auslegung der Beschichtung für spezifische Anwendungsfälle durchführen.

Direkte Messungen sind über geometrisch definierte Proben und definierte Lasteinleitung möglich. Diese sind jedoch noch nicht weit verbreitet. Die Prüfkraft, bei der das Versagen der Beschichtung eintritt, kann als indirekte Quantifizierung der Schichthaftung genutzt werden, wobei über analytische Berechnungen oder eine FEM-Simulation die beim Versagen wirkenden Spannungen ermittelt werden können. Nicht für alle Probengeometrien und Belastungsarten sind jedoch bereits analytische Berechnungen entwickelt worden. Der Einsatz von FEM-Simulationen benötigt durch spezielle Software und gewisse Anforderungen an die Hardware weiteren Aufwand. In der Literatur wurden schon über zahlreiche geometrisch definierte Schichthaftungsmessungen berichtet, jedoch noch keine für den in der Zerspanung üblichen Anwendungsfall mit einer CVD-Diamantbeschichtung direkt auf Hartmetall abgeschieden.

Untersuchungen zur Schichthaftung auf der mikroskopischen Skala zur Grundlagenforschung sind möglich, wurden jedoch noch nicht an CVD-Diamant auf Hartmetall durchgeführt. Diese sind sehr aufwändig und können deswegen auch nur vereinzelt umgesetzt werden.

Dynamische Schichthaftungsexperimente wurden schon am Schichtsystem CVD-Diamantbeschichtung auf Hartmetall durchgeführt. Diese ergaben, dass das System bei zyklischer Belastung Ermüdungserscheinungen aufweist. Bisher wurde bei den dynamisch durchgeführten Versuchen nur die kritische Schubspannung in der Grenzfläche bis zum Versagen gemessen Ansätze, die die Diamantbeschichtung stark mit Normalspannungen belasten, wurden bisher nicht umgesetzt.

3.3.2 Neu entwickelte Methoden zur Bestimmung der Schichthaftung mit definierten Probengeometrien und definiert eingeleiteter Last

Wie oben gezeigt, haben die geometrisch definierten Schichthaftungsuntersuchungen mit definierter Geometrie und definierbarer Belastung den Vorteil, dass mit diesen die Spannungen im Bauteil während des Versagens ermittelbar sind. Im Vergleich zu den schon in der Literatur bereits durchgeführten Messmethoden sollen in dieser Arbeit die neu entwickelten Methoden die Schichthaftung an einem in der Zerspannung angewandten Werkstoffsystem aus mit CVD-Diamant beschichteten Hartmetall untersucht werden. Dabei liegt der Fokus darauf, im makroskopischen System die zum Versagen führenden Spannungen zu ermitteln. Neben quasistatischen Versuchen sollen zudem auch dynamische Werkstoffkennwerte ermittelt werden. Der Aufbau der einsetzten Methodik soll dabei in der Praxis möglichst einfach umsetzbar sein, um breite Anwendung insbesondere in der Industrie finden zu können.
Auf diesen Anforderungen aufbauend sind in dieser Arbeit drei verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Schichthaftung umgesetzt worden: ein Druckversuch, ein Abscherversuch sowie ein Kantenbelastungsversuch. Diese werden im Folgenden vorgestellt.

3.3.2.1 Druckversuch

Der Druckversuch wurden auch schon von Rozbicki et al. [Rozbicki et al., 1995] eingesetzt, um die Schichthaftung von CVD-Diamantbeschichtungen auf Keramiken zu bestimmen. Dabei wird quasistatisch die Schubspannung in der Grenzfläche ermittelt, bei der die Beschichtung vom Substrat delaminiert. Zusätzlich kann noch die Energie ermittelt werden, die der Riss durch die Grenzfläche zum Generieren neuer Oberflächen benötigt, die sogenannte Energiefreisetzungsrate.
Beim Druckversuch wird ausgenutzt, dass sich Schubspannungen in der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat entwickeln, sobald das Substrat über eine äußere Last gedehnt wird. Die Dehnung wird vom Substrat auf die Beschichtung übertragen, es kommt zu Normalspannungen in der Beschichtung. Damit das Spannungsgleichgewicht erhalten bleibt, treten Schubspannungen in der Grenzfläche auf, siehe dazu Absatz 0 in dem die analytische Berechnung dieser Spannung beschrieben wird.
Die schematische Darstellung des Druckversuches zur Schichthaftungsmessung ist in **Abbildung 3.22** dargestellt.

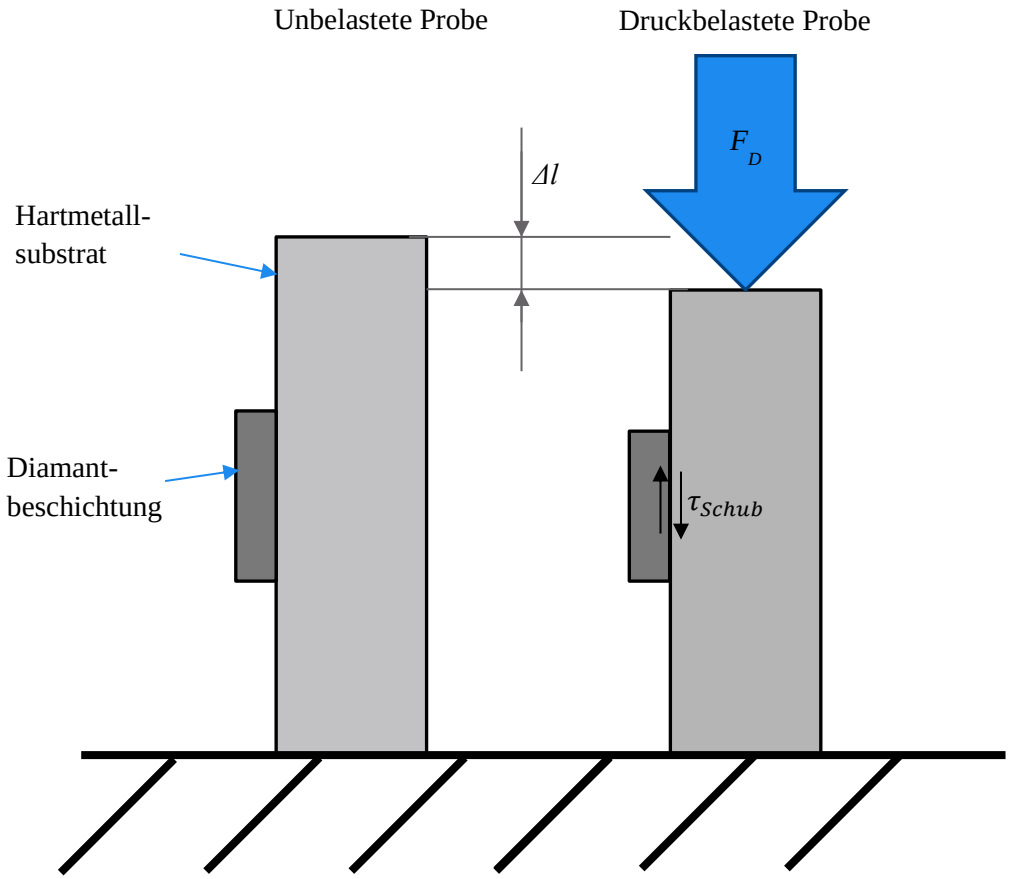


Abbildung 3.22: Schematische Darstellung des Druckversuchs zur Schichthaftungsmessung. Die unbelastete Probe wird mit einer Druckkraft F_D parallel zur Grenzfläche belastet und erfährt dadurch eine Längenänderung Δl. Dadurch entstehen in der Grenzfläche Schubspannungen τ_{Schub}

Links ist in der Abbildung eine unbelastete Probe zu sehen und rechts die Probe unter Belastung mit der Druckkraft F_D. Dadurch verkürzt sich die Probe um die Längenänderung Δl. Das Hartmetallsubstrat der Probe ist mit Diamant beschichtet und durch die Längsdehnung bilden sich in der Grenzfläche zwischen Diamant und Hartmetall Schubspannungen τ_{Schub} aus.
Beim Druckversuch können auf der Mantelfläche vollständig beschichtete Hartmetallsubstrate verwendet werden oder auch speziell präparierte Proben, bei denen einzelne Bereiche der Beschichtung geometrisch definiert entfernt wurden, um einen schärferen Übergang vom unbeschichteten zum beschichteten Bereich zu erhalten. Dies erleichtert ebenfalls die Feststellung, welche Bereiche der Beschichtung sich bereits während des Versuches vom Substrat gelöst haben. Bei vollständiger Beschichtung auf der Mantelfläche kann der Riss unterhalb der Beschichtung in der Grenzfläche fortlaufen, ohne dass sich die Beschichtung vom Bauteil löst, da die Diamantschicht in sich intakt ist. Ist der beschichtete Bereich jedoch begrenzt, so fällt die Beschichtung vom Bauteil ab, sobald der Riss durch die Grenzfläche hindurchgelaufen ist.
Im Gegensatz zum Zug- oder Biegeversuch hat der Druckversuch bei Hartmetallsubstraten den Vorteil, dass Hartmetall auf Druck stärker belastbar ist als auf Zug und somit höhere Dehnungen erreicht werden können. Die Dehnung ist dadurch ausreichend, um in der Grenzfläche genügend hohe Schubspannungen zur Delamination der Beschichtung zu erzeugen. Bei einem Zug- oder Biegeversuch kann das Substrat aufgrund der Zugspannungen versagen, bevor es zur Schichtdelamination kommt.

3.3.2.2 Abscherversuche

Der Abscherversuch liefert Erkenntnisse über die kritische Schubspannung in der Grenzfläche von Beschichtung und Substrat, bei der sich die Beschichtung vom Substrat löst.

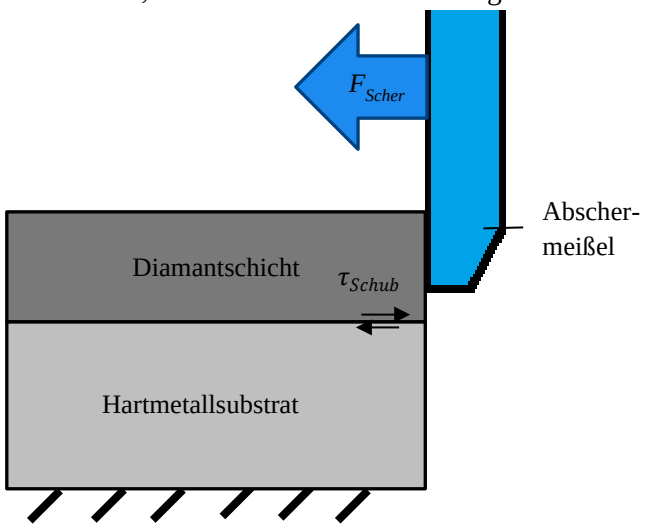


Abbildung 3.23: Schema des Abscherversuchs

Der schematische Aufbau des Abscherversuches ist in **Abbildung 3.23** dargestellt. Dabei wird nur die Diamantbeschichtung parallel zur Oberfläche über einen Abschermeißel mit der Abscherkraft F_{Scher} auf Schub belastet. Dies führt zu Schubspannungen τ_{Schub} in der Grenzfläche zwischen der Diamantschicht und dem Hartmetallsubstrat. Die Rissöffnung erfolgt nach dem Modus II. Abgebildet sind die verschiedenen möglichen Rissöffnungen in **Abbildung 3.19**.
Dies setzt voraus, dass die Abscherkraft F_{Scher} nur an der Diamantschicht eingebracht wird. Bei Abweichungen der Orthogonalität der Kante der Diamantschicht zur Substratoberfläche, an der die Abscherkraft F_{Scher} eingeleitet wird, wird die Grenzfläche nicht mehr nur auf Schub belastet, sondern es treten zusätzlich noch Normalspannungen im Grenzflächenbereich auf. Um diese geometrischen Anforderungen einhalten zu können, ist für den Abscherversuch ein relativ hoher Präparationsaufwand notwendig, insbesondere da es sich bei den zu untersuchenden Beschichtungen mit Schichtdicke im Mikrometerbereich handelt.
Der oben gezeigte Aufbau mit Krafteinleitung nur an einer Seite führt dazu, dass sich die Schubspannungen nicht homogen über die gesamte Grenzfläche ausbilden, sondern nur im Bereich der Krafteinleitung. In der Diskussion der durchgeführten Schichthaftungsmessungen in Kapitel 5 Absatz 5.2.2.4 wird ein verbesserter Aufbau zur Durchführung eines Abscherversuchs vorgeschlagen, bei dem die Grenzfläche gleichmäßig belastet wird, siehe **Abbildung 5.30**.

3.3.2.3 Kantenbelastungsversuche

Beim Kantenbelastungsversuch wird das Verhalten einer beschichteten Schneidkante beim Zerspanen vereinfacht nachgebildet. Ziel dieses Experiments ist es, anwendungsnahe Schichthaftungskriterien für CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetallsubstrat zu finden. Schematisch ist der Kantenbelastungsversuch in **Abbildung 3.24** dargestellt.

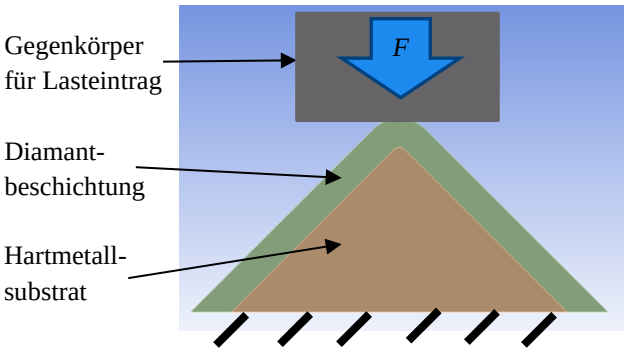


Abbildung 3.24: Darstellung des Kantenbelastungsversuchs im Querschnitt

Ein harter Gegenkörper drückt mit einer Kraft *F* auf die Kante eines diamantbeschichten Hartmetallsubstrates. Dieser Aufbau bietet den Vorteil, dass die Prüfkraft *F* sowohl quasistatisch als auch dynamisch schwellend eingeleitet werden kann. Anwendungsnahe zyklische Dauerversuche, um das Ermüdungsverhalten zu untersuchen, sind somit mit diesem Versuchsaufbau ebenfalls möglich.

3.3.3 Berechnung der vorliegenden Spannungen während des Schichtversagens

Grundsätzlich können auftretende mechanische Spannungen an einem Bauteil immer über zwei Wege berechnet werden: der analytischen Berechnung der geschlossenen Lösungen zum Anwendungsfall oder mit Hilfe einer finite Element Methode (FEM) Simulation.
Gegenüber der FEM-Simulation hat eine analytische Berechnung den Vorteil, dass diese auch ohne spezielle Software durchgeführt werden kann, keinen Rechenaufwand und Hardware benötigt und deshalb schneller durchführbar ist.
Die analytische Berechnung hat gegenüber der FEM-Simulation den Nachteil, dass diese nur für vereinfachte Modelle und Geometrien durchführbar ist. Auch gibt es noch nicht für jeden Anwendungsfall vollständig ausgereifte analytische Modelle.
Die FEM-Simulation ist zwar variabler bei der Bauteilgeometrie, jedoch können nicht alle Modelle sinnvoll damit berechnet werden. An Stellen in der Bauteilgeometrie wie z.B. Außenkanten kann es bei einer Verfeinerung des Netzes zu steigenden Spannungen kommen. Die Lösung konvergiert dann nicht zu einer Maximalspannung, es tritt eine sogenannte Singularität auf.
Werden beide Methoden eingesetzt, können die jeweils erzielten Ergebnisse gegeneinander verifiziert werden.
Der Kantenbelastungsversuch wird im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe einer FEM-Simulation analysiert, ebenso der hier vorgestellt Abscherversuch. Zur Auswertung der Druckversuche werden sowohl die FEM-Simulation als auch ein analytisches Modell verwendet.

3.3.3.1 Analytische Berechnung der mechanischen Spannungen bei der Schichtdelamination bei Substratdehnung

Zur analytischen Berechnung der mechanischen Spannungen σ und τ, die bei der Schichtdelamination bei Substratdehnung vorliegen, wird das sogenannte „*shear lag*“ Modell verwendet. Dieses wurde von Cox [Cox, 1952] entwickelt um die Spannung von Fasern in einer Polymermatrix unter Dehnung zu berechnen. Es basiert auf der kontinuumsmechanischen Annahme der Gleichgewichtsbedingungen der Spannungen in einem Körper. Im statischen Zustand lässt sich der Zusammenhang zwischen den auftretenden Spannungen σ und τ darüber bestimmen, dass die Spannungen an jeder beliebigen Schnittfläche innerhalb eines belasteten Bauteils im Gleichgewicht sind. Dies führt zu den sogenannten Cauchy‘sche

Bewegungsgleichungen, die im statischen Zustand folgende Form annehmen [Funk & Gawehn, 2017; Mang & Hofstetter, 2018]:

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} = 0$$

$$\frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial z} = 0 \qquad (3.16)$$

Abbildung 3.25 zeigt die schematische Darstellung eines zweidimensionalen Beschichtungsfragmentes der Länge *L* auf einem Substrat, das unter Zug belastet ist. Zur Beschreibung des Modells werden dabei folgende Vereinfachungen angenommen: Die Zugbelastung verläuft parallel zur *x*-Achse. Die Schichtdicke h_c der Beschichtung ist konstant und weitaus kleiner als die Breite des Substrates. In dieser dünnen Schicht wird die Abhängigkeit der Normalspannung in der Beschichtung σ von der Koordinate senkrecht zur Dehnungsrichtung *x* vernachlässigt. Die Dehnung im Substrat ist an allen Stellen gleichmäßig und wirkt nur parallel zur *x*-Achse $\varepsilon_c(x) \equiv \varepsilon$. Die Beschichtung verhält sich linear elastisch nach dem Hookeschen Gesetz. Eigenspannungen werden nicht berücksichtigt.

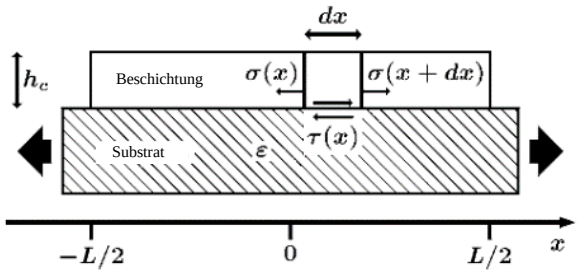


Abbildung 3.25: Schematische Darstellung eines Beschichtungsfragmets der Länge *L* auf einem zugbelasteten Substrat (nach [Handge, 2002])

Nach dem „*shear lag"*-Modell von Cox lässt sich aus den Cauchy'sche Bewegungsgleichungen (3.16), also den Gleichgewichtsbedingungen der Spannungen, folgende Gleichung für das Modell bei quasistatischer Belastung ableiten:

$$[\sigma(x + dx) - \sigma(x)]h_c = \tau(x)dx \qquad (3.17)$$

Dabei bezeichnet *τ(x)* die Scherspannung in der Grenzfläche an der Stelle *x*. Diese Gleichung lässt sich vereinfachen und umformen zu [Handge, 2002]:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{\tau}{h_c} \qquad (3.18)$$

Diese Gleichung lässt sich umformen zu der Darstellung

$$\tau(x) = \frac{d\sigma}{dx} \cdot h_c \qquad (3.19)$$

Somit lässt sich die Schubspannung in der Grenzfläche *τ*(*x*) an der Stelle *x* berechnen über die Ableitung der Normalspannung in der Beschichtung multipliziert mit der Schichtdicke der Beschichtung. Die maximale Normalspannung in der Beschichtung $\sigma_{c,max}$ wird erreicht, wenn die Dehnung der Beschichtung die des Substrates entspricht. Nach dem Hookschen Gesetz lässt sich diese Spannung berechnen mit

$$\sigma_{c,max} = E_c \cdot \varepsilon \qquad (3.20)$$

Diese Spannung wird in Bereichen mit relativ großem Abstand zum Rand der Beschichtung erreicht. In diesen inneren Bereichen kann die Normalspannung als konstant betrachtet werden. Die Ableitung der Normalspannung hat in diesem Bereich den Wert 0, weshalb nach Gleichung (3.19) dort auch keine Schubspannung in der Grenzfläche τ auftritt.
Wird die Randzone betrachtet, so lässt sich nach dem Modell von Handge [Handge, 2002] die Dehnung in der Beschichtung $\varepsilon_c(x)$ über folgenden Ausdruck berechnen:

$$\varepsilon_c(x) = \varepsilon\left(1 - \frac{\cosh\left(\frac{x}{\xi_1}\right)}{\cosh\left(\frac{L}{2\xi_1}\right)}\right) \tag{3.21}$$

Dabei ist die Korrelationslänge ξ_1 folgendermaßen definiert:

$$\xi_1 = \sqrt{\frac{E_c h_c}{G}} \tag{3.22}$$

Wobei für diesen Fall gilt:

- ε: Dehnung Substrat [-]
- x: Ortsvariable entlang der Grenzfläche [mm]
- L: Länge des zu betrachtenden relevanten Fragments der Beschichtung [mm]
- E_c: E-Modul der Beschichtung [MPa]
- h_c: Schichtdicke [mm]
- G: Steifigkeit in der Grenzfläche [N/mm³]

Die Steifigkeit in der Grenzfläche G ist dabei eine auf die jeweilige Schicht/Substratkombination phänomenologische Konstante. Die Normalspannung σ in der Beschichtung lässt sich über die Dehnung ε_c in der Beschichtung berechnen:

$$\sigma(\mathrm{x}) = E_c \varepsilon_c(x) \tag{3.23}$$

Sind alle Parameter bekannt, lässt sich nach Gleichung (3.19) die Schubspannung entlang der Grenzfläche $\tau(x)$ und damit auch die maximale zum Versagen führende Schubspannung berechnen.
Neben dieser Erweiterung von Handge zum „*shear lag"*-Modell nach Cox wurden auch noch andere Ergänzungen erstellt. Nach Agrawal und Raj [Agrawal & Raj, 1989] nimmt die Schubspannung in der Grenzfläche einen sinusförmigen Verlauf an, bei dem sich die maximale Schubspannung in der Grenzfläche τ_{Int} über den mittleren saturierten Abstand der Risse $\hat{\lambda}$ berechnen, die sich in der Schicht bei Zugbelastung ergeben:

$$\tau_{Int} = \frac{\pi \cdot \sigma_{a,Dia} \cdot t_{film}}{\hat{\lambda}} \tag{3.24}$$

Wobei:

- τ_{Int}: Schubspannung in der Grenzfläche [MPa]
- t_{film}: Dicke Diamantschicht [mm]
- $\hat{\lambda}$: mittlerer saturierter Abstand der Risse [mm]

Mit diesem Modell berechnete Ahmed [F. Ahmed, 2012] die Schubspannungen beim Delaminieren von Diamantschichten auf unter Zug belasteten Substraten mit hoher Dehnung.
Frank et al. [Frank et al., 2009] untersuchten das Ausbeulen von dünnen Schichten auf gedehnten Substraten und erweiterten das „*shear lag"*-Modell um das biaxiale Spannungsfeld in einem einzelnen Beschichtungsfragment bei uniaxial belasteten Substraten.
Neben dem kontinuumsmechanischen Ansatz des „*shear lag"*-Modells stellt Handge [Handge, 2000] ein vereinfachtes Modell vor, bei dem das mechanische Verhalten der Beschichtung über

ein Modell aus Federn nachgebildet wird. Dieses Modell wird auch dazu verwendet, um das Versagen einer Beschichtung bei unter Druckbelastung stehendem Substrat zu ermitteln [Handge et al., 1999]. Jedoch lassen sich mit diesem Modell nicht die Schubspannungen in der Grenzfläche ermitteln. Dieses federbasierte Modell lässt sich in das „*shear lag"*-Modell überführen.

3.3.3.2 FEM-Simulation mit Bruchmechanischen Ansatz

Neben der analytischen Berechnung der Spannungen bei der Delamination der Diamantbeschichtungen wird in dieser Arbeit auch das numerische FEM-Verfahren zum Berechnen dieses Spannungszustandes verwendet. Zunächst wird dazu in diesem Abschnitt das Vorgehen bei einer mechanischen finite-Elemente-Methode grundsätzlich erklärt. Da die Rissbildung der Diamantschicht vom Substrat bei den hier verwendeten Experimenten bei der FEM-Simulation nachgebildet wird, wird im darauf folgenden Absatz auf die Bruchmechanik beim elastischen FEM-Modell in der Simulation eingegangen.

3.3.3.2.1 Grundlagen zur FEM-Simulation

Die finite-Elemente-Methode ist ein numerisches Verfahren, um Lösungen für komplexe physikalische Fragestellungen zu gewinnen. Prinzipiell kann die FEM mit allen physikalischen Gesetzen angewendet werden, in dieser Arbeit wird nur der mechanische Anwendungsfall betrachtet.

Steinke [Steinke, 2015] beschreibt die Vorgehensweise bei einer mechanischen FEM-Simulation wie in der **Abbildung 3.26** dargestellt. Zunächst wird die Geometrie des realen Bauteils, in diesem Fall ein Kragbalken, idealisiert. Dafür wird im hier vorliegenden Fall das dreidimensionale Problem auf einen ebenen zweidimensionalen Fall zurückgeführt, bei dem nur die Mittelebene des Balkens betrachtet wird. Die Vernetzung dieser Mittelebene findet durch eine Diskretisierung statt, bei dem diese in finite Elemente aufgeteilt wird. Diese sind über Knoten verbunden. Der letzte Schritt der Modellierung ist die Definition der Randbedingungen, der Lagerung des Modells und der von außen zugeführten Belastung. Dieser Modellierungsprozess wird auch als *Preprocessing* bezeichnet.

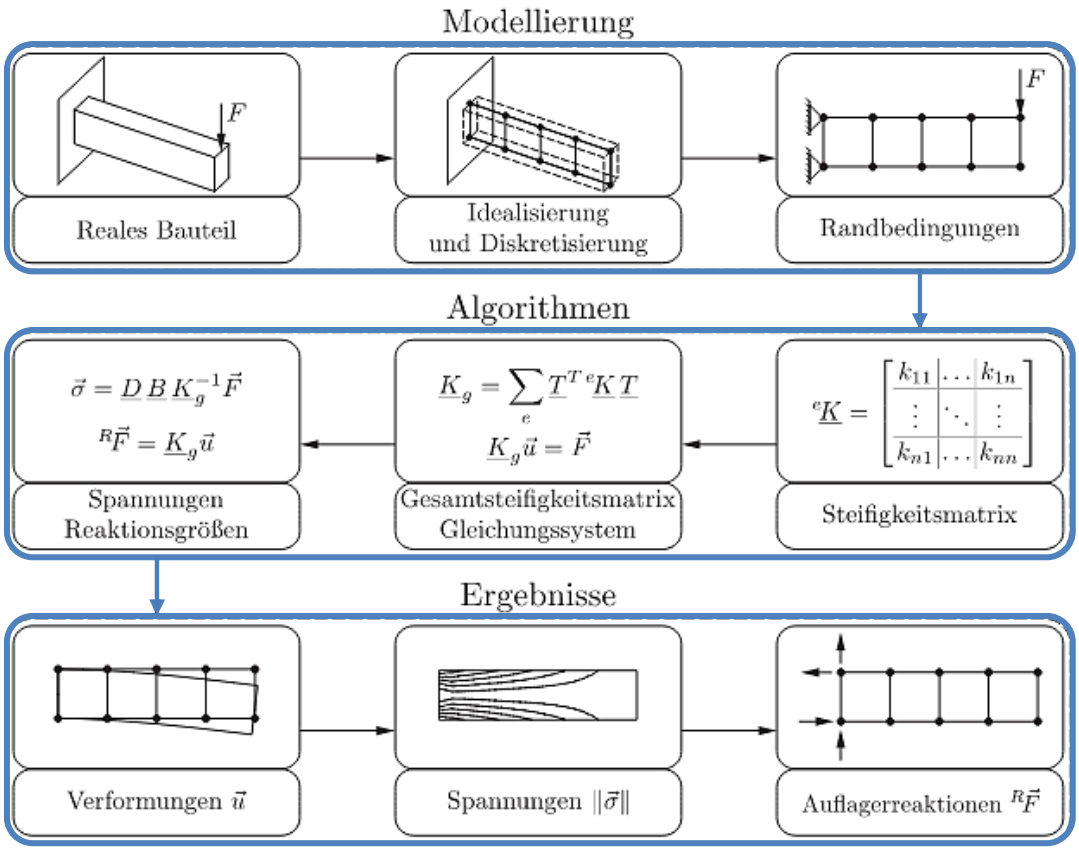


Abbildung 3.26: Schritte bei der Anwendung einer mechanischen FEM-Simulation (nach [Steinke, 2015])

Über Algorithmen wird nun die Steifigkeitsmatrix ${}^e\underline{K}$ der einzelnen Elemente k_{ij} aufgestellt. Diese werden additiv zu einer Gesamtsteifikeitsmatrix $\underline{K}_g$ überlagert. Die Gesamtsteifigkeitsmatrix $\underline{K}_g$ stellt die Koeffizientenmatrix des Gleichungssystems dar, mit dessen Lösung, unter Berücksichtigung der Lagerstellen und der äußeren Kräfte $\vec{F}$, auf die gesuchten Unbekannten geschlossen werden kann, in diesem Fall die Verschiebung $\vec{u}$. Aus der Verformung $\underline{B}$ kann mit Hilfe der Werkstoffeigenschaften $\underline{D}$ die im Bauteil herrschenden Spannungen $\vec{\sigma}$ berechnet werden. Ebenfalls ist nun eine Berechnung der Reaktionsgrößen ${}^{R}\vec{F}$ möglich. Zur genaueren Beschreibung der Algorithmen wird auf gängige Literatur [Gebhardt, 2014; Merkel & Öchsner, 2020; Steinke, 2015] zur FEM hingewiesen.

Wobei:

- F: Kraft
- ${}^e\underline{K}$: Steifigkeitsmatrix
- k_{ij}: Einzelsteifigkeit des Elementes ij
- $\underline{K}_g$: Gesamtsteifigkeitsmatrix
- $\underline{T}$: Transformationsmatrix
- $\vec{u}$: Verschiebungsvektor
- $\vec{F}$: Kraftvektor
- $\vec{\sigma}$: Spannungsvektor
- $\underline{D}$: Werkstoffmatrix
- $\underline{B}$: Dehnungs-Verschiebungsmatrix
- ${}^{R}\vec{F}$: Auflagereaktion

Als letzter Schritt folgt das *Postprocessing*, bei dem die verschiedenen Ergebnisse der FEM-Simulation dargestellt und ausgewertet werden.

3.3.3.2.2 Cohesive zone model

Bei der Simulation der Rissbildung muss neben den herrschenden Spannungen auch die Energie berücksichtigt werden, die notwendig ist, um die durch den Riss entstehende Oberfläche zu erzeugen [Griffith, 1921]. Durch das Beschreiben der Energiefreisetzungsrate, wird diese Energie pro neu entstandener Fläche berücksichtigt. Bei Verwendung eines bruchmechanischen Ansatzes in der Simulation wird dies mit einbezogen.

Das sogenannte *cohesive zone model* (CZM) ist ein derartiger bruchmechanischer Ansatz in der FEM-Simulation, welcher beim Fall Modus II Scherbelastung, siehe **Abbildung 3.19**, unter Berücksichtigung der maximalen Reibspannung τ_{max} und des Trenngleitwegs u_t das Trennen von Kontakten zwischen zwei Körpern unter Belastung beschreiben kann. Das CZM ist beispielsweise beschrieben im Übersichtsartikel von Park und Paulino beschrieben [Park & Paulino, 2011].

Beim bilinearen Modell des CZM, dargestellt in **Abbildung 3.27**, führt die Belastung zu einer Verschiebung u des Kontaktpunktes. Aufgrund der Kontaktsteifigkeit führt diese in der ersten Phase zu einem linearen Ansteigen der Reibspannung τ im Kontakt. Die Reibspannung kann dabei maximal den Wert τ_{max} annehmen und sinkt bei weiterer Verschiebung in einer zweiten Phase linear wieder auf den Wert 0 bei Erreichen des Trenngleitweges u_t ab. Das Element ist jetzt getrennt und kann an diesem Kontaktpunkt keine weitere Spannung von einem Körper zum anderen übertragen.

Dabei entspricht das Integral von $\tau(u)du$ der Energiefreisetzungsrage G_t die notwendig ist, um die neu entstandene Oberfläche zu erzeugen. Dieses lässt sich aufgrund der Biliniarität vereinfacht mit Gleichung (3.25) berechnen.

$$G_t = \frac{1}{2} \cdot \tau_{max} \cdot u_t \tag{3.25}$$

Wobei:

- G_t: Energiefreisetzungsrate [J/m² = 1000 mJ/mm²]
- τ_{max}: maximale Reibspannung [MPa]
- u_t: Trenngleitweg [µm]

Da der maximaler Spannungswert τ_{max} nicht überschritten werden kann, kann es auch nicht zu einer Spannungssingularität bei feinerer Vernetzung am Kontakt kommen, bei der die simulierte Spannung von der Elementgröße des Netzes und somit vom Modell abhängt.

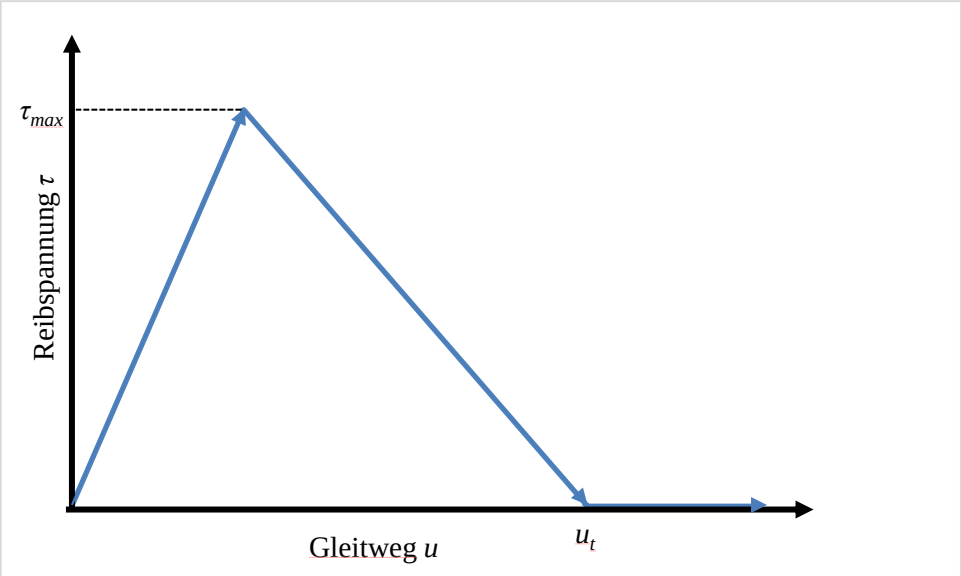


Abbildung 3.27: Verlauf der Reibspannung τ im Kontakt über den Gleitweg u beim CZM

Der Zusammenhang zwischen maximalem Gleitweg, maximaler Schubspannung und Energiefreisetzungsrate wird in Gleichung (3.25) wiedergegeben. Alternativ zur Definition des Gleitwegs und der maximalen Schubspannung im Kontakt kann auch die Energiefreisetzungsrate und die maximale Schubspannung für den Kontakt definiert werden.
Ziel der Simulation mit Bruchmechanik ist es, ist es, passende Werte für die Parameter des CZM, der Gleitweg und maximale Schubspannung im Kontakt, zu finden, bei denen das bei den Schichthaftungsmessungen ermittelte Versagensverhalten nachgebildet wird.

Berechnung der Reibspannung im Kontakt

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Experimenten zur Bestimmung der Schichthaftung bilden sich Schubspannungen in der Grenzfläche aus. Die maximale Schubspannung, die zum Versagen der Beschichtung in der Grenzfläche, also zum Ablösen führt, ist die Reibspannung. Diese Spannung im Kontakt τ_{Reib} berechnet sich über die pythagoreischen Addition der beiden tangentialen Kontaktspannungen, die in der Ebene im Kontakt senkrecht zueinander vorliegen. Bei Ansys werden die Richtungen der Kontaktebenen mit R und S bezeichnet, weshalb die Schubspannungen, τ_R und τ_S, in die jeweilige Richtung mit dessen Indize versehen sind.

$$\tau_{Reib} = \sqrt[2]{{\tau_S}^2 + {\tau_R}^2} \tag{3.26}$$

mit:

- τ_{Reib}: Reibspannung [MPa]
- τ_S: Kontaktspannung in S-Richtung [MPa]
- τ_R: Kontaktspannung in R-Richtung [MPa]

4 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Messungen, deren Durchführung und Auswertung vorgestellt, mit denen Informationen zur Morphologie, den Bindungsanteilen sowie der Elementzusammensetzung des Diamantschicht/Substratsystems gewonnen werden. Um das in Kapitel 1 beschriebene Ziel der möglichst vollständigen Beschreibung des CVD-Diamantschichtsystems zu erreichen, wurden unterschiedliche physikalische Analysemethoden verwendet, die im ersten Abschnitt dieses Kapitels beschrieben sind. Die Funktionsweise der Messmethoden ist in Kapitel 3 Methodik aufgeführt. Diese Ergebnisse bilden dann die Grundlage der Diskussion, in Kapitel 5, zur Beschreibung eines CVD-Diamantmodells.
Die Durchführung der mechanischen Schichthaftungsmessmethoden ist im zweiten Abschnitt dieses Kapitels beschrieben. Dabei werden auch analytische Auswertungen und FEM-Simulationen vorgestellt, die zum Bestimmen der Versagensspannungen notwendig sind. Daneben werden auch noch trivialere quantitative Schichthaftungseigenschaften bestimmt. In Kapitel 5 werden dann diese Messungen diskutiert und mit den über die physikalischen Analysemethoden ermittelten Diamantschichteigenschaften verglichen.

4.1 Physikalische Analysemethoden

Es wurden verschiedene Analysemethoden, die auf unterschiedlichen physikalischen Effekten beruhen verwendet, um Informationen zur Charakterisierung der Proben zu gewinnen.
Dazu wurden mit Rasterelektronen- und He-Ionen-Mikroskopen Aufnahmen erstellt, bei denen die Morphologie der Diamantbeschichtung zu erkennen ist. Mit dem EDX-Sensor wurden Elementanalysen der Oberfläche des Hartmetalls in den verschiedenen Prozesszuständen durchgeführt. Mittels der Raman Spektroskopie wurden die Bindungen in den verschiedenen Diamantbeschichtungen angeregt, um daraus Rückschlüsse auf deren Morphologie und Bindungsanteile zu bestimmen. Aus den FTIR-Spektren wird der Anteil an gebundenen H-Atomen in der Diamantschicht ermittelt und über die Röntgenbeugung die Kristallstruktur und Domänengröße bestimmt. Die XRR-Messungen geben Informationen auf die Elektronendichte und somit indirekte Hinweise auf die Elementzusammensetzung. Die ERDA-Messungen lassen direkt Schlüsse auf die Elementzusammensetzung zu. Mit Elektronenspektroskopie, sowohl Röntgenstrahl- als auch Elektronenstrahlangeregt, wird für die Analyse des Anteils der Kohlenstoffatome mit deren jeweiligen Hybridisierungsformen verwendet. Die mechanischen Eigenschaften des Hartmetallsubstrates sind über Ultraschallprüfungen ermittelt. Die Rauheit des Substrates ist in dessen unterschiedlichen Prozesszuständen über die Focusvariation ermittelt worden.

4.1.1 REM mit EDX Rasterelektronen- und He-Ionen-Mikroskopie mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie

REM und He-Ionen-Mikroskopie sind bildgebende Verfahren und werden in dieser Arbeit dafür genutzt, die Oberfläche der Diamantbeschichtungen und des jeweiligen Substrats hochauflösend darzustellen. Zusätzlich wird energiedispersive Röntgenspektroskopie durch einen Detektor, der an der Apparatur des REM implementiert ist, durchgeführt. Durch die Auswertung der erhaltenen EDX-Spektren werden Informationen über die oberflächennahe Elementzusammensetzung im ausgewählten Messbereich gewonnen. Die Funktionsweisen von

REM ist in Abschnitt 3.2.1, von der He-Ionen-Mikroskopie in Abschnitt 3.2.2 und von der EDX in Abschnitt 3.2.3 beschrieben.

Für die Elektronen- und He-Ionen-Mikroskopie wurden unterschiedliche Anlagen verwendet. An der TH Augsburg wurden die REM-Untersuchungen an Geräten der Firma TESCAN Vega und Mira durchgeführt. Für die Aufnahmen wurden Beschleunigungsspannungen zwischen 10 kV und 20 kV verwendet. Beim Mikroskop Vega wird ein Wolframfilament als Kathode für den Elektronenstrahl verwendet und bei Mira eine Feldemissionskathode, weshalb mit Mira höhere Auflösungen erzielt werden können als mit Vega. Die hochaufgelösten REM-Draufsichtsbilder der Diamantschichten auf Silizium wurden am „710e/680 Hybrid“ der Firma Physical electronics des IAM KIT durchgeführt[1]. Dieses Gerät wird normalerweise für AES-Messungen eingesetzt. Es ist aber ebenfalls möglich, dessen feinen Elektronenstrahl dazu zu verwenden, um Oberflächenaufnahmen durchzuführen. Die He-Ionen Mikroskopie erfolgte an der University of Jyväskyla mit dem Heliumionenmikroskop „Orion nanofab“ der Firma Zeiss[2]. Für diese Aufnahmen wurde eine Beschleunigungsspannung von 30 kV verwendet.

Für die EDX-Analyse wurde ein Detektor von OXFORD Instruments Modell 5518 mit einer Auflösung von 133 eV bei 5,9 keV verwendet, der an das Rasterelektronenmikroskop TESCAN Vega angeflanscht ist. Es wurden jeweils Flächenmessungen bei einer 500-fachen Vergrößerung mit einer Größe von ca. 250 x 250 µm² bei einer Messdauer von 1000 s durchgeführt. Die Elektronen wurden mit 20 kV beschleunigt.

Die Beschreibung der Ergebnisse ist in diesem Unterkapitel nach den Probentypen aufgeteilt. Zunächst werden die Draufsichtsmessungen und Querschnittsaufnahmen der Bruchfläche der verschiedenen Diamantschichten auf Silizium vorgestellt und im Anschluss daran die Oberflächenaufnahmen und EDX-Untersuchungen der diamantbeschichteten Hartmetallproben.

4.1.1.1 Diamantproben auf Silizium

Zur Beurteilung der Topographie und Abschätzung der lateralen Korngröße wurden Draufsichtaufnahmen der einzelnen Diamantschichten auf Silizium erstellt. Über Aufnahmen der Bruchfläche war es möglich, die Schichtdicke der verschiedenen Diamantbeschichtungen zu ermitteln.

4.1.1.1.1 Diamant auf Silizium Draufsicht

Beurteilung der Topographie

In **Abbildung 4.1** und **Abbildung 4.2** sind die REM-Aufnahmen in Draufsicht der vier Diamantbeschichtungen mit unterschiedlicher Morphologie auf Silizium dargestellt. Dabei zeigt **Abbildung 4.1** die Schichten „nano“ und „hypernano“ während in **Abbildung 4.2** die Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ dargestellt sind. Die Aufnahmen c) und d) aus **Abbildung 4.1** sowie die Aufnahmen in **Abbildung 4.2** wurden mit dem „710e/680 Hybrid“ der Firma Physical electronics aufgenommen[3]. Die Aufnahmen a) und b) aus **Abbildung 4.1** wurden mit dem Rasterelektronenmikrosop „Mira“ der Firma Tescan erstellt.

Relativ homogen verteilte Strukturen sind in den Aufnahmen mit kleinerer Vergrößerung, a) und b) der **Abbildung 4.1**, der Schichten „nano“ und „hypernano“ zu erkennen, wobei diese topographischen Strukturen bei der Schicht „nano“ kleiner sind als die der Schicht „hypernano“.

[1] Diese Messungen erfolgten mit freundlicher Unterstützung von Tobias Weingärtner, IAM KIT.

[2] Die Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung von Dr. Sami Kinnunen, University of Jyväskylä, durchgeführt.

[3] Die Aufnahmen wurden mit freundlicher Unterstützung von Tobias Weingärtner, IAM-KIT, erstellt.

In den Aufnahmen mit höherer Vergrößerung c) sind bei Draufsicht auf die Oberfläche der Schicht „nano“ kleine rundliche körnige Morphologien erkennbar. Diese verbinden sich teilweise zu größeren Agglomeraten. Eine Facettierung ist nicht vorhanden. Bei der Schicht „hypernano“ in d) sind ebenfalls kleine Strukturen vorhanden, die sich teilweise zu größeren Agglomeraten verbinden. Im Gegensatz zur Schicht „nano“, c), bilden sich bei der Schicht „hypernano“, zu sehen in d), jedoch auch ebene Flächen und Kanten aus und die Morphologien sind weniger rundlich.

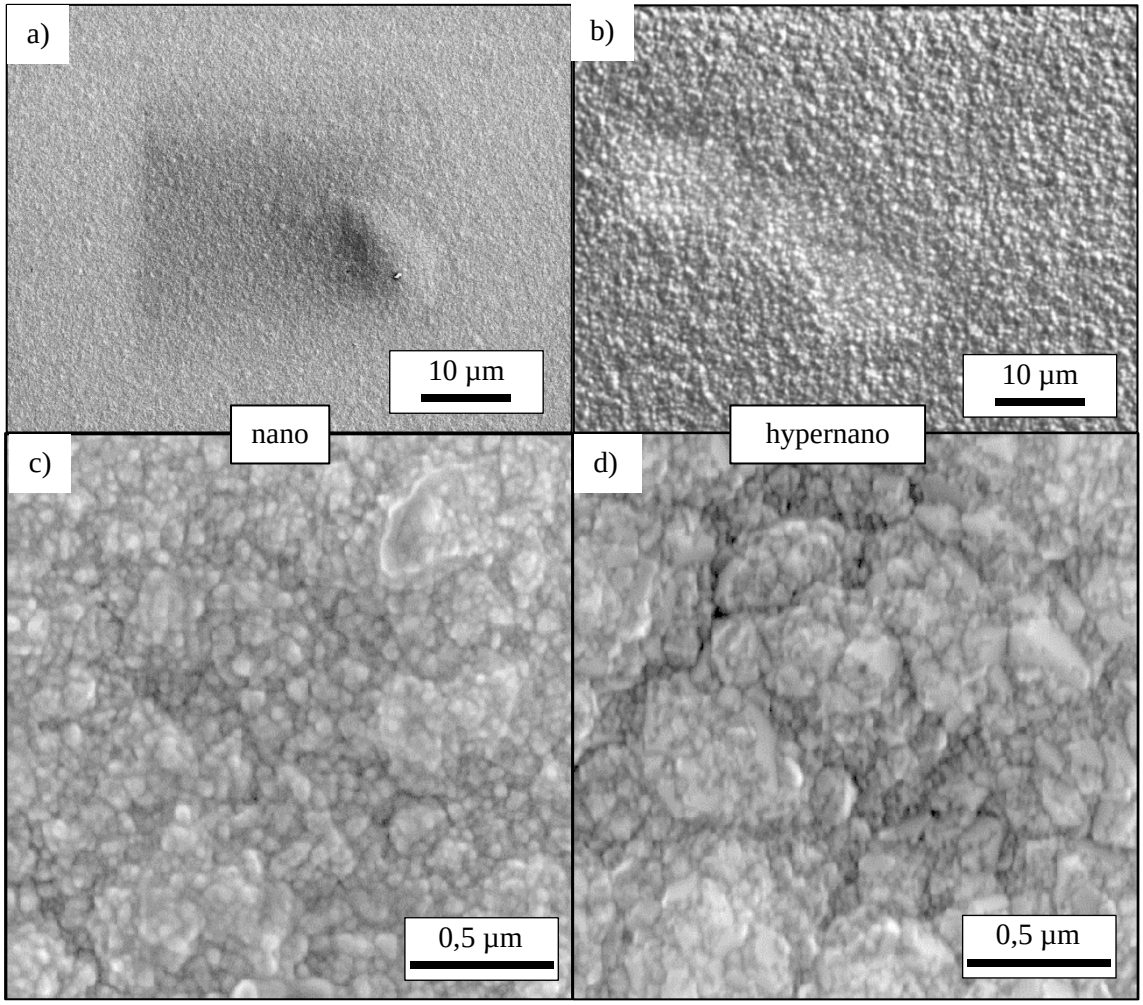


Abbildung 4.1: REM-Abbildungen in Draufsicht auf die Oberflächen der CVD-Diamantschichten „nano“ und „hypernano“ mit unterschiedlicher Vergrößerung auf Silizium; a) „nano“ bei 5.000-facher Vergrößerung; b) „hypernano“ bei 5.000-facher Vergrößerung; c) „nano“ bei 16.000-facher Vergrößerung; c) „hypernano“ bei 16.000-facher Vergrößerung

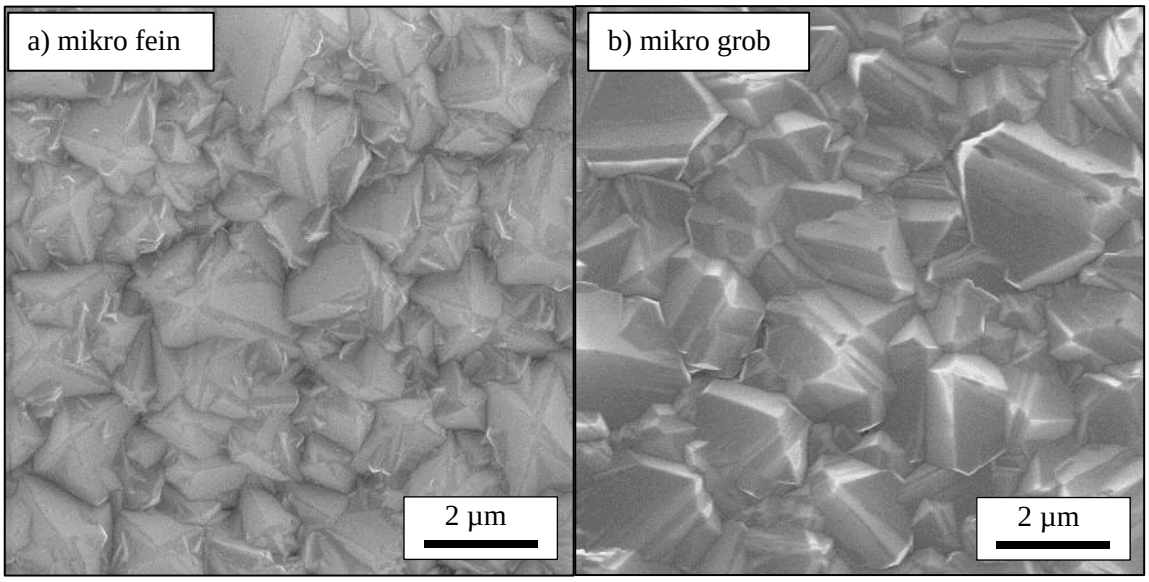


Abbildung 4.2: REM-Abbildungen in Draufsicht auf die Oberflächen der mikrokristallinen CVD-Diamantschichten auf Silizium: a) „mikro fein"; b) „mikro grob"

Die Draufsichtsaufnahme der Schicht „mikro fein", dargestellt in a) **Abbildung 4.2**, zeigt eine deutliche Facettierung der Oberfläche. Die Facetten werden häufig unterbrochen. Bei der Oberfläche der Schicht „mikro grob", abgebildet in b), sind relativ große Facetten erkennbar, die weniger häufig unterbrochen werden wie bei der Schicht „mikro fein".

In **Abbildung 4.3** sind He-Ionen-Mikroskopieaufnahmen der Schichten a) „nano" und b) „hypernano" dargestellt, bei denen die Probenoberfläche um 60° verkippt wurde. Diese Aufnahmen wurden in einer höheren Vergrößerung aufgenommen als die der **Abbildung 4.1**. Damit sind die kleinere und gleichmäßigere Größe der morphologischen Strukturen der Schicht „nano" im Vergleich zur Schicht „hypernano" besser erkennbar. Anhand dieser Abbildung ist ebenfalls gut zu sehen, dass die Schicht „nano" eine geringere Rauheit im aufgenommenen Skalenbereich aufweist als die Schicht „hypernano". Im Bereich b) der Aufnahme der Schicht „hypernano" sind neben den dunklen und teilweise facettierten Strukturen noch eine helle glatte Zone erkennbar.

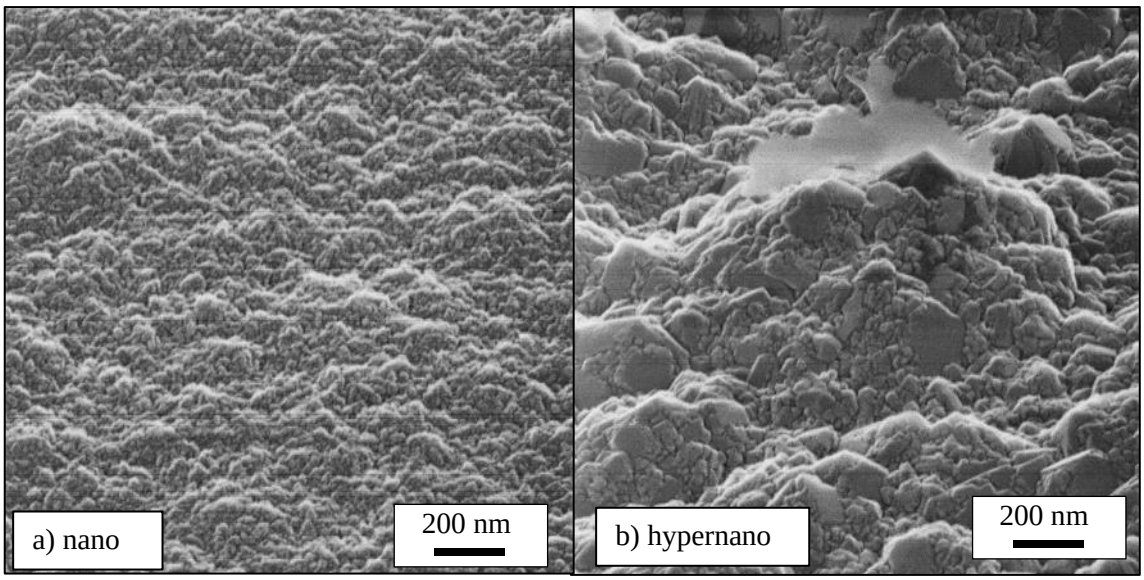


Abbildung 4.3: He-Ionen Mikroskopieaufnahmen von a) der Diamantschicht „nano" und b) der Diamantschicht „hypernano". Bei beiden Aufnahmen wurde die Probenoberfläche um 60° verkippt.

Abschätzung der Korngröße

Die REM-Aufnahmen in Draufsicht aus **Abbildung 4.1** wurden mit Hilfe der Software „Linecut for MATLAB“ ausgewertet, um die laterale Korngröße zu bestimmen. Ein Beispiel dieser Auswertung ist in **Abbildung 4.4** gezeigt. Dabei wird über die REM-Aufnahme eine bestimmte Anzahl an parallelen horizontalen Linien im gleichen Abstand zueinander gezogen. Die Stellen, bei denen diese künstlichen Linien auf dem Übergang zwischen zwei Strukturen liegen, also zwischen zwei Körnern und somit an der Korngrenze, werden dabei Linie für Linie von Hand markiert. Die Software berechnet damit den mittleren Abstand und die Standardabweichung der einzelnen Markierungen und ermöglicht damit eine systematische Auswertung der lateralen Korngröße.

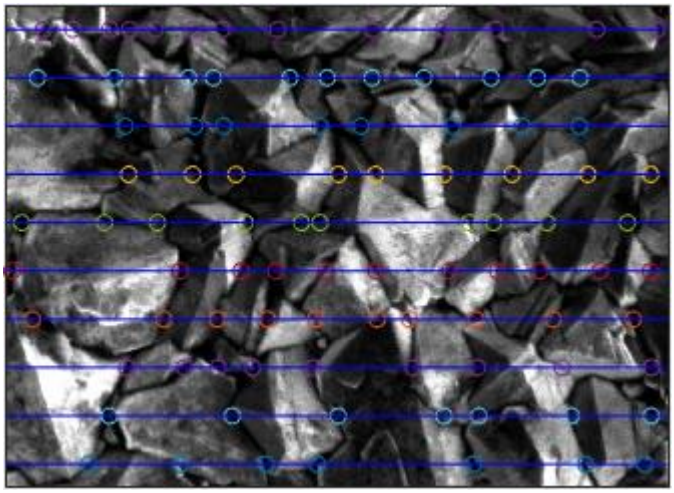


Abbildung 4.4: Beispiel für eine Auswertung der lateralen Korngröße an einer REM-Aufnahme von mikrokristallinem Diamant mit der Software „Linecut for MATLAB“. Eingezeichnet sind zehn parallele, horizontale gleichmäßig verteilte Linien, bei denen die Korngrenzen markiert sind.

Auf diese Weise wurden alle vier Schichten auf Silizium ausgewertet. **Abbildung 4.5** fasst die Ergebnisse der lateralen Korngröße zusammen. Danach beträgt die mittlere Korngröße der Schicht „nano“ 54,2 nm, womit sie in Größenordnungen für nanokristallinen CVD-Diamant liegt und bei der Schicht „hypernano“ 135 nm. Für die Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ ergaben sich Werte von 0,94 µm bzw. 1,72 µm, d.h. beide Beschichtungen gehören zu den mikrokristallinen CVD-Diamantschichten. Es zeigt sich zudem, dass die Streuung der Korngrößen im Vergleich zur mittleren Korngröße bei allen Schichten relativ groß ist, wobei die Schicht „nano“ im Vergleich zu den anderen Schichten die geringste Streuung aufweist und somit am homogensten ist.

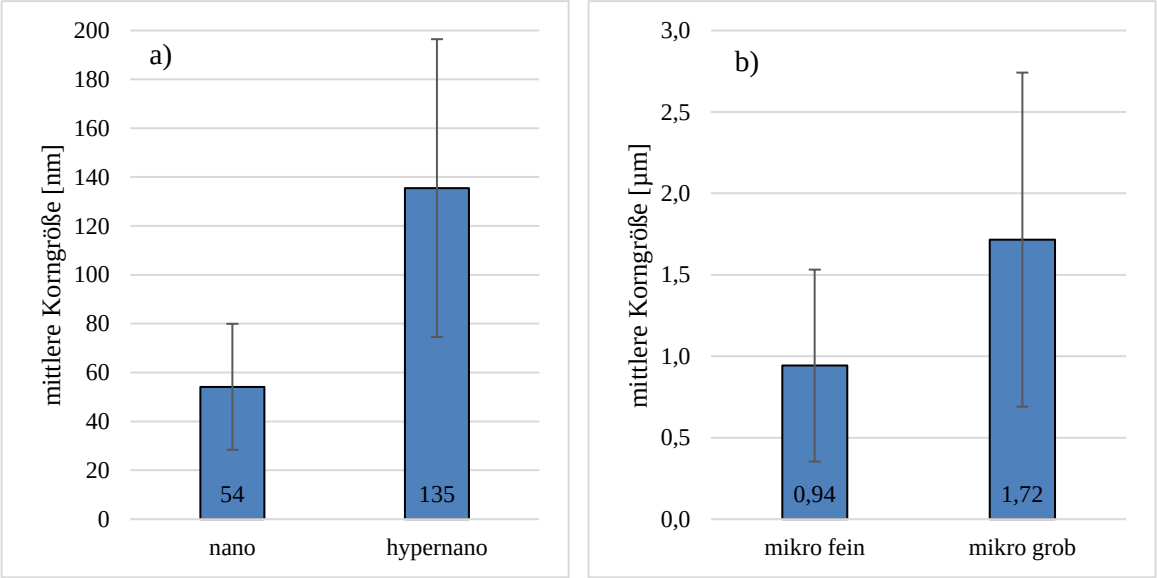


Abbildung 4.5: Laterale mittlere Korngröße der unterschiedlichen CVD-Diamantproben auf Silizium; a) Nanokristalline Proben; b) Mikrokristalline Proben

4.1.1.1.2 Diamant auf Silizium Bruchfläche

Für die Querschnittsaufnahmen im REM wurden die vier Siliziumsubstrate mit den unterschiedlichen Diamantbeschichtungen mittig gebrochen. Über die gesamte Länge dieser Bruchfläche wurden dann REM-Aufnahmen erstellt. Beispielaufnahmen dieser Analyse für die unterschiedlichen Diamantproben, mit deren ermittelten Schichtdicke t_{film} sind in **Abbildung 4.6** dargestellt.

In den REM-Aufnahmen sind deutlich die einzelnen Diamantschichten auf dem Siliziumsubstrat zu erkennen. Bei der Schicht „nano“ sind auf der Bruchfläche sehr feine, schwach ausgeprägte säulenartige vertikale Strukturen sichtbar, zugrundeliegenden Substrukturen sind nicht wahrnehmbar. Die Oberfläche ist relativ glatt. Bei der Schicht „hypernano“ zeichnen sich ebenfalls vertikale Strukturen auf der Bruchfläche ab. Die Oberfläche ist weniger glatt als bei der Schicht „nano“. Bei den Bruchflächen der Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ sind die einzelnen kolumnar gewachsenen Diamantkristalle und die dadurch bedingten ausgeprägten Säulenstrukturen erkennbar, die sich zu einer rauen Oberfläche mit einzelnen Rauheitsspitzen mit großen Facetten ausbilden. Bei der Schicht „nano“ ist an der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat ein dunkler Streifen parallel zur Grenzfläche erkennbar.

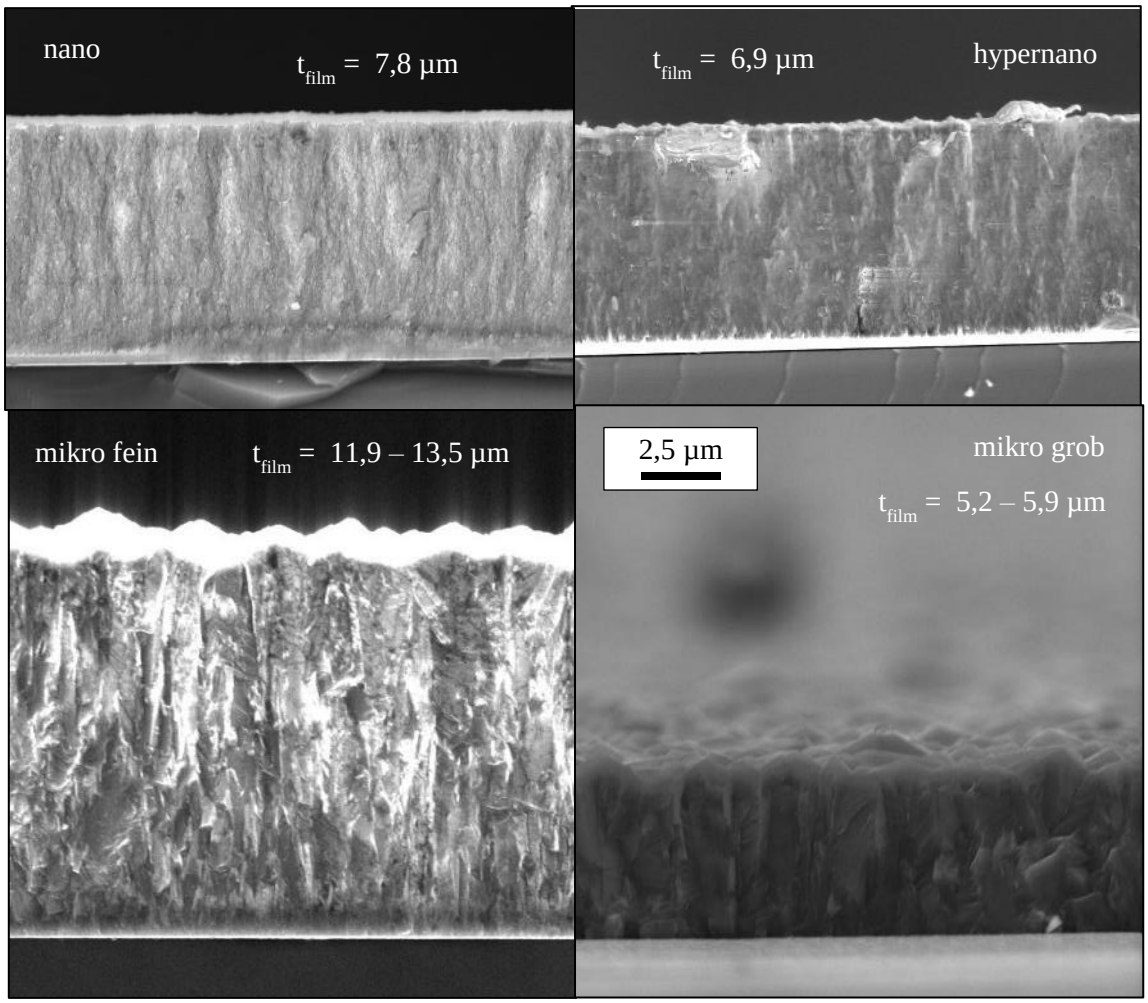


Abbildung 4.6: REM-Abbildungen der Bruchfläche der CVD-Diamantschichten unterschiedlicher Morphologie auf Silizium. Die jeweilige Schichtdicke an dieser Messstelle ist in der Abbildung mit angegeben, wobei bei den mikrokristallinen Schichten aufgrund der hohen Rauheit die minimale und maximale Schichtdicke angegeben ist.

Die vier Diamantschichten weisen unterschiedliche Schichtdicken auf. Die Mittelwerte mit Standardabweichung der Schichtdicken aus den REM-Querschnittsaufnahmen sind in **Abbildung 4.7** dargestellt. Dabei ist bei beiden mikrokristallinen Schichten die Rauheit mitberücksichtigt. Die mit „max“ gekennzeichneten Schichtdicke ist der vertikale Abstand von der Grenzfläche zum Siliziumsubstrat zur höchsten Erhöhung der Kristallite, also der Rauheitsspitzen im gemessenen Bereich, die mit „min“ gekennzeichnete Schichtdicke ist analog der kleinste vertikale Abstand.

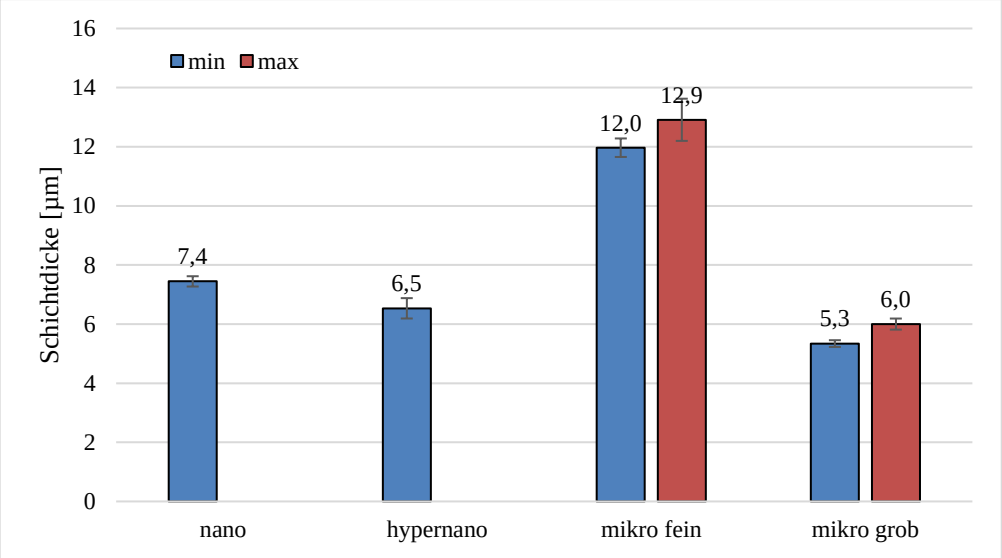


Abbildung 4.7: Aus den REM-Aufnahmen der Bruchflächen bestimmte Mittelwerte der Schichtdicken mit Standardabweichung der vier Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Silizium. Der Mindestwert beschreibt dabei den kleinsten parallelen Abstand der Substratoberfläche zur Diamantoberfläche und der Maximalwert entsprechend den größten Abstand.

Bei der Auswertung der Schichtdicken der Diamantbeschichtungen auf Silizium ist der äußere Randbereich mit einer Breite von ca. 2 mm nicht mitberücksichtigt worden. Dieser ist nicht repräsentativ für die Diamantschicht auf der gesamten Substratfläche, da in diesem schmalen Randbereich die Schichtdicke abnimmt. Die geringe Standardabweichung im Vergleich zur Schichtdicke weist auf eine sehr gleichmäßige homogene Diamantbeschichtung auf dem 4-Zoll-Siliziumsubstrat hin.

In **Abbildung 4.8** sind hochaufgelöste He-Ionen-Mikroskopieaufnahmen der Bruchfläche, also Querschnittsaufnahmen, der Diamantschicht „nano“ dargestellt. In diesem Bereich der Probe hat sich die Diamantschicht vom Siliziumsubstrat gelöst und es ist nur die Bruchfläche der freistehenden Diamantschicht zu erkennen. Links in der Abbildung ist eine Übersicht mit der gesamten Schichtdicke dargestellt und rechts ein höher aufgelöster kleinerer Ausschnitt aus der Bruchfläche. Im oberen Bereich der Schicht sind muschelförmige Ausbrüche hin zur Oberfläche erkennbar. Die sehr feine, säulenartige Struktur ist auf diesen Aufnahmen ebenfalls schwach sichtbar, aber deutlich weniger ausgeprägt als in **Abbildung 4.6**. Bei höherer Auflösung sind die einzelnen morphologischen Strukturen erkennbar, wobei sich teilweise schuppenartig Bereiche aus zusammengefassten morphologischen Strukturen ablösen.

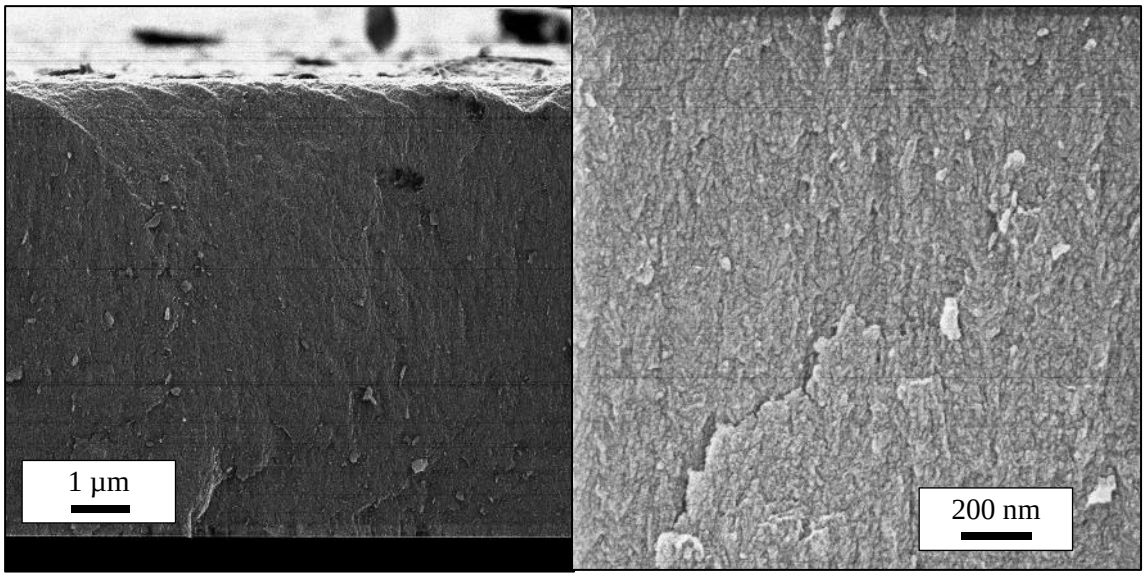


Abbildung 4.8: Hochaufgelöste He-Ionen-Querschnittsmikroskopieaufnahmen der Bruchfläche der Diamantschicht „**nano**“ auf Silizium in einem bereits vom Substrat abgelösten Bereich.

Abbildung 4.9 zeigt eine hochaufgelöste He-Ionen-Querschnittsaufnahme der Bruchfläche der Schicht „hypernano“, links, wiederum über die gesamte Schichtdicke dargestellt, rechts ein Ausschnitt mit höherer Vergrößerung. Über den Querschnitt hinweg ändern sich die morphologischen Strukturen kaum, d.h. die Diamantschicht wird als relativ homogen wahrgenommen.

Im vergrößerten Bereich sind einzelne schuppenförmigen Morphologien sichtbar. Die morphologischen Strukturen sind dabei größer als die der Schicht „nano“ und nehmen eine schwach ausgeprägte Ausrichtung in vertikaler Richtung an.

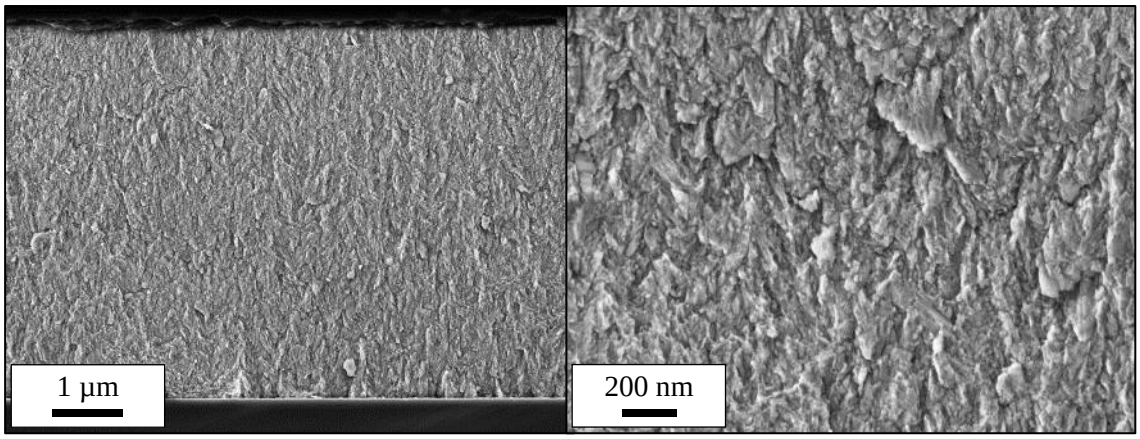


Abbildung 4.9: Hochaufgelöste REM-Querschnittsaufnahmen der Bruchfläche der CVD-Diamantschicht „**hypernano**“ auf Silizium in einem bereits vom Substrat abgelösten Bereich

4.1.1.2 Diamantbeschichtung auf Hartmetall

Von den diamantbeschichteten Hartmetallproben wurden in Draufsicht von der Oberfläche und von der Bruchfläche der Diamantschicht REM-Aufnahmen erstellt. Damit ist es möglich, die laterale Korngröße der Schicht „mikro“ und die Schichtdicke bei allen Schichttypen in Abhängigkeit des Abstandes zur Oberkante zu bestimmen. Zudem konnte ein Diamantsplitter im Detail studiert werden, nachdem sich dieser vom Hartmetallsubstrat gelöst hatte. Dafür wurden von dieser sich vom Hartmetallsubstrat abgelösten Diamantschicht REM-Aufnahmen erstellt und die Elementzusammensetzung der Ober- und der Unterseite der Diamantschicht an der Grenzfläche zum Hartmetall bestimmt.

Ausführlich untersucht wurden die Oberflächen der verschiedenen Hartmetallsubstrate nach den verschiedenen Prozessschritten „geschliffen“ sowie „vorbehandelt“ und nach Delamination der

Diamantschicht. Dafür wurden REM-Bilder aufgenommen und Elementanalysen via EDX an diesen Oberflächen durchgeführt.

4.1.1.2.1 Diamant auf Hartmetall Draufsicht

In **Abbildung 4.10** sind REM-Aufnahmen der Oberfläche in Draufsicht der drei unterschiedlichen Diamantbeschichtungstypen „nano“, „mikro“ und Gradientenschicht auf Hartmetall dargestellt.

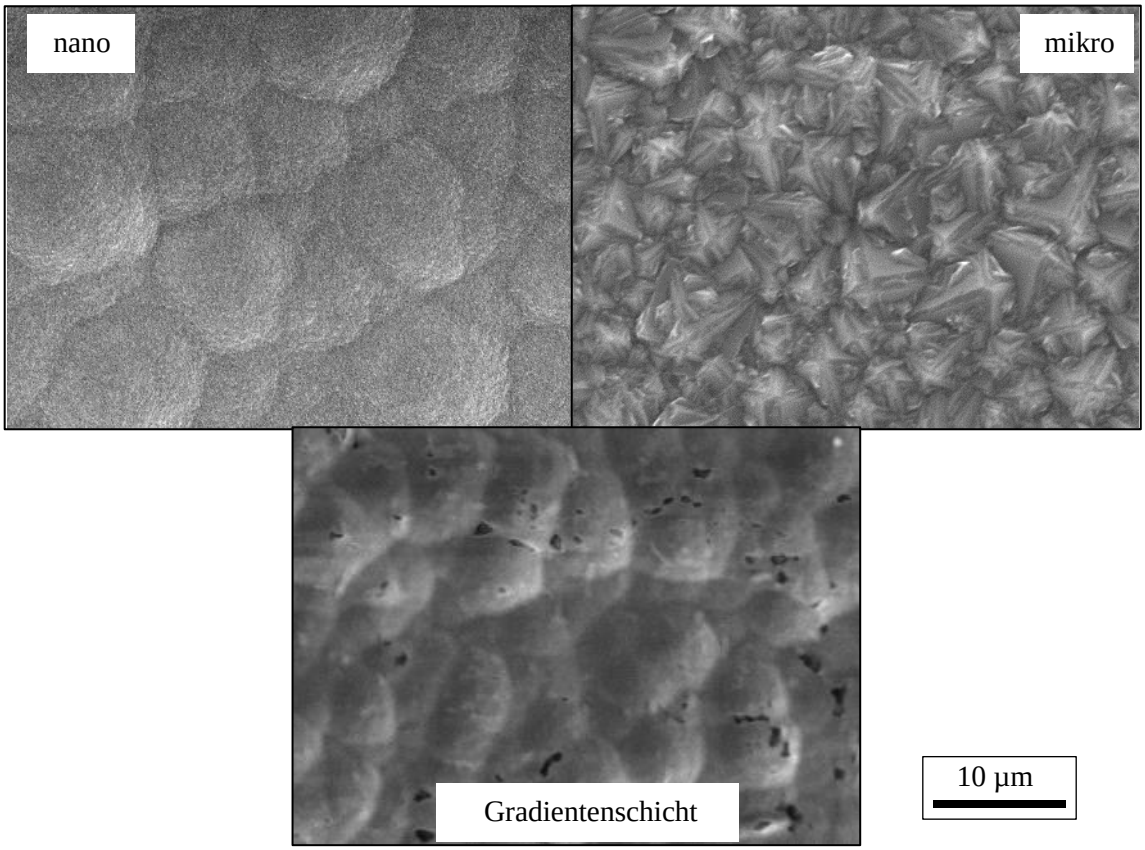


Abbildung 4.10: Ausgewählte REM-Aufnahmen in Draufsicht auf die Oberseite unterschiedlicher CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall

Beim Schichttyp „nano“ und der Gradientenschicht sind rundliche Strukturen erkennbar, die an das Aussehen von Blumenkohl erinnern und in der Literatur auch als „ballas“ [Haubner & Lux, 2002] oder in der englischen sprachigen Literatur auch direkt als „*cauliflower-like growth*“ bezeichnet werden. Diese sind hier viel ausgeprägter als bei den CVD-Diamantbeschichtungen „nano“ und „hypernano“ abgeschieden auf Silizium abgebildet in **Abbildung 4.1**. Die feineren Unterstrukturen sind bei den Schichttypen „nano“ und Gradientenschicht bei dieser Vergrößerung nicht aufzulösen. Bei der „mikro“-Diamantbeschichtung sind dagegen kantige facettierte morphologische Strukturen erkennbar, die sich als einzelne Kristalle interpretieren lassen.

4.1.1.2.2 Laterale Korngröße von mikrokristallinem Diamant auf Hartmetall

Um die laterale Korngröße beim Schichttyp „mikro“ bei den diamantbeschichteten Hartmetallvierkantproben in Abhängigkeit des Abstandes zur Oberkante zu bestimmen, wurden REM-Draufsichtsaufnahmen bei verschiedenen Abständen zur Oberkante, also der Probenstelle, die bei der Beschichtung am nächsten zu den Filamenten stehen, erstellt. Je eine Probe pro Beschichtungscharge wurde dabei untersucht. Die ausgewählten Abstände entsprechen bei allen Proben denen der Raman Messungen von der jeweiligen Probencharge.

In **Abbildung 4.11** ist bei unterschiedlichen Abständen in Draufsicht die Oberfläche einer mit mikrokristallinem Diamant beschichteten Probe aus dem Hartmetall DK120, geschliffen von

Barth und beschichtet von CarbonCompetence, dargestellt. Entsprechende Aufnahmen der mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf CTS20D geschliffen von Barth und beschichtetet von CarbonCompetence ist in **Abbildung 4.12** gezeigt, die der mikrokristallinen Diamantschicht auf DK120 geschliffen von Müller und beschichtet von CarbonCompetence in **Abbildung 4.13**. Die Bilder der vierten mikrokristallinen Diamanbeschichtungscharge beschichtet von Weber Technologies, abgeschieden auf DK120 und geschliffen von Müller, sind in **Abbildung 4.14** dargestellt.

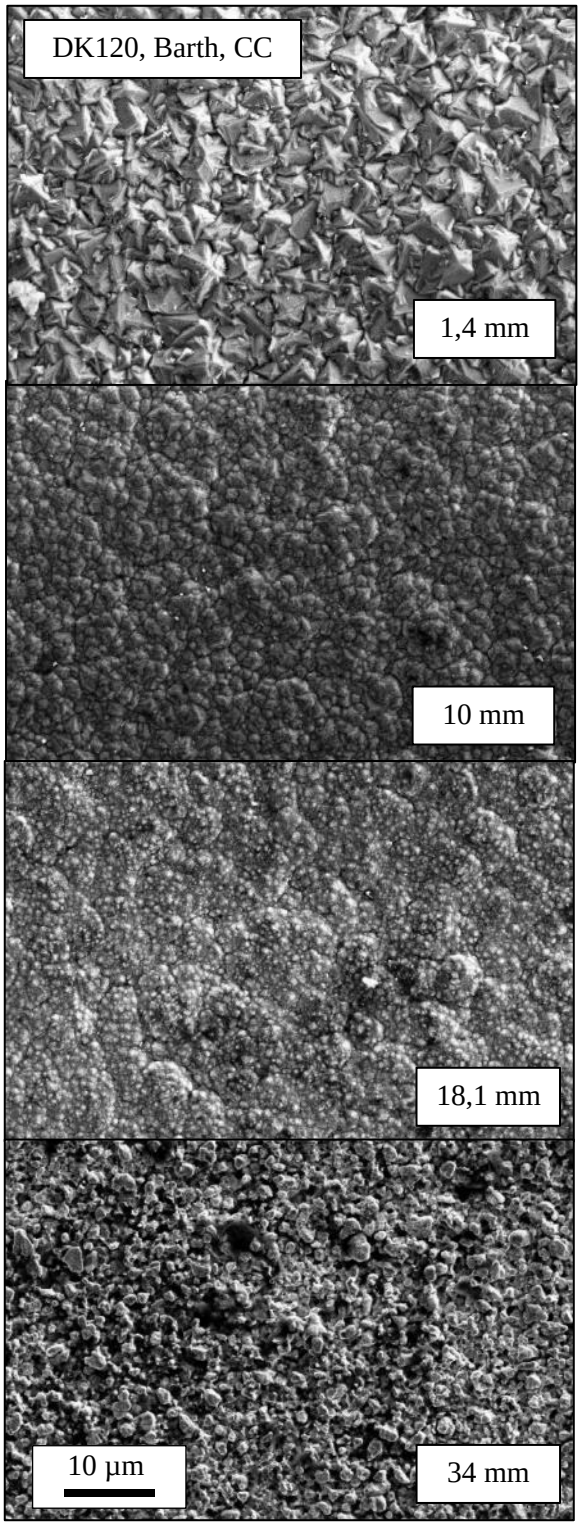


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen der Oberfläche von einer mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf einer **DK120 Vierkantprobe geschliffen von Barth und beschichtet von CarbonCompetence**. Der Abstand zur Oberkante der Probe ist im jeweiligen Bild angegeben.

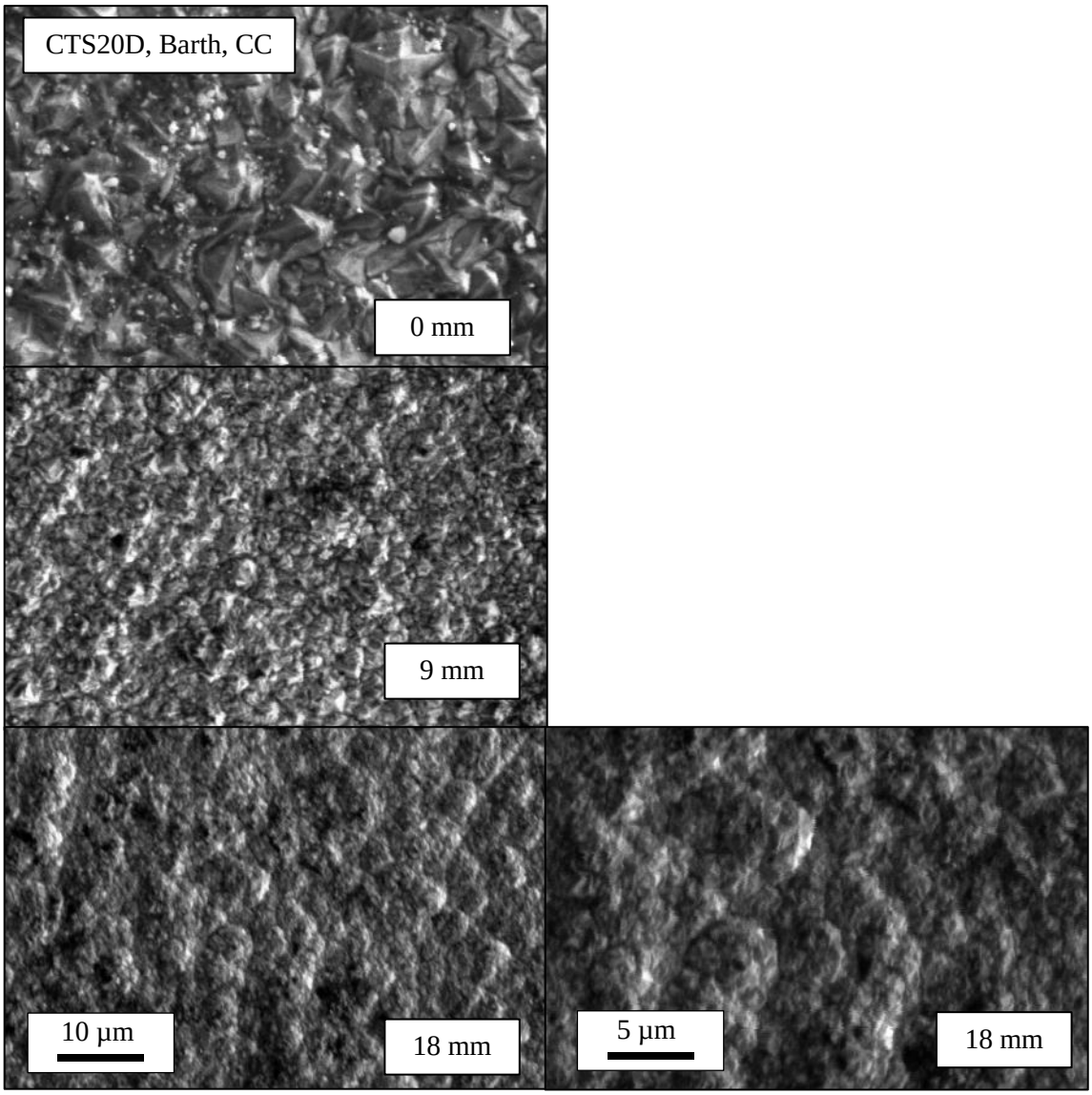


Abbildung 4.12: REM-Aufnahmen von einer mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf einer **CTS20D Vierkantprobe geschliffen von Barth und beschichtet von CarbonCompetence**. Der Abstand zur Oberkante ist im jeweiligen Bild angegeben.

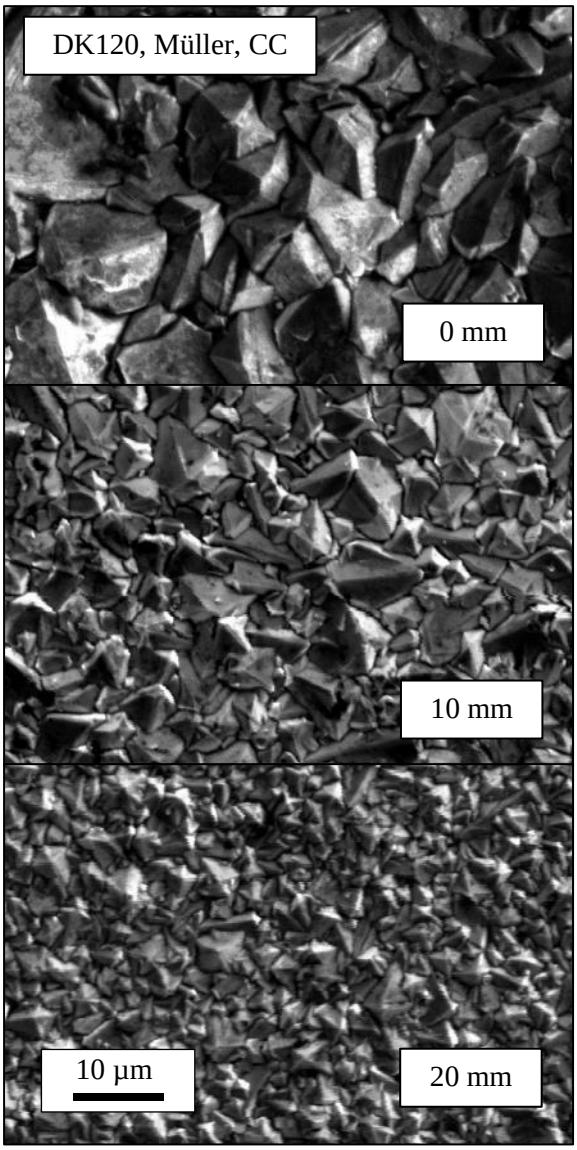


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen von einer mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf einer **DK120 Vierkantprobe geschliffen von Müller und beschichtet von CarbonCompetence.** Der Abstand zur Oberkante ist im jeweiligen Bild angegeben.

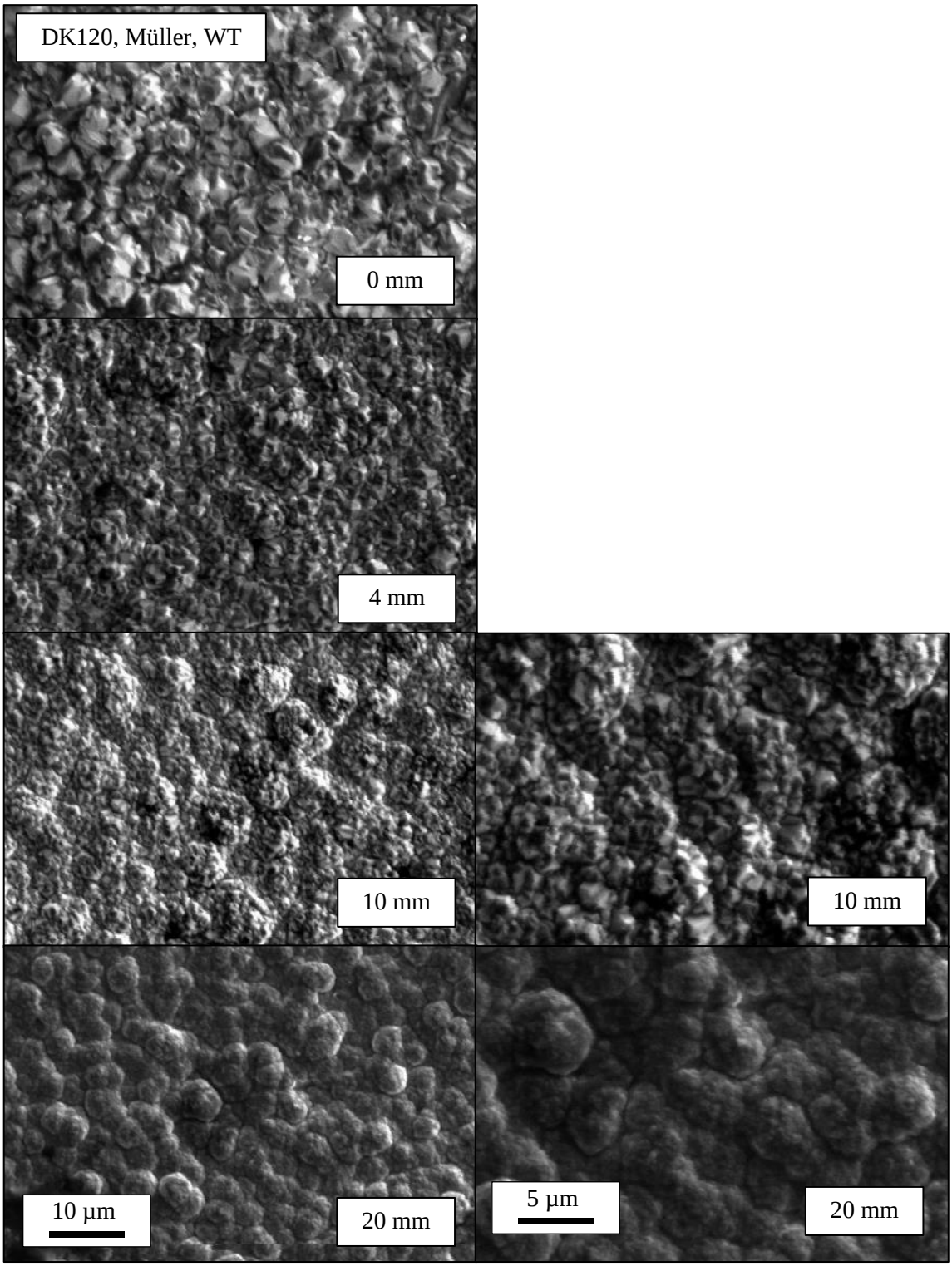


Abbildung 4.14: REM-Aufnahmen von einer mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf einer **DK120 Vierkantprobe geschliffen von Müller und beschichtet von Weber Technologies**. Der Abstand zur Oberkante ist im jeweiligen Bild angegeben.

Alle mit mikrokristallinem CVD-Diamant beschichteten Hartmetallproben zeigen bei geringen Abständen zur Probenoberkante eine ausgeprägte Kristallinität mit großen Diamantkristalliten. Die Schicht auf dem Substrat DK120, geschliffen von Müller und beschichtet von CarbonCompetence weist dabei mit Abstand die größten Kristallite auf.

Mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante nimmt die Kristallinität ab, d.h. die Kristalle werden kleiner. Bei allen Proben, bis auf die Probe DK120, geschliffen von Müller und beschichtet von CarbonCompetence, lassen sich bei ausreichendem Abstand zur

Probenoberkante rundliche „ballas“-artige Strukturen erkennen. Bei diesen sind bei der Beschichtung auf DK120 geschliffen von Müller und beschichtet von Weber Technologies bei einem Abstand von 10 mm zur Oberkante bei hoher Auflösung noch kantige Strukturen erkennbar, die bei einem Abstand von 20 mm in vollständig rundliche Strukturen übergehen.
Die REM-Abbildungen der mikrokristallinen Beschichtungen sind wieder mit Hilfe der Software „Linecut for MATLAB“ mit zehn gleichmäßig verteilten horizontalen Linien ausgewertet worden. Eine Beschreibung dieser Methode ist in **Abbildung 4.4** dargestellt. Die mittlere laterale Korngröße mit der Standardabweichung über dem Abstand zur Oberkante bis zu einem Wert von 20 mm ist in **Abbildung 4.15** dargestellt. Das geometrische Verhältnis Abstand zur Oberkante ist in der **Abbildung 3.2** dargestellt.

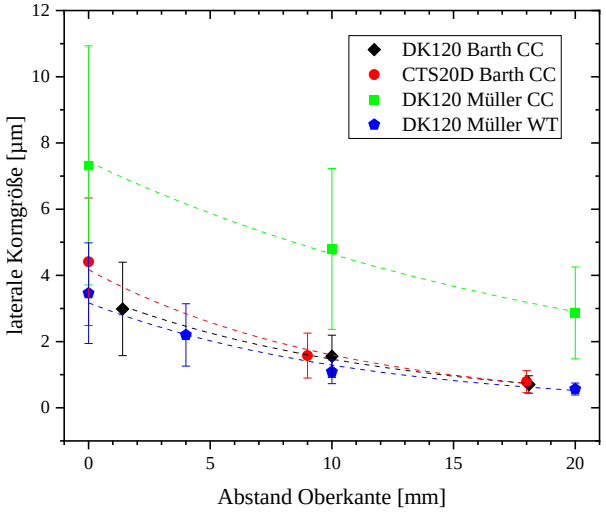


Abbildung 4.15: Vergleich der mittleren lateralen Korngröße zum Abstand der Oberkante bei mikrokristallinen Diamantbeschichtungen auf geschliffenen Hartmetallvierkantproben. Gestrichelt ist jeweils die exponentielle Annäherung dargestellt.

Bei allen Beschichtungschargen sinkt mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante die mittlere laterale Korngröße ab. Bei der Schicht auf DK120, geschliffen von Müller und beschichtet von CarbonCompetence, ist die mittlere laterale Korngröße am größten, bei den anderen Beschichtungen sind diese auf einem ähnlichen Niveau, unabhängig von Beschichter, Firma bei der geschliffen wurde oder Hartmetallsorte.

4.1.1.2.3 Untersuchungen der Unterseite einer Diamantschicht nach Schichtdelamination vom Hartmetallsubstrat

Bei den Belastungsversuchen, siehe Abschnitt 4.2, lösten sich relativ großflächige Stücke der Diamantbeschichtungen von den Proben. Damit war es möglich, auch die Unterseite einer Diamantschicht zu charakterisieren. In **Abbildung 4.16** sind die REM-Aufnahmen einer solchen Diamatschichtunterseite zu sehen.

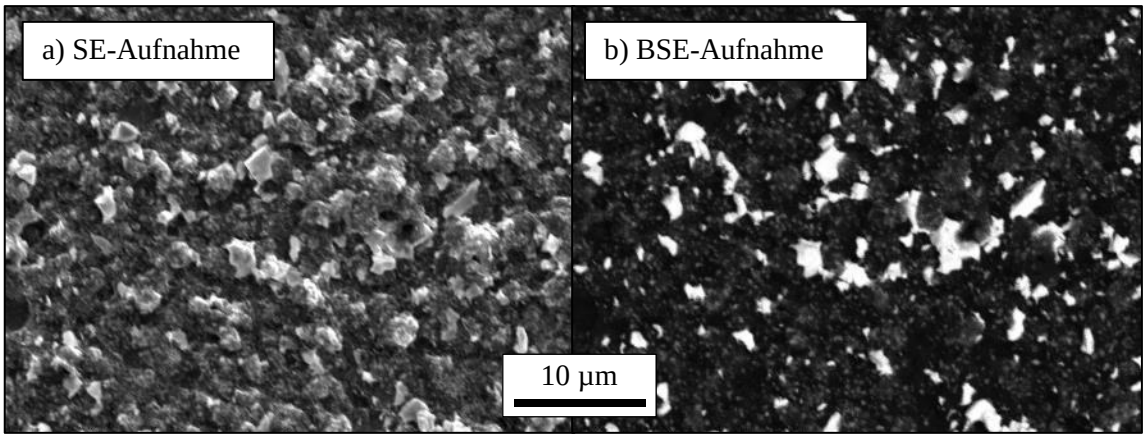


Abbildung 4.16: REM-Aufnahmen der Unterseite einer delaminierten Diamantbeschichtung: a) topologiesensitive SE-Aufnahme; b) elementsensitive BSE-Aufnahme

In der topologiesensitiven Aufnahme des SE-Detektors ist eine verhältnismäßig hohe Rauheit erkennbar. Die elementsensitive BSE-Aufnahme zeigt einzelne helle Stellen, bei denen es sich somit um Bereiche mit schweren Elementen handeln muss. Es ist anzunehmen, dass es sich dabei um Hartmetallkörner handelt, die sich mit der Diamantschicht abgelöst haben und diese in der Diamantschicht verfangen geblieben sind.

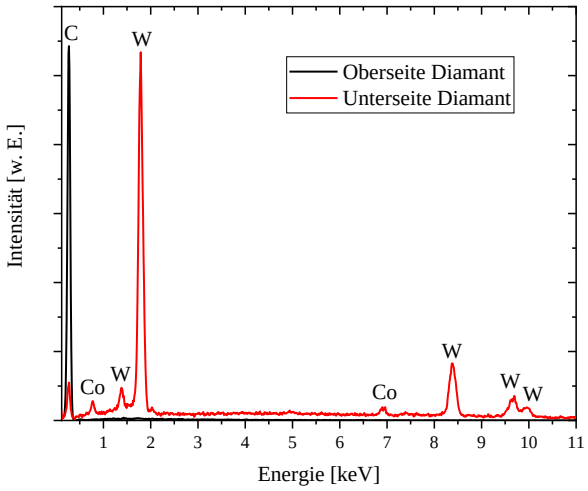


Abbildung 4.17: EDX-Spektren von einer Oberseite einer Diamantbeschichtung verglichen mit der Unterseite einer delaminierten Diamantbeschichtung

Abbildung 4.17 zeigt die beiden EDX-Spektren von einer Oberseite einer Diamantschicht und einer abgelösten Unterseite einer Diamantschicht aus **Abbildung 4.16**, die auf Hartmetall gewachsen ist. Dafür wurde der gesamte Bereich der Aufnahme flächig abgerastert. Da die Fläche, die für die Aufnahme der EDX-Spektren abgerastert wurde, groß ist im Vergleich zu den beobachteten morphologieschen Strukturen der Probenober- und -unterseite, werden über die gesamte Morphologie gemittelte EDX-Daten gewonnen.

Das Spektrum von der Oberseite, also der Oberfläche der Diamantschicht, zeigt nur ein Kohlenstoffsignal und eine schwache Bremsstrahlung, wie sie bei leichten Elementen zu erwarten ist. Im Spektrum der Unterseite der abgelösten Diamantschicht sind dagegen alle typischen Signale einer Hartmetallprobe vorhanden, d.h. von Wolfram und Kobalt und ebenso einem relativ stark ausgeprägtem C-Signal. Es handelt sich also bei den in der BSE-REM-Abbildung sichtbaren hellen Bereichen von **Abbildung 4.16** um WC-Körner. Das Kobalt aus der Bindung des Hartmetalls muss nach der Vorbehandlung während des Diamantbeschichtungsprozesses wieder an die Hartmetall-Diamant Grenzfläche diffundiert sein oder das Kobalt befand sich auf der Unterseite des herausgelösten WC-Kristalls.

4.1.1.2.4 Querschnittsaufnahmen der Bruchflächen von Diamantschichten auf Hartmetall

Über die REM-Querschnittsaufnahmen der Bruchfläche der Diamantschicht auf dem Hartmetallsubstrat ist es möglich, die Schichtdicke zu bestimmen und Aussagen über die Morphologie zu treffen. **Abbildung 4.18** zeigt diese Querschnittsaufnamen der Bruchfläche der drei unterschiedlichen Diamantbeschichtungstypen „nano“, „mikro“ und Gradientenschicht der diamantbeschichteten Hartmetallproben.

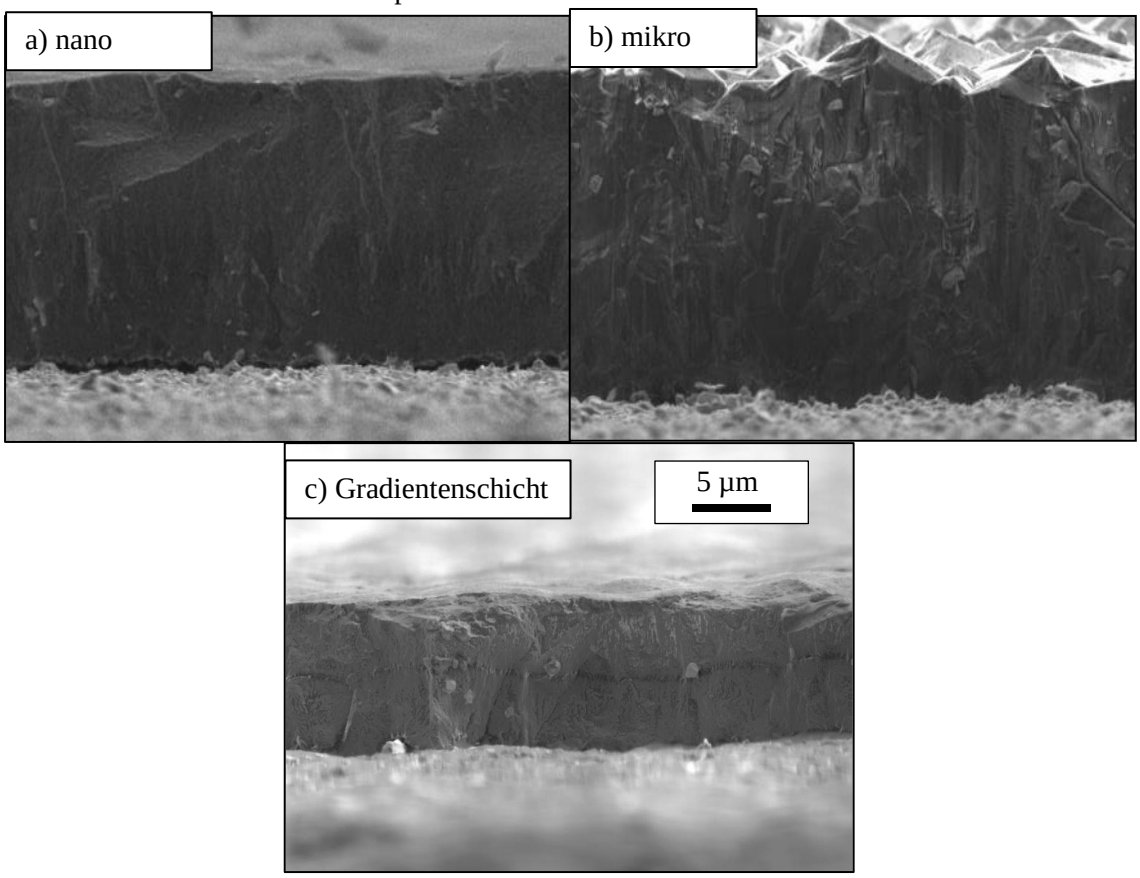


Abbildung 4.18: REM-Querschnittsaufnahmen an der Bruchfläche von CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall. a) nanokristalline CVD-Diamantbeschichtung; b) mikrokristalline Diamantbeschichtung; c) Gradientenschicht mit einer graduellen Morphologieänderung von mikrokristallin am Substrat zu nanokristallin an der Oberseite.

Im unteren Bereich ist bei allen Bruchflächenaufnahmen das relativ feinkörnige helle Hartmetall unter der dunklen Diamantbeschichtung sichtbar. Der Schichttyp „nano“ besitzt eine relativ glatte Oberfläche. Es sind auch feine säulenartige vertikale Strukturen sichtbar, die allerdings weniger stark ausgeprägt sind als bei der Schicht „nano“ auf Silizium. Die feineren zugrunde liegenden Substrukturen sind bei dieser Vergrößerung nicht erkennbar. Der Schichttyp „mikro“ zeigt an der Oberfläche deutlich die kristallinen Strukturen. Die darunterliegenden Kristalle sind größtenteils senkrecht ausgewachsen. Die Gradientenschicht weist auf Hartmetall eine relativ glatte Oberfläche auf. Ein dunkler Streifen zieht sich ungefähr bei der Hälfte der Schichtdicke quer durch die Beschichtung. Die feinen Unterstrukturen, aus denen die Schicht besteht, sind mit der hier verwendeten Vergrößerung nicht nachweisbar.

Die in **Abbildung 4.18** gezeigten Diamantschichten wurde beim Kantenbelastungsversuch, siehe Abschnitt 4.2.4, gebrochen und damit die Bruchflächen erzeugt. Diese Querschnittsaufnahmen wurden nach jedem Kantenbelastungsversuch durchgeführt, wobei diese bei unterschiedlichem Abstand zur Probenoberkante durchgeführt wurden. Auf diese Weise ist es möglich, die Schichtdicke über den Abstand zur Probenoberkante zu messen. Die Ergebnisse dieser Messung sind für die verschiedenen Probenchargen mit den unterschiedlichen Diamantschichttypen in **Abbildung 4.19** zusammengefasst.

Bei allen Beschichtungen sinkt mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante die Schichtdicke annähernd linear ab. Bei den Beschichtungen von CarbonCompetence sind die Schichten vom Typ „nano“ bei gleichem Abstand zur Probenoberkante immer etwas dicker als die des Schichttypes „mikro“.

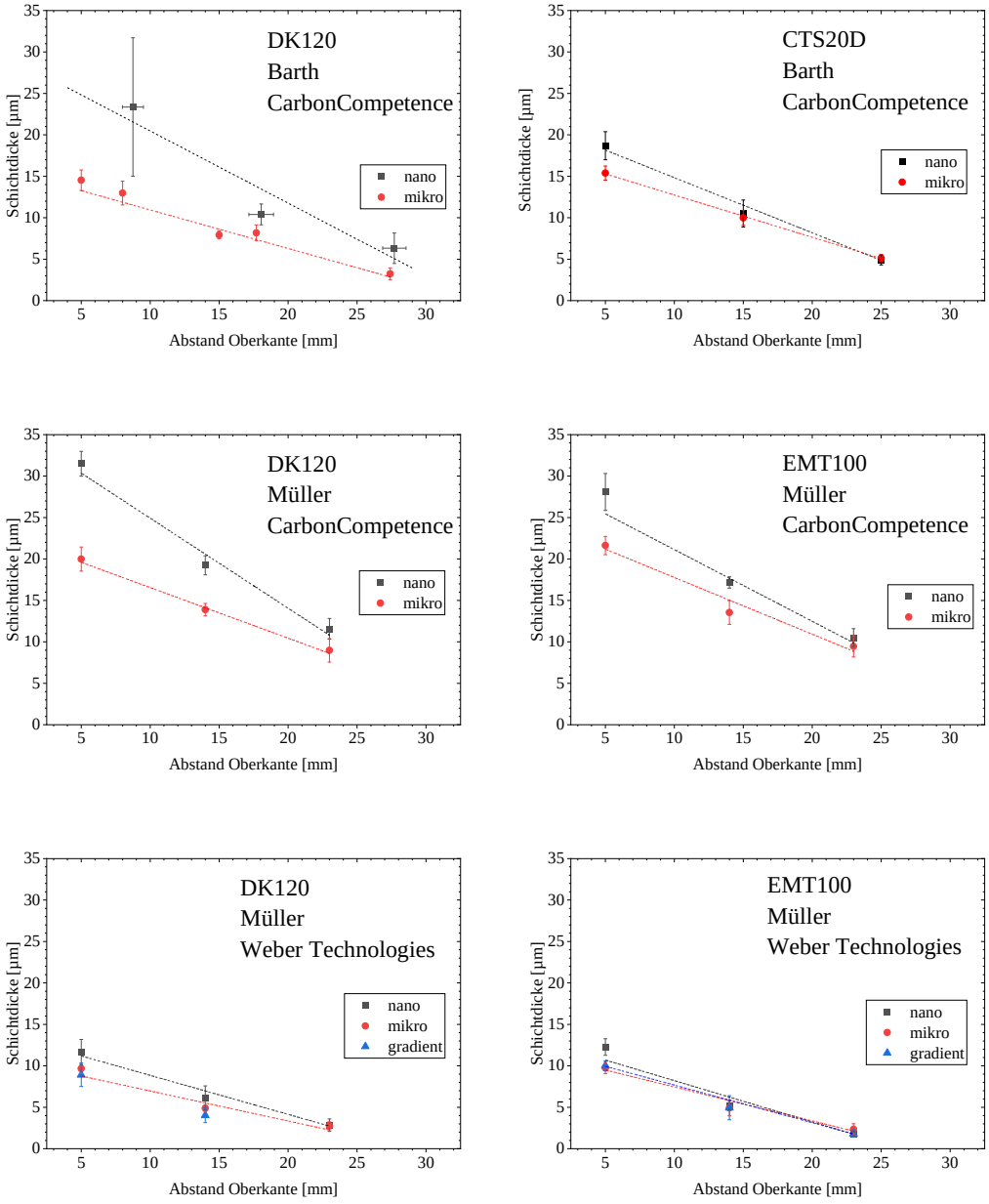


Abbildung 4.19: Schichtdicke der Diamantschicht der einzelnen Beschichtungschargen in Abhängigkeit des Abstandes zur Oberkante. Eingezeichnet sind die Mittelwerte samt deren Standardabweichung sowie gestrichelt eine lineare Anpassung zwischen den Mittelwerten

4.1.1.2.5 Analyse der Hartmetalloberfläche nach den verschiedenen Prozessschritten

Die Hartmetalloberfläche der Probekörper durchläuft mehrere Prozessschritte vor einer CVD-Diamantbeschichtung und hat deshalb unterschiedliche Oberflächenzustände, siehe **Abbildung 3.1**. Nach Schleifen und der für die Diamantbeschichtung notwendigen chemischen Vorbehandlung sowie nach der Diamantdelamination wurde die Hartmetalloberfläche mit REM

und EDX untersucht, um Schlüsse aus der Elementzusammensetzung in diesem Zustand auf die Schichthaftung schließen zu können.
Das dominierende Element der EDX-Analyse dieser Oberflächen ist das Element Wolfram, da es bei allen Probenoberflächen mit großem Anteil vertreten ist. Es besitzt von allen in den hier verwendeten Hartmetallproben enthaltenen Elemente die mit Abstand größte Anzahl an Elektronen und wird am effizientesten zur charakteristischen Röntgenstrahlung durch den Primärelektronenstrahl des Elektronenmikroskops angeregt.
Der aufgrund von Bremsstrahlung angeregte Untergrund im Spektrum von Hartmetalloberflächen ist weitaus stärker ausgeprägt als bei Spektren von Oberflächen ohne Wolfram. Dies deutet darauf hin, dass Wolfram mit seiner hohen Ordnungszahl, und damit hohen Anzahl an Elektronen, wesentlich zu dieser Bremsstrahlung beiträgt.
Um die verschiedenen EDX-Spektren miteinander zu vergleichen, wurden alle Spektren über den Mittelwert der Bremsstrahlung in einem Bereich ohne Signale von anderen Elementen zwischen 3 keV und 6 keV normiert. Allerdings zeigt auch die Rauheit einen Einfluss auf das detektierte EDX-Signal. Da sich jedoch die Rauheit der unterschiedlichen Proben nach denselben Prozessschritten auf ähnlichen Niveau befindet, kann der Einfluss der Rauheit bei Vergleichen bei den selben Prozessschritten vernachlässigt werden.
Nur bei homogenen, ebenen und polierten Proben sind quantitative Aussagen über die Elementverteilung an der Probeoberfläche über eine EDX-Analyse sinnvoll. Diese Voraussetzungen sind bei den hier untersuchten Oberflächen nicht vollständig gegeben, weshalb die Elementverteilung nicht quantitativ angeben wird. Durch die unterschiedlichen Signalhöhen bei gleicher Normierung und nach denselben Prozessschritten lässt sich zumindest eine qualitative Aussage zur unterschiedlichen Elementverteilung der verschiedenen Proben treffen.

Hartmetalloberfläche im geschliffenen Zustand

Abbildung 4.20 zeigt eine REM-Aufnahme einer geschliffenen Hartmetalloberfläche in Draufsicht. Die von oben nach unten verlaufenden unterschiedlich tiefen Schleifriefen sind deutlich erkennbar. Facetten der Hartmetallkörner sind nicht erkennbar.

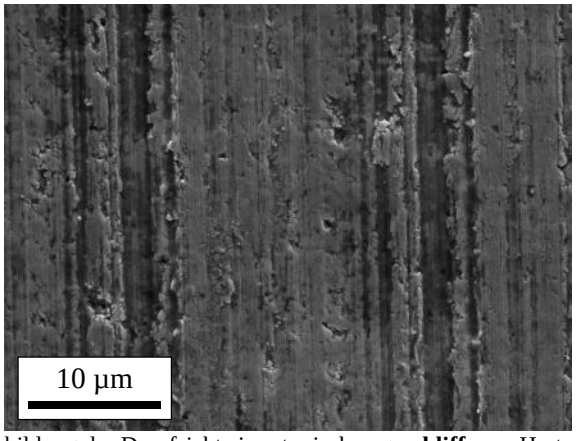


Abbildung 4.20: REM-Abbildung der Draufsicht einer typischen **geschliffenen** Hartmetalloberfläche

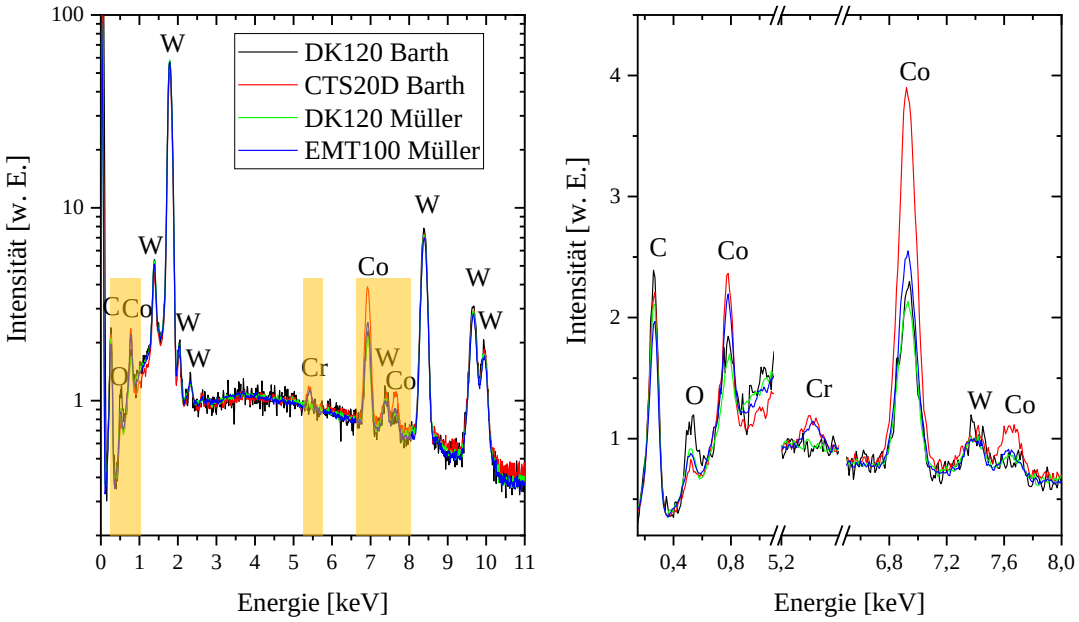


Abbildung 4.21: EDX-Analyse von **geschliffenen** Hartmetalloberflächen aus unterschiedlichen Hartmetallsorten von unterschiedlichen Schleiffirmen geschliffen. Die markierten Bereiche im linken Gesamtspektrum mit logarithmischer Auftragung sind im linken Diagramm vergrößert und linear aufgetragen.

Die auf die Intensität der Bremsstrahlung zwischen 3 keV und 6 keV normierten EDX-Spektren der geschliffenen Hartmetalloberflächen der unterschiedlichen Hartmetallsubstrate sind in **Abbildung 4.21** dargestellt. Bei allen Proben dominiert das Wolfram-Signal, zudem ist ein ausgeprägtes Kohlenstoffsignal vorhanden, wobei sich die Signalhöhe in den Spektren der verschiedenen Proben kaum unterscheidet. Sauerstoff ist in allen untersuchten Proben nachweisbar, das allerdings schwach ausgeprägte Sauerstoffsignal ist für DK120, das bei Barth geschliffen wurde, stärker als bei den anderen Proben. CTS20D, das hier verwendete Hartmetall mit dem höchsten Co-Gehalt, weist die ausgeprägtesten Co-Signale auf. Das Co-Signal für DK120 und EMT100 befinden sich auf vergleichbarem Niveau. Für die beiden Hartmetalle CTS20D und EMT100 konnte noch eindeutig ein Cr-Signal detektiert werden, Cr ist in DK120 unabhängig vom Schleifprozess nicht nachweisbar.

Hartmetalloberfläche im vorbehandelten Zustand

Nach der für eine CVD-Diamantbeschichtung notwendigen chemischen Vorbehandlung wurden die Oberflächen der Proben ebenfalls mittels Elektronenmikroskopie untersucht, zu sehen in **Abbildung 4.22**. Die einzelnen Hartmetallkörner und deren Größenverteilung ist in den REM-Bildern gut zu erkennen. Dabei weist DK120 die größten Körner auf und EMT100 die kleinsten.

Die Oberfläche hat sich zum geschliffenen Zustand, **Abbildung 4.20**, stark verändert. Eine Ausrichtung durch das Schleifen, wie beispielsweise Schleifriefen, sind in dieser Vergrößerung nicht erkennbar.

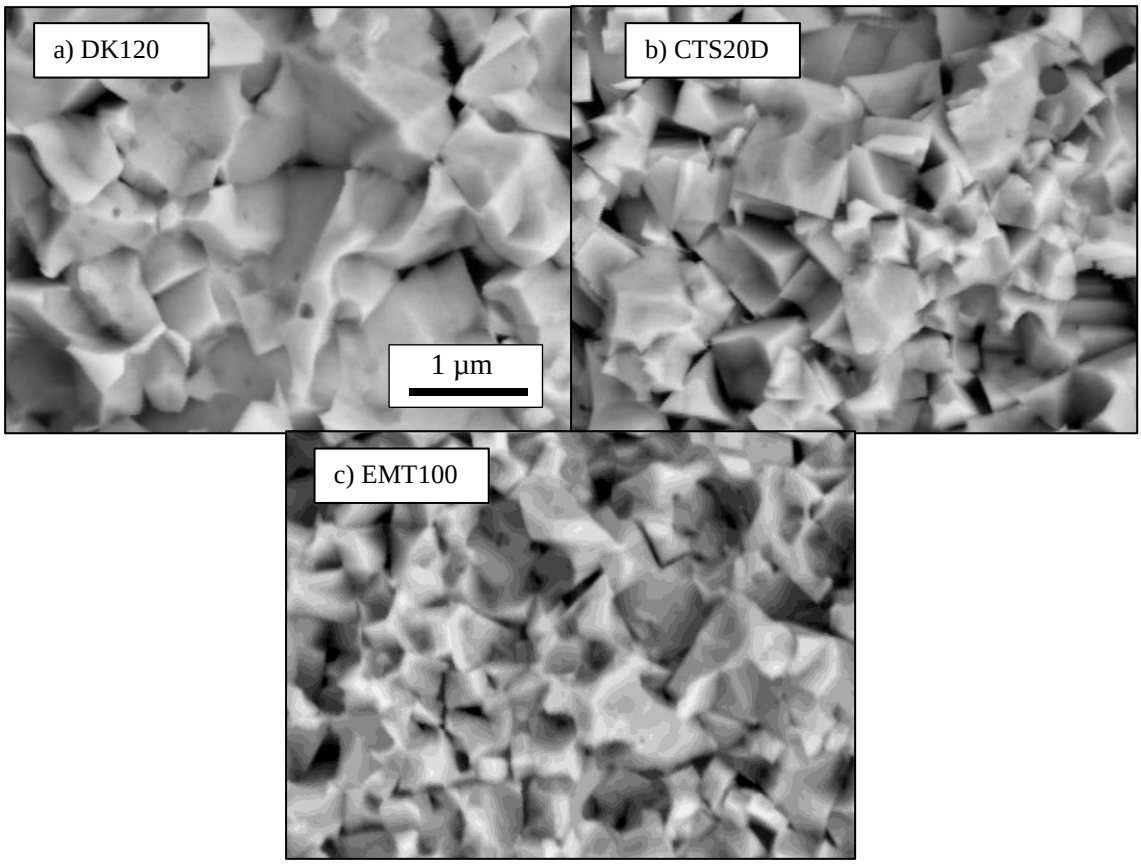


Abbildung 4.22: Draufsichts-REM-Aufnahmen der **vorbehandelten** Hartmetalloberfläche bei unterschiedlichen Hartmetallsorten: a) DK120; b) CTS20D; c) EMT100

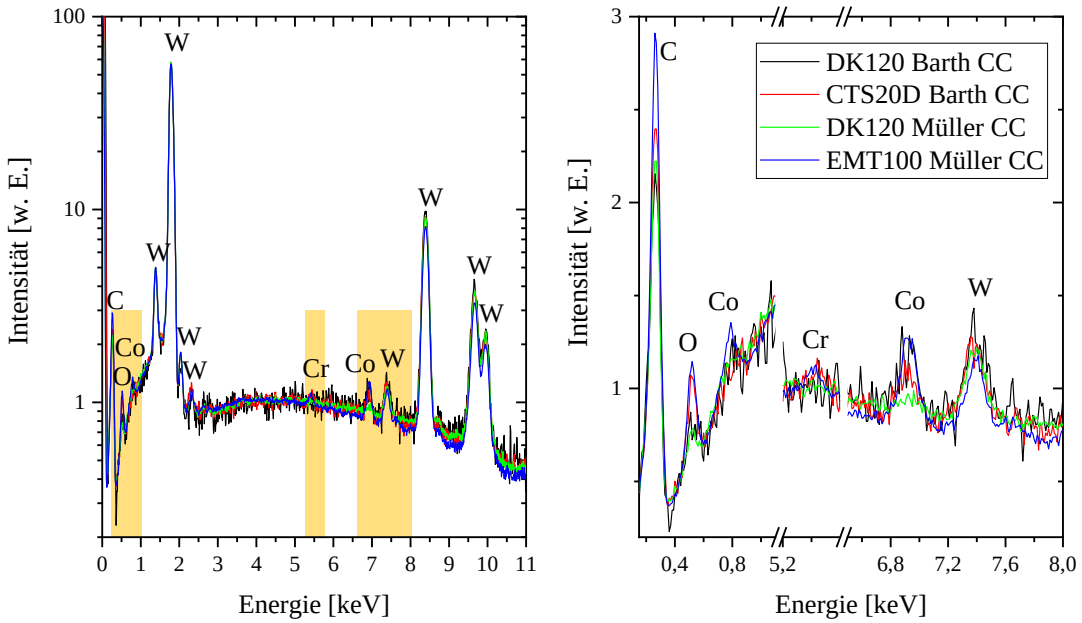


Abbildung 4.23: EDX-Analyse von für eine Diamantbeschichtung chemisch **vorbehandelten** Hartmetalloberflächen unterschiedlicher Hartmetallsorten, die von unterschiedlichen Schleiffirmen, Barth und Müller, geschliffen und alle von CarbonCompetence (CC) chemisch vorbehandelt wurden. Die im linken Diagramm mit logarithmischer Auftragung markierten Stellen sind im rechten vergrößert und linear dargestellt.

Abbildung 4.23 zeigt die EDX-Spektren der unterschiedlichen Hartmetallsorten nach der chemischen Vorbehandlung von CarbonCompetence.

Die Spektren zeigen ein niedrigeres Signal/Rausch-Verhältnis als die Spektren der geschliffenen Hartmetalloberfläche, was sich durch die höhere Rauheit nach dem Vorbehandeln erklären lässt.

Abgesehen von Wolfram ist das Kohlenstoffsignal wieder bei allen Proben vorhanden. Für EMT100 ist es etwas ausgeprägter als bei den anderen Proben. Das Kobaltsignal ist im Vergleich zur nur geschliffenen Oberfläche stark reduziert, aber noch vorhanden, wobei die Oberfläche von vorbehandeltem EMT100 etwas mehr Signal zeigt als die anderen Proben. Dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, dass sich an der Oberfläche noch Kobalt befindet, da die Informationstiefe bei EDX bei diesen Proben mehrere Mikrometer tief ist.
Auffällig ist, dass die von Barth geschliffene Proben ein höheres Sauerstoffsignal hervorrufen, selbst bei der gleichen Hartmetallsorte DK120. Das Cr-Signal lässt sich nicht mehr eindeutig vom Rauschen unterscheiden.

Hartmetalloberfläche nach Delamination der Diamantschicht

Abbildung 4.24 zeigt beispielhaft REM-Aufnahmen der Draufsicht der Oberfläche von freigelegtem Hartmetall nach der Diamantdelamination. Deutlich sind dabei die einzelnen charakteristischen Hartmetallkörner zu erkennen, es befindet sich also keine Flächen mit Diamantbeschichtung mehr auf der Probenoberfläche. In der elementsensitiven BSE-Aufnahme sind neben den hellen WC-Körnern noch dunkle Stellen zu sehen. Bei diesen muss es sich folglich um ein leichteres Element als Wolfram handeln. Es wird davon ausgegangen, dass es sich um einzelne Reste der Diamantbeschichtung handelt.

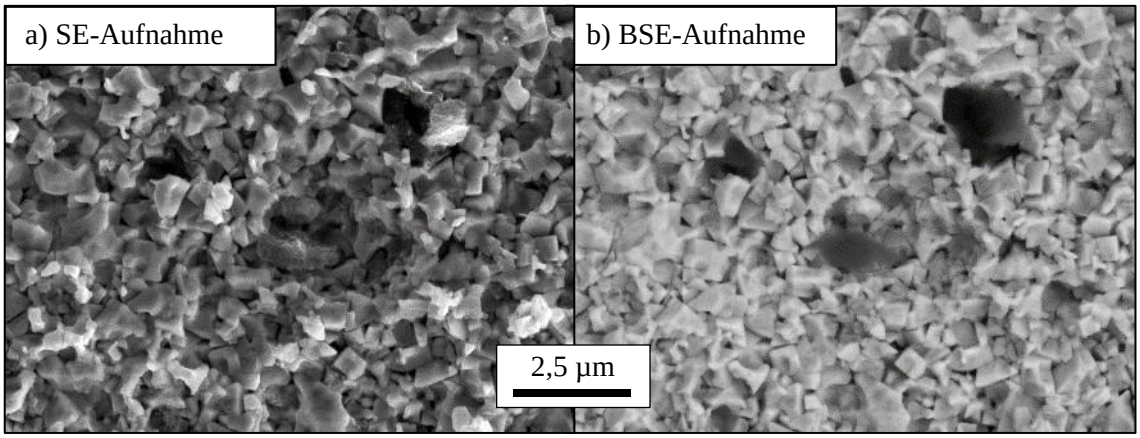


Abbildung 4.24: REM-Abbildung der Draufsicht einer freigelegten Hartmetalloberfläche **nach der Delamination** der Diamantbeschichtung: a) topologiesensitive SE-Aufnahme; b) elementsensitive BSE-Aufnahme

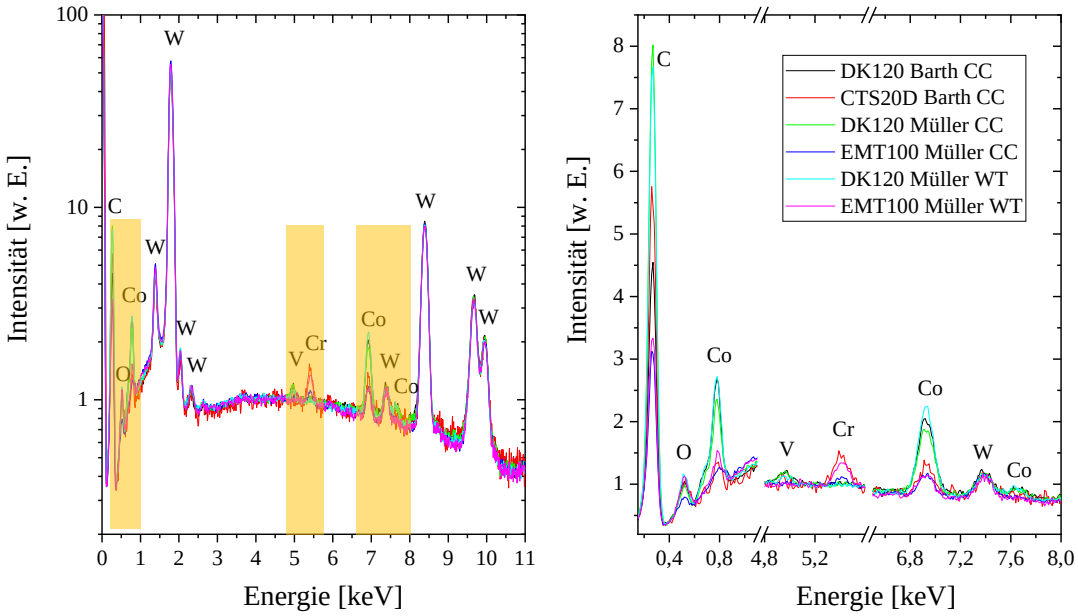


Abbildung 4.25: EDX-Analysen der freigelegten Hartmetalloberflächen **nach der Delamination** der Diamantbeschichtung auf unterschiedlichen Hartmetallsorten, von unterschiedlichen Schleiffirmen geschliffen und unterschiedlichen Beschichtern beschichtet, CC: CarbonCompetence, WT: Weber Technologies. Die im linken Diagramm mit logarithmischen Auftragung markierten Stellen sind im rechten vergrößert und linear dargestellt.

Die EDX-Spektren der nach der Diamantdelamination freigelegten Oberflächen, siehe **Abbildung 4.25**, zeigen deutliche Veränderungen im Vergleich zu den nur vorbehandelten Hartmetalloberflächen. Das Kohlenstoffsignal aller Proben ist, bis auf die Probe aus EMT100, höher als nach der Vorbehandlung. Dies kann auf Reste der Diamantbeschichtung zurückgeführt werden, die sich nicht von der Oberfläche gelöst haben und auf die es auch in dem REM-Abbildungen im elementsensitiven BSE-Modus, **Abbildung 4.24**, Hinweise gibt. Die Proben aus DK120, die von Müller geschliffen wurden, haben dabei das höchste Kohlenstoffsignal im EDX-Spektrum, gefolgt von der Probe aus CTS20D, der von Barth geschliffenen DK120-Probe und den beiden EMT100 Proben.
Unabhängig vom Schleifer oder Beschichter zeigt DK120 nach der Diamantdelamination die höchsten Co-Signale, gefolgt von CTS20D und EMT100.
DK120 weist kein Cr-Signal auf, dafür aber CTS20D und auffälliger Weise nur eine von zwei EMT100 Proben, was möglicherweise auf Inhomogenität im Hartmetallstab deuten kann.
Die Sauerstofflinie ist bei allen Proben im EDX-Spektrum detektierbar und bei allen Spektren mit gleicher Signalhöhe. Eine Ausnahme stellt nur eine EMT100-Oberfläche dar mit einem geringeren Sauerstoffsignal.
Bei dem Signal, das bei 5 keV sich bei allen Spektren der Hartmetallsorte DK120 leicht über dem Untergrund erhebt, handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um ein Signal des Elementes Vanadium, das als Additiv in dieser Hartmetallsorte hinzugefügt wird.

4.1.1.3 Bestimmung des Eckenradius der geschliffenen Vierkantproben

Der Eckenradius der Vierkantproben hat großen Einfluss auf die entstehenden Spannungen beim Belasten der Kante. Für das Modell zum Berechnen der Spannungen im Querschnitt der Kante ist die Kenntnis des Eckenradius zwingend notwendig. Bei den durch Zerteilen der Vierkantproben entstandenen Querschnittsflächen sowie bei den Oberseiten der Oberkante nach **Abbildung 3.2** wurden über REM-Aufnahmen die Eckenradien ausgemessen. Die Untersuchungen hierzu fanden sowohl bei Proben im geschliffenen Zustand als auch nach der Diamantbeschichtung statt, um den Einfluss der Vorbehandlung auf den Eckenradius mit

untersuchen zu können. Unterschieden werden die Proben nach dem Schleifer, der den Vierkant geschliffen hat und der Hartmetallsorte.

Abbildung 4.26 zeigt zwei REM-Aufnahmen zur Ermittlung des Eckenradius der von Müller geschliffenen und sandgestrahlten Vierkantproben im geschliffenen Zustand. Dabei ist links in a) die Draufsicht auf die Oberkante abgebildet und rechts in b) die Bruchfläche mit ca. 10 mm Abstand zur Probenoberkante. Auf der Oberfläche der Oberkante sind längliche Schleifriefen erkennbar und alle Kanten sind abgerundet. Bei der Bruchfläche ist das freigelegte spröde Hartmetall sichtbar und bei beiden Aufnahmen der gemessene Eckenradius eingezeichnet.

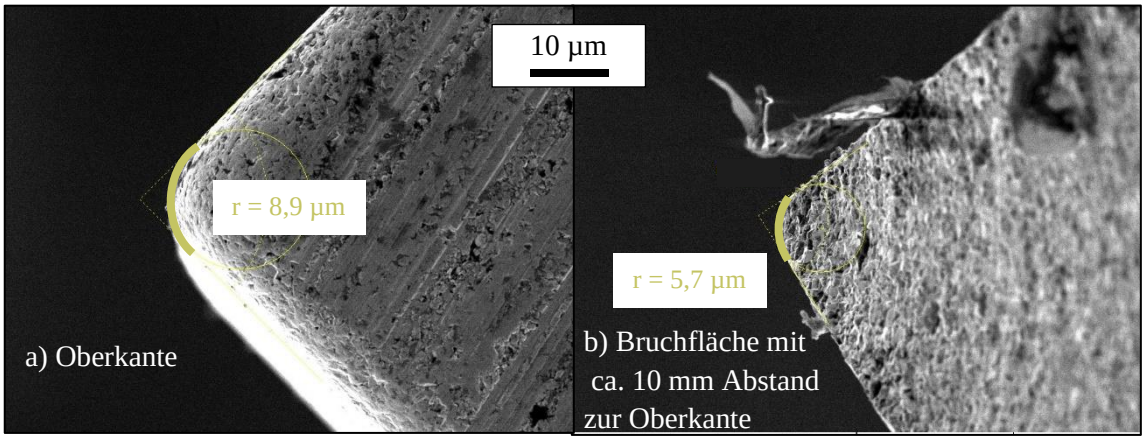


Abbildung 4.26: REM-Aufnahmen zur Bestimmung des Eckenradius von von **Müller** geschliffenen und sandgestrahlten Proben. a) Draufsicht auf die Oberseite der Probe. b) Blick auf eine Querschnittsbruchfläche mit ca. 10 mm Abstand zur Oberkante.

In **Abbildung 4.27** ist die REM-Aufnahme des Querschnitts einer diamantbeschichteten Hartmetallprobe gezeigt, um damit den Eckenradius zu bestimmen. Links ist in a) die Aufnahme gezeigt, die über Sekundärelektronen erstellt wurde und somit topologiesensitiv ist, und rechts in b) die über rückgestreute Elektronen, was eine elementsensitive Darstellung ergibt. Bei beiden Aufnahmen ist die gleichmäßig dicke Diamantschicht gut auf dem Hartmetallsubstrat erkennbar, wobei bei der elementsensitiven Aufnahme der Kontrast zwischen hellen Hartmetallsubstrat und dunkler Diamantschicht viel höher ist. In dieser Aufnahme ist auch die Rauheit des vorbehandelten Randbereichs des Hartmetallsubstrates deutlicher erkennbar, die den genauen Eckenradius des Hartmetallsubstrates nur mit einer gewissen Unsicherheit bestimmen lässt. Die Diamantschicht legt sich gleichmäßig um den Eckenradius, so dass der äußere Eckenradius der Beschichtung und der innere Eckenradius des Substrates annähernd denselben Mittelpunkt besitzen. Damit ist der Radius der Beschichtung um die Schichtdicke größer als der des Substrates.

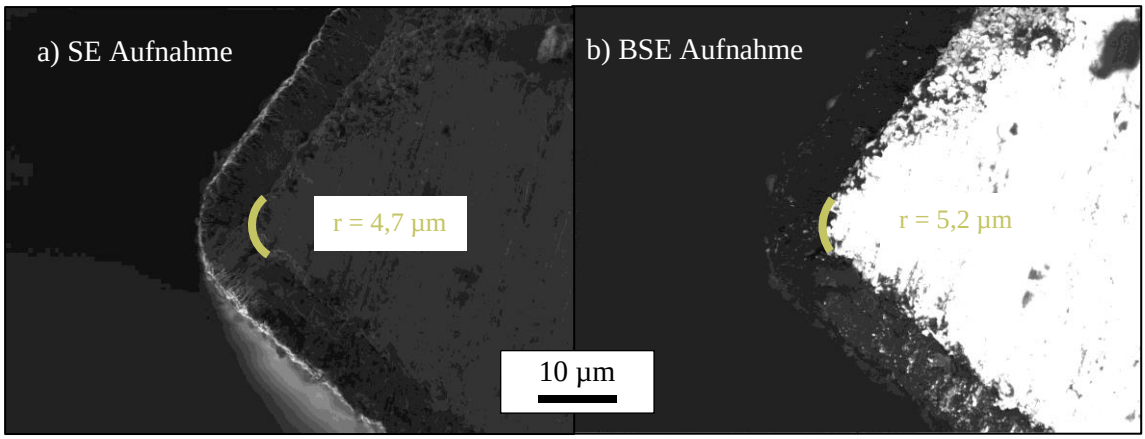


Abbildung 4.27: Beispielbild für die Bestimmung des Eckenradius über REM-Aufnahmen an von **Müller** geschliffenen und sandgestrahlten Proben nach der Vorbehandlung und Diamantbeschichtung. a) SE-Aufnahme. b) BSE-Aufnahme

Beispiel-REM-Aufnahmen des Querschnitts von diamantbeschichteten Vierkantproben, bei denen das Hartmetallsubstrat von Barth geschliffen ist und nach dem Schleifen nicht sandgestrahlt wurde, sind in **Abbildung 4.28** dargestellt. Dabei zeigt a) die Bruchfläche einer mit dem Beschichtungstyp „mikro“ beschichteten Hartmetallvierkantprobe aus CTS20D und b) einen geschliffenen Querschnitt der Bruchfläche einer Probe aus dem Hartmetall DK120 beschichtet mit dem Schichttyp „nano“.
Bei der Probe CTS20D liegt die Beschichtung gleichmäßig über dem relativ kleinen Eckenradius und beide Eckenradien, die der Beschichtung und die des Hartmetallsubstrates, besitzen annähernd den gleichen Mittelpunkt.
Für die Probe aus DK120 ist der Eckenradius nicht eindeutig bestimmbar, da der Übergang zwischen Substrat und Diamant zumindest teilweise aufgrund der Rauheit der Grenzfläche in dunklen Bereichen liegt. Der eingezeichnete gelbe Kreis zeigt lediglich einen Vorschlag für einen Eckenradius, der vor allem die Abweichung zwischen einem geometrisch perfekten Kreis und der tatsächlich gegebenen Geometrie zeigt.

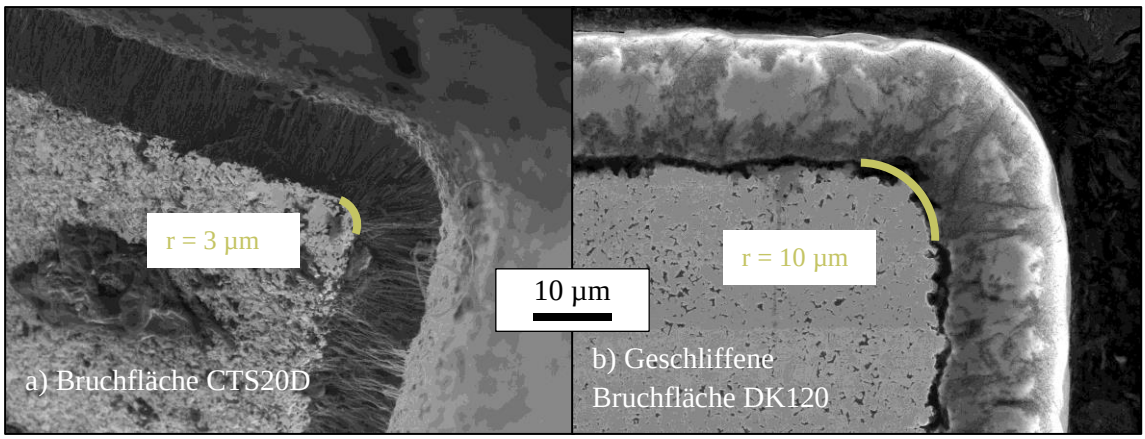


Abbildung 4.28: Beispielaufnahmen der REM-Messung des Eckenradius von **Barth** geschliffenen Proben nach der Vorbehandlung und Diamantbeschichtung. a) Bruchfläche mit Vierkant aus CTS20D und mikrokristalliner Diamantbeschichtung. b) Geschliffene Bruchfläche mit Vierkant aus DK120 und nanokristalliner Diamantbeschichtung

Die Mittelwerte mit Standardabweichung aller Messungen der Eckenradien sind in **Abbildung 4.29** zusammengefasst. Im von Müller geschliffenen Zustand besitzen sowohl bei EMT100 als auch bei DK120 die Proben direkt an der Oberkante einen größeren Eckenradius als in Bereichen entlang der Kante mit einem Abstand zur Oberkante. Im Vergleich zwischen dem nur

geschliffenen Zustand und nach chemischer Vorbehandlung und Diamantbeschichtung ändert sich der Radius nicht wesentlich, sondern liegt bei beiden Substraten im jeweils selben Bereich. Bei Vierkantproben geschliffen von Barth wird bei Hartmetallsubstraten aus CTS20D ein geringerer Eckradius gemessen als bei Proben aus dem Hartmetall DK120. Die von Barth geschliffenen Proben weisen dabei eine höhere Streuung auf als die von Müller geschliffenen Vierkantproben.

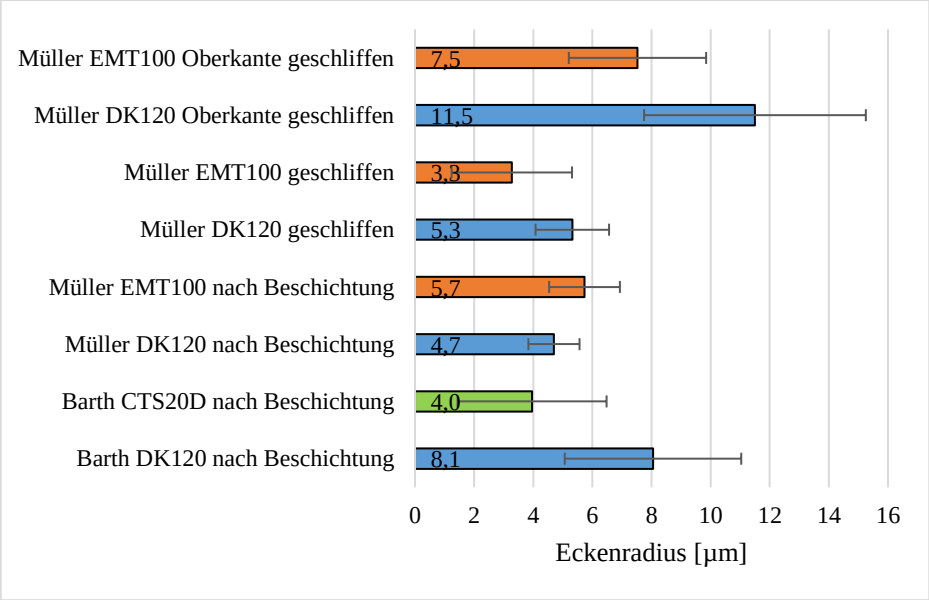


Abbildung 4.29: Über REM-Aufnahmen ermittelte Eckenradien der Hartmetallvierkantproben. Eingezeichnet sind der Mittelwert und die Standardabweichung

Wie anhand von **Abbildung 4.28** b) erläutert, kann der Eckenradius nicht immer eindeutig bestimmt werden, weshalb die auf diese Weise bestimmten Werte des Eckenradius mit einer gewissen Unsicherheit zu betrachten sind.

4.1.2 Raman Spektroskopie

Mit Hilfe der Raman Spektroskopie wird die Diamantschicht charakterisiert und aus den Spektren können die Bindungsverhältnisse untersucht werden. Auf die Funktionsweise der Raman Spektroskopie wird in Abschnitt 3.2.4 eingegangen. In diesem Abschnitt wird auch die Auswertung von Raman Spektren von CVD-Diamant ausführlich beschrieben.

Die hier vorgestellten Untersuchungen mit Raman Spektroskopie wurden an unterschiedlichen Raman Spektrometern durchgeführt, wobei die Anregung mit Lasern unterschiedlicher Wellenlängen erfolgte. Eine Auflistung der Messbedingungen ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Messbedingungen der unterschiedlichen Raman Messungen

Nr.	Anregungsfrequenz	Vergrößerung	Messfleckdurchmesser	Ansicht	Gitter	Mindestanzahl an auswertbaren Messungen bei Diamant auf Si-Proben	Messposition	Spektrometer
			µm		Linien/mm			
1	514,5 nm	50x	ca. 2	Draufsicht	2400	4	Nachvollziehbar über Längsachse des Wafers verteilt	Renishaw System 1000
2	532 nm	100x	ca. 1	Bruchfläche	2400	11	Tiefenabhängige Messungen	Renishaw inVia[4]
3	532 nm	50x	ca. 2	Draufsicht	2400	4	zufällig auf Probe verteilt	
4	633 nm	50x	ca. 2	Draufsicht	2800	3	zufällig auf Probe verteilt	
5	532 nm	5x	ca. 20	Draufsicht	2400	4	zufällig auf Probe verteilt	
6	633 nm	5x	ca. 20	Draufsicht	2800	3	zufällig auf Probe verteilt	
7	325 nm	15x	ca. 30	Draufsicht	3600	3	zufällig auf Probe verteilt	Horiba LabRAM Odyssey[5]
8	532 nm	20x	ca. 40	Draufsicht	1800	1		

Verwendet wurden für die Raman Messungen unterschiedliche Raman Spektrometer. Das „Renishaw System 1000“ vom IAM KIT verwendet zur Anregung einen Argon-Ionen-Laser mit einer Wellenlänge im grünen Bereich mit 514,5 nm. Für diesen Messaufbau wird eine spektrale Auflösung von 1 cm^{-1} angegeben. Die Spektrometereinstellungen wurden dabei an jedem Messtag über das Si-Signal von monokristallinem Silizium kalibriert. Beim „Horiba LabRAM Odyssey“, ebenfalls am IAM KIT, konnten zwei verschiedene Anregungswellenlängen eingesetzt werden, nahultraviolettes Licht mit 325 nm und grünes Licht mit 532 nm Wellenlänge. Das „Renishaw inVia“ am Center for Nanointetration Duisburg-Essen (CENIDE) der Universität Duisburg-Essen verwendet ebenfalls zwei verschiedene Anregungswellenlängen, grünes Licht mit 532 nm und rotes Licht eines mit 633 nm Wellenlänge.

Die Intensität der Raman Signale der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen hängt stark von der Anregungswellenlänge ab [Klauser et al., 2010]. Damit ermöglicht eine Variation der Anregungswellenlänge, die beobachteten Raman Signale besser voneinander zu unterscheiden.

[4] Die Raman Messungen am Renishaw inVia wurden mit freundlicher Unterstützung von Dr. Ulrich Hagemann, CENIDE, durchgeführt.

[5] Die Raman Messungen am Horiba LabRAM Odyssey wurden mit freundlicher Unterstützung von Andreas Meier, IAM KIT, durchgeführt.

Die in Tabelle 4.1 aufgeführten Messansichten beziehen sich auf die Untersuchungen der vier Diamantbeschichtungen mit unterschiedlicher Morphologie und Kristallinität auf Silizium. Neben den Diamantproben auf Silizium wurden noch die Diamantbeschichtungen auf Hartmetall mittels Raman Spektroskopie charakterisiert. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Raman Untersuchungen an den Diamantbeschichtungen gruppiert nach deren Substrat vorgestellt.

4.1.2.1 CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium

Zunächst werden repräsentative Raman Spektren der vier verschiedenen Diamantschichten „nano“, „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ bei unterschiedlichen Anregungsfrequenzen gezeigt. Der Verlauf der Raman Signale wurde approximiert mit Anpassungskurven, die über das Vorgehen nach Abschnitt 3.2.4 generiert wurden. Diese Art der Auswertung erlaubt einen Vergleich der Charakteristika der Spektren.
Danach werden die über die Approximation des Spektrumsverlaufs über der Wellenzahl ermittelten Kennwerte verglichen, um die Homogenität der Diamantschichten zu ermitteln sowie die normierte Untergrundsteigung m/I_G, die Linienposition des G-Bandes x_G sowie das Diamant-Raman-Signal A_{Dia} der verschiedenen Messungen genauer zu vergleichen.

4.1.2.1.1 Vergleich von Einzelspektren

In **Abbildung 4.30**, **Abbildung 4.31** und **Abbildung 4.32** sind jeweils die Raman Spektren in Draufsicht bei einer Anregung von 514,5 nm, 325 nm bzw. 633 nm der Oberfläche der vier Diamantbeschichtungen „nano“, „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ und deren Anpasskurven dargestellt.

4.1.2.1.1.1 Anregung mit 514,5 nm

Abbildung 4.30 zeigt den Verlauf des Raman Spektrums bei einer Anregung mit 514,5 nm der vier CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium in Draufsicht.
Bei der Beschichtung „nano“ sind im Raman Spektrum Bänder bei 1143 cm^{-1}, 1469 cm^{-1}, 1341 cm^{-1} und 1562 cm^{-1} erkennbar. Die beiden ersten Bänder können TPA zugeordnet werden und sind in der Abbildung mit UNCD1 und -2 gekennzeichnet. Die weiteren Signale können dem D- und dem G-Band zugeordnet werden. Zusätzlich ist das D-sp^3 Signal bei 1220 cm^{-1} für kleine Diamantcluster als Einzelkurven der Approximation des Intensitätsverlaufs eingezeichnet. Die Diamant-Raman-Linie ist nicht erkennbar. Das Untergrundsignal des gesamten Spektrums steigt leicht an.
Der Verlauf der Intensität der Raman Messung bei der Diamantschicht „hypernano“ bei einer Anregung von 514,5 nm gleicht dem der Diamantschicht „nano“, nur ist hier zusätzlich noch eine weitere, im Vergleich zu den anderen beobachteten Bändern schmale Linie bei 1332 cm^{-1} erkennbar. Diese Linie kann als Diamant-Raman-Signal interpretiert werden und ist mit den anderen Signalen der Approximation des Verlaufes in das Diagramm eingezeichnet. Die Untergrundsteigung ist ausgeprägter als bei der Schicht „nano“.
Im Gegensatz zu den Schichten „nano“ und „hypernano“ sind bei den Raman Spektren der Diamantschichten „mikro fein“ und „mikro grob“ keine auf TPA zurückzuführenden Signale erkennbar. Die Approximation ist ohne Berücksichtigung des D-sp^3-Signals durchgeführt worden. Das Diamant-Raman-Signal ist im Raman Spektrum der Schicht „mikro grob“ am stärksten ausgeprägt gefolgt vom Spektrum der Schicht „mikro fein“, welches immer noch eine höhere Intensität aufweist als das der Schicht „hypernano“. Die Untergrundsteigung ist bei den Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ stärker steigend als bei den Schichten „nano“ und „hypernano“.

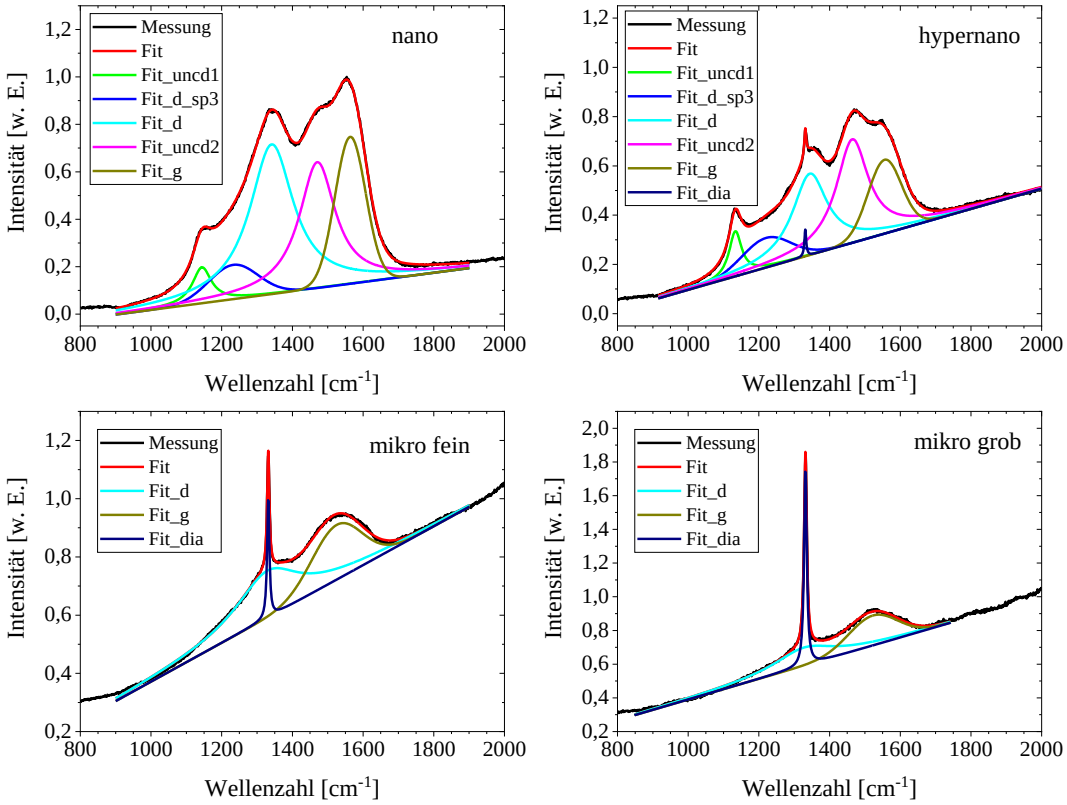


Abbildung 4.30: Raman Spektren mit Anpassungskurven bei einer grünen Anregung mit **514,5 nm** der unterschiedlichen Diamantbeschichtungen auf Silizium in der Draufsicht bei 50-facher Vergrößerung

Bei der Draufsichtsmessung der Probe „mikro grob“ ist in drei von sechs Messungen die Si-Raman-Linie bei 520 cm^{-1} nicht stark aber eindeutig erkennbar. Bei der Schicht „mikro fein“ sowie der „nano“- und „hypernano“-Schicht ist diese Linie nicht detektierbar.

4.1.2.1.1.2 Anregung mit 325 nm

Abbildung 4.31 zeigt den Verlauf des Raman Spektrums bei einer Anregung mit 325 nm der vier CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium.

Bei allen Raman Untersuchungen der vier Diamantschichtmorpholgien ist bei Anregung im nahen UV das Diamant-Raman-Signal vorhanden. Dieses dominiert bei den Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ das Spektrum.

Die Untergrundsteigung ist bei allen vier Spektren leicht abfallend.

Bei den Schichten „nano“ und „hypernano“ kann noch eine schwach ausgeprägte Schulter bei 1180 cm^{-1} festgestellt werden, die auf das Vorhandensein von TPA hindeutet.

Bei allen vier Spektren tritt das Signal des D- und G-Bandes auf. Anders als bei der Anregung mit 514,5 nm können jedoch neben dem G-Band im Bereich um 1580 cm^{-1} keine weiteren auf TPA hindeutende Bänder beobachtet werden.

Ein Si-Signal bei 520 cm^{-1} konnte nur bei zwei von drei Spektren der Probe „mikro grob“ erkannt werden.

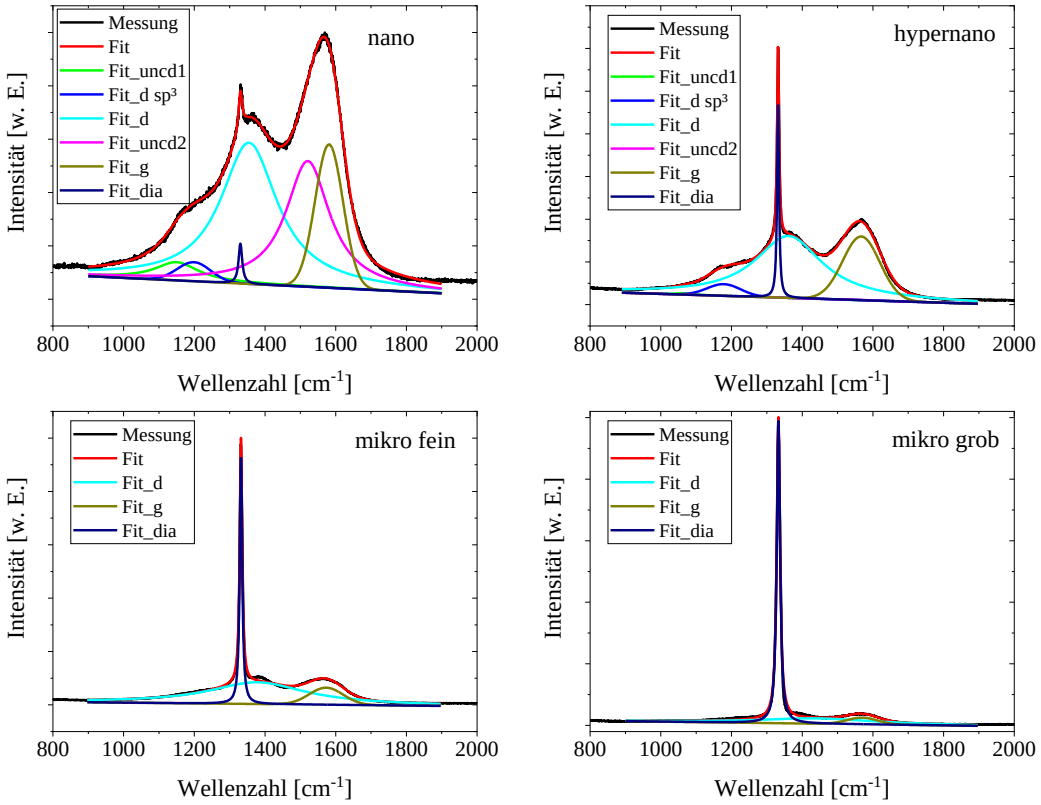


Abbildung 4.31: Raman Spektren und mit Anpassungskurven bei einer ultravioletten Anregung von **325 nm** der Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Silizium in der Draufsicht bei 15-facher Vergrößerung

4.1.2.1.1.3 Anregung mit 633 nm

Bei einer Anregung mit 633 nm ist im Raman Spektrum bei allen vier Diamantbeschichtungen ein ausgeprägtes D- und G-Band vorhanden. Die Diamant-Raman-Line ist bei allen Proben bis auf die Schicht „nano“ beobachtbar. Dabei ist dieses Signal am wenigsten ausgeprägt beim Spektrum der Schicht „hypernano“ und am deutlichsten bei Schicht „mikro grob“.

Andere ausgeprägte Signale sind nicht vorhanden. Mögliche weitere vorhandene TPA-Signale sind in die Anpassung der Spektren der Schichten „nano“ und „hypernano“ mit eingezeichnet.

Alle Spektren haben eine leichte Schulter im Bereich um 1100 cm^{-1} sowie eine positive Untergrundsteigung.

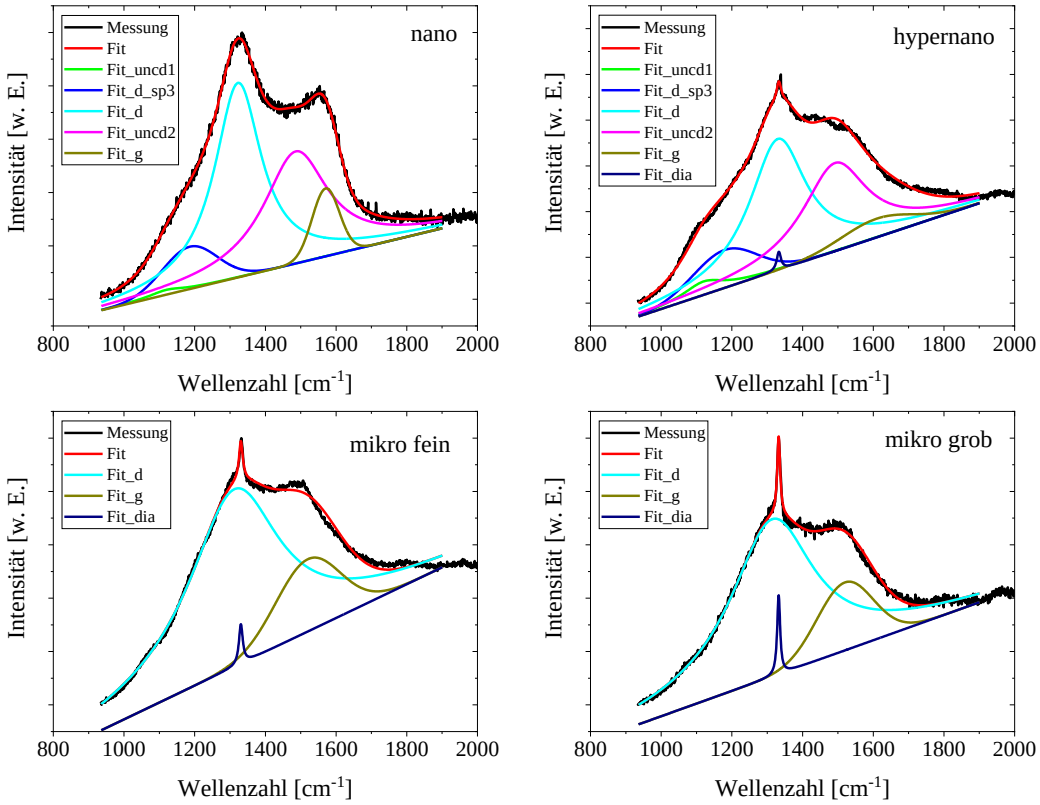


Abbildung 4.32: Raman Spektren und mit Anpassungskurven bei einer roten Anregung von **633 nm** der unterschiedlichen Diamantbeschichtungen auf Silizium in der Draufsicht bei 5-facher Vergrößerung

4.1.2.1.1.4 Vergleich der Raman Spektren bei grüner Anregung mit 514,5 nm und 532 nm

In **Abbildung 4.33** sind die Raman Spektren der vier Diamantproben auf Silizium mit Anregung mit grünem Licht mit leicht variierter Wellenlänge dargestellt, die an unterschiedlichen Spektrometern aufgenommen wurden. Verglichen werden dabei die Messungen Nummer 1 (Renishaw System 1000, 50x vergrößert, 514,5 nm Anregung), 3 (Renishaw inVia, 50x vergrößert, 532 nm Anregung) und 8 (Horina LabRAM Odyssey, 20x Vergrößert, 532 nm Anregung) nach Tabelle 4.1. Bei der Anregung der Raman Spektren wurden unterschiedliche Objektive und damit Vergrößerungen verwendet, was einen unterschiedlich großen Anregungsfleck auf der Probenoberfläche zur Folge hat. Es konnte nicht sichergestellt werden, dass alle Messungen an exakt derselben Messstelle durchgeführt wurden.

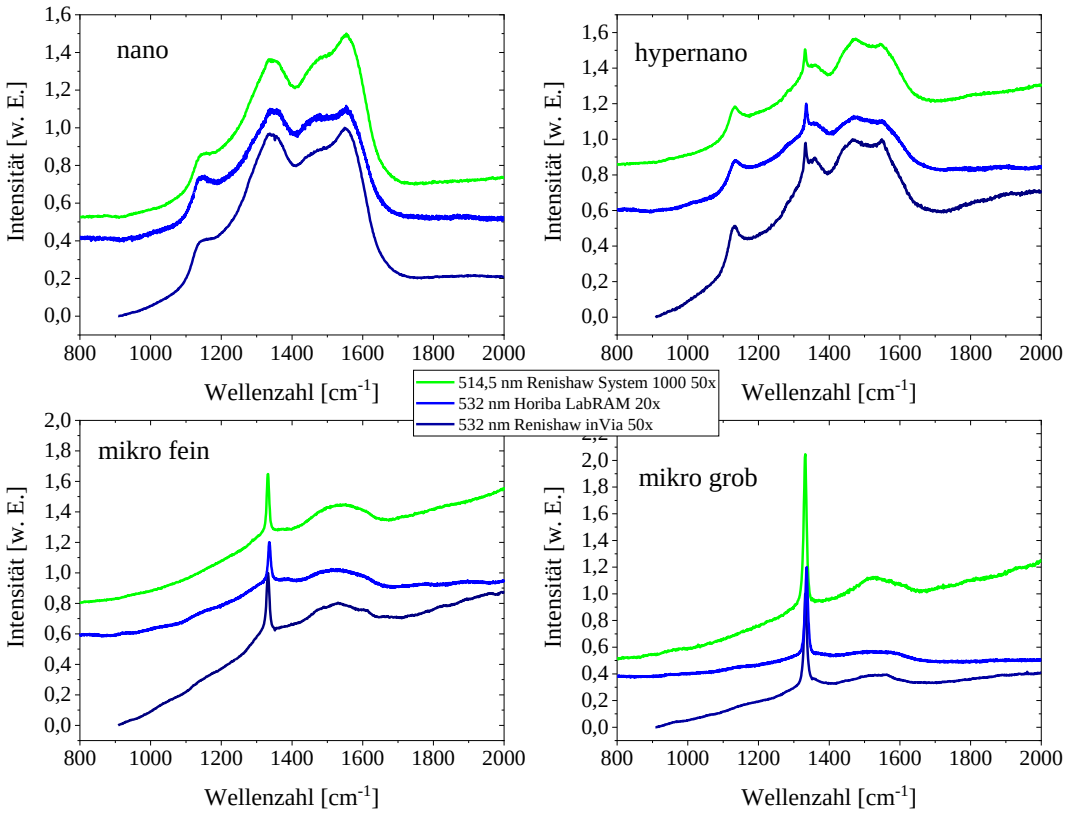


Abbildung 4.33: Vergleich der Raman Spektren in Draufsicht der unterschiedlichen Diamantproben auf Silizium bei **grüner Anregung** unterschiedlicher Wellenlängen und Aufnahme mit unterschiedlichen Spektrometern. Die Vergrößerung des jeweilig verwendeten Objektivs ist mit angegeben.

Bei allen Spektren einer Beschichtung sind die gleichen ausgeprägten Raman Signale zu beobachten. Im Vergleich der Raman Spektren eines Probentyps aber unterschiedlichen Spektrometern zeigt sich ein Unterschied in der Untergrundsteigung. Diese ist bei Messungen an den beiden Renishaw-Geräten höher als bei einer Messung mit dem hier verwendeten Gerät von Horiba. Trotz der unterschiedlichen Anregungswellenlänge der Renishaw Geräte, mit 514,5 und 532 nm, ist der Verlauf der Raman Spektren dieser beiden Messgeräte sehr ähnlich und unterscheidet sich deutlich im Untergrundsignal vom Spektrum gemessen mit dem Horiba Gerät mit der Anregung 532 nm. Ein Einfluss des Messgeräts auf das Raman Spektrum ist somit vorhanden.

Die wellenlängenabhängige Übertragungsfunktion der gesamten Optik von Anregung bis zur Detektion kann sich von Spektrometer zu Spektrometer unterscheiden. Deshalb ist es zu erwarten, dass an unterschiedlichen Spektrometern unterschiedliche Spektren detektiert werden.

4.1.2.1.1.5 Einfluss der Anregungswellenlänge

In **Abbildung 4.34** werden für alle vier verschiedenen Diamantschichten auf Silizium die Raman Spektren bei Anregung mit unterschiedlichen Wellenlängen verglichen. Hier zeigt sich deutlich, wie stark die einzelnen Raman Signale von der Anregungswellenlänge abhängen.

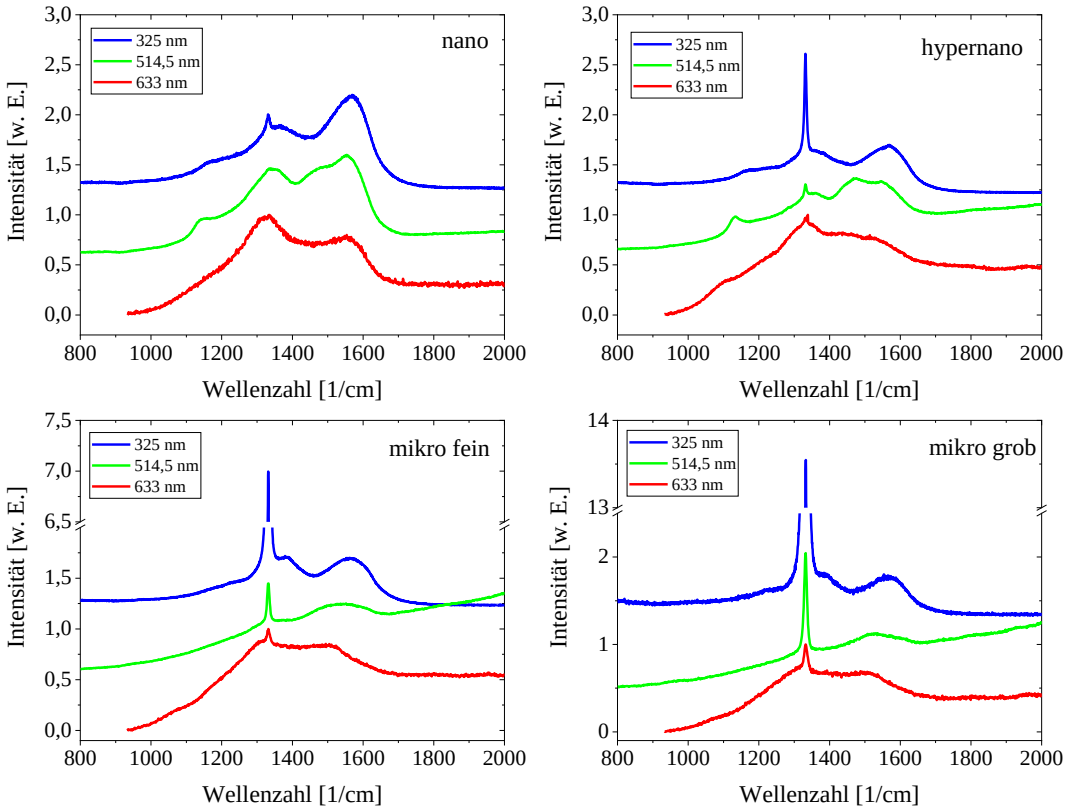


Abbildung 4.34: Vergleich der Raman Spektren der vier verschiedenen Diamantproben auf Silizium bei Anregung mit Lasern unterschiedlicher Wellenlängen.

Die Intensität der Diamant-Raman-Linie steigt mit abnehmender Wellenlänge der Anregung, also bei Anregung mit höherer Energie, bei allen Diamantbeschichtungen deutlich an. Dies ist ebenfalls beim G-Band der Fall.
Die beiden TPA-Signale sind nur bei grüner Anregung eindeutig trennbar.
Die Untergrundsteigung ist bei grüner Anregung am größten.

4.1.2.1.2 Vergleich der Werte der Signale nach den approximierten Spektrumsverlauf

4.1.2.1.2.1 Homogenität der Diamantbeschichtungen

Um zu prüfen, ob die Morphologie in den einzelnen Schichten über die gesamte Beschichtungsfläche und Schichtdick homogen sind, wurden Raman Untersuchungen an verschiedenen Messstellen durchgeführt. **Abbildung 4.35** zeigt im oberen Bereich schematisch die Achsen, entlang derer die Raman Messungen stattgefunden haben.
Im linken Bereich sind die Querschnittsmessungen auf der Bruchfläche dargestellt. Dabei dient der Abstand zur Grenzfläche als Vergleichsgröße zur Bestimmung der Homogenität entlang der Tiefe der Diamantbeschichtungen. Die Raman Messungen im Querschnitt wurden Laserlicht mit 532 nm angeregt. Gemessen wurde entlang der Tiefenachse von der Grenzfläche ausgehend bis zur Oberseite der einzelnen Beschichtungen. Es muss jedoch bei der Interpretation der Messwerte über dem Querschnitt mitberücksichtigt werden, dass der Messfleck des die Raman Spektren anregenden Laserlichts auf der Probenoberfläche einen Durchmesser von ca. Ø1 µm besitzt und somit innerhalb einer Messung Informationen aus Bereichen der Probe mit zumindest leicht unterschiedlichem Abstand zur Grenzfläche stammen.
Im rechten Bereich der **Abbildung 4.35** sind die Messungen in Draufsicht entlang der Mittelachse der Probenfläche dargestellt. Zur Angebe der Positionierung der einzelnen Messpunkte wurde der Mittelpunkt der runden Probe als Nullpunkt der Achse festgelegt. Diese

Draufsichtsmessungen wurden mit einer Anregung von 514,5 nm durchgeführt. Der Durchmesser des Messfleckes beträgt bei diesen Raman Messungen ca. Ø2 µm und liegt damit in bei der selben Größenordnung der Diamantkorngrößen der Schicht „mikro grob“.
Sowohl die Querschnitts- als auch die Draufsichtsmessungen fanden mit Anregung einer grünen Wellenlänge statt, weshalb die Ergebnisse bedingt miteinander vergleichbar sind.

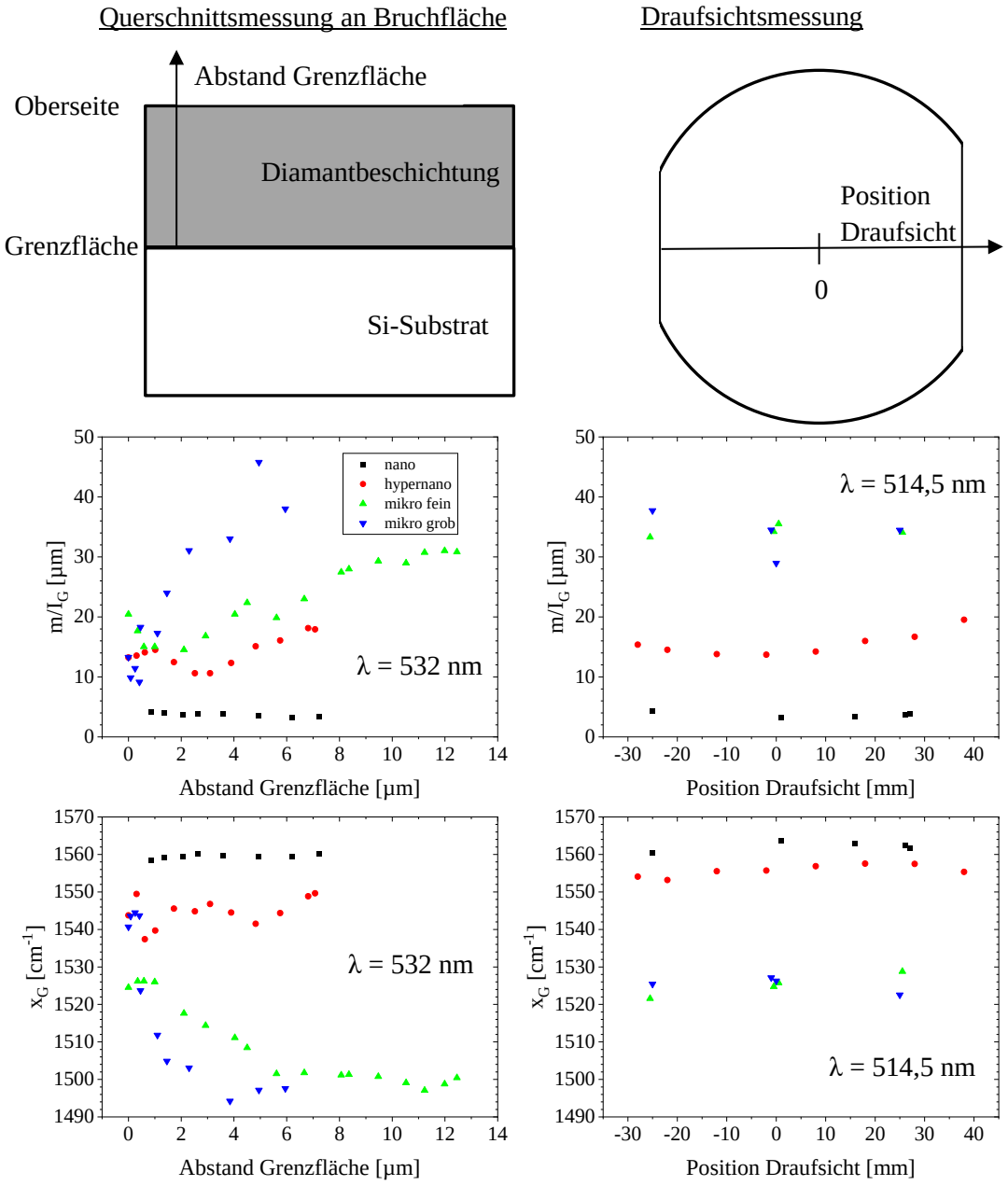


Abbildung 4.35: Vergleich der Ergebnisse aus den Raman Messungen im Querschnitt an der Bruchfläche bei Anregungswellenlänge 532 nm mit denen der Draufsicht auf die Probenoberfläche bei Anregungswellenlänge 514,5 nm. Oben: schematische Darstellung der Messposition im der Bruchfläche und in der Draufsicht; Mitte: Untergrundsteigung normiert über der Intensität des G-Signals aufgetragen über dem Abstand zur Grenzfläche sowie der Position auf der Probenoberfläche; Unten: Lage des G-Signals über dem Abstand zur Grenzfläche sowie der Position auf der Probenoberfläche entlang der eingezeichneten Mittelachse.

Ausgewertet wurden dabei die einzelnen Raman Spektren in den beiden mittleren Diagrammen nach der Untergrundsteigung m normiert mit der Linienhöhe des G-Signals I_G und in den unteren Diagrammen nach der Lage des G-Bands x_G, jeweils über der Position der Messung.

Ergebnisse der Untersuchungen in Draufsicht

Bei den Draufsichtsmessungen entlang der Mittelachse der Probenoberfläche ist die auf die Intensität des G-Bandes I_G normierte Untergrundsteigung m und die Lage des G-Bandes x_G über die Messposition für die einzelnen Diamantbeschichtungen relativ konstant. Dies deutet darauf hin, dass sich die Morphologie über die gesamte Probenfläche nicht bzw. nur geringfügig ändert.

Bei den Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ ist die normierte Untergrundsteigung am höchsten mit Werten um 34 µm, gefolgt von der Schicht „hypernano“ mit um die 16 µm. Die Schicht „nano“ weist im Vergleich zu den anderen Schichten mit um die 4 µm die niedrigste normierte Untergrundsteigung auf.

Bei Raman Messungen der Probe „nano“ liegen die Werte der Lage des G-Bandes x_G im Vergleich zu den Messungen der anderen Proben mit etwa 1562 cm^{-1} am höchsten, gefolgt der Probe „hypernano“ mit um die 1556 cm^{-1}. Die Messungen an den Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ ergaben für die Position des G-Bandes deutlich zu niedrigeren Wellenzahlen verschobene Werte um 1526 cm^{-1}.

Ergebnisse aus den Querschnittsmessungen

Bei den Querschnittsmessungen ist die normierte Untergrundsteigung m/I_G der Schicht „nano“, wie bei den Untersuchungen in Draufsicht, am geringsten und liegen mit um die 4 µm bei den selben Werten. Zudem zeiget diese, im Gegensatz zu den anderen drei Proben, keine Abhängigkeit über dem Abstand zur Grenzfläche.

Bei den anderen drei Diamantbeschichtungen gibt eine deutliche Abhängigkeit vom Abstand zur Grenzfläche. Sehr nah an der Grenzfläche, mit Abständen zur Grenzfläche von weniger ca. 2 µm, liegt der Wert der normierten Untergrundsteigung m/I_G bei allen drei Proben im Bereich zwischen 9 µm und 21 µm, nahe der Oberseite werden die Werte ähnlich denen aus den Draufsichtsmessungen erreicht.

Bei der Schicht „hypernano“ fallen mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche die Werte der normierten Untergrundsteigung bis zu einem Abstand von ca. 3 µm von um die 14 µm zunächst wieder auf um die 10 µm ab, bevor diese wieder zur Oberseite ansteigen auf Werte um 18 µm knapp unter denen aus den Draufsichtsmessungen. Bei den Raman Spektren der Schicht „mikro fein“ gibt es ebenfalls einen ansteigenden Verlauf der normierten Untergrundsteigung m/I_G, mit bis zu 32 µm an der Oberseite, bei Messungen mit einem Abstand von größer als 2 µm.

Die höchsten Werte bei der Querschnittsmessung der normierten Untergrundsteigung werden mit bis zu 46 µm bei Spektren der Beschichtung „mikro grob“ nahe der Oberseite mit hohem Abstand zur Grenzfläche gemessen.

Die Werte der Linienposition des G-Bandes x_G sind bei Spektren der Probe „nano“ über den Querschnitt hinweg relativ konstant und liegen bei etwa 1560 cm^{-1}, also bei leicht geringeren Werten wie bei den Draufsichtsmessungen und erreichen die höchsten Werte aller vier untersuchten Beschichtungen. Die Lage des G-Bandes der Spektren x_G bei der Probe „hypernano“ ist mit großen Schwankungen zwischen 1538 und 1550 cm^{-1} relativ unabhängig vom Abstand zur Grenzfläche und somit etwas niedriger als bei den Draufsichtsmessungen.

Bei geringem Abstand zur Grenzfläche von unter 1 µm überschneiten sich die Werte der Lage des G-Signals x_G mit zwischen 1524 cm^{-1} und 1544 cm^{-1} der Beschichtung „hypernano“ mit denen der Beschichtung „mikro grob“. Zu höheren Abständen zur Grenzfläche hin sinkt die Lage des G-Signals x_G für Spektren der Beschichtung „mikro grob“ ab auf um die 1496 cm^{-1} und somit die niedrigsten Werte im Vergleich zu allen hier dargestellten Beschichtungen. Die Lage des G-Signals x_G verschiebt sich bei den Spektren der Beschichtung „mikro fein“ bei Abständen oberhalb von ca. 1 µm ebenfalls mit steigendem Abstand zur Grenzfläche in Richtung niedrigerer Werte um die 1500 cm^{-1} ab. Ab einem Abstand von ca. 5 µm verschiebt

sich die Lage des G-Bandes nicht weiter, sondern bleibt bei diesem Wert relaitv konstant bis hin zur Beschichtungsoberseite. Die Lage des G-Bandes x_G ist somit bei den Diamantbeschichtunten „mirko fein“ und „mirko grob“ bei den Querschnittsmessungen nahe der Oberkante im Vergleich zu den Draufsichtsmessungen um etwa 26 cm^{-1} bzw. 30 cm^{-1} verschoben.
Sowohl bei der normierten Untergrundsteigung m/I_G als auch bei der Lage des G-Bandes x_G ändert sich nur bei der Beschichtung „nano“ die Werte im Verlauf über den Querschnitt nicht. Bei den anderen drei Beschichtungen sind diese Werte in einem nahen Bereich zur Grenzfläche relativ ähnlich, ändern sich dann aber mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche. Dies deutet darauf hin, dass nur bei der Diamantschicht „nano“ die Morphologie über den Querschnitt hinweg homogen ist.

4.1.2.1.2.2 Normierte Untergrundsteigung m/I_G

Die Spektren, die bei grüner Anregung mit 514,5 nm und 532 nm bei den unterschiedlichen Spektrometern gemessen wurden, sind direkt miteinander vergleichbar. Dafür wurde über die Approximation des Verlaufs des Raman Spektrums die über die Linienhöhe des G-Bandes normierte Untergrundsteigung m/I_G bestimmt. In **Abbildung 4.36** sind die Mittelwerte mit Standardabweichung dieser Auswertung zusammengefasst. Dafür wurden auch die Ergebnisse aus der **Abbildung 4.35** verwendet: Die Mittelwerte aus den Draufsichtsmessungen in den verschiedenen Positionen der Probenoberfläche sind für die vier verschiedenen Beschichtungen oben dargestellt und die oberflächennahen Querschnittsmessungen, ab denen der Wert konstant bleibt und sich mit dem Abstand zur Oberfläche nicht mehr verändert, unten. Desweiteren sind noch die Mittelwerte der normierten Untergrundsteigung m/I_G für die Draufsichtsmessungen bei Verwendung des LabRAM- und des inVia-Spektrometers bei unterschiedlichen Vergrößerungen eingetragen. Mit dem Spektrometer LabRAM wurde nur eine Messung pro Beschichtung durchgeführt, weshalb für diese Messungen keine Standardabweichung eingezeichnet ist.
Bei der Diamantbeschichtung „nano“ liegt unabhängig vom verwendeten Spektrometer und Vergrößerung die niedrigsten Werte der normierten Untergrundsteigung aller untersuchten Probentypen zwischen 3 µm und 4,5 µm vor. Der Wert ist für alle Spektrometer nahezu deckungsgleich und die Standardabweichung ist relativ gering.
Die Mittelwerte der normierten Untergrundsteigung m/I_G der Beschichtung „hypernano“ liegen zwischen 14,4 µm bei den oberflächennahen Querschnittmessungen mit inVia bei 100-facher Vergrößerung und 18 µm bei der Draufsichtsmessung mit inVia bei 50-facher Vergrößerung.
Bei den Beschichtungen „mikro grob“ und „mikro fein“ werden die Unterschiede der Werte für die normierte Untergrundsteigung m/I_G zwischen den Messungen mit den verschiedenen Spektrometern am größten. So liegt der Wert für die normierte Untergrundsteigung m/I_G bei der Beschichtung „mikro fein“ zwischen 17,9 µm bei Draufsichtsmessung mit dem Spektrometer LabRAM und 51 µm bei Draufsichtsmessungen mit dem Spektrometer inVia mit 50-facher Vergrößerung. Der Wertebereich ist bei der Beschichtung „mikro grob“ ähnlich mit Werten zwischen 26,9 µm bei Draufsichtsmessung mit dem Spektrometer LabRAM und 52,1 µm bei Draufsichtsmessungen mit dem Spektrometer inVia bei 50-facher Vergrößerung.

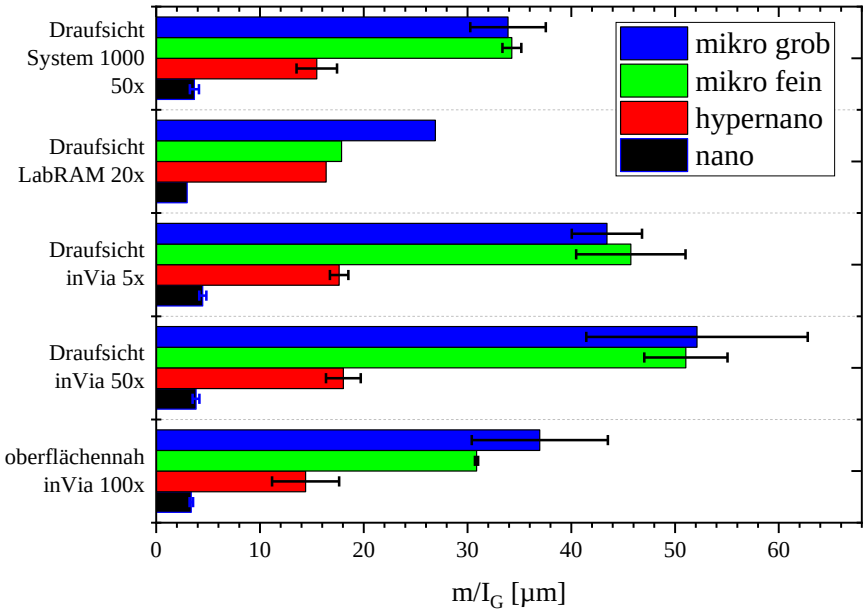


Abbildung 4.36: Über die Intensität des G-Bandes normierte Untergrundsteigung der Raman Spektren bei **grüner Anregung** aufgenommen von unterschiedlichen Spektrometern mit Objektiven mit verschiedenen Vergrößerungen

4.1.2.1.2.3 Linienposition des G-Bands x_G

In **Abbildung 4.37** sind die Positionen des G-Bandes x_G der vier unterschiedlichen Diamantbeschichtungen auf Silizium bei grüner Anregung mit den verschiedenen Spektrometern dargestellt. Die Draufsichtsmessung mit dem Spektrometer System 1000 mit 50-facher Vergrößerung aus der **Abbildung 4.35** sind wie in **Abbildung 4.36** oben eingetragen und der Mittelwert der oberflächennahen Querschnittsmessungen gemessen mit dem Spektrometer inVia bei 100-facher Vergrößerung unten.

Obwohl mit sehr ähnlichen Anregungenswellenlängen gearbeitet wurde, sind besonders die Unterschiede zwischen den Draufsichtsmessungen und den oberflächennahen Querschnittsmessungen bei den Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ hervorzuheben. So liegt das G-Band bei der oberflächennahen Querschnittsmessung für die Beschichtung „mikro fein“ bei 1498,8 cm^{-1} und bei der Beschichtung „mikro grob“ bei 1498 cm^{-1}. Die Werte aus den Draufsichtsmessung liegen dagegen deutlich verschoben zwischen 1525,2 cm^{-1} und 1536,6 cm^{-1} für die Beschichtung „mikro fein“ bzw. von 1525,3 cm^{-1} bis zu 1544,4 cm^{-1} für die Beschichtung „mikro grob“.

Bei der Schicht „nano“ ist der Unterschied zwischen den oberflächennahen Querschnittsmessungen mit einer mittleren Position des G-Bandes von 1559,7 cm^{-1} und Werten der Draufsichtsmessung der Position des G-Bands x_G zwischen 1562,2 cm^{-1} und 1566,9 cm^{-1} weitaus geringer als bei den Schichten „mikro grob“ und „mikro fein“.

Bei der Beschichtung „hypernano“ gibt es keinen wesentliche Änderungen der Linienposition des G-Bandes x_G bei der oberflächennahen Querschnittsmessung mit einem Wert von 1545,8 cm^{-1} und den Draufsichtsmessungen. Lediglich bei der Draufsichtsmessung mit dem Spektrometer LabRAM tritt eine deutliche Linienverschiebung auf 1567,8 cm^{-1} auf.

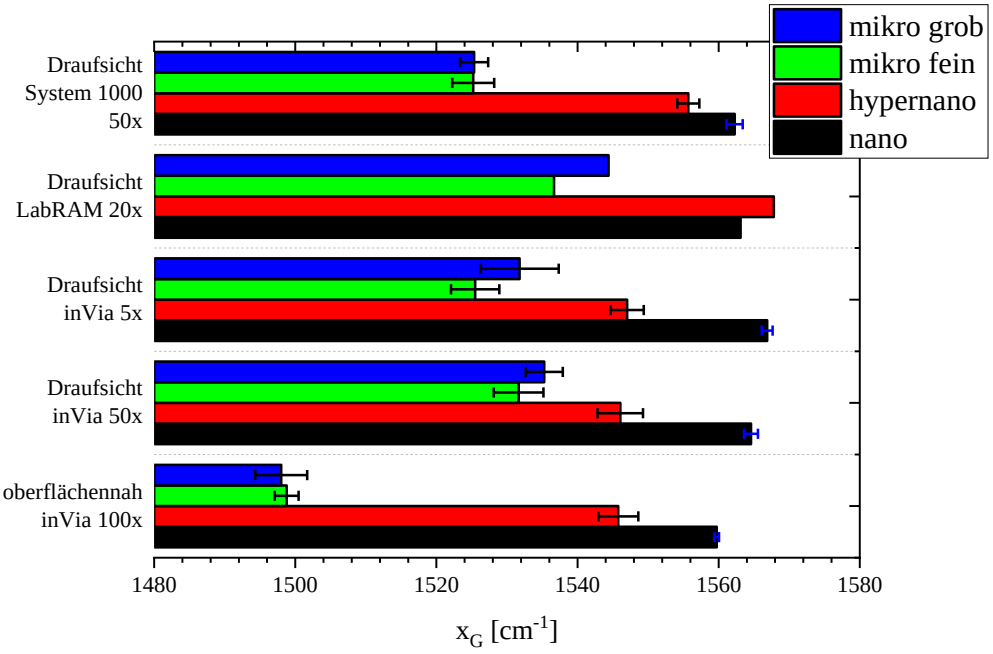


Abbildung 4.37: Linienposition des G-Bands x_G der Diamantbeschichtungen auf Silizium bei grüner Anregung: die Raman Untersuchungen wurden in Draufsicht und oberflächennaher Querschnittsmessung unter Verwendung unterschiedlichen Spektrometern und Objektivvergößerungen durchgeführt.

4.1.2.1.2.4 Diamant-Raman-Signal A_{Dia}

Die Raman Messungen entlang der in **Abbildung 4.35** dargestellten Achsen Abstand Grenzfläche und Position Draufsicht sind neben der normierten Untergrundsteigung und der Lage des G-Signals x_G auch nach dem Diamant-Raman-Signal ausgewertet. Diese Auswertung des Diamant-Raman-Signals ist in **Abbildung 4.38** zusammengefasst, bei der in a) die Querschnittsmessungen bei einer Anregung von 532 nm abgebildet sind und in b) die Draufsichtsmessungen bei einer Anregung von 514,5 nm.

Dabei wurde das Diamant-Raman-Signal auf unterschiedliche Weisen normiert: Dreiecke stellen das Verhältnis zwischen der Höhe der Intensität des Diamant-Raman-Signals zur Intensität des G-Bandes I_{Dia}/I_G dar, Quadrate das Verhältnis der Fläche und damit des Integrals der Intensität, des Diamant-Raman-Signals zur Fläche des G-Signals A_{Dia}/A_G und Kreise die Fläche des Diamant-Raman-Signals zur Summe der aller Raman Signale im Spektrum, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, A_{Dia}/A_{ges}. Da in der Diamantbeschichtung „nano“ bei Anregung mit sichtbarem Licht keine Diamant-Raman-Line beobachtbar ist, sind in der Abbildung nur die Ergebnisse zu den drei anderen Beschichtungen gezeigt.

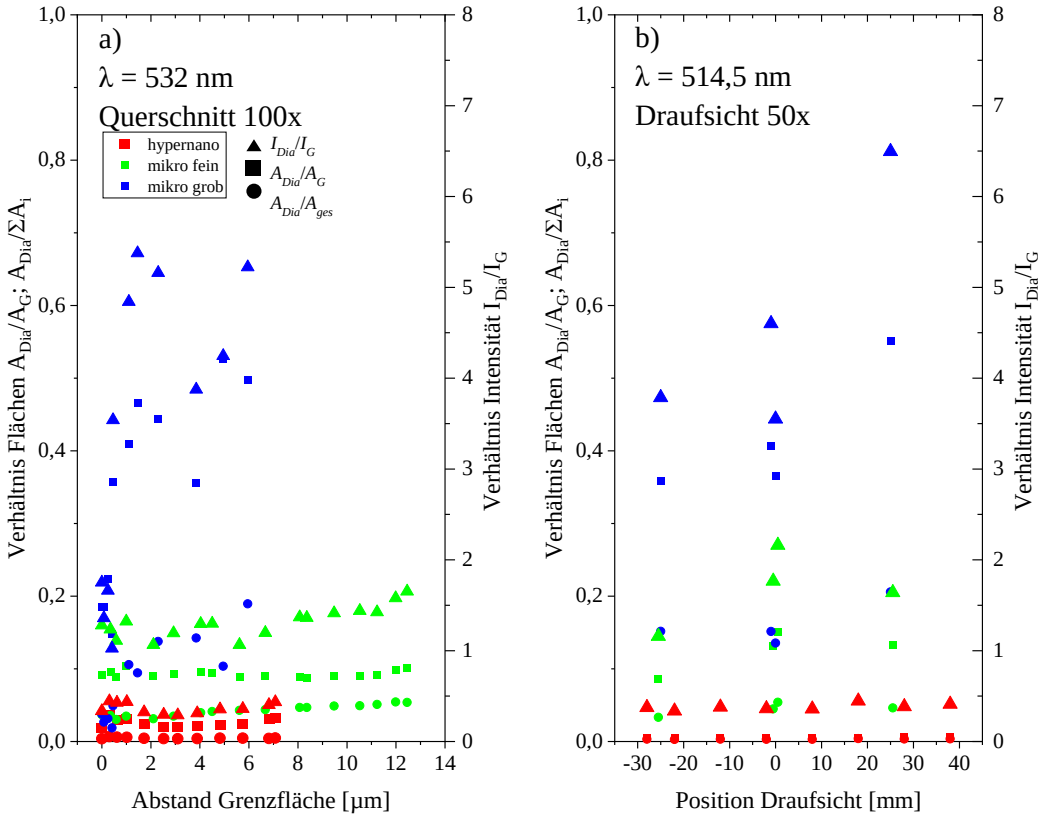


Abbildung 4.38: Vergleich des Diamant-Raman-Signals zum restlichen Spektrum bei grüner Anregung in Querschnitts- und Draufsichtsmesungen, wobei das Raman Signal bei unterschiedlichen Normierungen dargestellt ist. a) Messungen entlang des Querschnitts bei 100-facher Vergrößerung mit dem Spektrometer inVia bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm. b) Messungen an verschiedenen Positionen entlang der Mittelachse auf der Probenoberfläche in Draufsicht bei 50-facher Vergrößerung mit dem Spektrometer System 1000 bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm.

Die geringsten ermittelten Verhältnisse des Integrals des Diamant-Raman-Signals A_{Dia} zur Summe der Integrale der anderen Raman Signale A_{ges} sowie nur zum Integral des G-Bandes A_G liegen bei der Schicht „hypernano“ sowohl bei den Querschnitts- als auch bei den Draufsichtsmessungen vor. Bei den Draufsichtsmessungen überdecken sich diese Werte knapp über Null in jeder Position, während bei den Querschnittsmessungen nur das Diamant-Raman-Signal A_{Dia} normiert über die Summe der Integrale aller Raman Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, A_{ges} ebenfalls knapp über null liegt. Wird das Diamant-Raman-Signal A_{Dia} dagegen über das Integral des G-Bands A_G normiert, so ergeben sich Werte zwischen 0,019 und 0,036. Die Normierung über die Höhe der Intensität I_{Dia}/I_G ist sensibler und bei den Draufsichtsmessungen als auch bei den Querschnittsmessungen ergibt sich ein Verhältnis zwischen 0,34 und 0,44. Diese zeigen bei den Querschnittsmessungen eine leichte Tendenz, mit größerem Abstand zur Grenzfläche anzusteigen.

Bei der Schicht „mikro fein“ nimmt normierte Diamant-Raman-Signal unabhängig von der Art der Normierung, mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche leicht zu. Dabei steigt das Verhältnis bei der Normierung über die Summe der Integrale A_{Dia}/A_{ges} von 0,03 auf 0,054 an, über das Integral des G-Bandes A_{Dia}/A_G von 0,089 auf 0,1 an und über die Höhe der Intensität mit dem G-Bandes I_{Dia}/I_G von 1,06 auf 1,43 an. Während dieser Verlauf bei den Verhältnissen der Integrale kaum streut, weisen die Verhältnisse der Höhe der Intensität des Diamant-Raman-Signals zur Intensität des G-Bandes I_{Dia}/I_G von der Grenzfläche bis zur Oberseite starke Schwankungen auf. Bei den Messungen in Draufsicht kommt es bei den verschiedenen Positionen auf der Probenoberfläche zu einer hohen Streuung des normierten Diamant-Raman-Signals unabhängig von der Normierungsvariante. Ein Verlauf über der Position ist dabei nicht

erkennbar. Die Werte liegen zwischen 0,033 und 0,054 bei Normierung über die Summe der Integrale der Raman Signale A_{Dia}/A_{ges}, zwischen 0,086 und 0,15 bei Normierung über das Integral des G-Bandes A_{Dia}/A_G und zwischen 1,16 und 2,16 bei Normierung über die Höhe der Intensität des G-Bandes I_{Dia}/I_G. Unabhängig von der Normierung liegen dabei bei einer Messung entweder hohe oder niedrige Werte an im Vergleich mit den Werten der anderen Messungen.
Bei der Schicht „mikro grob“ hat das normierte Diamant-Raman-Signal bei den Querschnittsmessungen unabhängig von der Normierung im Bereich nahe der Grenzfläche niedrige Werte zwischen 0,019 und 0,049 für A_{Dia}/A_{ges} und zwischen 0,15 und 0,36 für A_{Dia}/A_G sowie zwischen 0,42 und 3,54 für I_{Dia}/I_G im Vergleich zu Messungen mit einem Abstand größer als 1 µm zur Grenzfläche. Die Werte bei diesem größeren Abstand streuen dabei zwischen 0,009 und 0,19 für A_{Dia}/A_{ges} und zwischen 0,36 und 0,53 für A_{Dia}/A_G sowie zwischen 3,88 und 5,38 für I_{Dia}/I_G relativ stark und weisen keine eindeutige Tendenz auf. Bei den Draufsichtsmessungen streut der Wert des normierten Diamant-Raman-Signal, unabhängig von der Art der Normierung, relativ stark. Ein Verlauf über die Position der Messung ist nicht erkennbar. Es werden Verhältnisse zwischen 0,14 und 0,21 für A_{Dia}/A_{ges} und zwischen 0,36 und 0,55 für A_{Dia}/A_G sowie zwischen 3,55 und 6,5 für I_{Dia}/I_G erreicht.
In **Abbildung 4.39** ist der Vergleich der Intensität des Diamant-Raman-Signals A_{Dia} normiert zur Summe der Integrale aller Raman Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung A_{ges}, der vier Diamantbeschichtungen bei allen verwendeten Anregungswellenlängen und Messrichtungen dargestellt. Angegeben sind dabei für die einzelnen Raman Untersuchungen die Mittelwerte mit Standardabweichung die Messrichtung, das verwendete Spektrometer und die Vergrößerung. Dabei sind Messungen bei gleicher Anregungswellenlänge durch einen farblichen Rahmen zusammengefasst.

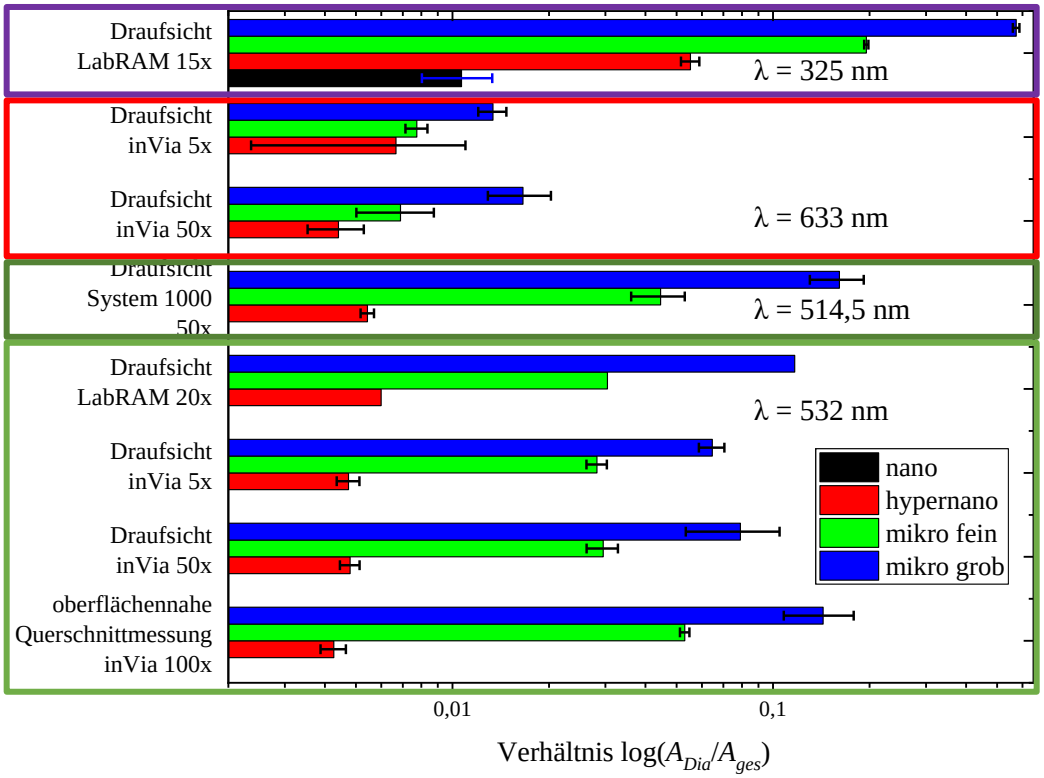


Abbildung 4.39: Vergleich des Diamant-Raman-Signals zur Summe aller Raman Signale der vier Diamantbeschichtungen auf Silizium: die zugehörigen Raman Spektren im Querschnitt und in Draufsicht wurden an verschiedenen Spektrometern aufgenommen bei jeweils unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Standardabweichung ist mit angegeben. Bei der Draufsichtsmessung bei 532 nm am LabRAM liegt nur eine Messung pro Probe vor, weshalb keine Standardabweichung angegeben werden kann.

Unabhängig vom verwendeten Spektrometer, der Anregungswellenlänge und der Messrichtung besitzt die Schicht „mikro grob“ den größten Anteil des Diamant-Raman-Signals im Spektrum, gefolgt von der Schicht „mikro fein“ und „hypernano“. Nur bei der Verwendung einer Anregungswellenlänge von 325 nm konnte bei allen vier Schichten, also auch von der Schicht „nano“, ein Diamant-Raman-Signal detektiert und damit ausgewertet werden. Das normierte Diamant-Raman-Signal der Schicht „nano“ ist dabei im Vergleich zu den anderen drei Diamantschichten am geringsten.
Bei der oberflächennahen Querschnittsmessung sind bei „mikro fein“ und „mikro grob“ die Diamantanteile stärker vorhanden als bei reinen Draufsichtsmessungen. Das lässt darauf schließen, dass bei den Draufsichtsmessung auch tiefere Probenbereiche im Wechselwirkungsbereich des Laserstrahls liegen und diese eine andere Zusammensetzung als in oberflächennahen Bereichen besitzen.
Die Streuung bei 5-facher Vergrößerung ist im Vergleich zur 50-fachen Vergrößerung bei einer Anregung von 532 nm oder 633 nm bei den mikrokristallinen Schichten größer. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei einer 50-fachen Vergrößerung der laterale Messfleck kleiner sein kann als die Kristallitgröße der mikrokristallinen Diamantkristalle. Somit ist es möglich, dass der Messfleck nicht mehr auf Korngrenzen trifft und nur auf Diamantkristallite, wodurch der Diamantanteil in der Raman Messung ansteigt. Für eine Messung, die einen aussagekräftigen Mittelwert der Diamantprobe widerspiegeln soll, müssen deshalb bei Proben mit Kristallen in Mikrometergröße entweder mehrere Messungen an unterschiedlichen Positionen auf der Probenoberfläche vorgenommen werden oder ein Objektiv ausgewählt werden, das für einen ausreichend großen Messfleck sorgt.
Mit sinkender Wellenlänge und damit steigender Energie der Anregungsstrahlung, steigt der Anteil des Diamant-Raman-Signals in Raman Spektrum. So ist der Anteil des Diamant-Raman-Signals im Spektrum bei Messungen mit 633 nm am geringsten, nimmt bei Verwendung von 514,5 nm und 532 nm auf ein höheres Niveau zu und ist bei Verwendung von einer Anregung mit 325 nm am größten.

4.1.2.2 Diamantbeschichtungen auf Hartmetall

Neben den Messungen der Diamantbeschichtungen auf Silizium wurden auch die CVD-Diamantschichten auf den verschiedenen Hartmetallsubstraten über Raman Untersuchungen charakterisiert. Dabei wurde das Raman Spektrometer „Renishaw System 1000“ am IAM KIT mit einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm verwendet, technische Daten dazu sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Um den Einfluss des Abstandes zur Oberkante auf die Morphologie und die Kristallinität mit zu berücksichtigen, wurden die Raman Messungen an Messpunkten mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante in Draufsicht durchgeführt. In **Abbildung 4.40** ist eine mit CVD-Diamant beschichtete Hartmetallvierkantprobe gezeigt mit Markierungen für drei Messpunkte „oben“, „mitte“ und „unten“ mit einem unterschiedlichen Abstand zur Probenoberkante.

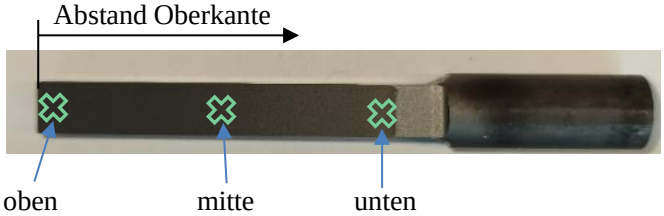


Abbildung 4.40: Messposition der Raman Messungen von einer Diamantbeschichtung auf einer Hartmetallvierkantprobe. Eingezeichnet sind drei Messpositionen „oben“, „mitte“ und „unten“. Angegeben ist daneben noch die Bezugsrichtung des Abstandes der Messungen zur Oberkante.

In **Abbildung 4.41** ist die Gesamtübersicht der Lage der einzelnen Messpunkte auf den untersuchten diamantbeschichteten Hartmetallproben dargestellt. Die Proben unterscheiden sich nach der Hartmetallsorte, dem Schleifverfahren und dem Diamantbeschichter. Dabei sind durch einen grünen Rahmen die einzelnen Beschichtungschargen, die eine gleichzeitige Beschichtung auf verschiedenen Hartmetallsubstraten umfassen können, markiert. Schwarze Rahmen kennzeichnen drei unterschiedliche Klassen des Abstandes zur Oberkante (Oberkante, ca. 10 mm Abstand und ca. 20 mm Abstand), um Veränderungen im Raman Spektrum in Abhängigkeit vom Abstand zur Probenoberkante zwischen den einzelnen Proben zu vergleichen. Diese Messungen sind für die Beschichtungen „mikro“ in **Abbildung 4.42**, für „nano“ in **Abbildung 4.46** und für die Gradientenschicht in **Abbildung 4.51** zusammengefasst.

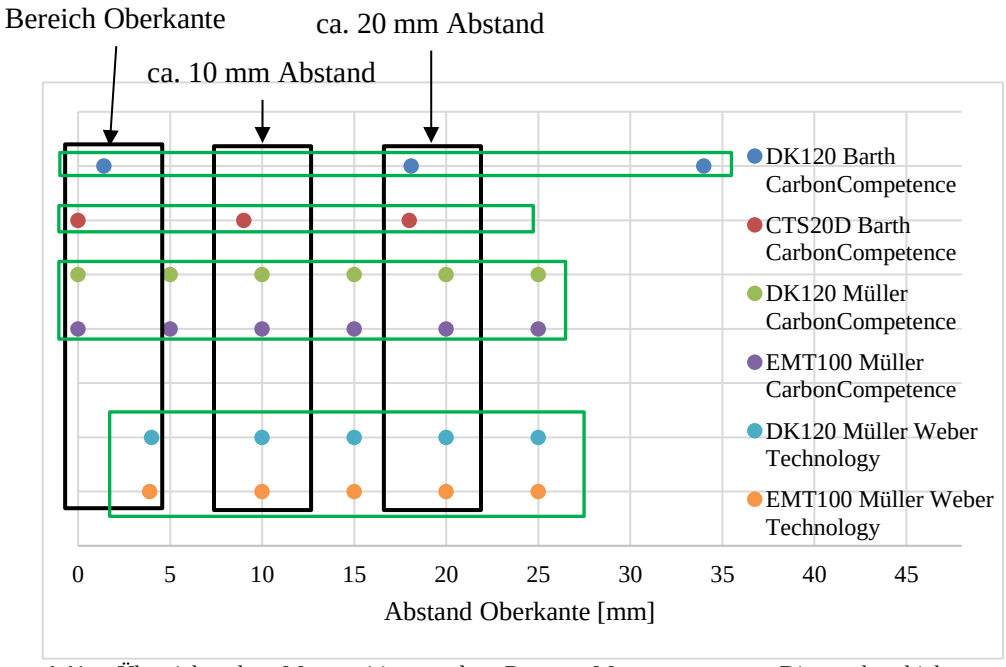


Abbildung 4.41: Übersicht der Messpositionen der Raman Messungen von Diamantbeschichtungen auf Hartmetallproben. Angegeben ist der Abstand der Raman Messungen zur Oberkante der Hartmetallproben. Dabei wurden verschiedene Hartmetallsorten, Schleifer und Beschichter verwendet bzw. eingesetzt. Mit den schwarzen Kästen wird gekennzeichnet, welche Messungen miteinander verglichen werden. Die grünen Rahmen markieren einzelne Beschichtungschargen.

Im Folgenden werden die Auswertungen der Raman Messungen sortiert nach der Beschichtung „mikro“, „nano“ und Gradientenschicht aufgeführt. Dabei werden zunächst die einzelnen Spektren bei unterschiedlichem Abstand zur Probenoberfläche vorgestellt. Nach Anpassung des Raman Spektrums zur Ermittlung der Eigenschaften der Spektren, beschrieben in Abschnitt 3.2.4, erfolgt anschließend die Auswertung nach einzelnen Merkmalen.

Dabei wurde unter anderem der Anteil von einzelnen Signalen gegenüber dem Gesamt-Raman-Signal ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung ausgewertet. Für diese Auswertungen war es möglich, die mathematische Abweichung, aufgrund der mathematischen Anpassung des Spektrumsverlaufs, zu ermitteln. In die Diagramme, die den Anteil eines einzelnen Signales im Vergleich zum gesamten Signal anzeigen, konnte so auch dieser mathematische Fehler mit eingetragen werden, indem die berechnete Abweichung durch das Gesamt-Raman-Signal ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung dividiert ist.

4.1.2.2.1 Mikrokristalline Diamantbeschichtungen auf Hartmetall

In **Abbildung 4.42** sind die Raman Spektren der Beschichtung „mikro“ auf den verschiedenen Hartmetallsubstraten bei unterschiedlichem Abstand zur Probenoberkante dargestellt.

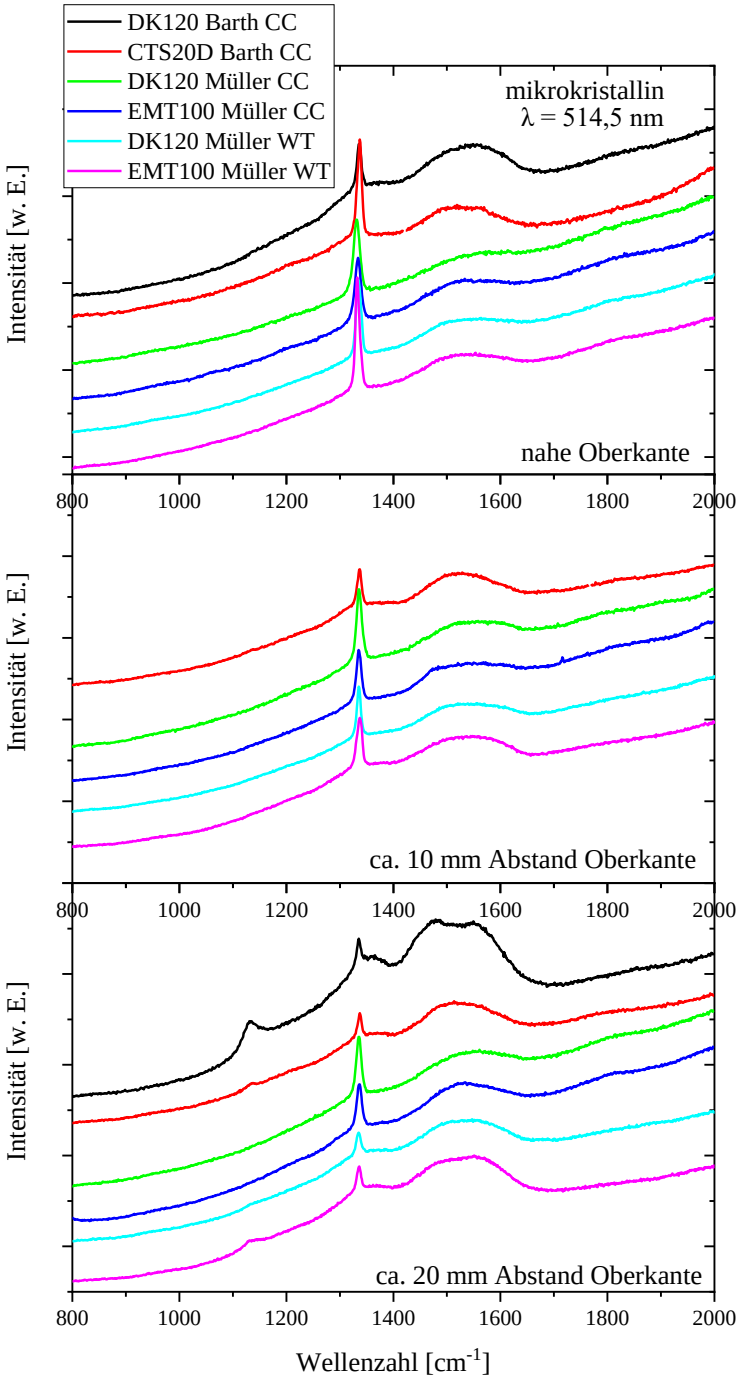


Abbildung 4.42: Vergleich der Raman Spektren von **mikrokristallinen** Diamantschichten aus unterschiedlichen Beschichtungschargen auf verschiedenen Hartmetallsubstraten: Die Raman Spektren wurden in verschiedenen Bereichen auf der Probenoberfläche aufgenommen.

Bei allen mikrokristallinen Diamantbeschichtungen ist an allen Messpositionen das Diamant-Raman-Signal bei ca. 1332 cm^{-1} beobachtbar. Im Vergleich zum gesamten Raman Signal ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung verringert sich die Intensität der Diamant-Raman-Line bei allen Proben mit zunehmendem Abstand zur Oberkante. Bei allen Messungen ist zudem ein ausgeprägtes G-Band bei ca. 1580 cm^{-1}, das D-Band bei ca. 1350 cm^{-1} und eine deutlich ansteigende Untergrundsteigung erkennbar. Erst bei ca. 20 mm Abstand zur Probenoberkante sind teilweise TPA-Signale bei ca. 1120 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} zu beobachten.

Für **Abbildung 4.43** wurde für die einzelnen Hartmetallproben das Integral des Diamant-Raman-Signals A_{Dia} geteilt durch das Integral aller Raman Signale ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung A_{ges} im jeweiligen Spektrum logarithmisch aufgetragen über den Abstand zur Probenoberkannte. Die Diamantschichten aus derselben Beschichtungscharge sind dabei durch einen farbigen Rahmen in der Legende markiert.

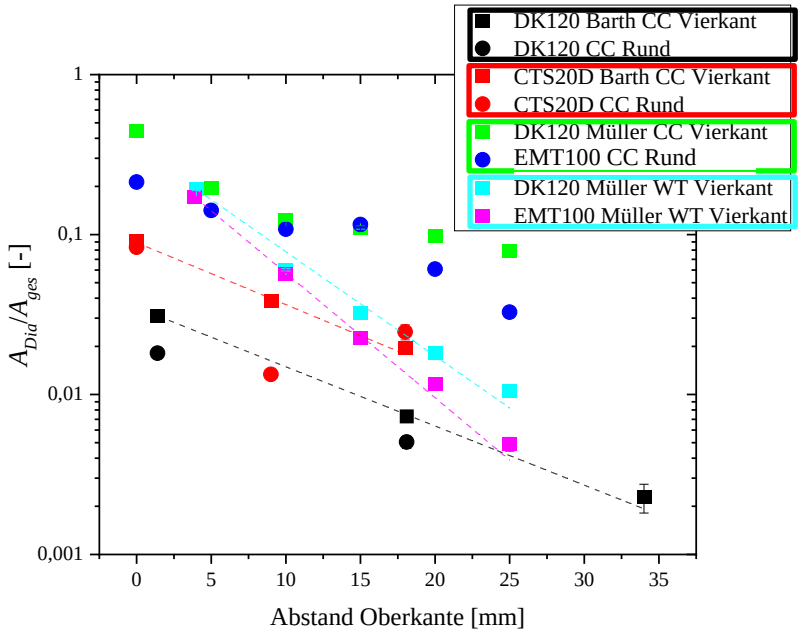


Abbildung 4.43: Vergleich von mikrokristalline Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Diamantbeschichter auf den verschiedenem Hartmetallsubstrat von Rund- bzw. Vierkantproben: **Anteil am Diamant-Raman-Signal** im Vergleich zum gesamten Raman Signal, ausgenommen dem Untergrund, über den Abstand zur Oberkante. Proben aus der selben Charge sind in der Legende durch einen Rahmen markiert. Gestrichelt sind die linearen Anpassungen bei logarithmischer Achsauftragung dargestellt.

Bis auf Diamantschichten der Beschichtungscharge von CarbonCompetence auf Proben geschliffen von Müller, mit einem nur tendenziellen Abfall, verringert sich das Diamant-Raman-Signal bei dieser Auftragung nahezu linear mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante.

Bei Proben aus der gleichen Diamantbeschichtungscharge ist das Verhältnis von Diamant-Raman-Signal zum gesamten Raman Signal sehr ähnlich, d.h. das Hartmetallsubstrat beeinflusst nur unwesentlich den CVD-Diamantbeschichtungsprozess. In Diamantschichten abgeschieden auf DK120 ist das Diamant-Raman-Signal von Proben aus einer Beschichtungscharge leicht stärker als von Diamantbeschichtungen abgeschieden auf EMT100.

Der Anteil am Diamant-Raman Signal ist bei Proben der Beschichtungscharge von CarbonComptence mit Proben geschliffen von Müller im Vergleich mit den anderen Proben am größten. Danach folgen Proben der Beschichtungscharge von Weber Technologies, dann die Beschichtungen von CarbonCompentece auf CTS20D und den geringsten Anteil haben die Diamantschichten der Beschichtung von CarbonCompetence auf DK120 geschliffen von Barth.

Die normierte Untergrundsteigung aus den Raman Spektren der Beschichtung „mikro“ über dem Abstand zur Probenoberkante ist in **Abbildung 4.44** dargestellt. Die Untergrundsteigung *m* wurde wieder über die Linienhöhe des G-Signals I_G normiert.

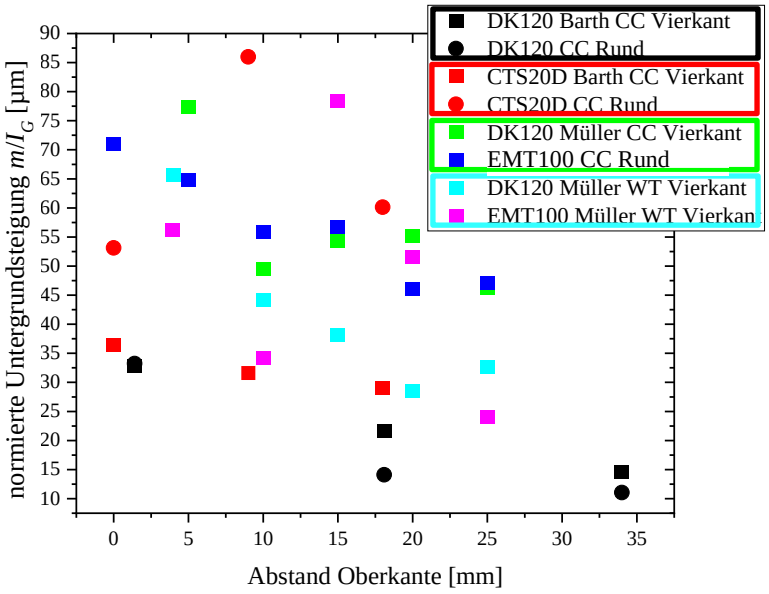


Abbildung 4.44: Vergleich von mikrokristallinen Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Diamantbeschichter auf den verschiedenen Hartmetallsubstrat von Rund- und Vierkantproben: über die Höhe der **Intensität des G-Signals I_G normierte Untergrundsteigung m**.

Bei allen Proben herrscht die Tendenz vor, dass mit zunehmendem Abstand zur Oberkante die normierte Untergrundsteigung sinkt. Dieses Verhalten ist bis auf die CTS20D Rundprobe beschichtet von CarbonCompetence und der EMT100 Vierkantprobe beschichtet von Weber Technologies annähernd linear.

Die Proben aus DK120 geschliffen von Barth weisen die geringste normierte Untergrundsteigung auf. Beim Substrat CTS20D liegt die normierte Untergrundsteigung bei der Vierkantprobe leicht höher während die normierte Untergrundsteigung der Rundprobe stark streut. Schichten aus der Beschichtungscharge von CarbonCompentece mit Vierkantsubstrat geschliffen von Müller haben im Vergleich dazu nochmal leicht höhere Werte der Untergrundsteigung, während die Schichten von Weber Technologies in der Tendenz dazwischen liegen, jedoch ebenfalls stark streuen.

In **Abbildung 4.45** sind aus den Raman Spektren, von der Beschichtung „mikro“, bei denen TPA-Signale auftreten, das Integral als UNCD1-Signal bezeichnete TPA-Band A_{UNCD1} normiert mit der Summe der Integrale der anderen Raman Signale ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung A_{ges} über dem Abstand zur Oberkante der Messposition aufgetragen.

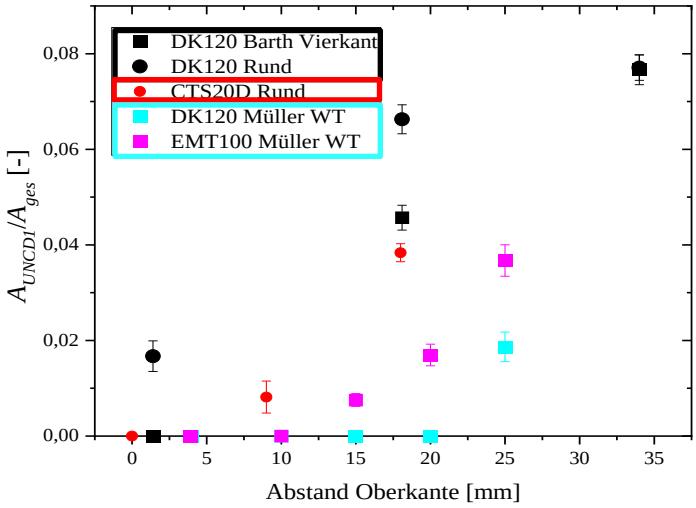


Abbildung 4.45: Vergleich der mikrokristallinen Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Diamantbeschichter auf verschiedenen Hartmetallsorten als Rund- bzw. Vierkantproben: Integral der Intensität des **UNCD1-Signals** A_{UNCD1} geteilt durch das Integral der Intensität des gesamten Raman Signals ohne Untergrundsteigung A_{ges} über dem Abstand zur Probenoberkante.

Mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante steigt der Anteil am UNCD1-Signal vom gesamten Raman Signal ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung deutlich an. Bei Rundproben aus DK120 beschichtet von CarbonCompetence ist dieser Anteil am größten gefolgt von Beschichtungen auf der Vierkantprobe der selben Charge. Bei Rundproben aus CTS20D beschichtet von CarbonCompetence sind ebenfalls UNCD1-Signale erkennbar, jedoch weniger stark ausgeprägt als auf den DK120 Proben. Bei der Beschichtungscharge von Weber Technologies werden ebenfalls UNCD1-Signale im Raman Spektrum beobachtet, wobei sich hier die Anteile dieser Signale am Gesamtspektrum bei den beiden verschiedenen Hartmetallsubstraten unterscheiden. Bei Proben aus DK120 sind sie stärker ausgeprägt als auf EMT100, hier ist nur bei der Messung mit 25 mm Abstand zur Oberkante ein UNCD1-Signal ausgeprägt vorhanden.

4.1.2.2.2 Nanokristalline Diamantbeschichtungen auf Hartmetall

In **Abbildung 4.46** sind die Raman Spektren der Beschichtung „nano“ der diamantbeschichteten Hartmetallproben bei Variation des Abstands zur Probenoberkante zusammengestellt.

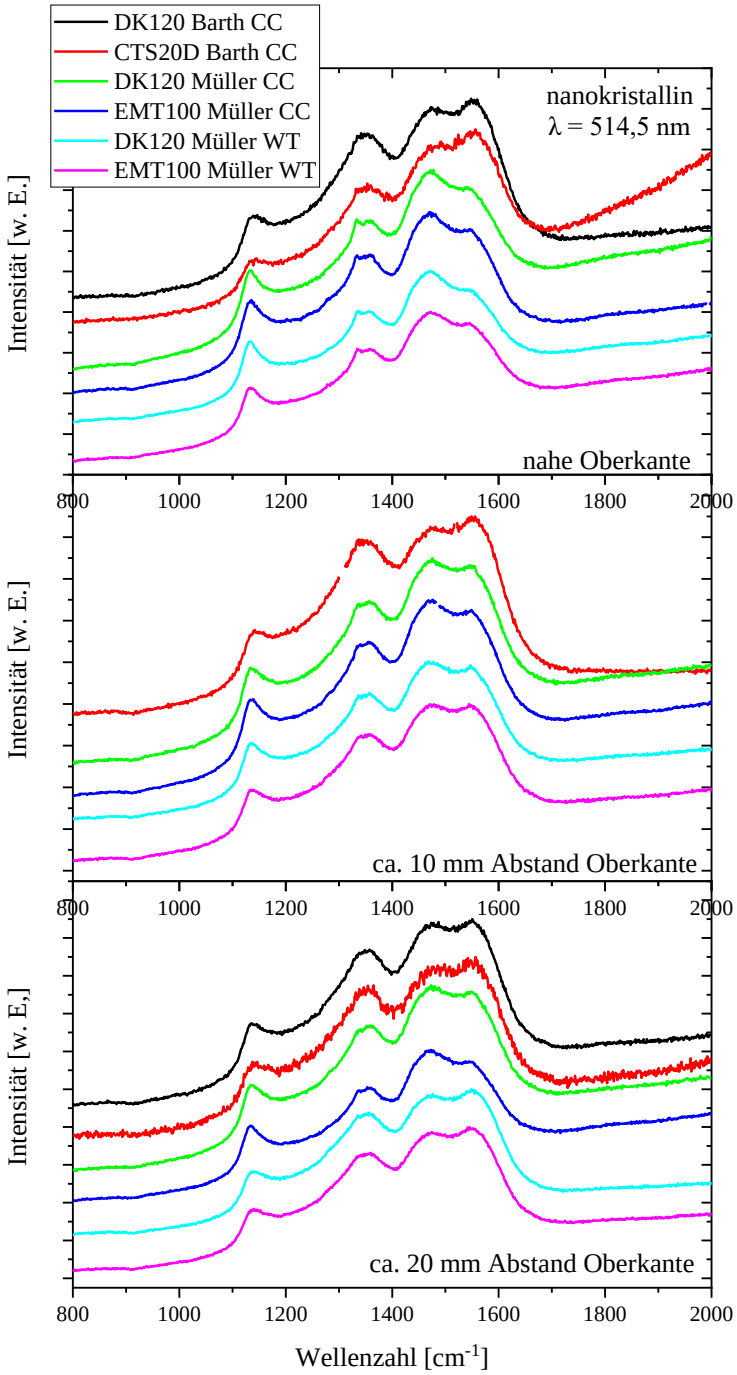


Abbildung 4.46: Vergleich der an drei Bereichen auf der Probenoberfläche aufgenommenen Raman Spektren von **nanokristallinen** Diamantschichten aus unterschiedlichen Beschichtungschargen auf verschiedenen Hartmetallsubstraten

Der Verlauf aller Spektren ist dabei sehr ähnlich. Auffällig ist aber, dass sich die Untergrundsteigung bei der Probe CTS20D geschliffen von Barth und beschichtet von CarbonCompetence über den Abstand zur Probenoberkante ändert und diese nahe der Oberkante zunächst sehr hoch ist, dann bei einem Abstand von ca. 10 mm zu Oberkante abfällt und bei ca. 20 mm Abstand zur Oberkante einen zu den anderen Spektren vergleichbaren Wert annimmt. Daneben ist es noch auffällig, dass bei der Beschichtung von Weber, abgeschieden

auf DK120 geschliffen von Müller und EMT100 ebenfalls geschliffen von Müller, die maximale Intensität vom TPA2-Band bei ca. 1450 cm^{-1} nahe der Oberkante auf das G-Band bei 1560 cm^{-1} bei einem Abstand von ca. 20 mm zur Oberkante wandert.

Alle Spektren weisen dieselben Raman Signale auf, beide TPA-Signaturen bei ca. 1120 cm^{-1} und ca. 1450 cm^{-1} sind vorhanden, die breiten Bänder bei ca. 1350 cm^{-1} und ca. 1560 cm^{-1} können dem D- und das G-Band zugeordnet werden. Zur Approximation des Raman Spektrums ist neben diesen Signalen noch das D-sp^3-Signal bei ca. 1200 cm^{-1} verwendet worden. Eine leichte Untergrundsteigung ist über den Verlauf bei allen Spektren erkennbar. Ein Diamant-Raman-Signal kann jedoch in keinem Raman Spektrum eindeutig beobachtet werden.

Der Anteil des ersten TPA-Signals bei 1120 cm^{-1}, in dieser Arbeit als UNCD1-Signal bezeichnet, im Vergleich zum Gesamt-Raman-Signal der mit der Schicht „nano“ beschichteten Hartmetallproben ist über dem Abstand zur Oberkante in **Abbildung 4.47** dargestellt. Dabei ist das Integral des UNCD1-Signals A_{UNCD1} durch die Summer der Integrale aller Raman Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, A_{ges} geteilt.

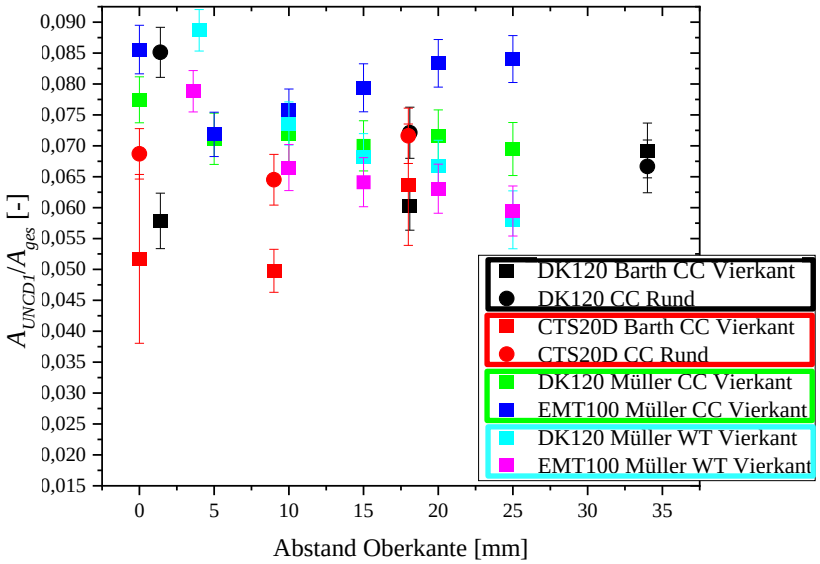


Abbildung 4.47: Vergleich der nanokristallinen Diamantbeschichtungen von unterschiedlichen Diamantbeschichtern auf verschiedenen Hartmetallsorten auf Rund- und Vierkantproben: Anteil des **UNCD1-Signals** A_{UNCD1} vom Gesamt-Raman-Signal ohne Untergrundsteigung A_{ges}.

Bei der Vierkantprobe aus DK120 geschliffen von Barth steigt mit dem Abstand zur Oberkante der Anteil des UNCD1-Signals leicht an, während dieser bei der Rundprobe desselben Substrates leicht abfällt. Beim Substrat CTS20D ist kein eindeutiger Verlauf erkennbar. Bei der Beschichtungscharge von CarbonCompetence mit den Substraten DK120 geschliffen von Müller und EMT100 geschliffen von Müller liegt zunächst direkt an der Oberkante ein relativ hoher Anteil des UNCD1-Signals vor während dieser dann bei einem Abstand von 5 mm auf den Wert 0,072 abfällt und dann beim Substrat DK120 relativ konstant bleibt während beim Substrat der Wert wieder leicht ansteigt. Bei der Beschichtungscharge von Weber Technologies verhält sich der Anteil des UNCD1-Signals bei den beiden Substraten DK120 und EMT100 jeweils geschliffen von Müller sehr ähnlich und fällt mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante im Vergleich zu den anderen Raman Signalen leicht ab.

Der Anteil des ebenfalls dem TPA zugeordneten zweiten Bandes bei 1450 cm^{-1}, hier als UNCD2-Signal bezeichnet, im Vergleich zum Gesamt-Raman-Signal der mit der Schicht „nano“ beschichteten Hartmetallproben ist über den Abstand zur Oberkante in **Abbildung 4.48** dargestellt. Dabei ist das Integral des UNCD2-Signals A_{UNCD2} durch die Summe der Integrale aller Raman Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, A_{ges} geteilt.

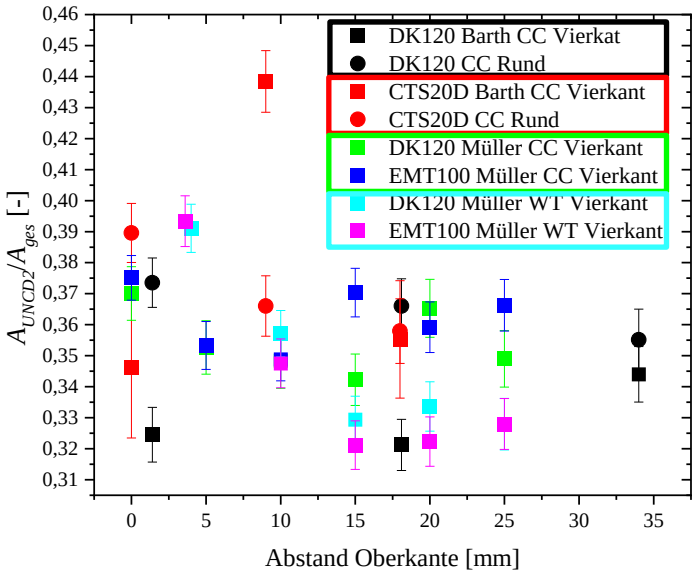


Abbildung 4.48: Vergleich der nanokristallinen Diamantbeschichtungen von unterschiedlichen Diamantbeschichtern auf verschiedenen Hartmetallsorten auf Rund- und Vierkantproben: Anteil der Intensität des **UNCD2-Signals** A_{UNCD2} von der Gesamtintensität des Raman Signals ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung A_{ges}.

Bei der Beschichtung von CarbonCompetence kommt es bei der Vierkantprobe aus CTS20D zu einem Ausreiser nach oben bei einem Abstand zur Probenoberkante von 9 mm, bei dem der Anteil des UNCD2 Signals im Vergleich zu den anderen Raman Signalen einen Wert von 0,44 annimmt, ansonsten liegt dieser Wert für alle anderen Spektren der Schicht „nano“ zwischen 0,32 und 0,39 und eindeutige Tendenzen des Verlaufes über dem Abstand zur Oberkante sind nicht erkennbar.

In **Abbildung 4.49** ist das Intensitätsverhältnis des UNCD2-Signals A_{UNCD2} zum UNCD1-Signals A_{UNCD1} in Abhängigkeit des Abstandes zur Oberkante für die verschiedenen Substrate dargestellt. Dieses Intensitätsverhältnis aus den beiden mit TPA in Zusammenhang gebrachten Raman Signalen ist für alle Proben über dem Abstand zur Probenoberkante relativ stabil zwischen 4,3 und 5,7. Nur bei der Beschichtung „nano“ von CarbonCompetence auf CTS20D kommt es zu Ausreisern nach oben, bei denen das UNCD2-Signal im Verhältnis stark zunimmt auf bis zu einem Werten von 8,8.

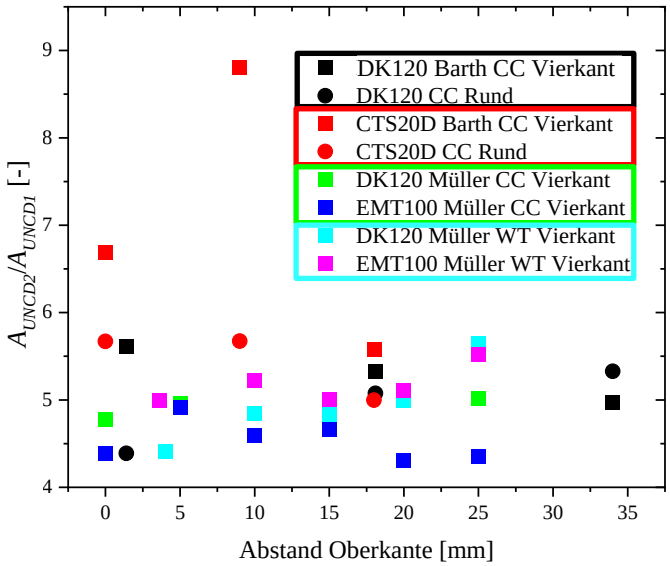


Abbildung 4.49: Vergleich der nanokristalline Diamantbeschichtungen von unterschiedlichen Diamantbeschichtern auf verschiedenen Hartmetallsorten auf Rund- und Vierkantproben: **Intensitätsverhältnis des UNCD2-Signals A_{UNCD2} zum UNCD1-Signal A_{UNCD1}**.

In **Abbildung 4.50** sind bei der Beschichtung „nano“ auf verschiedenen Hartmetallproben die normierte Untergrundsteigung der Raman Spektren in Abhängigkeit des Abstandes zur Oberkante aufgetragen, wobei die Untergrundsteigung *m* über die Intensität des G-Signals I_G normiert wurde.

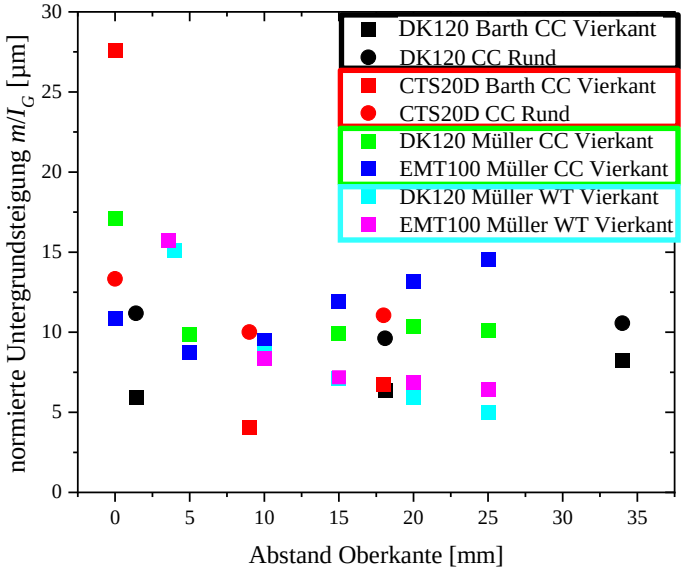


Abbildung 4.50: Vergleich der nanokristalline Diamantbeschichtungen von unterschiedlichen Diamantbeschichtern auf verschiedenen Hartmetallsorten auf Rund- und Vierkantproben: über die Intensität des G-Signals I_G **normierte Untergrundsteigung** *m*

Bei der Beschichtungscharge von CarbonCompetence auf DK120 geschliffen von Barth bleibt die normierte Untergrundsteigung sowohl bei der Rundprobe als auch der Vierkantprobe über dem Abstand zur Oberkante relativ konstant. Die normierte Untergrundsteigung bei der Beschichtung von CarbonCompetence auf der Vierkantprobe aus CTS20D streut dagegen relativ stark während diese bei der Rundprobe relativ konstant bleibt.
Bei der Beschichtung von CarbonCompetence auf der Vierkantprobe aus DK120 geschliffen von Müller ist die normierte Untergrundsteigung nahe der Oberkante mit 17,1 µm relativ hoch bevor dieser Wert für Bereiche mit höherem Abstand zur Oberkante auf ca. 10 µm absinkt und relativ konstant bleibt. Bei der Probe aus EMT100 dieser Beschichtungscharge beträgt die normierte Untergrundsteigung nahe der Oberkante 10,9 µm, fällt dann bei einem Abstand von 5 mm auf den Wert 8,7 µm ab und steigt darauf annähernd linear auf den Wert 14,5 µm bei einem Abstand von 25 mm wieder an.
Die Beschichtungen von Weber Technologies auf Vierkantproben aus DK120 und EMT100 geschliffen von Müller verhalten sich bezügliches der normierten Untergrundsteigung leicht anders. Bei diesen fällt die normierte Untergrundsteigung mit zunehmendem Abstand zur Oberkante der Probe leicht ab.

4.1.2.2.3 Gradientenbeschichtungen auf Hartmetall

In **Abbildung 4.51** sind Raman Spektren in Draufsicht bei einer Anregung von 514,5 nm von Gradientenbeschichtungen von Weber Technologies auf Hartmetallproben aus dem Substrat DK120 und EMT100 jeweils geschliffen von Müller bei unterschiedlichen Abständen zur Probenoberkante dargestellt. Bei den Gradientenbeschichtungen wurde während des Diamantwachstumsprozesses die Beschichtungsparameter so variiert, dass sich die Diamantschichtmorphologie von mikrokristallin nahe der Grenzfläche zum Substrat zu nanokristallin an der Oberfläche kontinuierlich verändert.

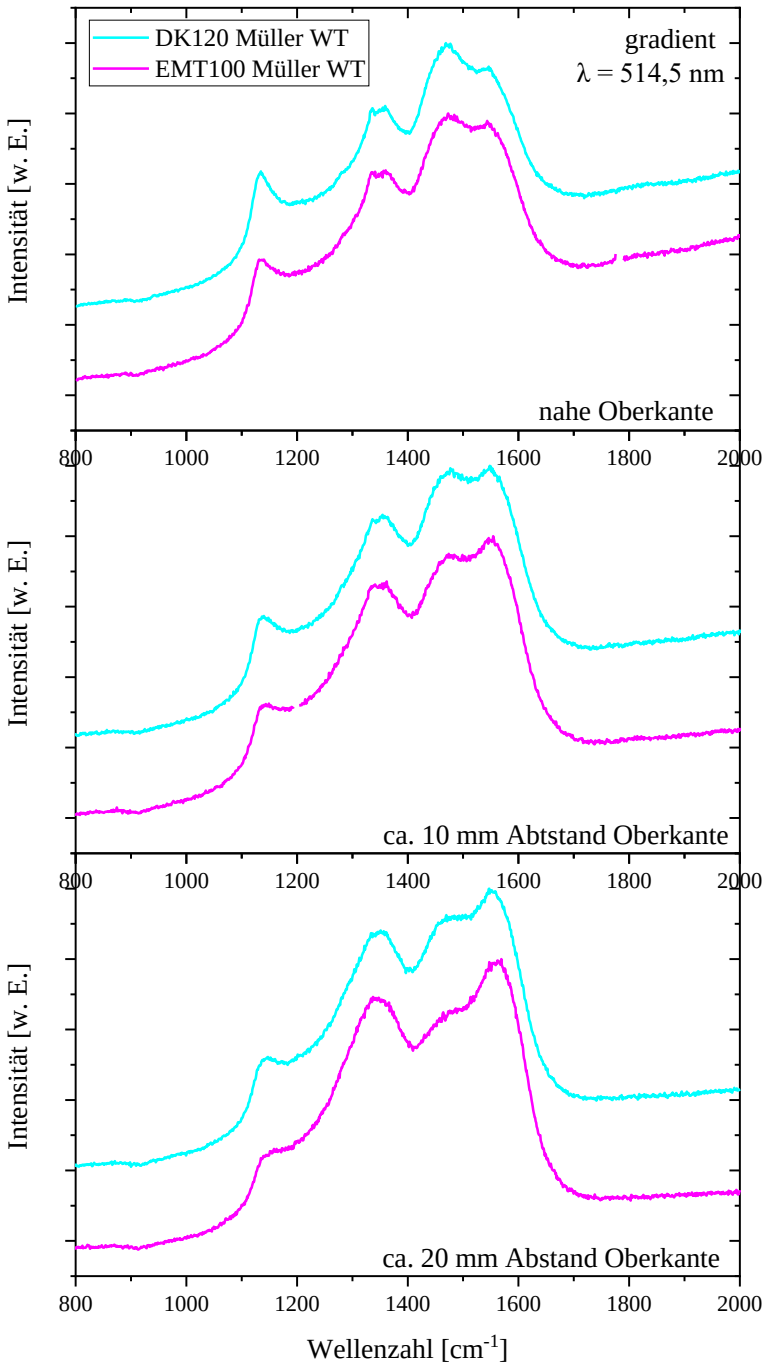


Abbildung 4.51: Vergleich der Raman Spektren von Gradientdiamantschichten bei unterschiedlichem Abstand zur Probenoberkante. Die Beschichtungen stammen aus einer Beschichtungscharge und wurden auf zwei unterschiedlichen Hartmetallsubstraten abgeschieden.

Bei allen Spektren sind dabei die beiden TPA-Raman Signale bei ca. 1120 cm^{-1} und ca. 1450 cm^{-1} deutlich ausgeprägt, ebenso das Signal von D- und G-Band bei ca. 1530 cm^{-1} und 1580 cm^{-1}. Für die Anpassung des Raman Spektrums wurde noch das D-sp^3-Signal bei ca. 1220 cm^{-1} mitberücksichtigt. Eine leichte Untergrundsteigung ist ebenfalls in allen Spektren erkennbar. Ein Diamant-Raman-Signal ist nicht beobachtbar, nur in den Spektren nahe der Oberkante sind schwach Hinweise auf eine Diamant-Raman-Line zu sehen.

In **Abbildung 4.52** ist der Anteil des UNCD1-Signals A_{UNCD1} von der Gesamtintensität des Raman Spektrums A_{ges} über dem Abstand zur Oberkante der Probe bei Gradientenschichten von Weber Technologies auf den beiden Substraten DK120 und EMT100 jeweils geschliffen von Müller dargestellt.

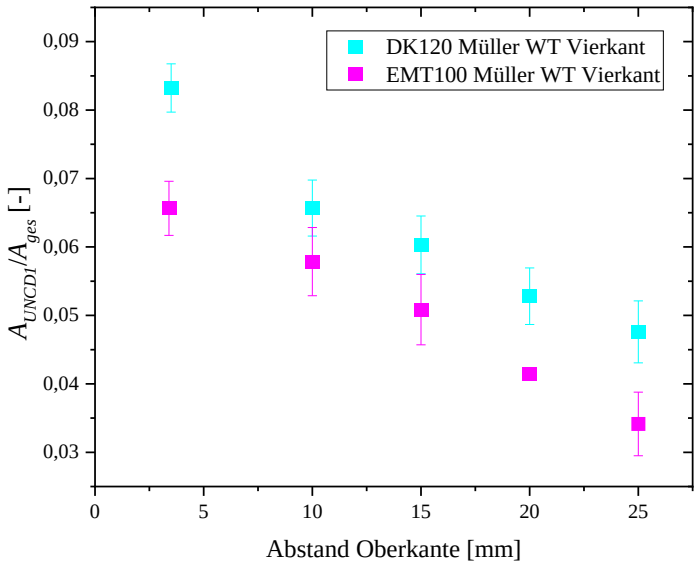


Abbildung 4.52: Vergleich der Gradientdiamantbeschichtungen auf zwei verschiedenen Hartmetallsorten: Anteil des **UNCD1-Signals** an der Gesamtintensität des Raman Spektrums ohne Untergrundsteigung

Der Anteil des UNCD1-Signals A_{UNCD1} von der Gesamtintensität des Raman Spektrums ohne Untergrundsteigung A_{ges} sinkt dabei für beide Substrate annähernd linear und parallel mit dem Abstand zur Oberkante ab. Diese Anteile sind bei der Probe aus DK120 leicht höher als bei der Beschichtung auf dem Substrat EMT100.

Abbildung 4.53 zeigt die analoge Auftragung für das zweite TPA-Band, das UNCD2-Signals mit einem ähnlichen Verhalten wie beim UNCD1-Signal.

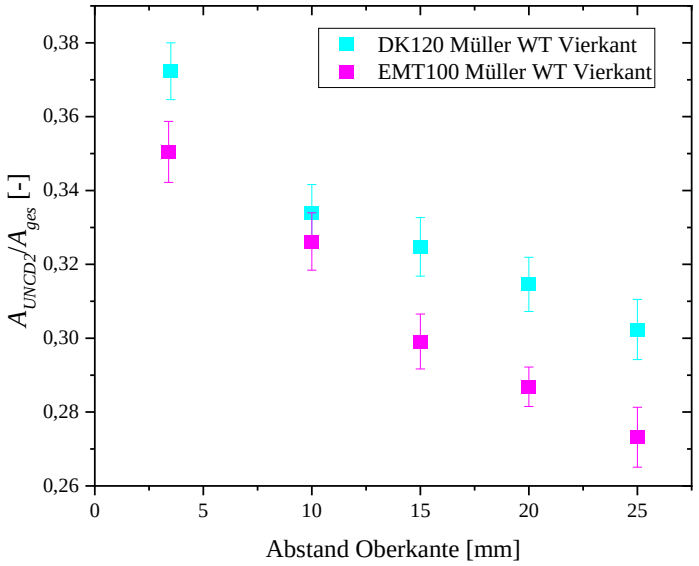


Abbildung 4.53: Vergleich der Gradientdiamantbeschichtungen auf unterschiedlichem Hartmetallsubstraten auf Vierkantproben: Anteil der Intensität des **UNCD2-Signals** A_{UNCD2}von der Gesamtintensität des Raman Spektrums ohne Untergrundsteigung A_{ges}.

Der Anteil des UNCD2 Signals sinkt dabei im Vergleich bei zunehmendem Abstand zur Oberkante der Probe bei beiden Proben annähernd linear ab, bei der Probe aus EMT100 steiler als bei der Probe aus DK120.

Wird das Intensitätsverhältnis von UNCD1- zum UNCD2-Singnal in Abhängigkeit vom Abstand der Oberkante betrachtet, siehe **Abbildung 4.54**, nimmt dieses mit zunehmendem Abstand zur Oberkante der Probe bei beiden Proben zu. Das Intensitätsverhältnis von der Probe aus EMT100 ist dabei immer größer als das bei der Probe aus DK120. Bei der Probe aus DK120

nimmt das Intensitätsverhältnis von 4,47 bei 3,5 mm Abstand zur Oberkante bis auf 6,35 bei 25 mm Abstand zu, bei der Probe aus EMT100 von 5,34 auf 8.

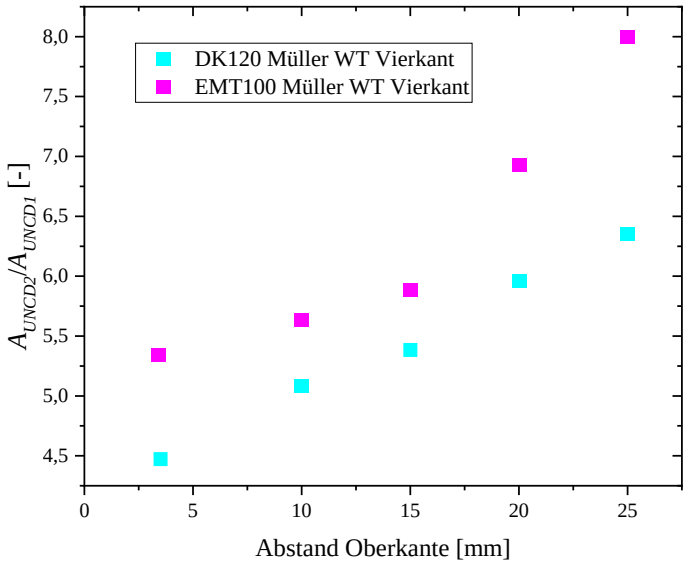


Abbildung 4.54: Vergleich der Gradientdiamantbeschichtungen auf unterschiedlichem Hartmetallsubtrat der Vierkantproben: **Intensitätsverhältnis des UNCD2-Signals A_{UNCD2} zum UNCD1-Signal A_{UNCD1}** über dem Abstand der Probenoberkante.

In **Abbildung 4.55** ist die normierte Untergrundsteigung der Raman Spektren der Gradientenschichten beschichtet von Weber Technologies abgeschieden auf Hartmetallproben aus DK120 und EMT100 bei unterschiedlichen Abständen zur Oberkante der Probe dargestellt. Der Wert der Untergrundsteigung *m* ist dabei wiederum normiert über die Höhe der Intensität des G-Signals I_G. Für beide Proben sinkt der Wert der normierten Untergrundsteigung mit zunehmendem Abstand zur Oberkante der Probe ab, wobei die normierte Untergrundsteigung auf der Probe DK120 höher ist.
Es ist möglich, dass bei der Draufsichtsmessung der Raman Untersuchung der Gradientenschichten auch Informationen aus oberflächenfernen Bereichen mit zunehmend kristalliner Struktur sich in den Spektren mit einfließen und diese das gezeigte Verhalten verursachen.

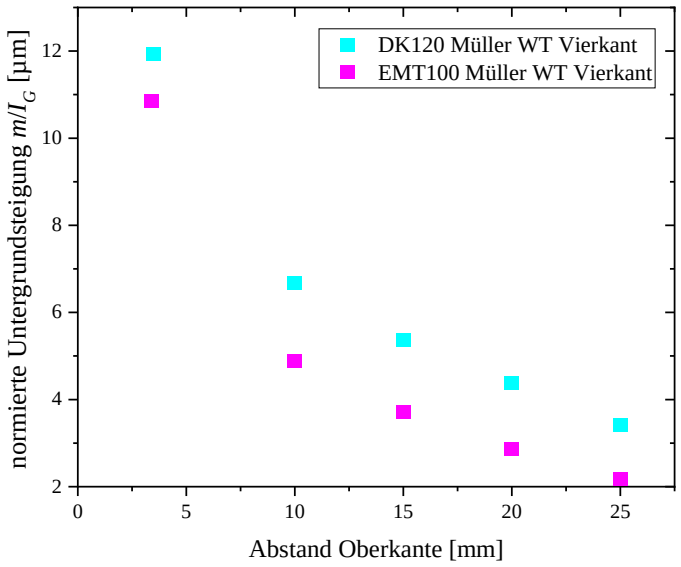


Abbildung 4.55: Vergleich der Gradientdiamantbeschichtungen auf unterschiedlichem Hartmetallsubstrat der Vierkantproben in Abhängigkeit des Abstands zur Probenoberkante: über die Intensität des G-Signals I_G normierte **Untergrundsteigung *m***

4.1.3 FTIR Infrarotspektroskopie

Das Absorptionsverhalten der CVD-Diamantschichten im infraroten Spektralbereich wurde mit einem Fouriertransformationsspektrometer untersucht. Die Messungen wurden in Transmission am Interferometer „VERTEX 70v“ der Firma Brucker mit einem LN-MCT Detektor an der Universität Tübingen durchgeführt.

Die Messungen fanden bei Unterdruck im Spektralbereich von 4 000 cm^{-1}-30 000 cm^{-1} statt. Pro Probe wurden 3000 Einzelscans durchgeführt bei einem Blendendurchmesser von ca. Ø2 mm.

Diese Charakterisierungsmethode wurde nur bei den CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium eingesetzt. Um einen Einfluss des Siliziumsubstrats auf das Transmissionsverhalten auszuschließen, wurden freistehende Diamantstücke verwendet, die sich von Siliziumsubstrat gelöst hatten.

Die Lichtquelle sendet ein inhomogenes Spektrum aus, nicht jede Wellenlänge wird mit derselben Intensität ausgestrahlt. Um diesen Einfluss auf das Messergebnis herauszufiltern, wurden die Messwerte der FTIR-Messung der einzelnen Proben zunächst durch eine Leermessung, bei der der Probenhalter ohne Probe gemessen wurde, dividiert. Zum Normieren des Absorptionskoeffizienten sind die Messdaten durch die Schichtdicke der jeweiligen Probe geteilt. An beiden Oberflächen der durchstrahlten Beschichtung kommt es Reflexionen, die zu Interferenzen führen. Die wellenlängenabhängigen Interferenzmuster werden über die Airy-Funktion beschrieben, im Idealfall für ebene, parallel zueinanderstehende Oberflächen ohne Absorption in der Schicht. Die Airy-Funktion ist beispielsweise beschrieben in [Hering & Martin, 2017; Mahan, 1952].

Die Wachstumsseite aller Diamantproben weist jedoch eine gewisse Rauheit auf. Wegen der Schwächung der Mehrfachreflektion aufgrund von Streuung an der rauen Oberfläche wurde eine lineare Abschwächung der Amplituden angenommen, siehe **Abbildung 4.56**.

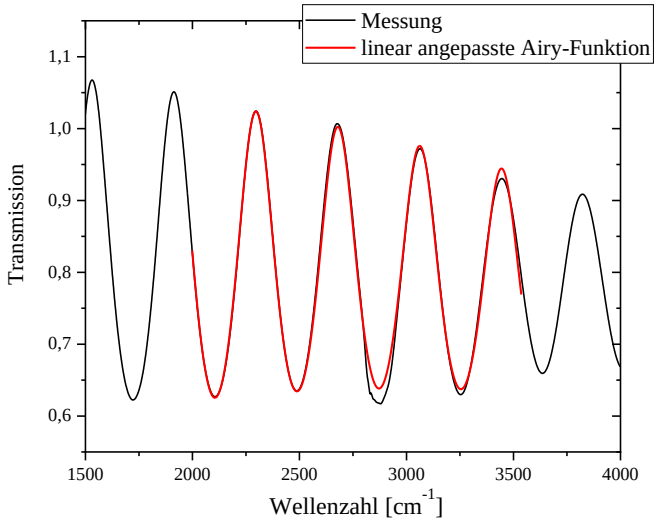


Abbildung 4.56: Auswertung der FTIR-Messkurve von Probe „hypernano“ mit der linear angepassten Airy-Funktion

Die Interferenzmuster sind dominant im Signal der Transmissionsmessung vorhanden. Im Bereich um 2900 cm^{-1} ist die Abweichung der Messkurve im Spektralbereich der CH-Streckungsbändern von der in rot dargestellten, linear angepassten Airy-Funktion deutlich zu sehen. Weitere Abweichungen der linear angepassten Airy-Funktion zur Messkurve wurden mit durch Superposition mit einer parabelförmigen Grundfunktion ausgeglichen. Leichte Differenzen zur Mehrfachreflektion sind aber noch zu erkennen, z.B. in der Amplitude bei 3450 cm^{-1}.

Die Absorptionsspektren der vier CVD-Diamantschichten unterschiedlicher Morphologie sind in **Abbildung 4.57** dargestellt. Der Verlauf der Absorptionskoeffizienten über der Wellenzahl wurde nach [Tang et al., 2007] angepasst. Die einzelnen Signale sind damit bestimmten Streckbändern zuordenbar.

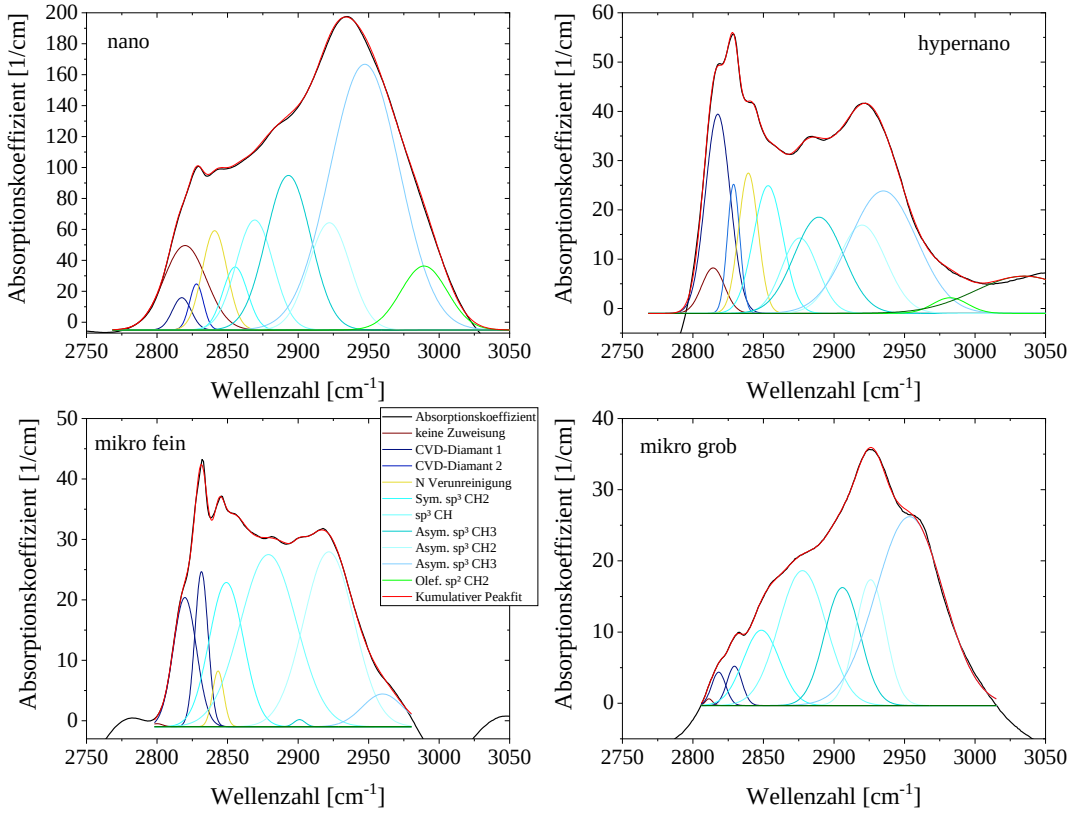


Abbildung 4.57: Vergleich der Absorptionsspektren der FTIR-Messungen der vier Diamantproben auf Silizium. Die Messungen wurden mit Gaußkurven nach [Tang et al., 2007] angepasst[6].

Das erste dominierende Absorptionsband ist für die Probe „hypernano“ bei 2818 cm^{-1} zu beobachten und ist typisch für CVD-Diamant, ebenso wie die weiteren Signalmaxima bei 2829 cm^{-1}, 2828 cm^{-1}, 2832 cm^{-1} und 2832 cm^{-1} für die Proben „nano“, „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“. Die Signale bei 2842cm^{-1} für „nano“ und „hypernano“ als auch bei 2845 cm^{-1} für „mikro fein“ liegen sehr nahe an dem für Stickstoffverunreinigungen bekannten Signal [Tang et al., 2007] bei 2844 cm^{-1}.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Absorptionsspektren der ausgewerteten FTIR-Messkurven, sind diese übereinander in der **Abbildung 4.58** eingezeichnet. Dabei ist auffallend, dass das Absorptionsverhalten der vier verschiedenen Diamantschichtmorphologien unterschiedlich ausgeprägt ist. Dies deutet darauf hin, dass der Anteil der Bindungsarten jeweils unterschiedlich ist und sich somit das Korngrenzenmaterial der verschiedenen Proben unterschiedlich zusammensetzt. So dominieren für die Probe „nano“ und “mikro grob“ jeweils das Band, welches sp^3-hybridisierten C-H-Bindungen zugeordnet wird und für die Proben „hypernano“ und „mikro fein“ ist dieses Band im Vergleich zu den anderen Bändern weitaus schwächer ausgebildet.

[6] Die Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung von Sven Bölke, Institut für Physikalische Chemie Universität Tübingen, durchgeführt.

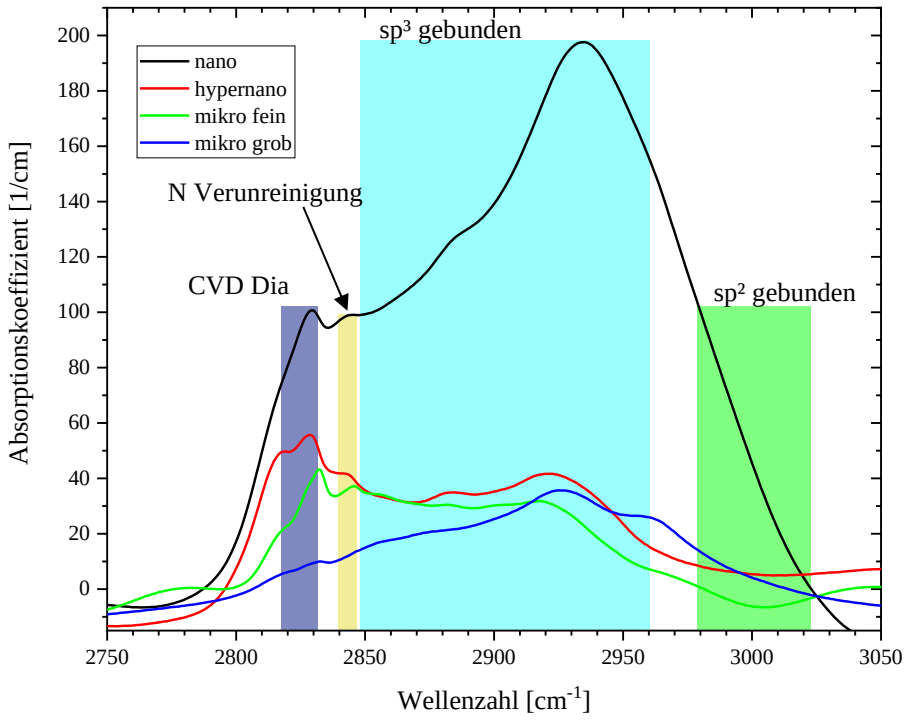


Abbildung 4.58: Absorptionsspektrum aus den FTIR-Messungen der vier Diamantschichten auf Silizium. Farbig hinterlegt sind Bereiche der möglichen Absorptionssignalposition.

Das Integral der nach der Auswertung positiven Absorptionskoeffizienten über der Wellenzahl ist dabei für die vier Proben unterschiedlich und in **Abbildung 4.59** dargestellt, wobei die nano-Probe am meisten Licht in diesem Wellenzahlenbereich absorbiert, gefolgt von der „hypernano"-, „mikro fein"- und „mikro grob"-Probe.

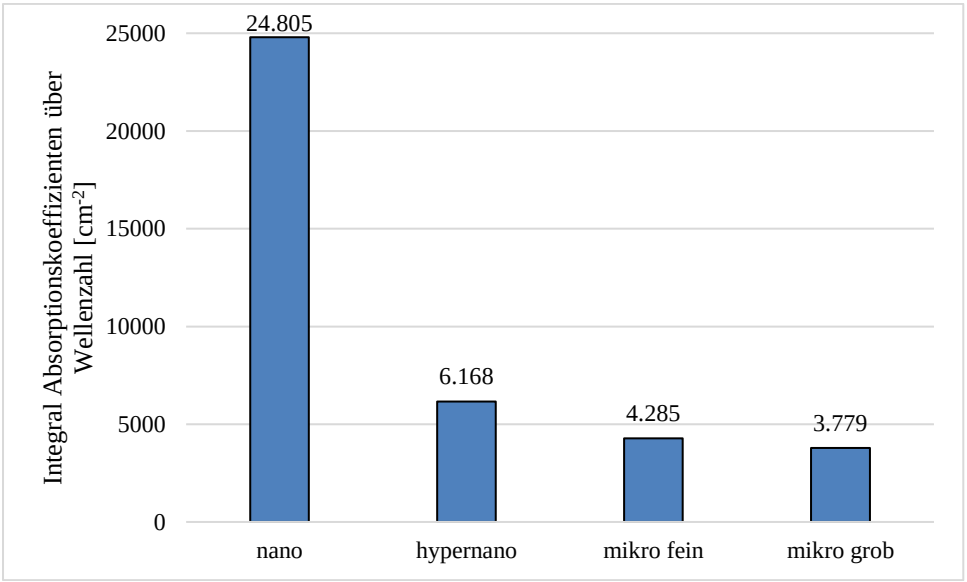


Abbildung 4.59: Integral der Absorption über die verschiedenen Wellenlängen der unterschiedlichen Diamantproben

4.1.4 XRD Röntgenbeugung

Alle Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden am IAM-KIT an einem Röntgendiffraktometer vom Typ „Seifert XRD 3003 PTS“ durchgeführt. Gemessen wurde mit den Kupfer-Linien Cu $K_{\alpha 1/2}$ ($\lambda_{Cu} \approx 1{,}54$ Å) mit geringen Anteilen von Cu K_{β}-Strahlung. Deren Intensität wurde mit einem Ni-Filter noch weiter verringert.

4.1.4.1 Diamant auf Silizium

Messbedingungen

Für die XRD-Messungen wurden die 4-Zoll-Si-Substrate mit den verschiedenen Diamantbeschichtungen in kleinere Stücke mit Abmessungen von ca. 20 mm x 10 mm zerteilt.
Das Laborkoordinatensystem war bei allen Messungen um $\psi = 2°$ zum Probenkoordinatensystem verdreht, siehe **Abbildung 3.11**. Es wurde im Messbereich für 2θ von 10° bis 130° in einzelnen Akkumulationsschritten von 7° gemessen, wobei jeder Schritt 25 s lang gemessen wurde. Der Röntgenstrahl wurde dabei so ausgerichtet, dass dieser auf einer ca. 10 mm langen schmalen Linie in der Mitte der Oberfläche des Probenstückes auftraf.
Die erhaltenen Messdaten wurden mit der Software „Data Collector“ ausgewertet. Damit wurde auch die sogenannte Rachinger-Korrektur durchgeführt, die die Dublette-Strahlung der $Cu_{K\alpha}$-Linie berücksichtigt.

Messergebnis

Die Diffraktogramme aus den XRD-Messungen der vier auf Silizium abgeschiedenen Diamantschichten unterschiedlicher Morphologie sind **Abbildung 4.60** dargestellt. In der oberen Abbildungshälfte ist der gesamte Messbereich gezeigt mit den Zuordnungen der verschiedenen Diamantreflexe. In der unteren Abbildungshälfte sind die einzelnen Reflexe vergrößert dargestellt.

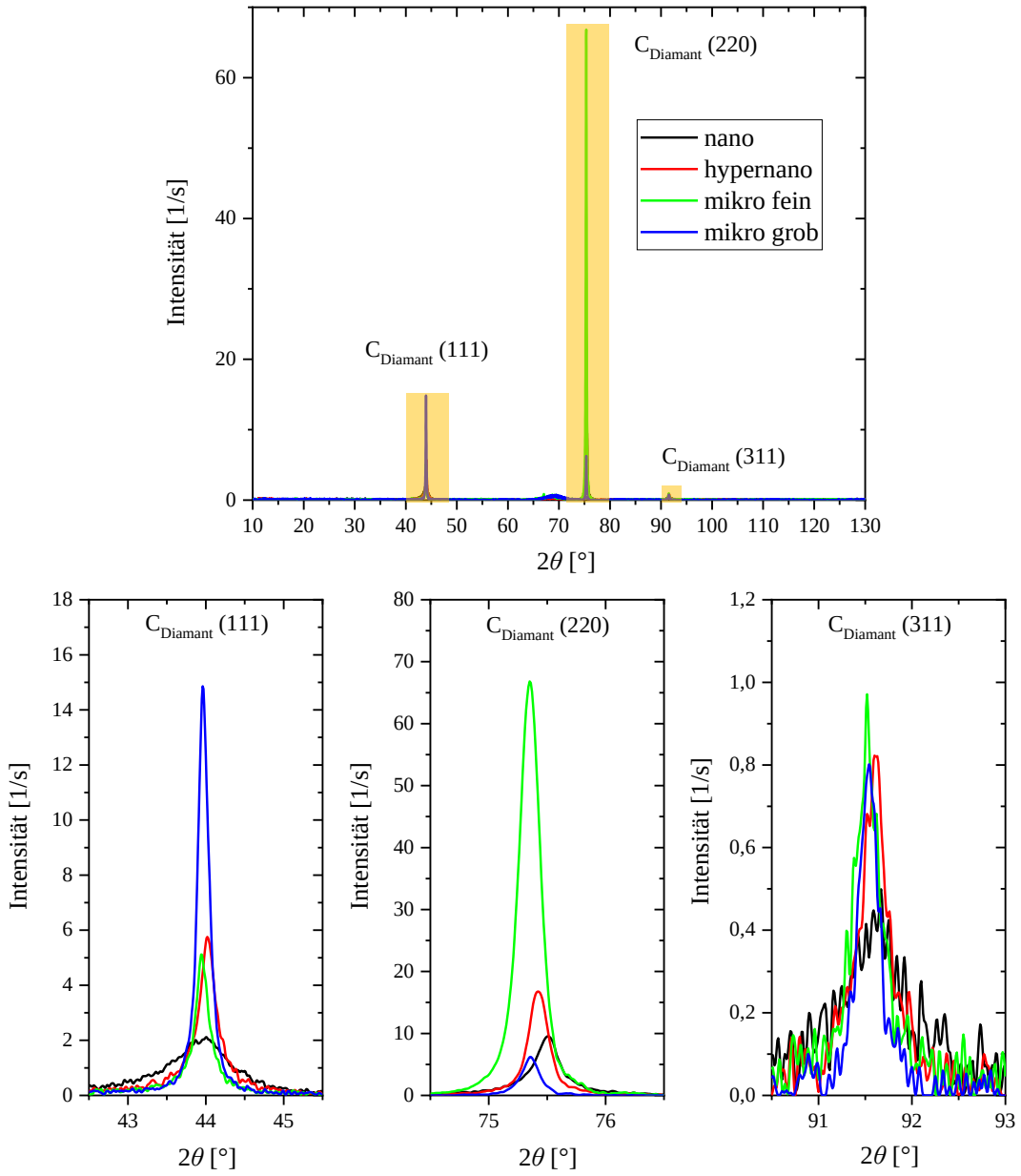


Abbildung 4.60: XRD-Diffraktogramme der vier Diamantproben auf Silizium ohne Normierung [7]

Die Diffraktogramme der vier Proben zeigen jeweils Intensitäten bei den drei Diamantreflexen für die Netzebenen des Diamanten (111), (220) und (311). Für keine der Messungen ist bei $2\theta = 119{,}5°$ der Diamantreflex (400) erkennbar. Der Nachweis, dass es sich bei den Beschichtungen um Diamant handelt, ist somit eindeutig geben. Die Intensität der Reflexe ist bei den vier Diamantproben unterschiedlich ausgeprägt. Der (111)-Reflex dominiert bei der „mikro grob“ Diamantschicht, für die anderen Proben werden weitaus geringere Intensitäten gemessen. Beim (200)-Reflex weist dagegen die „mikro fein“-Probe das stärkste Signal auf. Dies deutet darauf hin, dass die jeweilige Kristallstruktur für diese beiden Proben in einem

[7] Die Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung von Dr. Klaus Seemann, IAM-KIT, durchgeführt.

längeren Größenbereich vorliegen als bei den anderen Proben. Bei den Proben herrschen somit unterschiedliche Vorzugsrichtungen der Diamantkristalle vor.

Die (111)- und (220)-Reflexe wurden mit Gaußfunktionen angepasst und die apparative Verbreiterung abgezogen. Die so erhaltenen Halbwertsbreiten FWHM sind in **Abbildung 4.61** zusammengestellt. Die Intensität des Diamantreflexes (311) ist zu gering um die Halbwertsbreite aussagekräftig zu bestimmen.

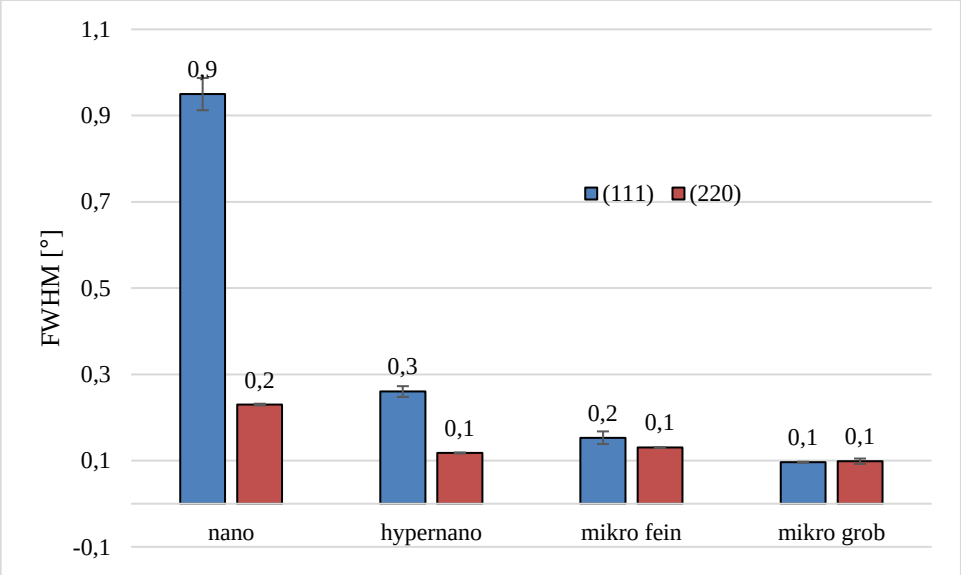


Abbildung 4.61: Halbwertsbreiten (FWHM) der Röntgenbeugungsreflexe der vier Diamantbeschichtungen auf Silizium ermittelt nach Gaußanpassung der gemessenen XRD-Reflexe unter Berücksichtigung der Rachinger-Korrektur. Die Fehlerbalken stellen den mathematischen Fehler der Anpassung dar.

Dabei ist ersichtlich, dass der (111)-Reflex bei der „nano“-Probe die größte Breite aufweist gefolgt von den Proben „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“. Für die breitesten (111)-Reflexe der Proben „nano“ und „hypernano“ konnte über die Scherrer-Gleichung (3.8) die Domänengröße abgeschätzt werden, siehe **Abbildung 4.62**. Dabei wurde für den Scherrer Faktor $K = 1$ gewählt.

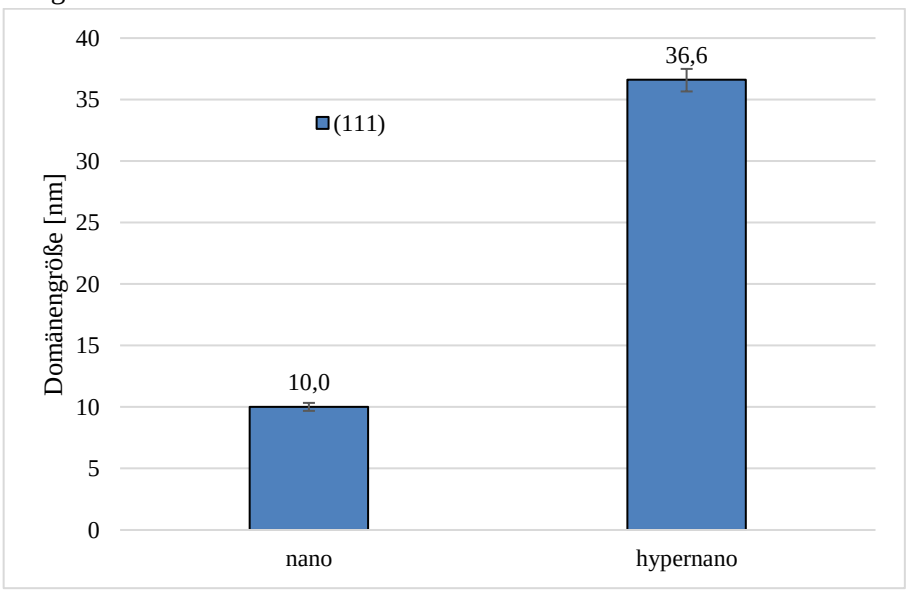


Abbildung 4.62: Über die Scherrer-Gleichung aus der Breite des (111)-Diamant-Reflexes berechnete Domänengrößen

Die Domänengröße liegt dabei für die beiden Beschichtungen „nano“ und „hypernano“ im Nanometerbereich wobei für die Probe „nano“ die geringere Domänengröße von 10 nm und für die Schicht „hypernano“ ein Wert von 36,6 nm abgeschätzt ist.

Neben der Breite der Reflexe sind auch noch die Intensitäten der XRD-Reflexe der unterschiedlichen Diamantproben auf Silizium ausgewertet. Dazu ist in **Abbildung 4.63** das Verhältnis des Messsignals zwischen dem (111)-Reflex und dem (220)-Reflex dargestellt. Zusätzlich zu den vier Proben ist dabei auch noch dieses Verhältnis für pulververteilten Diamant abgebildet. Wird gleichmäßig verteiltes und damit statistisch zufällig orientiertes Diamantpulver gemessen, so liegt das Intensitätsverhältnis zwischen dem (111)- und dem (220)-Diamantsignal aufgrund der unterschiedlichen Reflektivitätseigenschaften der beiden Netzebenen bei 4 [National Bureau of Standards Circular 539, 1953].

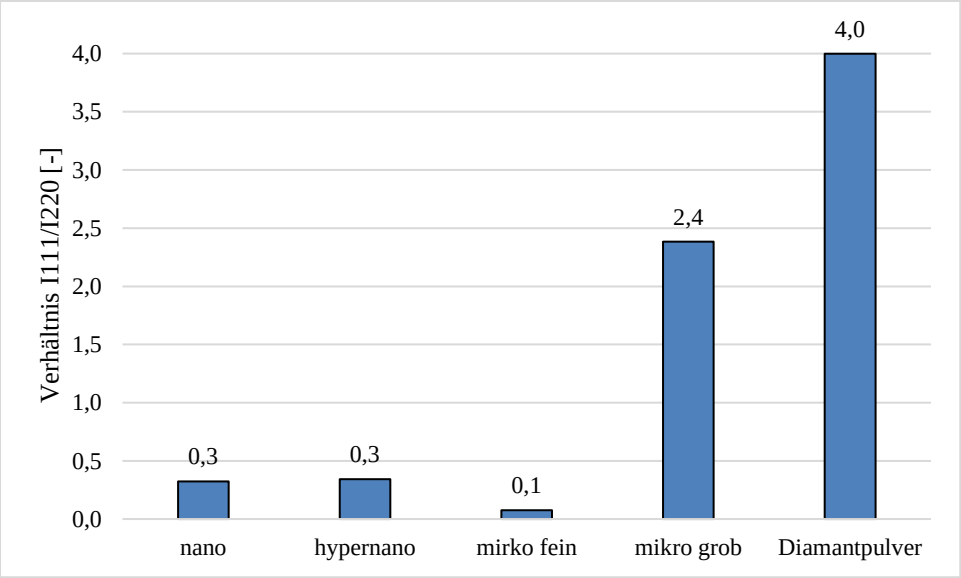


Abbildung 4.63: Verhältnis zwischen der Intensität des Reflexes (111) und der Intensität des Reflexes (220) der unterschiedlichen Diamantschichten auf Silizium und von homogen verteilten Diamantpulver [National Bureau of Standards Circular 539, 1953]

Bei den Proben „nano“ und „hypernano“ ist dieses Verhältnis nahezu gleich bei ca. 0,3, was darauf schließen lässt, dass die Kristallorientierung bei diesen Proben sehr ähnlich ist und die Kristalle, welche nach oben zeigen, stärker in (220)-Richtung ausgeprägt sind im Vergleich zur (111)-Richtung. Bei der Probe „mikro fein“ ist dieses Verhalten mit einem Intensitätsverhältnis von ca. 0,1 noch stärker ausgeprägt. Als einzige Probe hat die Probe „mikro grob“ mit ca. 2,4 ein Intensitätsverhältnis von über 1. Die Kristallorientierung nähert sich derer von pulververteiltem Diamant an.

Eigenspannungsmessung

Aus der Lage der Reflexe kann, wie in Abschnitt 3.2.6 gezeigt, die Spannung im oberflächennahen Bereich der Probe bestimmt werden. Da bei der Messung von außen keine zusätzliche mechanische Last angelegt wurde, handelt es sich bei den gemessenen Spannungen um Eigenspannungen.

Zur Berechnung dieser Eigenspannung sind neben Lage der (111)-Reflexe im Diffraktrogramm die E-Module der verschiedenen Diamantmorphologien nach Tabelle 4.8 berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Berechnung ist in **Abbildung 4.64** dargestellt.

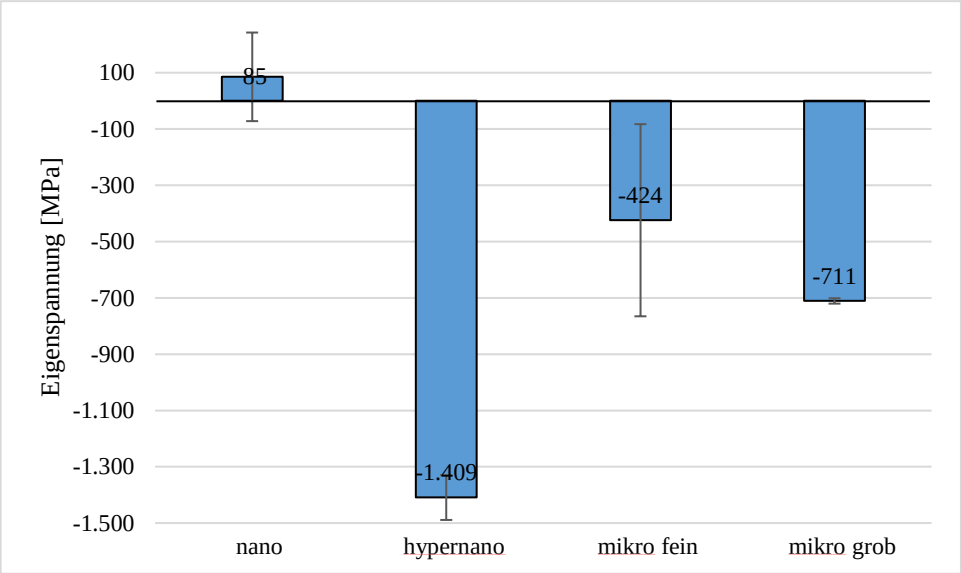


Abbildung 4.64: Aus den XRD-Untersuchungen bestimmte Eigenspannung in der Diamantbeschichtungen abgeschieden auf Silizium. Der Fehler ist über die Unsicherheit des Anpassens der Lage des Reflexes berechnet.

Der Fehler bei der Bestimmung der Eigenspannung stammt aus der mathematischen Unsicherheit beim Anpassen der Lage des Reflexes. Innerhalb dieses Fehlers lässt sich bei der Probe „nano“ nicht genau bestimmen, ob diese druck- oder zugverspannt ist. Die Eigenspannung befindet sich bei dieser Probe auf einem relativ niedrigen Niveau für CVD-Diamantbeschichtungen. Alle anderen Proben sind druckverspannt, wobei bei der Probe „hypernano“ die Eigenspannung von sogar 1 GPa überschreitet, was aber für CVD-Diamant nicht außergewöhnlich ist. Bei der Anwendung als Verschleißschutzschicht von mechanisch belasteten Bauteilen ist eine Druckeigenspannung der Diamantschicht bis zu einem gewissen Grad erwünscht, da dies Risse, die über Zugspannungen in der Beschichtung entstehen, unterdrückt.

4.1.4.2 Diamant auf Hartmetall

Die XRD-Untersuchungen an Diamant auf Hartmetall fanden an einer mikrokristallin und einer nanokristallin diamantbeschichteten DK120-Vierkantprobe geschliffen von Barth und beschichtet von CarbonCompetence statt. Der Röntgenstrahl war dabei über Blenden so eingestellt, dass dieser in einer ca. 10 mm langen Linie auf der Mittelachse der Vierkantfläche der Probe lag. Dabei war die Probenoberfläche um $\psi = 2°$ verkippt, um die Co-Reflexe vom Hartmetallsubstrat zu unterdrücken, da diese in der Nähe des (111)-Diamantreflexes liegen und ohne diese Unterdrückung die Reflexe nicht eindeutig zu trennen sind. Gemessen wurde ein Messbereich $\theta = 10°…90°$ in einer Auflösung von 0,05°.

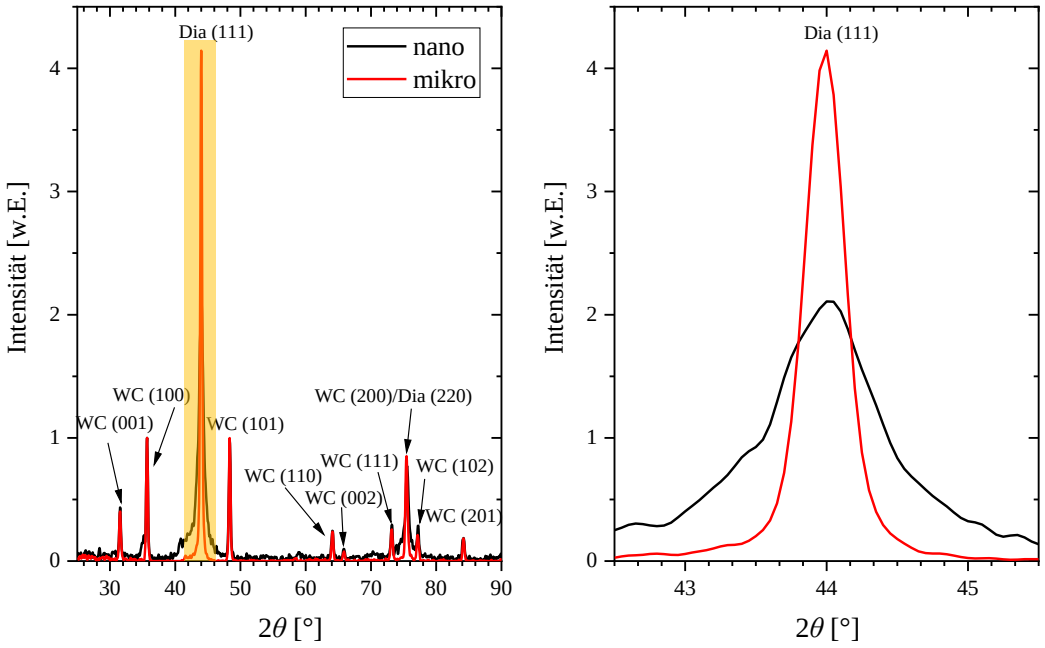


Abbildung 4.65: XRD-Diffraktogramm der Diamantproben auf Hartmetall normiert auf den WC (001)-Reflex vom Hartmetallsubstrat. Der im linken Diagramm markierte Diamantreflex (111) ist im rechten Diagramm vergrößert dargestellt.[8]

In **Abbildung 4.65** sind die XRD-Messdaten, normiert über die Intensität des WC (100)-Reflexes dargestellt. Bei dieser Art der Normierung wird ein gewisser Fehler eingegangen, da die Schichten unterschiedlich dick sind, siehe **Abbildung 4.19**. Dies ermöglicht es aber, die beiden Diffraktogramme miteinander zu vergleichen.
Der (111)-Diamantreflex ist bei der mikrokristallinen Diamantprobe wesentlich schärfer, schmäler und höher, ausgeprägt als bei der nanokristallinen. Dies deutet auf größere Diamantkristalle bei der mikrokristallinen Probe hin.
Co ist bedingt durch die Herstellung im Gefüge zufällig orientiert verteilt. Der Co (200) Reflex bei 51,52° ist im Diffraktogramm nicht beobachtbar. Deshalb wird davon ausgegangen, dass durch die Verkippung das Co-Signal erfolgreich unterdrückt wurde und es sich beim Reflex bei 44° um einen reinen Diamantreflex handelt. Der (220)-Reflex von Diamant überlagert sich mit dem WC (200)-Reflex, weshalb dieser für Diamant nicht auswertbar ist. Somit ist es nicht möglich die Signalintensität des (111)-Diamantreflexes direkt mit der des (220)-Diamantreflexes zu vergleichen.
Trotz Überlagerung mit dem WC (200)-Reflex weist das Signal bei 75,5°, bei dem auch der Diamant (220)-Reflex liegt, bei beiden Proben eine deutlich geringere Intensität als das (111)-Diamantsignal auf.

Rachinger-Korrektur

Um den (111)-Reflex genauer analysieren zu können, war es notwendig, eine Rachinger-Korrektur durchzuführen, bei der die Intensität des gemessenen Beugungsreflexes aufgeteilt wird in die Anteile der unterschiedlichen Anregungsstrahlungen Cu $K\alpha_1$ und Cu $K\alpha_2$. Die Vorgehensweise der Rachinger-Korrektur ist beispielsweise beschrieben in [Spieß et al., 2019]. Dabei wird davon ausgegangen, dass die beiden durch die unterschiedliche Wellenlänge

[8] Die Messung wurde mit freundlicher Unterstützung von Dr. Klaus Seemann, IAM-KIT, durchgeführt.

bedingten Beugungsreflexe sich über Gaußkurven mit einem konstanten Intensitätsverhältnis von 0,5 beschreiben lassen, die um $\Delta\theta_{K\alpha_1-K\alpha_2}$ verschoben sind, Gleichung (4.1):

$$\Delta\theta_{K\alpha_1-K\alpha_2} = \frac{180°}{\pi} * \frac{\lambda_{K\alpha_1}-\lambda_{K\alpha_2}}{\lambda_{K\alpha_1}} * \tan(\theta) \quad (4.1)$$

Wobei:

- $\Delta\theta_{K\alpha_1-K\alpha_2}$: Verschiebung zwischen den Anregungssignalen [°]
- θ : Bragg Winkel [°]
- $\lambda_{K\alpha_1}$: Wellenlänge von Cu Kα₁ 0,154059295 [nm] [Hudson, 2003]
- $\lambda_{K\alpha_2}$: Wellenlänge von Cu Kα₁ 0,154442745 [nm] [Hudson, 2003]

Die Rachinger-Korrektur mit Hilfe der Software „Origin 2020“ durchgeführt. Das Ergebnis ist in **Abbildung 4.67** dargestellt.

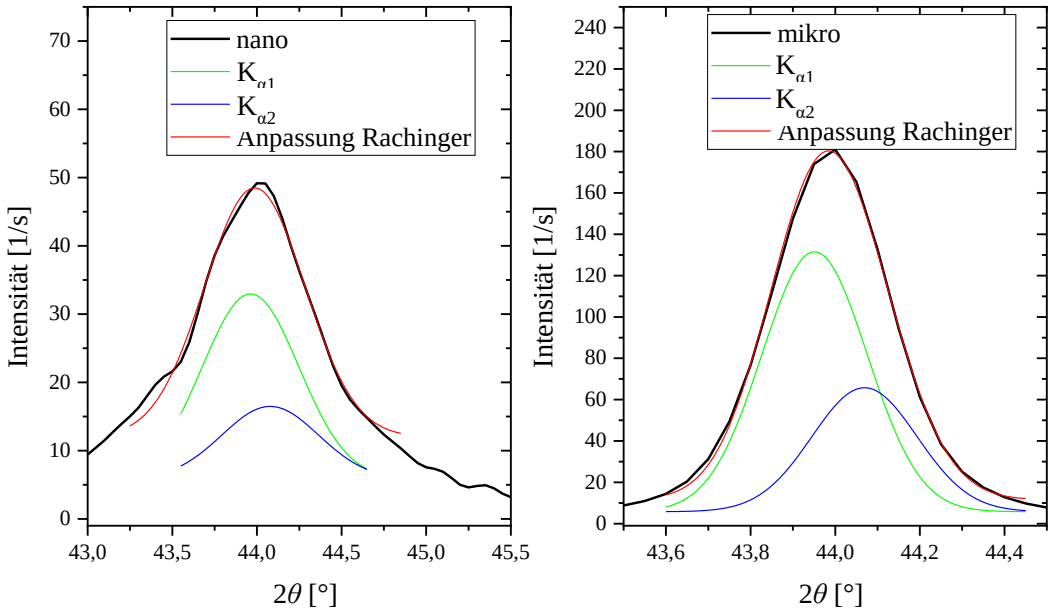


Abbildung 4.66: XRD-Diffraktogramm der (111)-Reflexe der Diamantproben auf Hartmetall mit Anpassung des Beugungsreflexes unter Berücksichtigung der Rachinger-Korrektur. Die beiden Linienanteile bedingt durch das Cu-Kα-Dublette sind ebenfalls eingezeichnet.

Links ist das Ergebnis für die nanokristalline Diamantbeschichtung abgebildet und rechts das der mikrokristallinen Beschichtung. Zu sehen sind darin in schwarz die gemessene Messkurve, in grün und in blau jeweils das Intensitätssignal bedingt durch die beiden Cu Kα₁- und Cu Kα₂-Linien. Die rote Kurve ist jeweils die Superposition der beiden Signale und somit die mit Rachinger-Korrektur durchgeführte Anpassung an die Messdaten.

Die (111)-Diamantreflexe der beiden XRD-Messungen von Diamant auf Hartmetall wurde über eine Gaußkurve angepasst um die Halbwertsbreite FWHM zu bestimmen, dazu ist auch noch die apparative Verbreiterung mitberücksichtigt. Die so ermittelten Halbwertsbreiten FWHM sind in **Abbildung 4.67** dargestellt. Die Breite des Signals ist für die Probe „nano auf HM“ größer als für die Probe „mikro auf HM“ was darauf hindeutet, dass die Körner in der Probe „nano auf HM“ kleiner sind als in der Probe „mikro auf HM“.

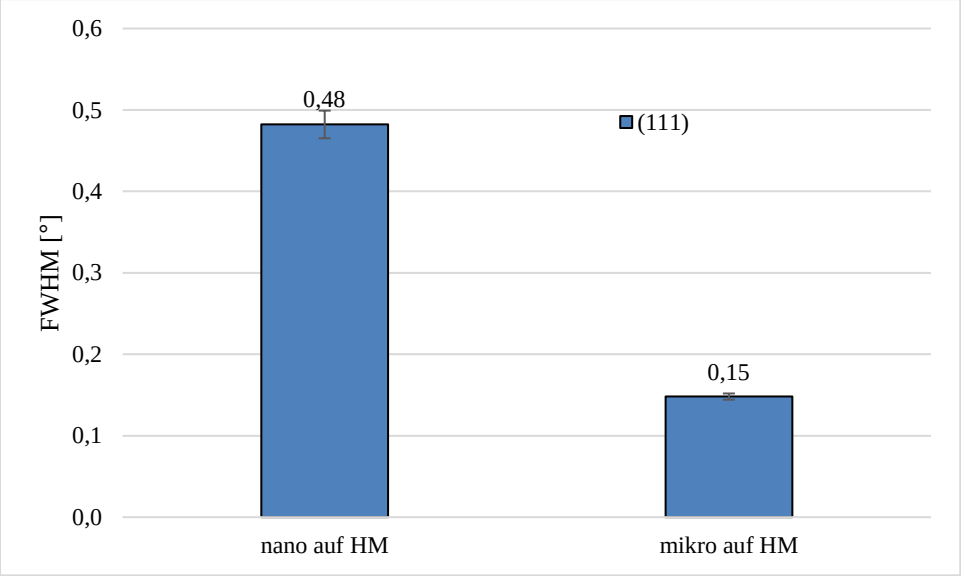


Abbildung 4.67: Halbwertsbreite FWHM des (111)-Diamant-Reflexes der beiden Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Hartmetall

Mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (3.8) wurde die Domänengröße für die Probe „nano auf HM“ berechnet. Verwendet wurde der Scherrer-Formfaktor K = 1. Damit ergibt sich eine Domänengröße von (25,4 +/- 0,9) nm.

Eigenspannungsmessung

Die Eigenspannung in den auf Hartmetall abgeschiedenen Diamantschichten wurde ebenfalls nach der Beschreibung in Abschnitt 3.2.6 bestimmt und dabei für den E-Modul der verschiedenen Diamantmorphologien die Werte nach Tabelle 4.8 berücksichtigt. Die Ergebnisse der Eigenspannungsberechnung sind in **Abbildung 4.68** dargestellt.

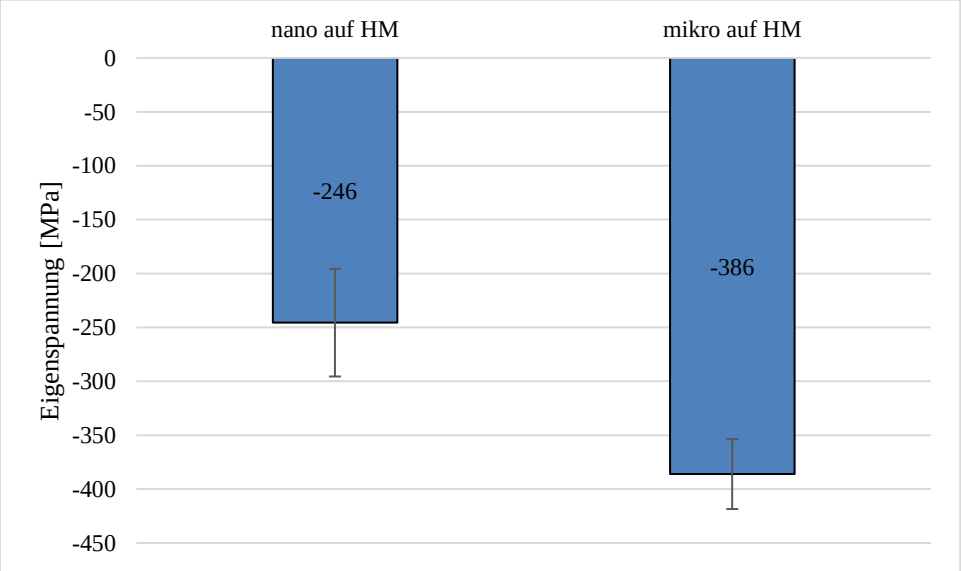


Abbildung 4.68: Auswertung der Eigenspannung in der Diamantbeschichtungen abgeschieden auf Hartmetall über die XRD-Messung. Der Fehler ergibt sich aus der Unsicherheit des Anpassens der Lage des Beugungsreflexes.

In beiden Beschichtungen herrscht eine leichte Druckeigenspannung von wenigen hundert Megapascal vor. Dies ist bei der Anwendung gewünscht, da dies die Rissbildung unterdrückt. Bei zu hohen Druckeigenspannungen kann die Schicht allerdings von selbst auch ohne äußere Einwirkung delaminieren.

4.1.5 XRR Röntgenreflektometrie

Die XRR-Messungen wurden, wie auch die XRD-Messungen, mit der Anlage „Seifert XRD 3003 PTS“ durchgeführt mit der selben Kupfer-Anode als Röntgenstrahlungsstrahlenquelle. Gemessen wurde auch wieder mit den Kupfer-Linien Cu $K_{\alpha 1/2}$ ($\lambda_{Cu} \approx 1{,}54$ Å) mit geringen Anteilen von Cu K_{β}-Strahlung. Als Monochromator diente ein Ge (220) Vierkristall. Ausgewertet wurden die Messungen über die Software „SCANX ANALYSED“. Gemessen wurde über einen Winkelbereich von 0,1025° bis 1,9975° mit einer Auflösung von 0,005°.

Für die XRR-Untersuchungen von Diamant auf Silizium dienten als Proben dieselben rechteckigen Probenstücke aus dem diamantbeschichten 4-Zoll-Si-Substrat, die schon für die XRD-Messungen verwendet wurden. Diese haben eine Abmessung von ca. 20 mm x 10 mm. Der Röntgenstrahl wurde über Blenden auf einen schmalen Linienbereich von ca. 10 mm Länge auf die Mitte der jeweiligen Probe ausgerichtet.

Die Ergebnisse dieser XRR-Messungen für die unterschiedlichen Diamantbeschichtungen auf Silizium sind in **Abbildung 4.69** dargestellt.

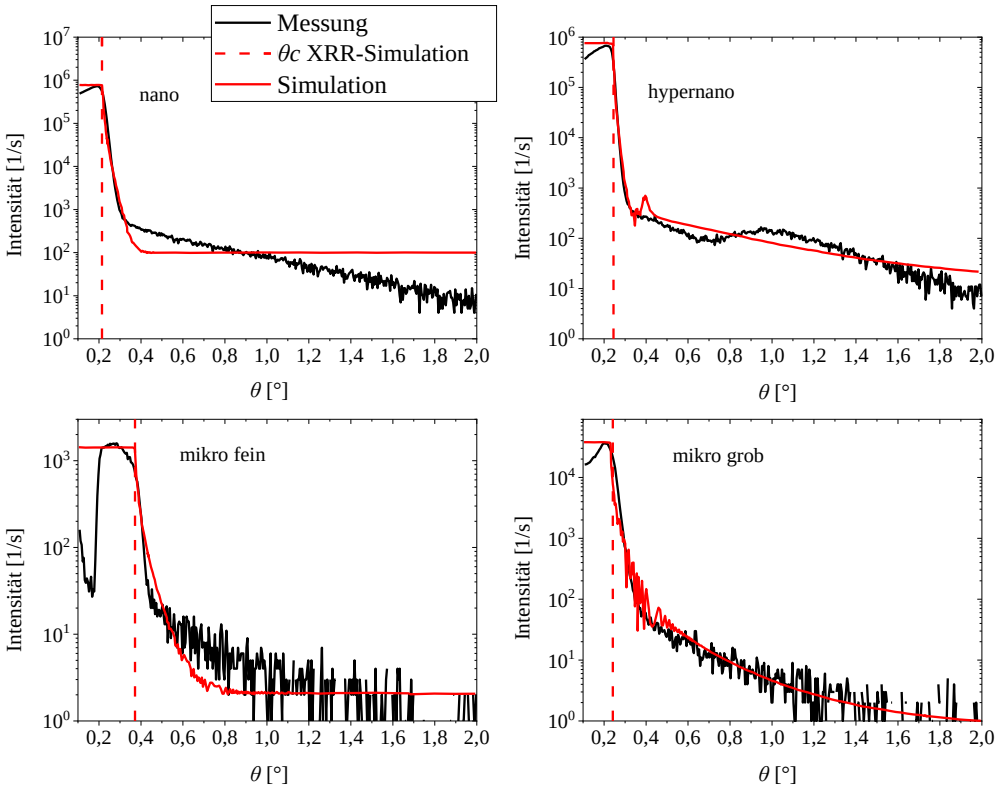


Abbildung 4.69: XRR-Messung der Diamantschichten „nano“, „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ auf Silizium. In schwarz sin die Messdaten eingezeichnet und in rot die Anpassung der Messdaten über die XRR-Software. Der kritische Winkel zur Totalreflexion θ_c ermittelt über die XRR-Simulation durch die rot gestrichelte Linie dargestellt.[9]

Der Verlauf der Schichten „nano“, „hypernano“ und „mikro grob“ ähnelt sich: für kleine Winkel steigt die reflektierte Intensität auf ein Maximum an, bevor sie nach Erreichen des kritischen Winkels θ_c stark abfällt. Der kritische Winkel θ_c lässt sich für diese Proben relativ gut bestimmen.

Die Ergebnisse der XRR-Messung der Probe „mikro fein“ weicht von diesem Schema ab. Vor dem Maximum des reflektierten Signals fällt die Intensität zunächst stark ab. Das Abfallen des

[9] Die Messungen und die Simulation wurden mit freundlicher Unterstützung von Dr. Klaus Seemann, IAM KIT, durchgeführt.

Signals nach Erreichen des Intensitätsmaximums erfolgt nicht schlagartig, so dass der Winkel der Totalreflexion θ_c bei dieser Messung nur mit sehr großer Unsicherheit bestimmt werden kann. Der über die XRR-Simulation bestimmte kritische Winkel θ_c ist mit 0,289° deswegen hoch.

Die über die XRR-Messung ermittelten kritischen Winkel θ_c für die Diamantbeschichtungen auf Silizium sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Die, wie in Abschnitt 3.2.7 beschrieben, aus dem kritischen Winkel berechnete Elektronendichte ρ_e nahe der Oberfläche der Proben ist ebenfalls eingetragen. Da bei der Messung der Probe „mikro fein“ der kritische Winkel θ_c nur mit sehr großer Unsicherheit bestimmt werden konnte, wurde für diese Probe keine Elektronendichte berechnet.

Tabelle 4.2: Ergebnisse der XRR-Untersuchungen der Diamantbeschichtungen auf Silizium: der kritische Winkel θ_c wurde über die XRR-Simulation der Messergebnisse ermittelt und daraus die Elektronendichte ρ_e berechnet

		nano	hypernano	mikro fein	mikro grob
kritischer Winkel θ_c	[°]	0,2141	0,245	0,289	0,242
Elektronendichte ρ_e	[1/cm³]	6,56E+23	8,59E+23	-	8,38E+23

4.1.6 ERDA Elastische Rückstreudetektionsanalyse

Die ERDA-Messungen fanden im Rahmen des EU-Förderprogrammes RADIATE am 1,7 MV Pelletron Beschleuniger der University of Jyväskyla in Finnland statt[10]. Der dort verwendete ToF-ERDA Aufbau wird ausführlich beschrieben in [Julin & Sajavaara, 2017].

Die Funktionsweise einer ToF-ERDA ist beschrieben in Abschnitt 3.2.8. Gearbeitet wurde mit Cu^{63}-Ionen mit 11,9 MeV Energie. Gemessen wurde bei Raumtemperatur.

Als Beispiel für ein Ergebnis einer ERDA-Untersuchung ist die Messung an der Diamantbeschichtung „nano“ auf Silizium in **Abbildung 4.70** dargestellt. Aufgetragen sind für die einzeln detektierten Ionen deren Energie über deren benötigten Flugzeit.

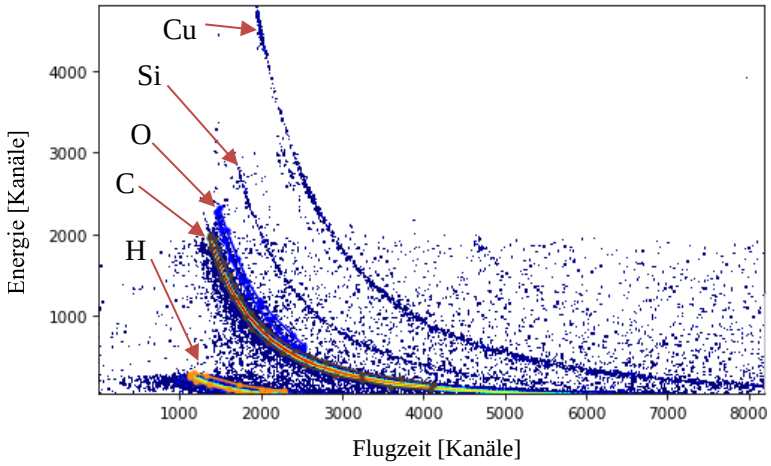


Abbildung 4.70: Beispiel für eine ERDA-Untersuchung: Messung an der Diamantprobe „nano“ auf Silizium. Gemessen wird die Energie der erfassten Ionen in Kanälen der Messverstärker gegenüber der Flugzeit der Ionen in der Messkammer

In der Abbildung sind über dem Rauschen bananenförmige Kurven mit hoher Anzahl an Messpunkten erkennbar. Für die Zuordnung dieser Kurven zu Elementen wird ausgenutzt, dass

[10] Die Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung an der University of Jyväskylä von Prof. Dr. Timo Sajavaara, Jaakko Julin und Ph.D Mikko Laitinen durchgeführt.

leichtere Elemente eine geringere Energie bei gleicher Flugzeit besitzen. Da aus XPS-Messungen bekannt ist, dass in den CVD-Diamantschichten C, O sowie Si vorhanden ist, siehe Abschnitt 4.1.8.1, und durch den Wachstumsprozess H in der Schicht mit vorhanden sein muss sowie gestreute Cu-Primärionen ebenfalls im Detektor ankommt, können diese Elemente den bananenförmigen Kurven zugeordnet werden.
Nach den Mechanismen der Streuung, wie sie auch bei der Rutherford-Rückstreu-Spektrometrie angewendet werden, lassen sich aus der Energie und der Flugzeit der rückgestreuten Primärionen auch die Anteile von schwereren Elementen als Cu^{63} in der Probenoberfläche berechnen, siehe dazu auch Abschnitt 3.2.8. Da bei XPS Ta in der Probenoberfläche nachgewiesen werden konnte, siehe Abschnitt 4.1.8.1, wird die Intensität der Cu zugewiesenen Kurve für die Berechnung des Ta-Anteils in der Probenoberfläche verwendet.
Zum Rauschen bei ERDA-Messungen kann es kommen, wenn zwei Ionen innerhalb der Strecke zwischen Probe und Energiedetektor kollidieren.
Ausgewertet wurden diese Messungen mit der von der Universtität Jyväskylä entwickelten Software „Potku“ [University of Jyväskylä, 2024]. Diese errechnet mit Hilfe von Monte-Carlo-Simulationen aus dem Verlauf der bananenförmigen Kurven der Einzelelemente die Elementverteilung über die Anzahl der Atomlagen zur Oberfläche. Mit der Berechnung der Atomdichte der einzelnen Proben, Abschnitt 5.1.2.3.2 Gleichungen (5.13) und (5.14), kann die Tiefe in Atomflächendichte in die Tiefe in Nanometern umgerechnet werden.

4.1.6.1 Elementzusammensetzung der Diamantproben auf Silizium

Gemessen wurde an Bruchstücken der 4-Zoll-Si-Substrate mit den unterschiedlichen Diamantbeschichtungen. Die Messfleckgröße des auf die Oberfläche der Proben auftreffenden Ionenstrahls wurde über eine Blende auf ca. 4 mm x 4 mm eingestellt.
Die über „Potku“ ausgewerteten Energie-Flugzeit-Diagramme der ERDA-Messungen der Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Silizium sind in **Abbildung 4.71** abgebildet.

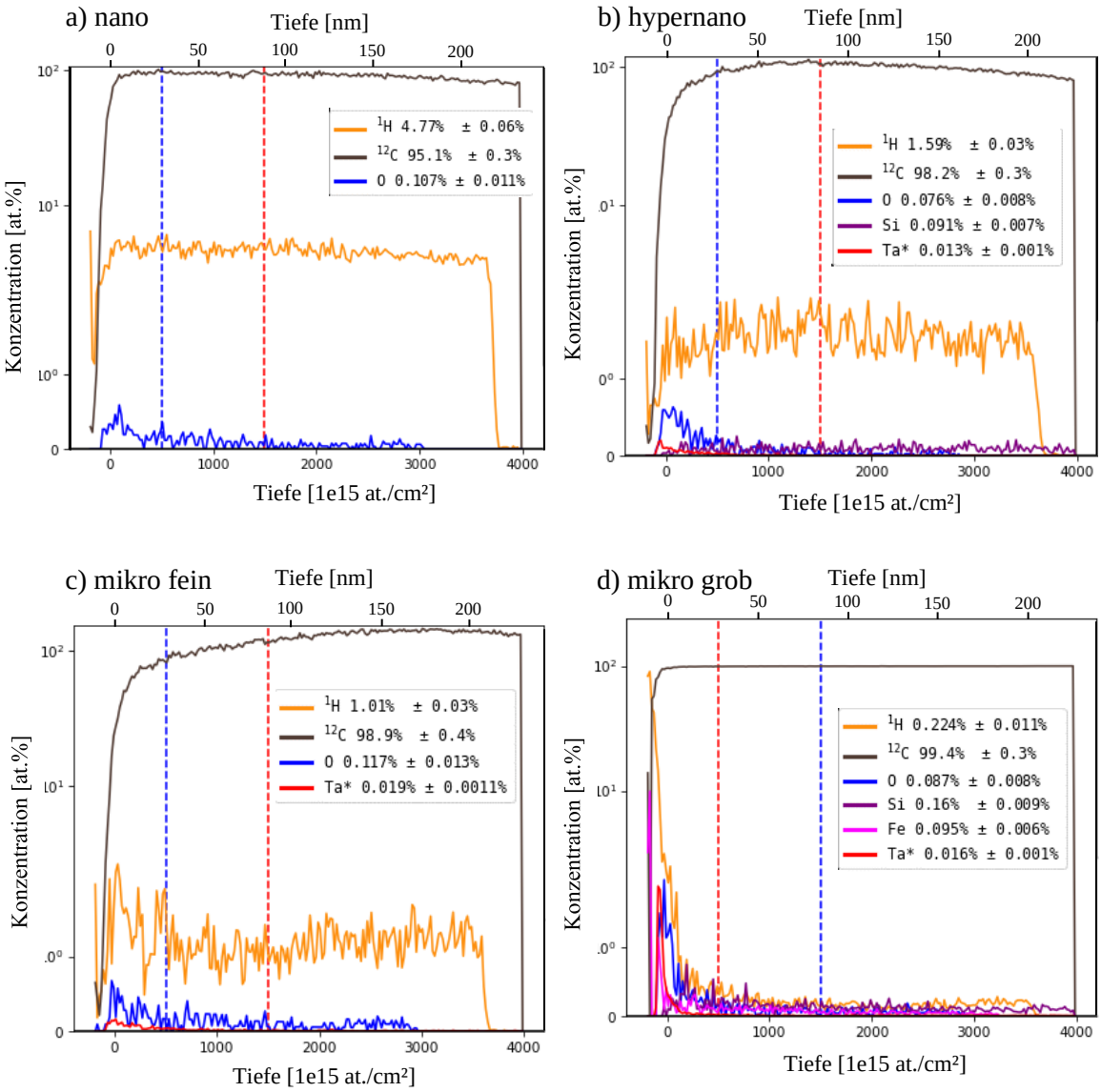


Abbildung 4.71: Tiefenprofile der Elementverteilung der Diamantproben auf Silizium, Auswertung über „Potku“: a) „nano“; b) „hypernano“; c) „mikro fein“; c) „mikro grob“; Die Tiefe in at./cm² wurden aus den Energie gegen Flugzeitdiagrammen berechnet und daraus die Tiefe in [nm] über die abgeschätzte Atomdichte der jeweiligen Probe bestimmt. Die gestrichelten Linien geben den Tiefenbereich an, aus dem Elementverteilung berechnet wird. Dieses Ergebnis ist jeweils mit angegeben. Die Anteile der Elemente leichter als Kupfer sind berechnet nach der Rückstreuung dieser Atome und das Element Tantal, schwerer als Kupfer, über die Rückstreuung der anregenden Kupferionen.

Um die Messergebnisse zwischen den Proben vergleichen zu können und um Oberflächeneinflüsse zu vermeiden, wurde jeweils der selbe Tiefenbereich (500-1500 at./cm²) für die Mittelung der Elementverteilung für die einzelne Proben ausgewählt.
Wie erwartet ist der Kohlenstoffanteil bei allen Proben dominant. Daneben liegt Wasserstoff in allen Proben mit einem relativ hohen und Sauerstoff mit einem relativ niedrigen Anteil vor.
Bei den Proben „nano“, „hypernano“ und „mikro fein“ ist der Verlauf der Elementverteilung über die Tiefe relativ konstant. Nur bei der Probe „mikro grob“ unterscheidet sich die Elementverteilung an der Oberfläche im Vergleich zum Volumenmaterial sehr stark und sogar Spuren von Fe sind in diesem Bereich nachweisbar. Dabei handelt es sich wohl um Verunreinigungen an der Oberfläche oder um Ionen vom Probenhalter. Daneben kann in den Proben „hypernano“ und „mikro grob“ noch Silizium nachgewiesen werden. Bei den Proben

„hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ ist Tantal über die RBS-Auswertung in geringen Anteilen nachweisbar.

In **Abbildung 4.72** ist der über die Tiefe gemittelte Sauerstoffanteil der ERDA-Messungen für die einzelnen Diamantbeschichtungen auf Silizium dargestellt. Bei allen Proben ist Sauerstoff in geringen Anteilen nachweisbar. Dies ist vergleichbar mit einer Messung von Kulisch & und Popov [Kulisch & Popov, 2006a] einer nanokristallinen CVD-Diamantschicht mit einem Sauerstoffanteil von 0,7 %.

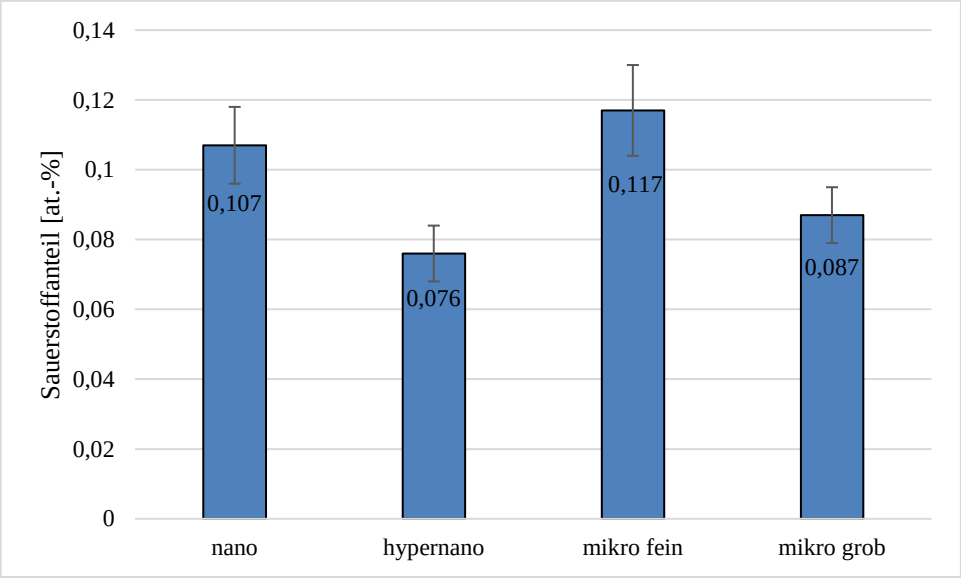


Abbildung 4.72: Sauerstoffanteil in Atomprozent nach ERDA-Messungen der Diamantbeschichtungen verschiedener Morphologie auf Silizium

In **Abbildung 4.73** ist der über die Tiefe gemittelte Wasserstoffanteil nach der ERDA-Messung für die unterschiedlichen Diamantbeschichtungen auf Silizium zusammengefasst. Wasserstoff ist in allen Proben nachweisbar. Die Probe „nano“ hat den höchsten Wasserstoffanteil gefolgt von den Proben „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“.

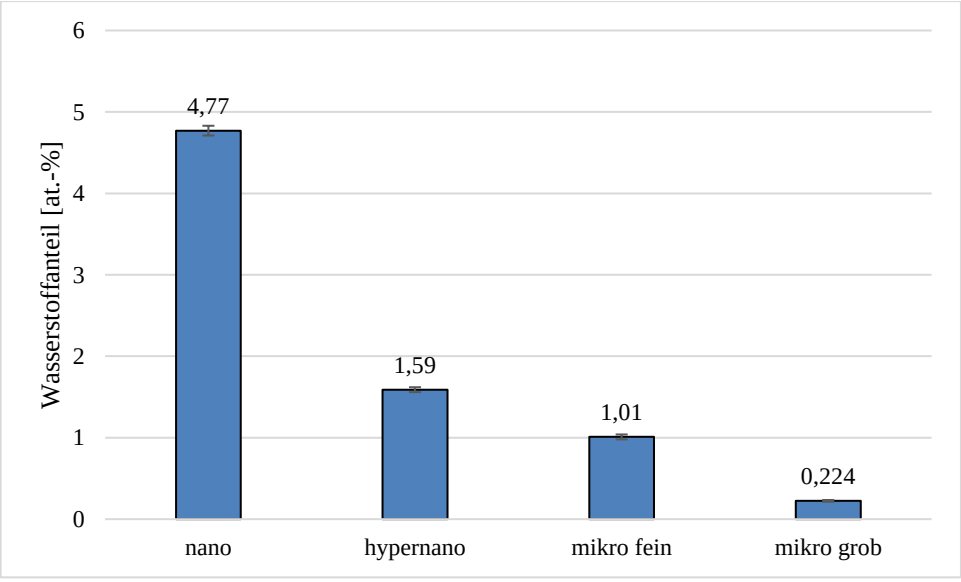


Abbildung 4.73: Wasserstoffanteil in Atomprozent nach ERDA-Messungen der einzelnen Diamantproben

Für CVD-Diamantschichten ist zu erwarten, dass diese hauptsächlich aus Kohlenstoff bestehen und aufgrund des Diamantwachstumsprozesses Wasserstoff während der CVD-

Diamantabscheidung in die Diamantschicht eingebaut wird. Dies ist bei den hier untersuchten Diamantbeschichtungen auf Silizium der Fall.

4.1.6.2 Elementzusammensetzung der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall

Untersucht wurden diamantbeschichtete Hartmetallvierkantproben von ausgewählten vergleichbaren Morphologien der beiden Diamantbeschichter, jeweils eine mikro- und eine nanokristalline Diamantbeschichtung von CarbonCompetence und Weber Technologies sowie noch eine Gradientenschicht von Weber Technologies. Als Hartmetallsubstrate wurden DK120 sowie EMT100 verwendet. Um den Verlauf der Elementverteilung entlang der Längsachse der Probe zu erhalten wurden die ERDA-Messungen an drei verschiedenen Stellen auf einer Seite der Probe gemessen, siehe **Abbildung 4.74**. Die Messfleckgröße betrug ca. 2,6 mm x 1,3 mm.

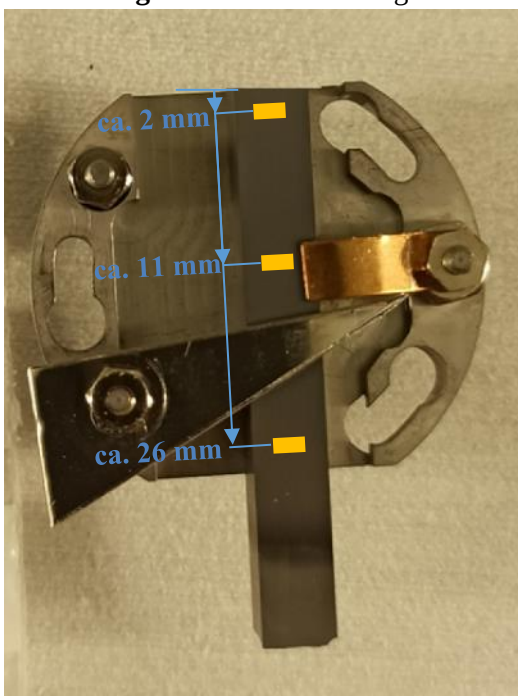


Abbildung 4.74: Diamantbeschichtete Vierkanthartmetallprobe auf Probenhalter für ERDA-Messung. Eigenzeichnet sind die Positionen der Messstellen der ERDA Messungen.

Bei allen ERDA-Messungen war in diesen Proben wiederum Kohlenstoff das Element mit dem höchsten Anteil. Daneben wurde noch der Wasserstoff- und der Sauerstoffanteil der ERDA Messungen ausgewertet. Der Wasserstoffanteil in der Diamantbeschichtung gegenüber dem Abstand zur Oberkante der Vierkantprobe ist in **Abbildung 4.75** dargestellt.

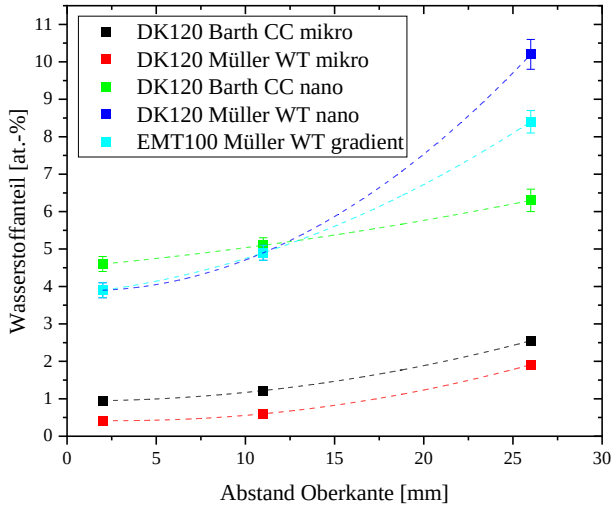


Abbildung 4.75: Wasserstoffanteil aus ERDA von diamantbeschichteten Hartmetallsubstraten in Abhängigkeit des Abstandes zur Probenoberkante. Die gestrichelten Linien haben jeweils einen parabelförmigen Verlauf. Proben von CarbonCompetence sind mit CC bezeichnet und Proben von Weber Technologies mit WT.

Bei allen Proben steigt der Wasserstoffanteil in der Schicht mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante. Die mikrokristallinen Beschichtungen haben einen geringeren Wasserstoffanteil als die nanokristallinen sowie der der Gradientenschicht. Die mikrokristalline Beschichtung von CarbonCompetence weist zudem einen leicht höheren Wasserstoffgehalt als die mikrokristalline Beschichtung von Weber Technologies auf, wobei der Verlauf des Wasserstoffgehalts über den Abstand zur Probenoberkante ziemlich identisch ist.
Der Wasserstoffgehalt in der Gradientenbeschichtung liegt auf dem Niveau der nanokristallinen Beschichtungen. Die nanokristalline Beschichtung von Weber Technologies hat den größten Anstieg des Wasserstoffgehaltes bei zunehmendem Abstand zur Probenoberkante.
Die parabelförmigen Annäherungen des Wasserstoffanteils über den Abstand zur Probenoberkante sind im Anhang B angehängt.
In **Abbildung 4.76** ist der Sauerstoffanteil in den Diamantbeschichtungen bezogen auf den Abstand zur Probenoberkante der Beschichtungen auf Hartmetall dargestellt.

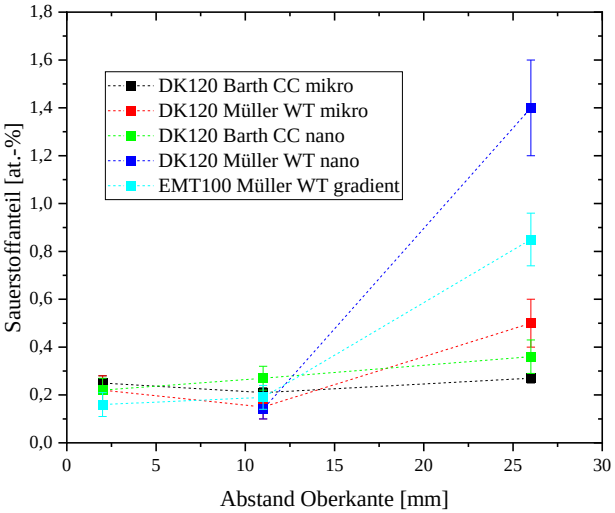


Abbildung 4.76: Sauerstoffanteil aus ERDA in Diamantschichten auf Hartmetall in Abhängigkeit des Abstandes zur Probenoberkante. Proben von CarbonCompetence sind mit CC bezeichnet und Proben von Weber Technologies mit WT.

Unabhängig von der Morphologie ist der Sauerstoffanteil im oberen und mittleren Bereich bei allen Proben relativ niedrig bei unter 0,35 at.-%. In den Probenbereichen mit großem Abstand zur Probenoberkante steigt der Sauerstoffgehalt bei den nanokristallinen und Gradientenprobe

von Weber Technologies stark an. Eine leichte Erhöhung des Sauerstoffgehaltes ist auch bei der mikrokristallinen Probe von CarbonCompetence messbar.

4.1.7 Elektronenstrahlangeregte Elektronenspektroskopie

Die elektronenstrahlangeregte Elektronenspektroskopie wurde mit dem „710e/680 Hybrid“ der Firma Physical electronics am IAM KIT durchgeführt[11]. Angeregt wurde mit einem Elektronenstrahl mit einer Energie von 1010 eV mit einer lateralen möglichen Auflösung von 24 nm, bei einer Beschleunigungsspannung von 20 kV bei 10 nA. Pro Messpunkt betrug die Messzeit von 18 ms. Die Energieauflösung des Elektronendetektors lag bei einem Elektronenvolt.
Mit dem Elektronenstrahl war es zudem möglich, REM-Aufnahmen der Probe aufzunehmen und anschließend ortsaufgelöst AES-Experimente durchzuführen. Auf diese Weise konnte an Einzelpunkten entlang einer Linie an einer Bruchfläche einer Diamantschicht AES Messungen durchgeführt werden. Somit sind tiefenaufgelöste AES-Spektren vorhanden.
Diese tiefenaufgelösten AES-Messungen wurden sowohl an den Bruchflächen der vier Diamantbeschichtungen auf den Siliziumsubstraten durchgeführt als auch an zwei diamantbeschichteten Hartmetallrundproben, einer mikro- und einer nanokristallinen Diamantbeschichtung von CarbonCompetence auf DK120.

Auswertung des C KLL Signals

Zur Auswertung des C KLL-Signals wurden bei der elektronenstrahlangeregten Elektronenspektroskopie zwei Verfahren angewandt. Das Rauschen des Messsignales muss verringert werden, da sonst in der Ableitung des gemessenen Spektrums die Extremwerte, die zur Ermittlung des D-Parameters benötigt werden, nicht eindeutig bestimmbar sind.
Zum einen wurden alle Spektren neunfach mit einem Basis-Spline-Filter geglättet und anschließend differenziert. Zum algorithmierten Auslesen der Position der Extremstellen, des Hoch- und des darauf folgenden Tiefpunktes, wurden diese mit Lorentzkurven angepasst.
Ausgewählte AES-Messungen wurden, wie in Abschnitt 4.1.8.2 beschrieben, über die „MultiComponent“-Methode ausgewertet. Dies dient zum Vergleich der beiden Auswertemethoden und der Vergleichbarkeit der so erzielten Ergebnisse. Die Unterschiede sind marginal.

4.1.7.1 Kalibrierungsmessungen

Um zu sehen, ob eine D-Parameterauswertung mit diesem Messgerät möglich ist, wurden Kalibrierungsmessungen an einem hitzebeständigen Graphittiegel mit sehr hohem sp^2-Gehalt und einem Diamantsplitter aus polykristallinem Diamant, bei dem die Diamantkorngröße im Millimeterbereich liegt und somit einen sehr hohen sp^3-Gehalt aufweist, durchgeführt.
In **Abbildung 4.77** sind jeweils drei Beispielkurven der ersten Ableitung der elektronenstrahlangeregten AES-Messung der beiden Kalibrierungsproben dargestellt. Gepunktet sind die ausgewerteten Datenpunkte eingezeichnet. Die durchgezogenen Linien zeigen die Lorentzanpassung der Extremwerte an.

[11] Die Messungen erfolgten mit freundlicher Unterstützung von Tobias Weingärtner, IAM-KIT.

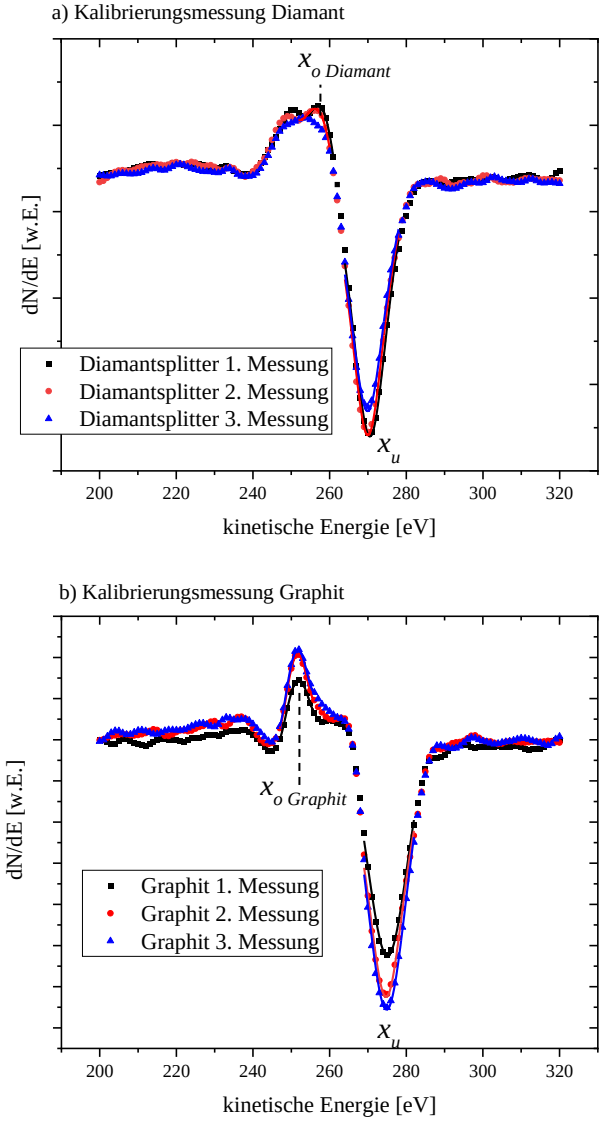


Abbildung 4.77: Ausgewählte Beispielspektren der Kalibrierungsmessung der elektronenstrahlangeregten Auger Elektronenspektroskopie: erste Ableitung des AES-Spektrums eines a) Diamantsplitter; b) Graphittiegel. Die durchgezogenen Linien stellen Anpassfunktionen rund um die Extremwerte $x_{o\ Diamant}$, $x_{o\ Graphit}$ und x_u dar.

Bei allen Spektren ist die Lage des Minimalwertes, mit x_u gekennzeichnet, eindeutig erkennbar und liegt bei den Diamantkalibrierungsmessungen bei 271,98 eV, während diese sich bei den Graphitkalibrierungsproben auf 276,31 eV verschiebt.

Der Verlauf der Kurve um das Maximum herum weist bei beiden Kalibrierungsproben zwei Schultern auf. Bei zwei der drei dargestellten Messungen ist die Schulter bei der Diamantkalibrierungsproben bei 258,54 eV dominanter. Die Position dieser Schulter im Spektrum ist in der Abbildung mit $x_{o\ Diamant}$ gekennzeichnet. Bei der Kurve „Diamantsplitter 3. Messung“ bildeten sich diese zwei Schultern nicht aus. Diese Messung wird Ausreiser betrachtet und nicht weiter berücksichtigt.

Bei den Messungen von Graphit ist im AES-Spektrum die erste Schulter bei ca. 253,82 eV, mit $x_{o\ Graphit}$ eingezeichnet, eindeutig dominanter als die zweite Schulter. Alle drei Messungen weisen das selbe Verhalten auf.

Die Kalibrierungsmessungen fanden an zwei unterschiedlichen Zeitpunkten statt, um die Reproduzierbarkeit der Messung zu prüfen. Die Ergebnisse beider Kalibrierungsmessungen sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Der absolute Wert der Positionen der Extremwerte ist für die selbe Kalibrierungsprobe bei beiden Messungen verschoben. Der relative Abstand der

Extremwerte zueinander bleibt aber nahezu konstant. Der Unterschied des D-Parameters aus diesen beiden Kalibrierungen betrug 0,53 eV. Umgerechnet auf den Bindungsanteil bedeutet dies, dass der sp³-Bindungsanteil beim verwendeten Messaufbau nicht auf unter 5,5 % genau gemessen werden kann.

Tabelle 4.3: Vergleich der beiden elektronenstrahlangeregten AES Kalibrierungsmessungen.

		1. Kalibrierung		2. Kalibrierung	
		Graphit	Diamant	Graphit	Diamant
x_u [eV]	Mittelwert	276,31	271,98	274,90	270,16
	Standardabweichung	0,44	0,13	0,18	0,33
$x_{o,Graphit}$ [eV]	Mittelwert	253,82	-	251,78	
	Standardabweichung	0,20	-	0,13	
$x_{o,Diamant}$ [eV]	Mittelwert	-	258,54	-	256,61
	Standardabweichung	-	0,53	-	-
D-Parameter	Mittelwert	22,49	13,44	23,12	13,65
	Standardabweichung	0,55	0,47	0,07	-

4.1.7.2 Diamantbeschichtung auf Hartmetall

Für die elektronenstrahlangeregten AES-Messungen von der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall wurden beschichtete Rundproben verwendet. Die Rundprobe wurde dafür, wie in **Abbildung 4.78** dargestellt, in Scheiben zerteilt. Die erhaltenen Scheiben haben eine Dicke von ca. 1 mm. Die oberste Scheibe, die an ihrer oberen Grundfläche mit Diamant beschichtet ist, wurde unter Vakuum im Rezipienten der AES-Messkammer gebrochen. Damit kann sichergestellt werden, dass die Bruchfläche nicht mit Fremdatomen verunreinigt wird.



Abbildung 4.78: Geschnittene Hartmetallscheiben eines diamantbeschichteten Hartmetallrundstabes zum Brechen der Scheibe im Rezipienten des Rasterelektronenmikroskops für die elektronenstrahlangeregte AES-Messung.

4.1.7.2.1 Mikrokristalline Diamantbeschichtung von CarbonCompetence auf DK120

In **Abbildung 4.79** ist die Querschnittsmessung der elektronenstrahlangeregten AES von mikrokristallinem Diamant auf Hartmetall dargestellt. Der obere Bereich der Abbildung zeigt dabei eine REM-Aufnahme der Bruchfläche mit dem Hartmetallsubstrat auf der linken Seite und der mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf der rechten Seite. In der Mitte der REM-Aufnahme ist eine gelbe Linie abgebildet, auf der von links nach rechts 64 AES-Einzelmessungen mit gleichmäßigem Abstand durchgeführt wurden. Die ersten 38 Messungen erfolgten deswegen auf dem Hartmetallsubstrat und sind für die Charakterisierung der Diamantbeschichtung nicht von Belang.

Ausgewählte Einzelspektren, die repräsentativ für alle Spektren dieser Querschnittsuntersuchung stehen, sind in **Abbildung 4.79** unten links abgebildet. Bei allen Spektren ist der Minimalwert klar erkennbar. Der Verlauf der Kurve um den Maximalwert herum zeigt bei allen Spektren zwei Schultern. Die Lage dieser Schultern ist, wie in **Abbildung**

4.77 gezeigt, nach $x_{o,Graphit}$ und $x_{o,Diamant}$ benannt. Dabei ist es nicht eindeutig, welche der beiden Schultern dominant ist.

In **Abbildung 4.79** unten rechts sind von allen Einzelspektren die Lage der Extremwerte $x_{o,Graphit}$ und $x_{o,Diamant}$ sowie x_u der Einzelspektren als auch das Verhältnis der Schulterhöhen bei $x_{o,Graphit}$ und $x_{o,Diamant}$ eingezeichnet. Die Lage von x_u liegt dabei relativ konstant um einen Mittelwert von 272,15 eV herum bei einer Standardabweichung von 0,34 eV. Die Lage der Schulter $x_{o,Diamant}$ ist ebenfalls sehr konstant bei 258,36 eV bei einer Standardabweichung von 0,3 eV. Die Position der anderen Schulter $x_{o,Graphit}$ schwankt dagegen leicht bei einem Mittelwert von 252,05 eV bei einer Standardabweichung von 0,98 eV. Welche der beiden Schultern dominanter ist und somit zur Auswertung des D-Parameters herangezogen kann, ist nicht eindeutig. Das Intensitätsverhältnis pendelt um den Wert 1 herum. Eine Zusammenfassung der Positionen der Extremwerte und das Intensitätsverhältnis findet sich in Tabelle 4.4.

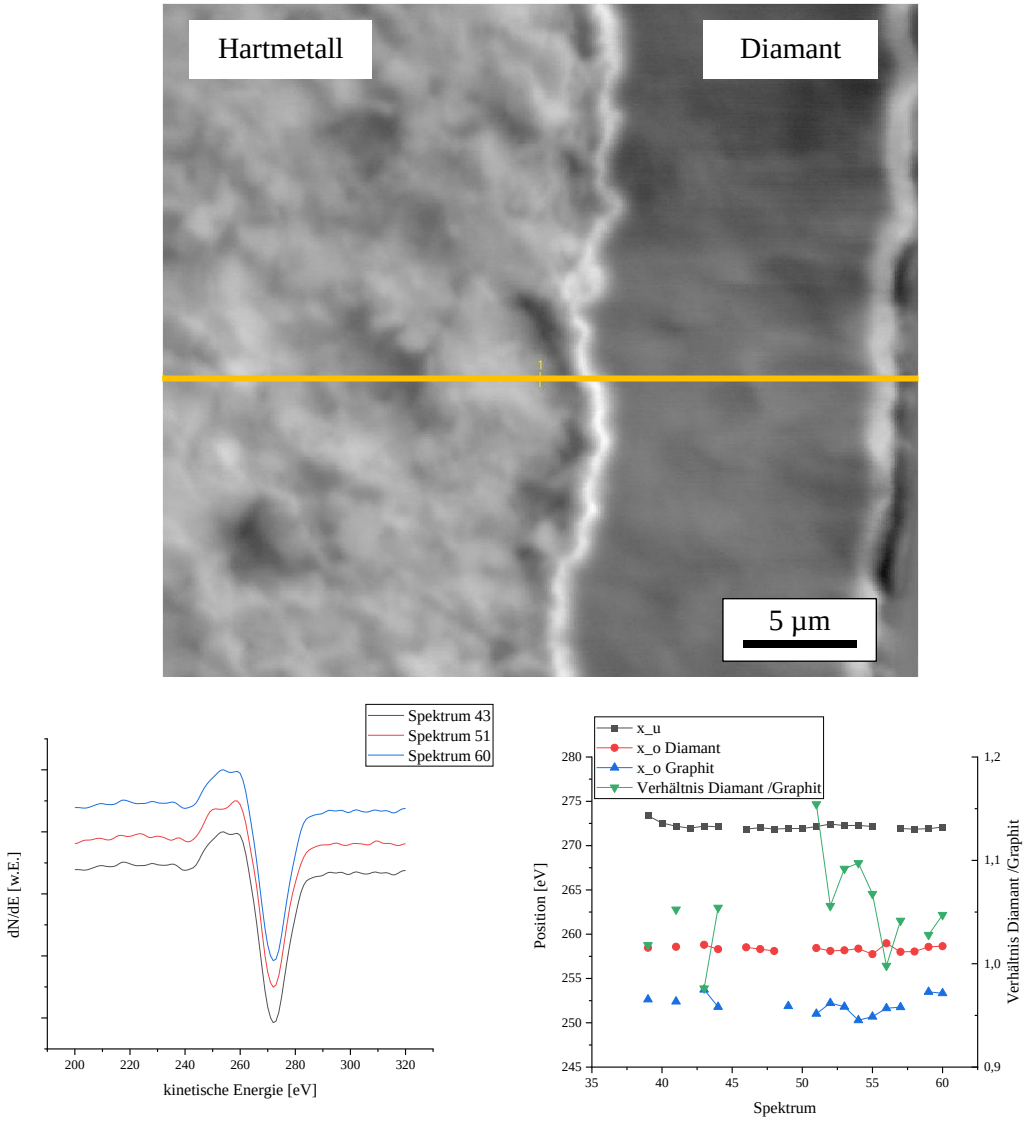


Abbildung 4.79: Messung der elektronenstrahlangeregten Auger Elektronenspektren von **mikrokristallinen** Diamant auf Hartmetall. Oben: REM-Aufnahme der Bruchfläche mit in gelb markierter Linie, entlang der die Einzelmessungen durchgeführt wurden. Unten links: Verlauf der ersten Ableitung der AES-Spektren von ausgewählten Einzelmessungen. Unten rechts: Lage der Extremwerte $x_{o,Graphit}$, $x_{o,Diamant}$ und x_u der Einzelmessungen sowie das Verhältnis der Schulterhöhe bei $x_{o,Graphit}$ und bei $x_{o.Diamant}$.

4.1.7.2.2 Nanokristalline Diamantbeschichtung von CarbonCompetence auf DK120

Das Vorgehen bei den elektronenstrahlangeregten AES-Messung an nanokristallinem Diamant auf Hartmetall erfolgte analog dem der mikrokristallinen Diamantbeschichtung auf Hartmetall. Die Zusammenfassung der Messergebnisse der nanokristallinen Beschichtung auf Hartmetall sind in **Abbildung 4.80** dargestellt.

Im oberen Bereich der Abbildung ist wiederum die REM-Aufnahme der Bruchfläche dargestellt, bei der sich links das Hartmetallsubstrat befindet und rechts die nanokristalline Diamantbeschichtung. In der Mitte der Abbildung ist eine horizontale gelbe Linie eingezeichnet auf der 64 äquidistante AES-Einzelmessungen von links nach rechts durchgeführt wurden. Spektrum 21 ist die erste für Diamant auswertbare Messung.

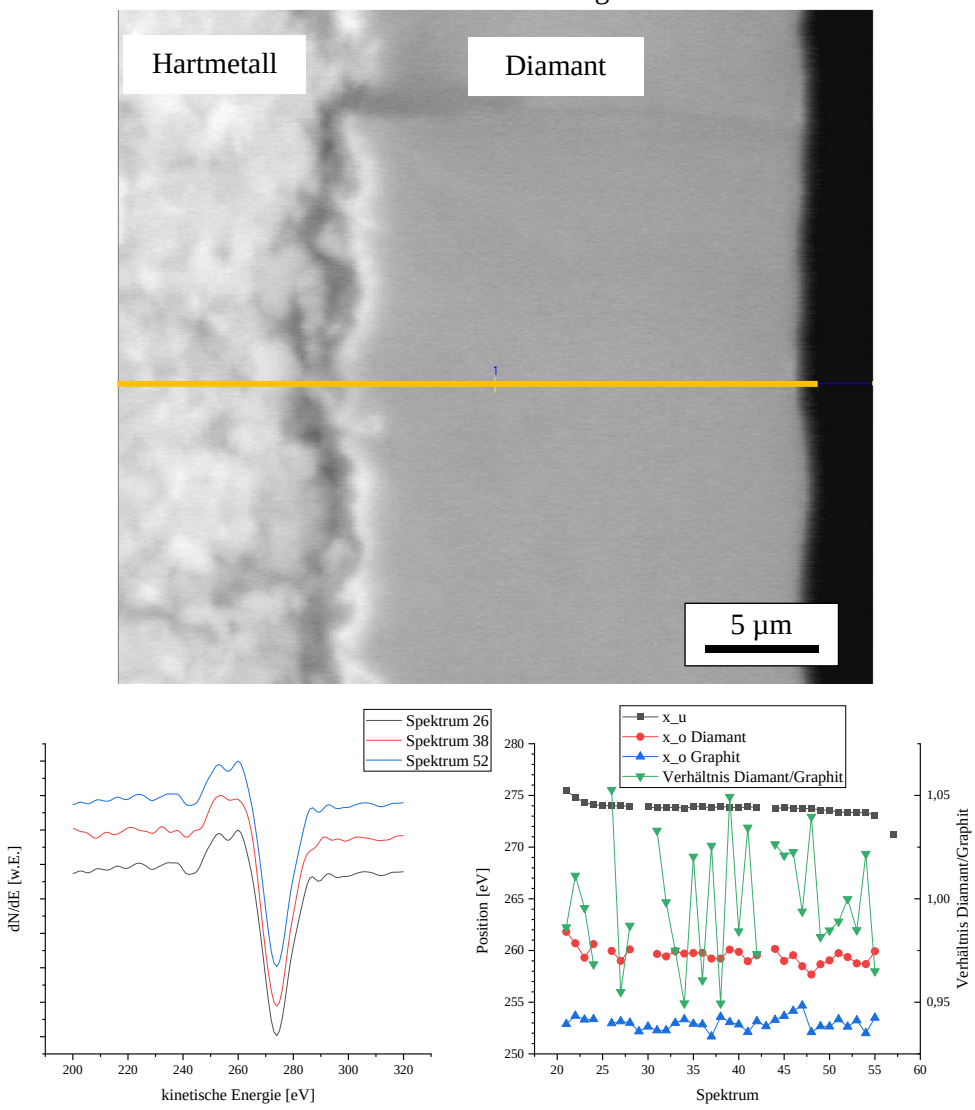


Abbildung 4.80: Messung der elektronenstrahlangeregten Auger Elektronenspektren von **nanokristallinem** Diamant auf Hartmetall. Oben: REM-Aufnahme der Bruchfläche mit in gelb markierter Linie, entlang der die Einzelmessungen durchgeführt wurden. Unten links: Verlauf der ersten Ableitung der AES-Spektren von ausgewählten Einzelmessungen. Unten rechts: Lage der Extremwerte $x_{o,Graphit}$, $x_{o,Diamant}$ und x_u der Einzelmessungen sowie das Verhältnis der Schulterhöhe bei $x_{o,Graphit}$ und $x_{o.Diamant}$..

Im unteren linken Bereich der **Abbildung 4.80** sind ausgewählte Einzelspektren dargestellt, die repräsentativ für alle Spektren der Querschnittsuntersuchung an dieser nanokristallinen Diamantbeschichtung sind. Der Minimalwert x_u ist bei allen Spektren wieder eindeutig erkennbar. Der Verlauf der Kurve um die Maximalwerte herum weist jedoch bei allen Messungen zwei Schultern an den Positionen $x_{o,Graphit}$ und $x_{o,Diamant}$ auf.

Die Lage der Extremwerte ist im Diagramm auf der unteren rechten Seite der **Abbildung 4.80** dargestellt. Der Wert für x_u ist relativ konstant bei 273,85 eV, lediglich im Bereich der Grenzfläche zum Hartmetallsubstrat liegt der Wert etwas höher. Die Lage der Schultern schwankt dagegen etwas stärker um einen Mittelwert von 252,97 eV für $x_{o,Graphit}$ und 259,54 eV für $x_{o,Diamant}$. Das Intensitätsverhältnis, welches anzeigt welche Schulter dominanter ist, liegt bei 1 mit einer Standardabweichung von 0,029. Es ist über den Verlauf der Bruchfläche keine Tendenz zu erkennen. Keine Schulter kann damit als dominanter beschrieben werden. In Tabelle 4.4 sind die Lager der Extremwerte und das Intensitätsverhältnis aufgelistet.

Tabelle 4.4: Lage der Extremwerte der AES-Messungen von mikro- und nanokristallinen Diamantbeschichtungen auf Hartmetall sowie das Intensitätsverhältnis der Schulterhöhen beim Maximalwert

	x_u [eV]		$x_{o,Graphit}$ [eV]		$x_{o,Diamant}$ [eV]		Intensitätsverhältnis Schulterhöhen $I_{Diamant}/I_{Graphit}$	
	Mittel-wert	Standard-abw.	Mittel-wert	Standard-abw.	Mittel-wert	Standard-abw.	Mittel-wert	Standard-abw.
mikro	272,15	0,34	252,05	0,98	258,36	0,3	1,05	0,044
Nano	273,85	0,41	252,97	0,62	259,54	0,75	1	0,029

4.1.7.3 Diamantbeschichtung auf Silizium

Bei den Messungen der Diamantbeschichtungen auf Silizium wurde vergleichbar vorgegangen wie bei den Messungen der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall. Die Untersuchungen wurden auf der Bruchfläche entlang einer Linie orthogonal zur Grenzfläche mit äquidistanten Einzelmessungen durchgeführt. Die erhaltenen Spektren wurden dann nach der Lage der Extremwerte x_u, $x_{o.Graphit}$ und $x_{o,Diamant}$ ausgewertet, vergleichbar zu **Abbildung 4.77**. Die Ergebnisse sind in **Abbildung 4.81** zusammengefasst.

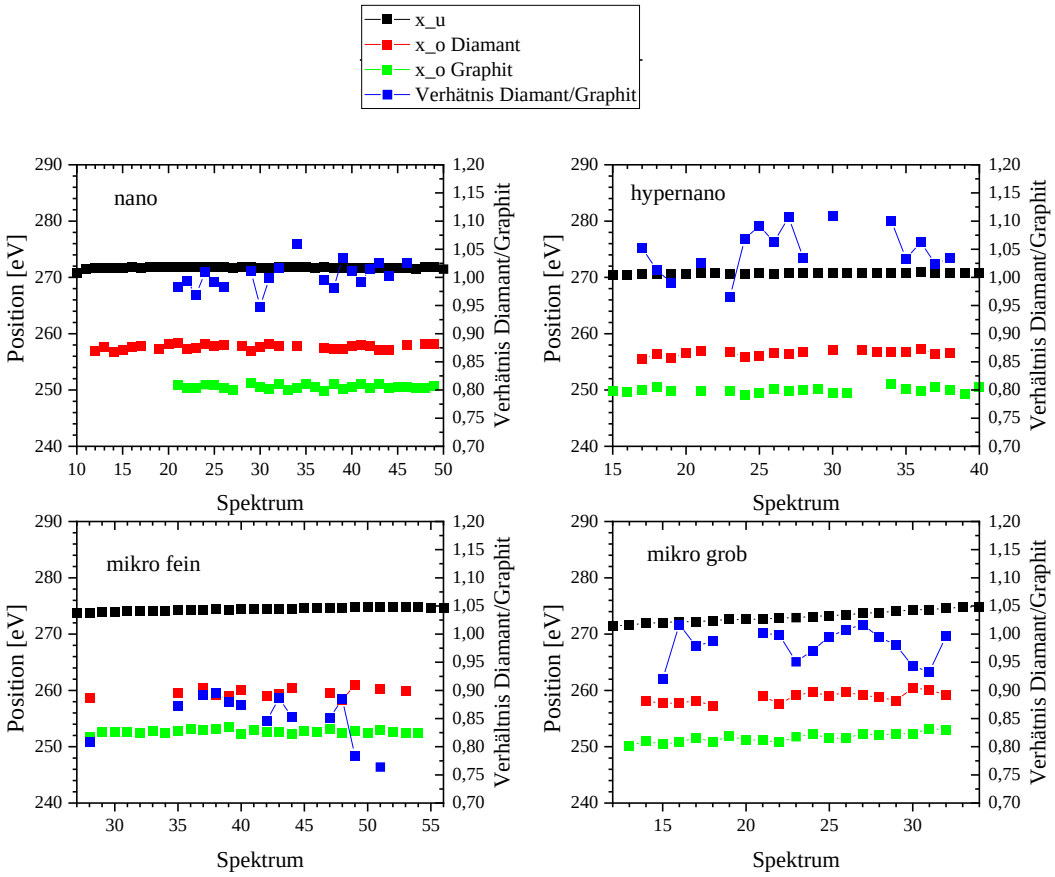


Abbildung 4.81: Auswertung der elektronenstrahlangeregten AES-Untersuchungen an den Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Silizium: Lage der Extremwerte $x_{o,Graphit}$, $x_{o,Diamant}$ und x_u der Einzelmessungen sowie das Verhältnis der Schulterhöhe bei $x_{o,Graphit}$ und $x_{o.Diamant}$

Die Lage der drei Extremwerte x_u, $x_{o,Graphit}$ und $x_{o,Diamant}$ bleiben bei den Proben „nano“, „hypernano“ und „mikro fein“ relativ konstant, wohingegen sie bei der Probe „mikro grob“ über mit zunehmender Anzahl an gemessenen Spektren, also mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche, zunimmt.

Vergleichbar zu den Diamantbeschichtungen auf Hartmetall verhalten sich auch die beiden Schulterhöhen beim Maximalwert. Keine der beiden Schultern dominiert das abgeleitete Spektrum. Für die vier verschiedenen Beschichtungen sind aber leichte Tendenzen zu erkennen. Während bei den Proben „nano“ das Intensitätsverhältnis noch um 1 liegt so nimmt es bei der Probe „hypernano“ leicht zu. Bei der Probe „mikro fein“ nimmt es hingegen leicht ab und liegt im Mittelwert unter 1 während es bei der Probe „mikro grob“ nur noch leicht unter 1 liegt.

Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Extremwerte der elektronenstrahlangeregten AES-Messung der Diamantbeschichtungen auf Silizium sowie das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Schultern um den Maximalwert sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Ergebnisse der elektronenstrahlangeregten AES-Messungen der Diamantbeschichtungen auf Silizium

		nano	hyper-nano	mikro fein	mikro grob
x_u [eV]	Mittelwert	271,76	270,73	274,45	273,12
	Standard-abweichung	0,07	0,08	0,30	0,84
$x_{o,Graphit}$ [eV]	Mittelwert	250,57	250,09	252,69	251,68
	Standard-abweichung	0,39	0,79	0,37	0,76
$x_{o,Diamant}$ [eV]	Mittelwert	257,65	256,54	259,62	258,77
	Standard-abweichung	0,43	0,49	0,77	0,92
Intensitätsverhältnis Schulterhöhen $I_{Diamant}/I_{Graphit}$	Mittelwert	1,00	1,05	0,85	0,98
	Standard-abweichung	0,02	0,04	0,04	0,03

Nach den Ergebnissen der Raman Streuung über die Bruchfläche, zeigen die Diamantbeschichtungen zwar leicht inhomogene Verläufe, dabei reicht der Morphologieunterschied aber nicht von Graphit zu Diamant. Bei reinem Graphit wären keine Transpolyacetylensignale im Raman Spektrum detektierbar, ebenso wenig wie Diamant-Raman-Signale.

Die Regel der Auswertemethode nach dem D-Parameter besagt, dass der D-Parameter dem Abstand zwischen dem Maximalwert der Ableitung des C KLL Auger Spektrums und dem Minimalwert entspricht. Die hier durchgeführten elektronenstrahlangeregten AES-Messungen von CVD-Diamant zeigen im Bereich des Maximalwertes stets zwei Schultern. Die Lage der einen Schulter entspricht dabei der der Lage des Maximalwertes bei der Messung der Graphit Kalibrierprobe und die Lager der anderen Schulter die der Lage des Maximalwertes bei der Messung der Diamant Kalibrierprobe. Jedoch ist keine der beiden Schultern über mehrere Messungen einer Probe hin betrachtet dominant.

4.1.8 Röntgenstrahlangeregte Elektronenspektroskopie

Gemessen wurde am "PHI 5000 Versaprobe III“ in der zentralen Forschungseinrichtung CENIDE der Universität Duisburg-Essen[12]. Es wurde ein Röntgenstrahl einer Al K_α-Quelle verwendet mit einer Energie von 1486,6 eV. Der Durchmesser des Röntgenstrahles beträgt ca. 50 µm. Die Energieauflösung des Detektors liegt bei 0,5 eV. Detektiert wurden die Antwortelektronen über einen Halbkugelanalysator.

Über Röntgenstrahlung kann der Auger Effekt ebenfalls ausgelöst werden. Röntgenphotonen haben dabei den Vorteil, dass diese die Probenoberfläche nicht statisch aufladen und so nicht die kinetische Energie der Auger-Elektronen beeinflussen. Jedoch ist die Messfleckgröße des eingesetzten Röntgenstrahls nicht so fein fokusierbar wie bei einem Elektronenstrahl, weshalb die Messfleckgröße um ein Vielfaches größer ist. Es sind daher nur Draufsichtsmessungen möglich und keine tiefenaufgelösten Untersuchungen an der Bruchfläche. Neben den Aufladungen der Probenoberfläche durch einen Elektronenstrahl kann sich die Probenoberfläche aber auch bei Röntgenanregung aufgrund der aus der Probe emittierten

[12] Die Messungen wurden durchgeführt mit freundlicher Unterstützung von Dr. Ulrich Hagemann, CENIDE Universität Duisburg-Essen.

Sekundärelektronen aufladen, weshalb regelmäßig die Ladung auf der Probenoberfläche durch eine Elektronendusche wieder neutralisiert wurde.

Kalibrierungsprobe

Zur Kalibrierung wurden ein CVD-Diamant in Graphenpulver gedrückt und Messungen entlang einer Linie im Übergang von Diamant zu Graphen durchgeführt, siehe dazu **Abbildung 4.82**3. Die erste Messung fand im Bereich des Graphenpulvers statt, bei den Positionen 02 bis 11 wurde der Messfleck jeweils um 10 µm vom Graphenpulver zum CVD-Diamant verschoben, wobei sich der 50 µm große Messfleck zwischen den Einzelmessungen noch teilweise überlappt. Bei der 12. Position befand sich der Messfleck vollständig auf dem CVD-Diamant.

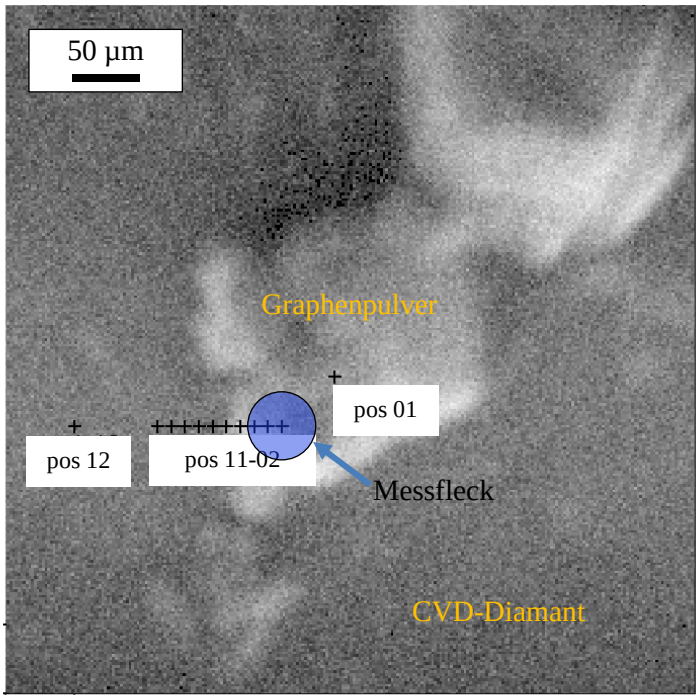


Abbildung 4.82: Eingedrückter CVD-Diamant in Graphenpulver für die Kalibrierungsmessungen der röngenstrahlungsangeregte Elektronenspektroskopie. Eingezeichnet sind die Positionen 01-12 der einzelnen Messungen und in blau beispielhaft die Messfleckgröße über der Position 02.

Nach der Kalibrierung wurden die Experimente in Draufsicht an den Oberseiten der diamantbeschichteten Siliziumsubstrate durchgeführt. Hierfür wurden auch wieder die kleineren Probenstücke mit einer lateralen Größe von ca. 20 mm x 10 mm der ursprünglich 4-Zoll großen Proben „nano“, „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ verwendet.

4.1.8.1 Auswertung des XPS-Signals

Gemessen wurde das XPS-Signal der Diamantbeschichtungen auf Silizium. Beispielhaft ist dafür in **Abbildung 4.83** das XPS-Spektrum einer Messung an der Probe „nano“ auf Silizium dargestellt.

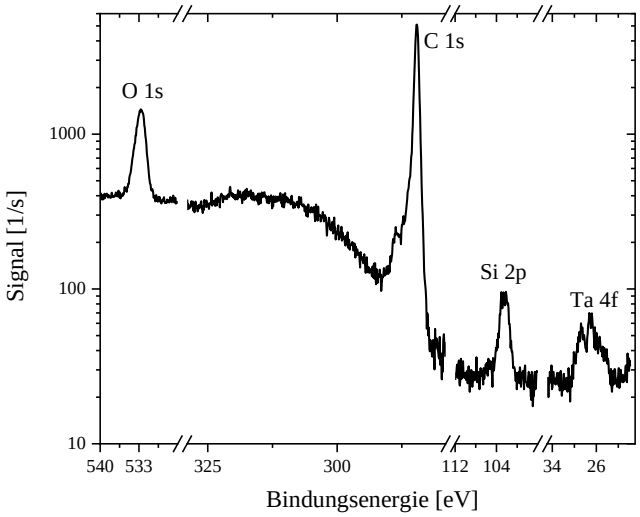


Abbildung 4.83: Beispiel für das Ergebnis einer XPS-Messung an der Probe „nano“ auf Silizium

Es sind deutlich Signale bei 532,2 ev, 284,7 eV, 102,5 eV und 26,9 eV zu beobachten. Diese können als O 1s-, C 1s-, Si 2p- und Ta 4f-Signale interpretiert werden. Das C-Signal ist mit Abstand am stärksten gefolgt von einem ausgeprägtem O-Signal. Die Linien von Si und Ta heben sich noch eindeutig vom Rauschen ab, sind aber weitaus weniger intensiv.
In allen vier Proben ist, wie durch die ERDA-Messungen nachgewiesen, auch Wasserstoff mit relativ hohem Anteil eingebaut. Da aber Wasserstoff aufgrund seines geringen Wirkungsquerschnitts über XPS nicht direkt gemessen werden kann, ist eine quantitative Berechnung der Elementverteilung in den Proben über XPS nicht möglich.

Auswertung des C 1s-Signals

In **Abbildung 4.84** sind die bei der Kalibrierung aus den einzelnen Messpositionen erhaltenen Spektralbereiche um das C 1s-Signal herum dargestellt.

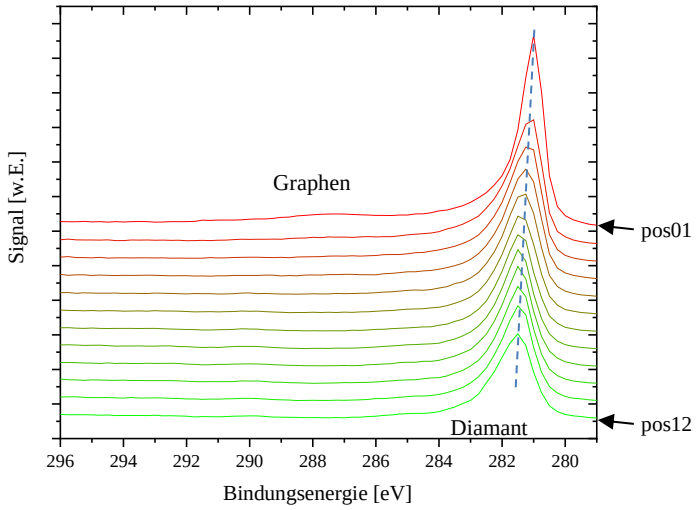


Abbildung 4.84: C 1s-Signal der XPS-Kalibrierungsmessungen an den verschiedenen Messpositionen mit dem Übergang von Graphen bei pos01 bis Diamant an pos12. Blau gestrichelt ist der Verlauf des Maximums dieser Messungen eingezeichnet.

Alle erhaltenen C 1s-Spektren sind asymmetrisch. Bei Verschieben der Messposition von reinem Graphen (pos01) zu reinem Diamant (pos12) wandert der Maximalwert der Signalkurve leicht zu höheren Energien. Das C 1s-Spektrum setzt sich aus zwei Anteilen entsprechend der Hybridisierung der Kohlenstoffatome zusammen, wobei das sp^3-C 1s Signal bei einer höheren

Energie als das sp^2-C 1s-Signal liegt. Eine Verschiebung des C 1s-Signals aufgrund der Änderung des sp^2-Anteils in der Probe kann mit der Methode nachgewiesen werden.
Keine weiteren eindeutigen Signale sind in den Spektren der Kalibrierungsmessungen erkennbar. Die Proben weisen zumindest keine starken Verunreinigungen auf für Elemente, die im gemessenen Bereich nachgewiesen werden können.
In **Abbildung 4.85** sind Ausschnitte der XPS-Spektren der vier Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Silizium dargestellt.

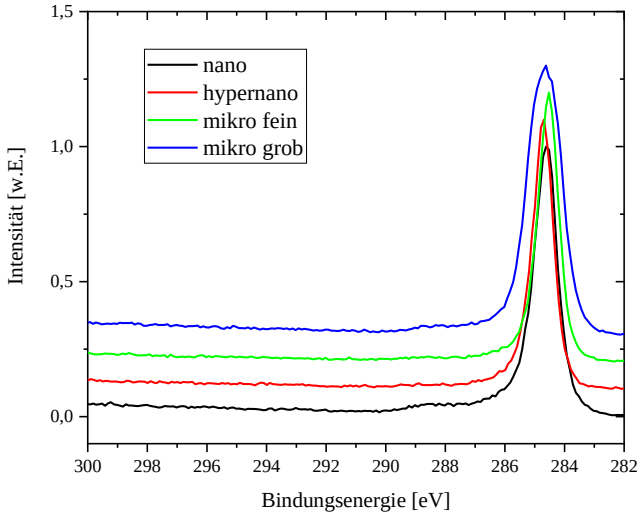


Abbildung 4.85: XPS-Signal für Kohlenstoff bei 285 eV der vier Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologien auf Silizium

Das C 1s-Signal bei 284,8 eV ist bei allen vier Proben sehr stark ausgeprägt. Die linke Flanke des C 1s-Signals weist bei ca. 286,2 eV eine geringe Intensitätserhöhung auf, besonders bei den Proben „nano“ und „mikro grob“. Aufgrund der Position kann es sich um Signale von Sauerstoff-Kohlenstoff-Verbindungen oder von Wasserstoff-Kohlenstoff-Verbindungen handeln. Aus den ERDA-Messungen ist bekannt, dass H- und O-Verunreinigungen in der Probe vorhanden sind. Eine eindeutige Zuordnung des XPS-Signals ist deshalb nicht möglich. Denkbar ist auch, dass es sich um eine Überlagerung aus H-C- und O-C-Verbindungen handelt.

4.1.8.2 Auswertung des AES-Signals

Auswertung röntgenstrahlangeregte AES-Signale

Die Auger Spektren wurden mit der sogenannten „MultiComponent“-Auswertung ausgewertet. Diese Methode ist eine Möglichkeit, die erhaltenen Spektren zu glätten, da diese für die Auswertung des D-Parameters abgeleitet werden müssen. Ohne eine Glättung hätte die Ableitung zu viele Ausreiser und wäre nicht auswertbar.
Dabei wird zunächst eine Anpassfunktion an die Messkurve gesucht, siehe **Abbildung 4.86**, bei der die Addition der Kurven 1 bis 5 sowie eines nichtlinearen Untergrundes die Anpassung der Messkurve ergeben. Für die Untergrundfunktion wurde die sogenannte „shirley-Funktion“ verwendet und für die fünf Einzelkurven die Gaußfunktion. Diese Anpassung an die Messkurve wird im Anschluss abgeleitet. Um über einen Algorithmus den Hoch- und den Tiefpunkt der Ableitung auszuwerten, wurden die Extremstellen über Lorenzfunktionen angepasst.

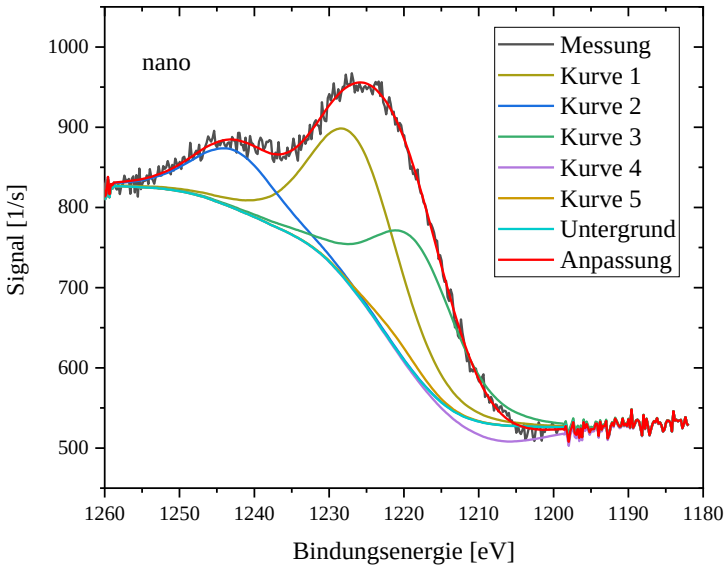


Abbildung 4.86: Beispiel für eine Anpassung des C KLL-Spektralbereiches bei 1230 eV der Diamantprobe „nano“

Kalibrierungsmessungen

In **Abbildung 4.87** sind die ersten Ableitungen der röntgenstrahlangeregten C KLL-Auger Spektren der Kalibrierungsmessungen an den zwölf Messpositionen, siehe **Abbildung 4.82**, dargestellt.

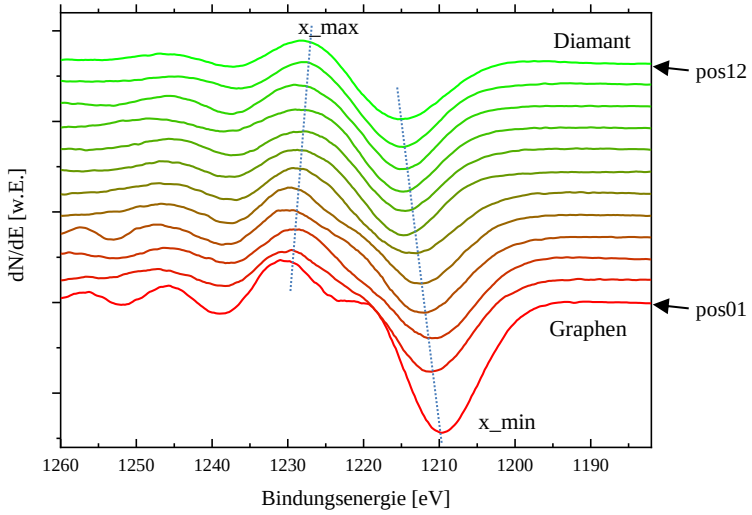


Abbildung 4.87: Erste Ableitung des röntgenstrahlangeregten AES C KLL-Signals der Kalibrierungsmessungen an den verschiedenen Messpositionen mit dem Übergang von Graphen bei pos01 bis Diamant an pos12. In blau gestichelt sind der Verlauf der Position des Maximums x_max und des Minimums x_min eingezeichnet.

Gekennzeichnet sind jeweils die Maximalwerte mit x_max und die darauffolgenden Minimalwerte mit x_min. Der Abstand zwischen diesen beiden Werten ergibt den D-Parameter. Während sich die Position der Maximalwerte beim Übergang von Graphen zu Diamant zu niedrigeren Energiewerten verschiebt, so nimmt die Position für die Minimalwerte zu. Die Extremwerte nähern sich also an, wodurch der D-Parameter kleinere Werte annimmt.

Auffallend ist, dass sich bei der Ableitung des AES-Spektrums von Graphen ein zweiter kleinerer Maximalwert ausbildet.

In **Abbildung 4.88** sind die röntgenangeregten C KLL-Auger Spektren der vier Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Morphologie auf Silizium zusammengestellt.

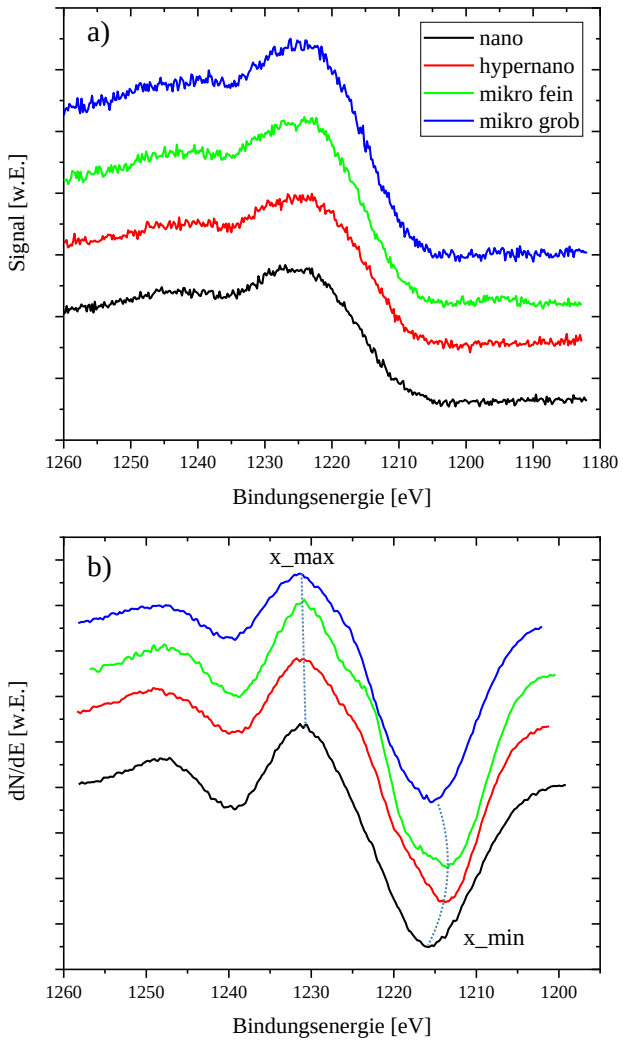


Abbildung 4.88: Röntgenangeregte C KLL-Auger Spektren der vier Diamantbeschichtungen unterschiedlicher Moprhologie auf Silizium: a) AES-Spektrum; b) erste Ableitung des Spektrums mit Kennzeichnung der Position der Maximalwerte x_max und Minimalwerte x_min.

Die im oberen Bereich gezeigten AES-Spektren der vier Diamantschichtmorphologien sehen alle sehr ähnlich aus, Unterschiede sind kaum zu erkennen. Die im unteren Bereich dargestellten ersten Ableitungen dieser Spektren weisen gut sichtbare Unterschiede in der Lage der Extremwerte auf. So verschiebt sich die Lage des Maximalwertes x_max, die Lage des Minimalwertes ändert sich deutlicher. Bei der Probe „mikro grob“ und „nano“ erreicht dieser höhere Werte als bei den beiden anderen Proben „hypernano“ und „mikro fein“.
Die ausgewerteten Positionen der Extremwerte und die daraus resultierenden D-Parameter aller C KLL Messungen sind in **Abbildung 4.89** zusammengefasst.

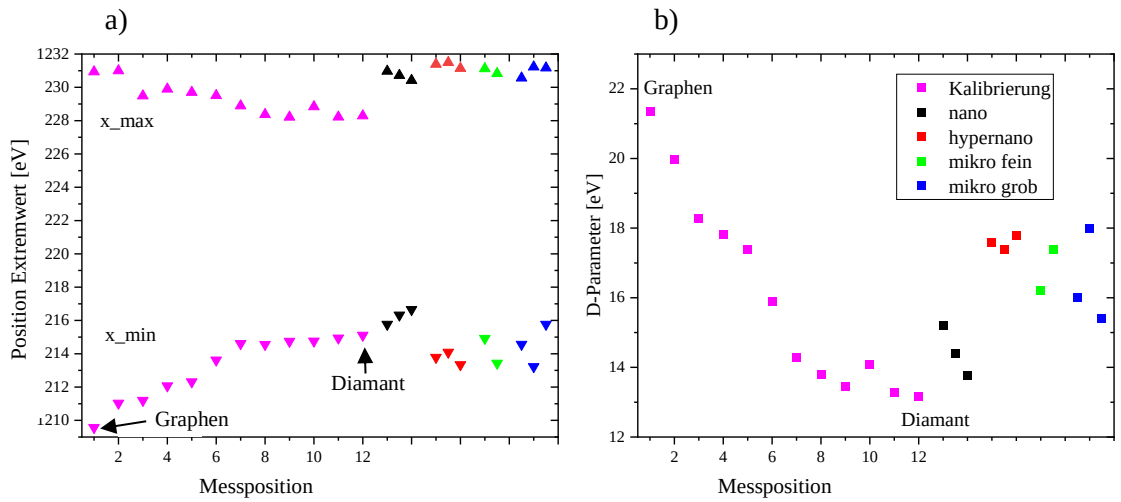


Abbildung 4.89: Auswertung der röntgenstrahlangeregten C KLL AES Messungen: a) Lage der Extremwerte der Ableitung. b) D-Parameter

Der Verlauf der sich entgegenkommenden Extremwerte der in magenta dargestellten Kalibrierungsmessungen ist gut zu erkennen. Bei der Messung mit einer Verschiebung des Messflecks von reinem Graphen an der Position 1 zu Diamant an Position 12 steigen die Werte für die energetische Position der Minimalwerte x_min an, während sie bei den Maximalwerten x_max fallen. Dies spiegelt sich im D-Parameter wider. Graphen hat demnach einen D-Parameter von 21,4 eV und Diamant einen D-Parameter von 13,2 eV. Diese Werte liegen auch im Bereich der Literaturwerte, siehe Tabelle 3.6.
Die ausgewerteten D-Parameter der Diamantbeschichtungen auf Silizium sind in Tabelle 4.6 zusammengetragen. Bei der Probe „mikro fein“ ist die Bildung der Standardabweichung nicht sinnvoll, da nur zwei auswertbare Messungen vorliegen. Die Streuung der Standardabweichung entspricht mit den hier gemessenen D-Parametern der Kalibrierungsprobe bei der Probe „hypernano“ 2,4 % Unterschied des sp^2-Gehaltes und bei der Probe „mikro grob“ 16,6 %. Eine genaue Bestimmung des sp^2/sp^3-Verhältnisses ist somit mit dieser Methode nicht für alle Proben möglich.

Tabelle 4.6: Ermittelter D-Parameter der röntgenangeregten C KLL Messung

	D-Parameter [eV]	
	Mittelwert	Standardabweichung
nano	14,5	0,72
hypernano	17,6	0,20
mikro fein	16,8	-
mikro grob	16,45	1,36

4.1.9 Ultraschallprüfung zur Bestimmung des E-Moduls

Der E-Modul der verschiedenen Hartmetallsorten wird über die Messung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit bestimmt. Diese Methode ist beschrieben in Abschnitt 3.2.11. Dabei werden beschichtete Hartmetallrundproben verwendet, siehe Abschnitt 3.1.2, da der relativ lange Beschichtungsprozess Einfluss auf die Steifigkeit des Hartmetallsubstrates haben kann. Somit wird der E-Modul anwendungsnah gemessen.



Abbildung 4.90: Verwendetes Ultraschallsystem MANTIS von Karl Deutsch mit Prüfkopf 64 E 0,85 x 10 zur Messung der longitudinalen Schallgeschwindigkeiten in Hartmetallrundproben

Verwendet wurde das an der TH Augsburg[13] verfügbare Ultraschallsystem „MANTIS“ von der Firma Karl Deutsch mit dem Prüfkopf „64 E 0,85 x 10“, siehe **Abbildung 4.90**. Dieser Prüfkopf sendet einen Schallimpuls mit fester Frequenz aus, der vom Körperrand reflektiert wird. Ausgewertet wird das intensitätsstärkste Echo, da dieses von der gegenüberliegenden Fläche reflektiert wird. Aus der Dauer, die das Schallsignal benötigt um durch den Probekörper zu wandern und der Probenlänge errechnet das Messgerät die Schallgeschwindigkeit. Eine Messung der Eigenfrequenz, die für die E-Modulbestimmung nach ISO3312 notwendig ist, ist bei diesem Prüfkopf leider nicht möglich.
Die Ergebnisse dieser Messung sind in **Abbildung 4.91** dargestellt. Das Hartmetall EMT100 weist demnach dabei die höchste Schallgeschwindigkeit auf, gefolgt von DK120 und CTS20D.

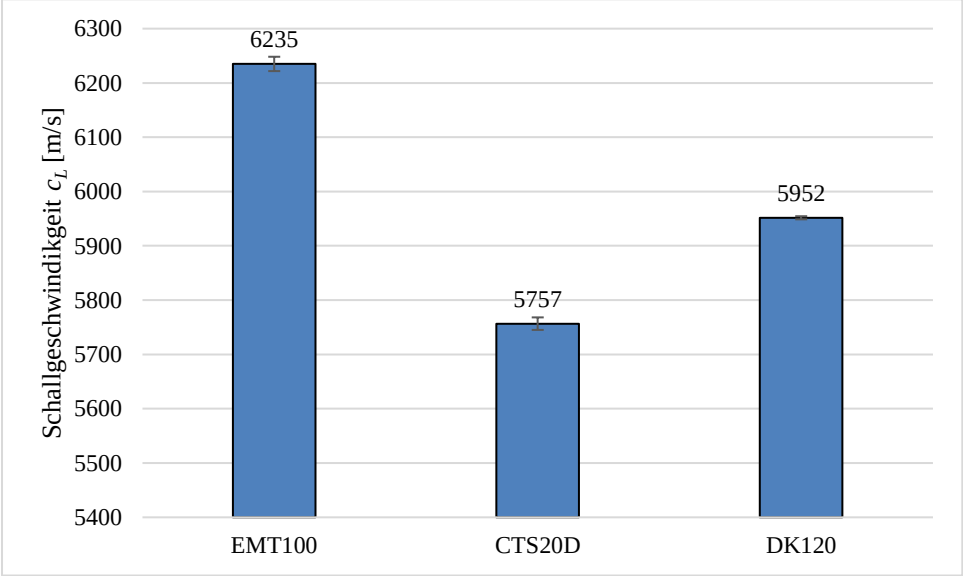


Abbildung 4.91: Gemessene Schallgeschwindigkeit der beschichteten Hartmetallproben mit der Standardabweichung zur Berechnung des E-Moduls

[13] Durchgeführt wurden die Messungen mit freundlicher Unterstützung von Matthias Kornmann, TH Augsburg.

Mit Hilfe der Schallgeschwindigkeit lässt sich über die Gleichung (3.15) der E-Modul des Körpers berechnen. Kolaska gibt für Hartmetallsorten mit Co-Anteil zwischen 6 % und 12 % eine Poisson-Zahl *v* von 0,22 an [Hans Kolaska, 1992]. Der Kobaltanteil der hier verwendeten Sorten liegt zwischen 6 % und 10 % weshalb derselbe Wert für die Poisson-Zahl für die Berechnung der E-Moduls verwendet wird. Die so berechneten Werte für das E-Modul der drei Hartmetallsorten ist in **Abbildung 4.92** dargestellt. EMT100 weist demnach die höchste Steifigkeit auf gefolgt von DK120 und CTS20D.

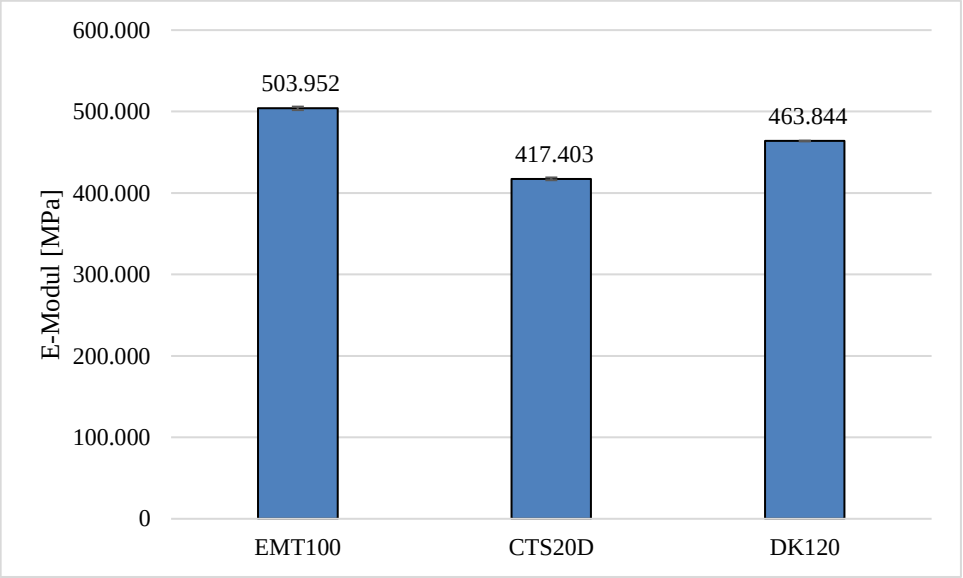


Abbildung 4.92: Berechneter E-Modul der unterschiedlichen Hartmetallsorten der beschichteten Hartmetallproben

In **Abbildung 4.93** werden die gemessenen E-Modulwerte der beschichteten Hartmetalle und Literaturwerte nach Kolaska über dem Anteil an Co als Binder der Hartmetallsorte verglichen.

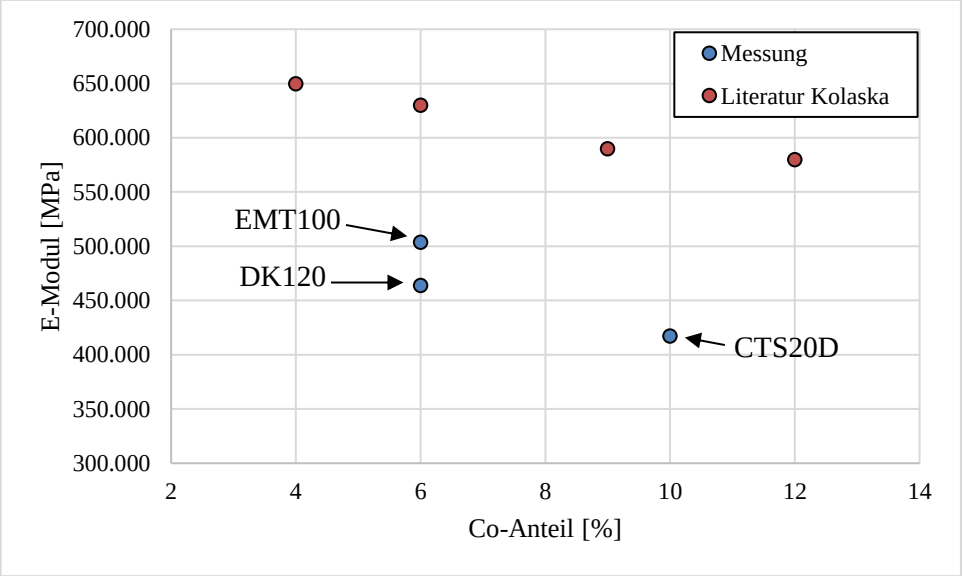


Abbildung 4.93: Vergleich der ermittelten E-Modulwerte mit Literaturvergleichswerten aus nach Kolaska [Hans Kolaska, 1992] nach den Kobaltanteil

Die über die Ultraschallmethode bestimmten E-Modulwerte sind um ca. 25 % geringer als die Literaturwerte nach Kolaska [Hans Kolaska, 1992]. Die Tendenz, dass mit zunehmendem Co-Anteil der E-Modulwert sinkt, stimmt bei den gemessenen Proben mit den Literaturwerten überein.

Es ist möglich, dass durch die Diamantbeschichtung, bei der über einen relativ langen Zeitraum von mehreren Stunden hohe Temperaturen auf die Probe einwirken, die Steifigkeit des Hartmetallsubstrates abnimmt und es so der Unterschied zu den Literaturwerten kommt.

4.1.10 Focusvariation zur Rauheitsbestimmung

Die Messung der Topologie zur Bestimmung der Rauheit der Hartmetalloberflächen in den verschiedenen Zuständen geschliffen und vorbehandelt fand mit Hilfe der Focusvariation statt. Diese Messmethode wird näher erläutert in Abschnitt 3.2.10. Dafür wurde das Topologiemessgerät „InfiniteFocus G4“ der Firma Alicona Imaging GmbH der TH Augsburg verwendet[14]. Untersucht wurden die Vierkantproben der unterschiedlichen Hartmetallsorten, wobei noch zwischen den Schleiffirmen, die den Vierkant geschliffen haben, unterschieden wird.

Gemessen wurde mit einem Okular mit 50-facher Vergrößerung. Die Größe des Messfeldes beträgt bei der Flächenmessung 500 µm x 500 µm, wohingegen für die Linienmessung eine Länge von 0,7 mm ausgewertet werden. Dies umfasst einen vielfach größeren Bereich als die größte sich wiederholende Struktur der Oberfläche. Dies gewährleistet, dass alle Strukturen in ausreichendem Ausmaß miterfasst werden. Beispiele für die Topologieaufnahmen einer geschliffenen, a), und einer chemisch vorbehandelten, b), Hartmetalloberfläche sind in **Abbildung 4.94** dargestellt.

a) geschliffen b) vorbehandelt

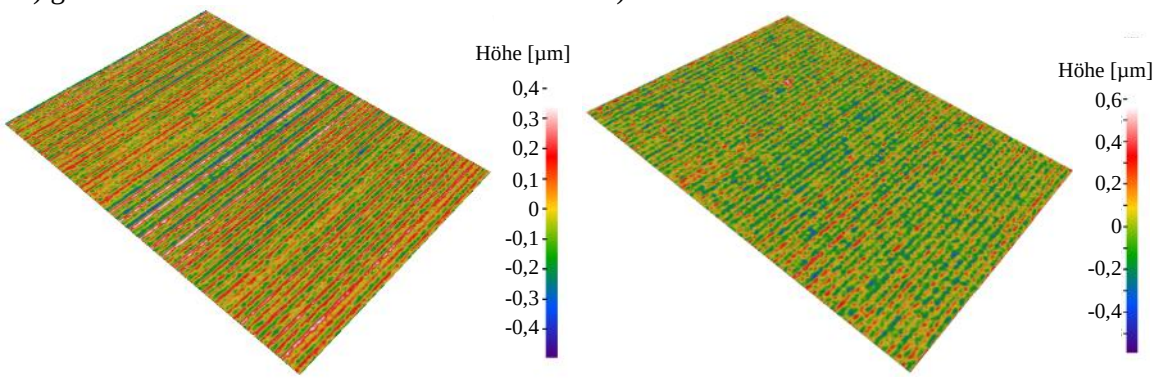
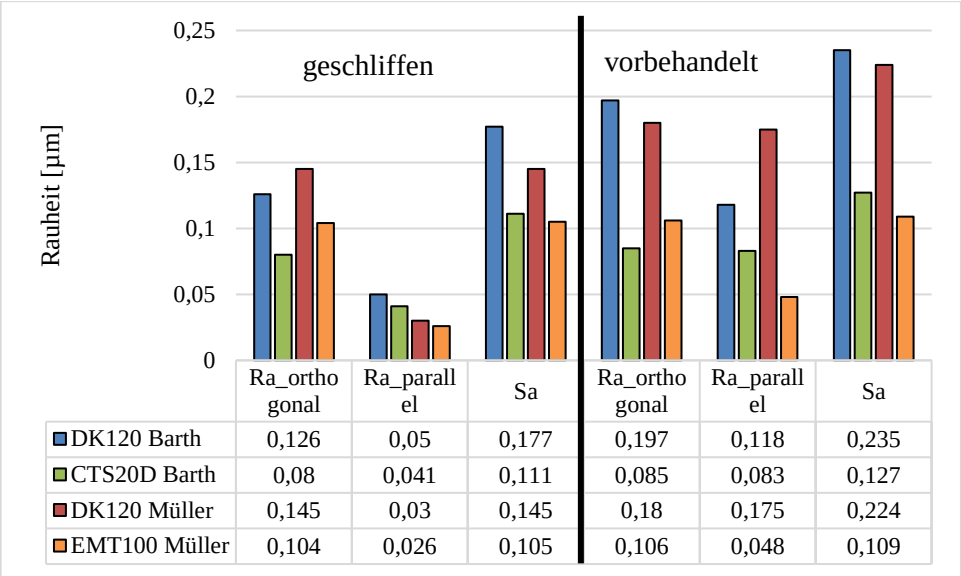


Abbildung 4.94: Beispiel für die über Focusvariation bestimmte Topologie von flachgeschliffenen Hartmetallvierkantproben aus EMT100 mit einer Größe von 700 µm x 700 µm: a) geschliffener Zustand; b) nach chemischer Vorbehandlung

Die zueinander parallelen Schleifriefen sind sowohl im geschliffenen als auch im vorbehandelten Zustand deutlich zu erkennen und dominieren die Rauheit, wobei diese bei der geschliffenen Oberfläche weitaus ausgeprägter sind.

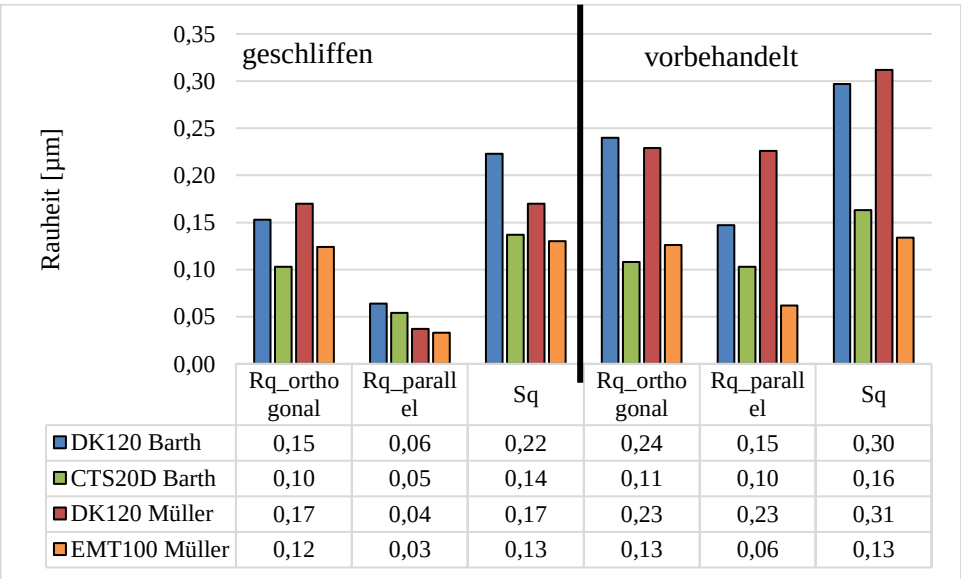
In **Abbildung 4.95** sind die Rauheiten ausgewertet nach dem arithmetischen Mittel Ra und Sa dargestellt und in **Abbildung 4.96** nach den quadratischen Mittel Rq und Sq. Die Linienmessungen sind dabei einmal parallel und einmal orthogonal zu den Schleifrichtungen ausgewertet. Unabhängig von der Auswertemethode ergeben sich dieselben Tendenzen.

[14] Die Messungen wurden mit freundlicher Unterstützung von Maximilian Oks, HS Augsburg, durchgeführt.



	Ra_orthogonal	Ra_parallel	Sa	Ra_orthogonal	Ra_parallel	Sa
DK120 Barth	0,126	0,05	0,177	0,197	0,118	0,235
CTS20D Barth	0,08	0,041	0,111	0,085	0,083	0,127
DK120 Müller	0,145	0,03	0,145	0,18	0,175	0,224
EMT100 Müller	0,104	0,026	0,105	0,106	0,048	0,109

Abbildung 4.95: Rauheitsmessung der flachgeschliffenen Vierkanthartmetallproben der unterschiedlichen Hartmetallsorten nach den Schleifen und nach der chemischen Vorbehandlung. Ra ist die mittlere arithmetische Rauheit auf einer Linie orthogonal oder parallel zur Schleifrichtung; Sa ist die mittlere arithmetische Rauheit der Fläche.



	Rq_orthogonal	Rq_parallel	Sq	Rq_orthogonal	Rq_parallel	Sq
DK120 Barth	0,15	0,06	0,22	0,24	0,15	0,30
CTS20D Barth	0,10	0,05	0,14	0,11	0,10	0,16
DK120 Müller	0,17	0,04	0,17	0,23	0,23	0,31
EMT100 Müller	0,12	0,03	0,13	0,13	0,06	0,13

Abbildung 4.96: Rauheitsmessung der flachgeschliffenen Vierkanthartmetallproben der unterschiedlichen Hartmetallsorten nach den Schleifen und nach dem Vorbehandeln. Rq bezeichnet die mittlere quadratische Rauheit auf einer Linie orthogonal oder parallel zur Schleifrichtung, Sq die mittlere quadratische Rauheit der Fläche

Durch die für die Diamantabscheidung notwendige chemische Vorbehandlung steigt bei allen Oberflächen auch die Rauheit an. Die parallel zur Schleifrichtung gemessenen Rauheitswerte der geschliffenen Oberflächen sind um ein Vielfaches höher als die orthogonal zu den Schleifriefen gemessene Rauheit. Im vorbehandelten Zustand ändert sich dies und der orthogonal ermittelte Rauheitswert nähert sich dem parallel zur Schleifrichtung gemessenen Wert an.

Beim Vergleich der Flächenrauheit hat DK120 bei allen angewendeten Auswertungen der Rauheit den höchsten Rauheitswert. Die Flächenrauheitswerte von CTS20D und EMT100 liegen auf dem selben Niveau, wobei EMT100 leicht geringere Werte aufweist. Laut Herstellerangaben, siehe Tabelle 3.1, handelt es sich bei DK120 um eine Feinkornsorte während EMT100 und CTS20D Feinstkornsorten mit kleineren Hartmetallkörnern sind. Im geschliffenen

Zustand sind die Rauheitswerte von allen Hartmetallsorten noch relativ ähnlich, während die Rauheit insbesondere bei DK120 durch die chemische Vorbehandlung stark ansteigt.
Die Ergebnisse der Topologieuntersuchungen deuten an, dass die erzielbare Rauheit durch das Schleifen im Gegensatz zur Rauheit nach der Vorbehandlung wesentlich weniger abhängig von der Korngröße der Hartmetallkörner ist. Die Rauheit im vorbehandelten Zustand, also nach der chemischen Vorbehandlung, die oberflächennah den Co-Binder entfernt, wird in erster Linie von der Korngröße der Hartmetallsorte bestimmt.

4.1.11 Fazit der Messungen über die verschiedenen physikalischen Analysemethoden

In den vorherigen Abschnitten sind die einzelnen in dieser Arbeit durchgeführten physikalischen Analysen beschrieben. Für eine bessere Vergleichbarkeit der angewendeten Methoden sind zunächst deren Wechselwirkungsbereiche miteinander verglichen.
Im zweiten Abschnitt des 4. Kapitels der Versuchsdurchführung und –auswertung werden die einzelnen Schichthaftungsmessungen behandelt. Um die Schichthaftungsmessungen über analytische und numerische Berechnungsmethoden auswerten zu können, ist es notwendig die mechanischen Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe zu kennen. In diesem Fazit zu den physikalischen Analysemethoden wird deshalb auch die Abschätzung der E-Module der unterschiedlichen Diamantmorphologie aufgrund der Ergebnisse dieser Analysemethoden beschrieben.

4.1.11.1 Übersicht der physikalischen Messmethoden zur Diamantcharakterisierung

Zur Übersicht des Wechselwirkungsbereiches der verschiedenen in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden ist dieser in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Übersicht der Wechselwirkungsvolumina der unterschiedlichen physikalischen Messmethoden zur Charakterisierung von Diamant

relevante Analysemethoden	Wechselwirkungsvolumen	
	Tiefe	**lateral**
Raman	bei mikrokristallinem Diamant: mehrere Mikrometer bis vollständige Durchstrahlung; bei nanokristallinem Diamant: bis mehrere hundert Nanometer	Messfleckdurchmesser ca. 1-2 µm
FTIR	Diamantschicht wird vollständig durchstrahlt	Strahldurchmesser < 3 mm
ERDA	bis ca. 200 nm	ca. 4 mm x 4 mm
XRD	durchstrahlt Diamantschicht	ca. 10 mm x 0,2 mm
XRR	durchstrahlt Diamantschicht	ca. 10 mm x 0,2 mm
AES	oberste Atomlagen	Rasterflächen mit 5 x 5 µm² und 20 x 20 µm²
XPS	wenige Nanometer	Durchmesser Röntgenstrahl ca. Ø 100 µm

Dabei zeigt sich, dass das Wechselwirkungsvolumen der verschiedenen physikalischen Analysemethoden sehr unterschiedlich ist. Lateral werden bei der Raman Spektroskopie und den AES-Messungen nur sehr kleine Bereiche auf mikroskopischer Skala erfasst, während alle

anderen Messmethoden hier bei makroskopischen Größenordnungen zwischen 0,1 mm und mehren Millimetern liegen. Auch die Wechselwirkungstiefe ist zwischen den verschiedenen Messmethoden sehr unterschiedlich. Bei FTIR, XRD und XRR wird die gesamte Diamantschicht durchstrahl, was auch bei Raman Spektroskopie der Fall sein kann, wohingegen AES- und XPS-Messungen sowie ERDA nur mit dem obersten Bereich der Schicht wechselwirkt.

Wie die Raman-Querschnittsanalysen gezeigt haben, siehe 4.1.2.1.2.1, sind die Schichten „hyernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ über die Schichtdicke inhomogen. Die mikrokristallinen Diamantschichten auf Hartmetall besitzen mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante kleinere Körner, siehe REM-Untersuchungen Abschnitt 4.1.1.2.2, und auch das Raman Spektrum ändert sich, siehe Abschnitt 4.1.2.2, was beides Hinweise darauf sind, dass die Morphologie entlang der Mittelachse ebenfalls inhomogen ist.

Somit ergibt sich, dass bei den unterschiedlichen lateralen Wechselwirkungsgrößen der verschiedenen analytischen Messmethoden auch zumindest leicht unterschiedliche Diamantschichten gemessen werden und die Ergebnisse deshalb nur bedingt vergleichbar sind.

4.1.11.2 Abschätzung der E-Module der unterschiedlichen Diamantmorphologien

Die hier verwendeten nano- und mikrokristallinen Proben sind nach der Raman Messung nahe an denen, die Meindlhumer [Meindlhumer et al., 2024] an ebenfalls von CarbonCompetence hergestellte nano- und mikrokristallinen CVD-Diamantschichten auf Si bei seinen mikromechanischen Untersuchungen verwendet hat. Deshalb wird für diese Arbeit davon ausgegangen, dass die hier verwendeten nano- und mikrokristallinen Diamantschichten dieselben bzw. sehr ähnliche mechanischen Eigenschaften aufweisen.

Die laterale Korngröße der vier verschiedenen Diamantmorphologien ist über die REM- und He-Ionenmikroskopiemessungen bekannt, siehe Abschnitt 4.1.1.1.1. Zusammen mit den E-Moduli aus [Meindlhumer et al., 2024] können für die nano- und die mikrokristalline Diamantschichtmorphologie die Daten in eine Abbildung von Hess [Hess, 2012] eingetragen werden, siehe **Abbildung 4.97**. Hess vergleicht hier den E-Modul von unterschiedlichen Diamantschichten mit der Korngröße.

Der Wert der über REM-Analysen ermittelten lateralen Korngröße, siehe Abschnitt 4.1.1, der Schichten „mikro fein“ und „hypernano“ liegt zwischen denen für die Schichten „mikro“ und „nano“. Für die Abschätzung der Steifigkeit der Schichten „mikro fein“ und „hypernano“ wird angenommen, dass sich der Wert der E-Module für diese beiden Schichtmorphologien zwischen diesen beiden Werten liegt mit einem Verlauf, dem der von Hess veröffentlichten Beziehung zwischen E-Modul und Korngröße folgt. Die auf diese Weise abgeschätzten Werte für die E-Module der Diamantmorphologien in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

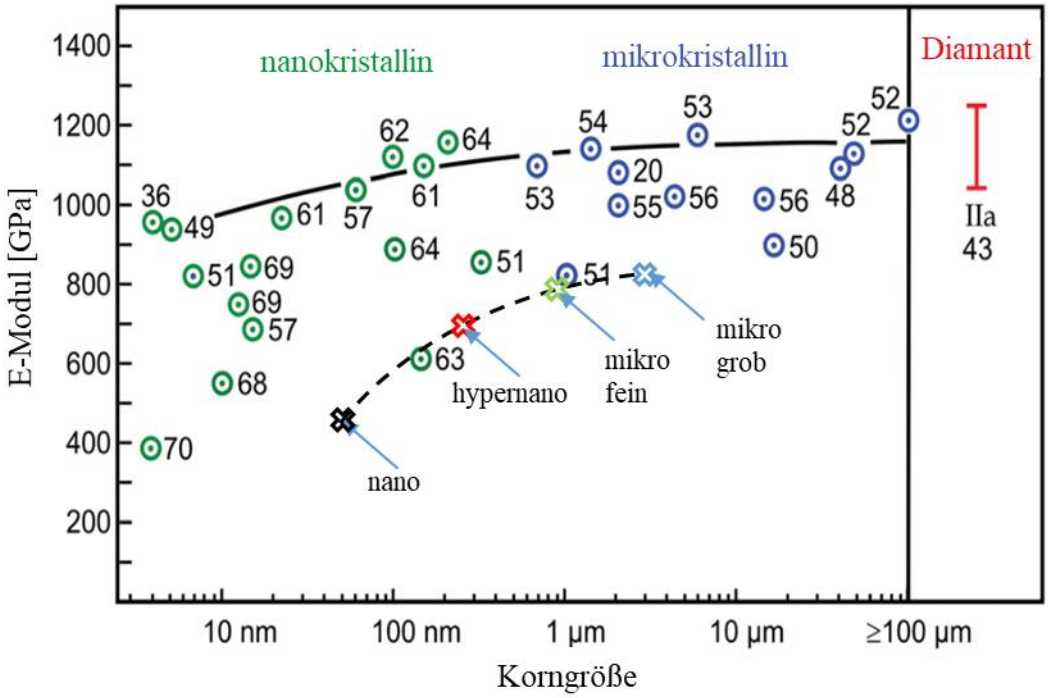


Abbildung 4.97: Abschätzung der E-Module der unterschiedlichen Diamantmorphologien aufgrund der gemessenen lateralen Korngröße (um eigene Datenpunkte erweiterte Abbildung aus [Hess, 2012])

Tabelle 4.8: Abgeschätzte Werte für den E-Modul der einzelnen Diamantmorphologien. Die Werte für die Proben „nano“ und „mikro grob“ sind entnommen aus [Meindlhumer et al., 2024]. Die Werte von „hypernano“ und „mikro fein“ wurden abgeschätzt über dem Verlauf des E-Moduls über der lateralen Korngröße nach [Hess, 2012]

		nano	hypernano	mikro fein	mikro grob
E-Modul	GPa	459	700	790	830

4.2 Schichthaftungsmessungen

In dieser Arbeit wurden verschiedene Methoden zur Schichthaftungsmessung von CVD-Diamantschichten auf Hartmetall eingesetzt. Drei Verfahren wurden neu entwickelt, um einzelne Schichthaftungskriterien separiert bestimmen zu können: ein Druckversuch zur Ermittlung der Schubspannung in der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Hartmetallsubstrat, ein Kantenbelastungsversuch zur anwendungsnahen Messung der maximalen Belastung einer diamantbeschichteten Kante, was der maximalen Zugspannung in der Diamantschicht entspricht und ein Abscherversuch zur Bestimmung der Schubspannung bei Delamination.

Neben diesen drei neu entwickelten Verfahren wurde ein Partikelstrahlversuch angewendet, um die neuen Messmethoden mit einer konventionellen und in der Industrie etablierten Methode zu validieren.

4.2.1 Partikelstrahlversuch

Beim Partikelstrahlversuch handelt es sich um eine konventionelle, weit verbreitete Methode zur Schichthaftungsmessung von CVD-Diamantschichten auf Hartmetall. Normen und Grundlagen der Methode sind in Abschnitt 3.3.1.1 beschrieben.

Bei den diamantbeschichteten Hartmetallvierkantproben wurden auch einzelne Proben verwendet, bei denen zuvor schon Kantenbelastungsversuche durchgeführt worden waren. Bei einem Vergleich zwischen einer unbelasteten und einer durch den Kantenbelastungsversuch schon vorbelasteten Probe konnte keine Auswirkung auf das Verhalten beim Partikelstrahlversuchs festgestellt werden.

4.2.1.1 Versuchsdurchführung

Die Partikelstrahlversuche wurden von CarbonCompetence GmbH in Wattens durchgeführt[15]. Die Diamantproben werden senkrecht mit Korundpartikeln so lange bestrahlt, bis sich die Beschichtung von der Oberfläche gelöst hat oder anderer Verschleiß erkennbar ist. Diese Zeit wird gemessen und dient als quantitativer Vergleich der Schichthaftung. Erreicht die Probe eine Maximalzeit von 120 s, so wird der Test abgebrochen.

Als Strahlmittel wurde Edelkorund mit der Körnung F90 verwendet, was einer Korngröße des Strahlmittels zwischen 125 µm und 180 µm entspricht. Der Druck beim Strahlen betrug 3 bar. Der Vorgang wird manuell durchgeführt, wobei über eine Apparatur sichergestellt wird, dass der Strahl senkrecht mit einem Abstand von 10 mm zwischen Düse und Probenoberfläche auf die Probenoberfläche trifft. Der Innendurchmesser der Düse ist Ø 1 mm. In **Abbildung 4.98** ist eine Hartmetallrundprobe und eine Strahldüse für den Partikelstrahlversuch abgebildet.

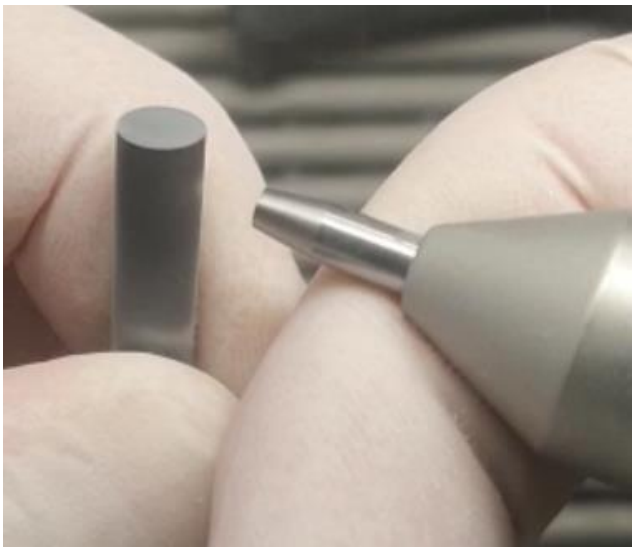


Abbildung 4.98: Ausführung konventioneller Strahlversuch: links ist eine diamantbeschichtete Hartmetallrundprobe dargestellt und rechts die Düse des Partikelstrahlers.

Die Partikelstrahlversuche wurden auf einer Probe an jeweils drei unterschiedlichen Abständen zur Probenoberkante durchgeführt, wobei der Abstand zur Oberkante auch immer dem Abstand für die Kantenbelastungsversuche entsprach. Bei den Vierkantproben konnte der Strahlversuch an jeder Seite durchgeführt werden, so dass sich pro Vierkantprobe insgesamt zwölf Messungen ergaben. Bei den Rundproben wurde ebenfalls der gleiche Abstand zur Oberkante gewählt, es fanden aber nur zwei am Umfang um 180° versetzte Messungen statt, so dass pro Rundprobe sechs Partikelstrahlversuche durchgeführt wurden.

[15] Die Versuche wurden mit freundlicher Unterstützung von Jakob Arnold, CarbonCompetence, durchgeführt.

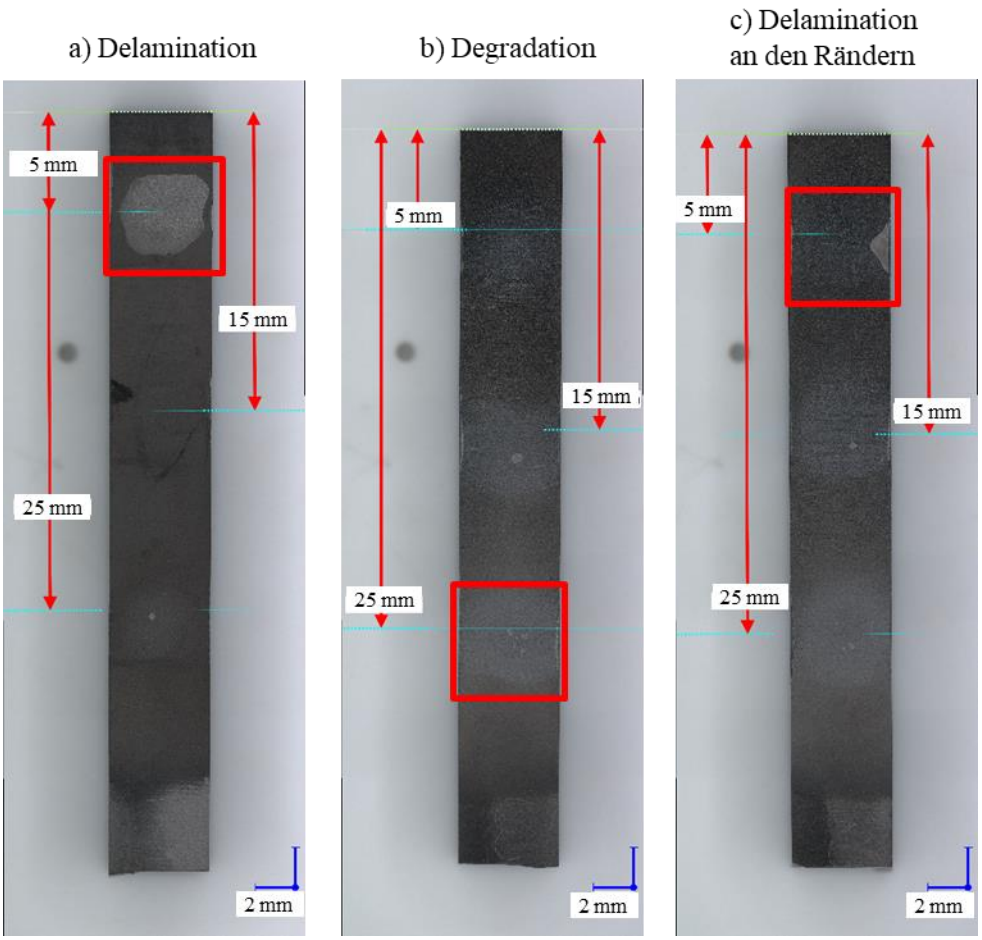


Abbildung 4.99: Beurteilung der Strahlversuche an den diamantbeschichteten Hartmetallsubstraten: In rot sind die unterschiedlichen Versagensarten markiert a) Delamination; b) Degradation; c) Delamination an den Rändern/Kanten

Eingeteilt werden die Strahlversuche nach unterschiedlichen Versagenserscheinungen, siehe **Abbildung 4.99**. Bei der Delamination kommt es zum Schichtversagen in der Grenzfläche zwischen Diamantschicht und dem Hartmetallsubstrat unterhalb des Strahlfleckes, dargestellt in Bildbereich a). Die freigelegte Stelle ist dabei im Vergleich zum Strahldurchmesser relativ großflächig. Die Diamantschicht, welche auf dem Substrat verbleibt, weist eine scharfe Kante und keinen langsamen Übergang auf, was dafür spricht, dass sich Bereiche der Schicht in einem Stück vom Substrat gelöst haben.

Daneben kann auch die Diamantschicht aufgrund der zahlreichen Partikeleinschläge degradieren, siehe Bildbereich b). Die Größe des freigelegten Hartmetalls ist im Vergleich vom Delaminationsbereich aus a) wesentlich kleiner. Zudem ist der Übergang von der Beschichtung zu freigelegtem Hartmetall fließend und keine scharfe Kante.

Als dritte Versagensart konnte bei Vierkantproben noch eine Delamination neben dem Strahlfleck beobachtet werden, siehe Bildbereich c). Dabei delaminiert die Diamantschicht nicht unmittelbar an der Stelle, an der der Partikelstrahl auf die Probe tritt, sondern an der Außenkante in Höhe der Auftreffstelle des Partikelstrahls.

4.2.1.2 Versuchsergebnisse

Untersucht wurden von CarbonCompetence und Weber Technologie mit CVD-Diamant beschichtete Hartmetallvierkant- und Hartmetallrundproben. Da nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Geometrie der Substrate einen Einfluss auf das Messergebnis hat, wurden die beiden Substratformen separat ausgewertet.

4.2.1.2.1 Vierkantproben

Vierkantproben beschichtet von CarbonCompetence

Die Ergebnisse der Partikelstrahlversuche an Vierkantproben verschiedener Hartmetallsorten beschichtet von CarbonCompetence sind in **Abbildung 4.100** dargestellt.

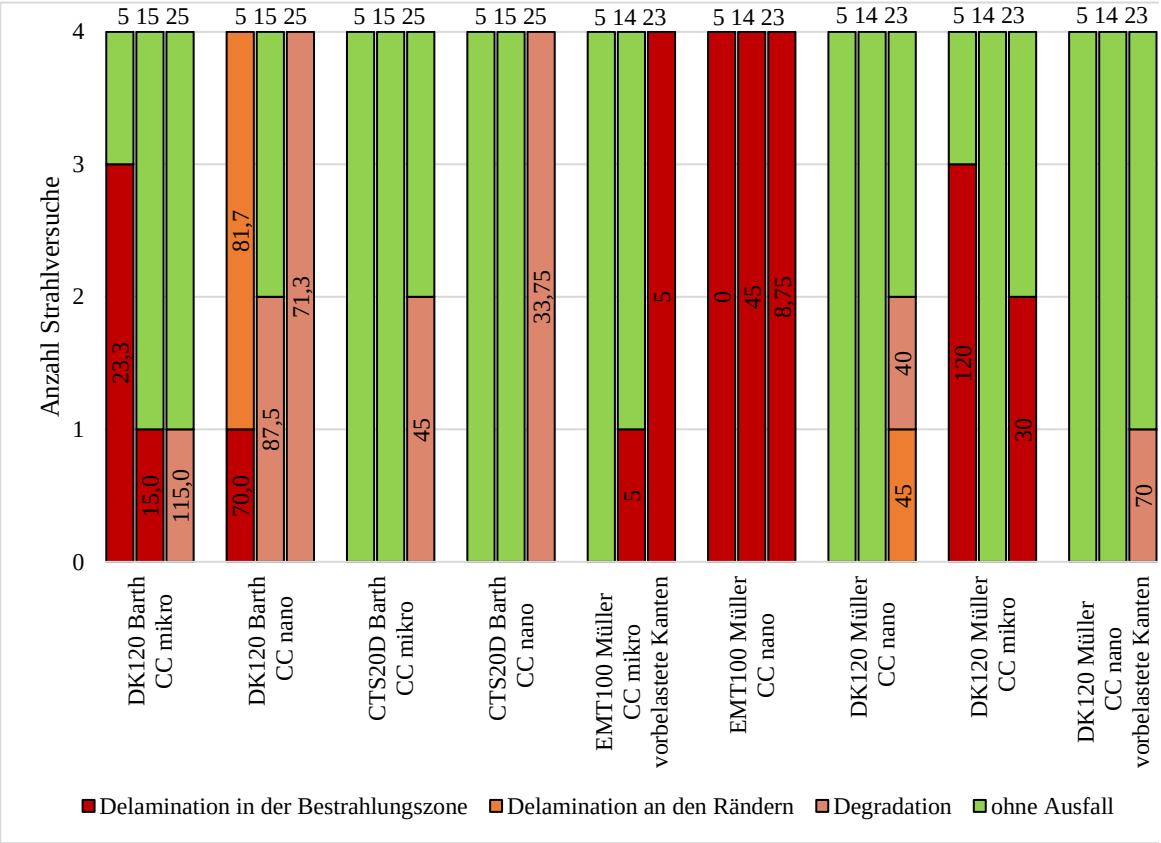


Abbildung 4.100: Versuchsergebnisse des Strahlversuches bei **Vierkantproben** mit Beschichtungen von **CarbonCompetence**. Angegeben ist die durchschnittliche Versagenszeit in Sekunden in den Balken. Über den Balken ist die Messposition auf der Probe, also der Abstand zur Oberkante in Millimeter, angegeben.

Pro Probe sind dabei drei Balken angezeigt, welche jeweils vier Messungen in einem unterschiedlichen Abstand zur Probenoberkante repräsentieren, die Balkenhöhe ist in vier Bereiche für die vier Messungen an allen vier Seitenkanten aufgeteilt. Der jeweilige Abstand zur Probenoberkante ist oberhalb jedes Balkens vermerkt. Die mittlere Dauer, bis der Verschleiß einsetzt, ist in Sekunden im jeweiligen Bereich des Balkens eingezeichnet.

Bei Proben aus Hartmetall DK120 und geschliffen von Barth delaminieren sowohl die mikrokristallinen, als auch die nanokristallinen Diamantschichten an den meisten Messstellen im oberen Bereich der Probe mit einem Abstand von 5 mm zur Oberkante. Im mittleren Bereich tritt Delamination nur noch an einer Stelle bei der mikrokristallinen Beschichtung auf. Degradation ist bei der nanokristallinen Beschichtung ausgeprägter vorhanden als bei der mikrokristallinen Beschichtung.

Beim Substrat CTS20D geschliffen von Barth konnte von Beschichtungen von CarbonCompetence über den Partikelstrahlversuch die beste Schichthaftung aller Proben gemessen werden. Sowohl bei der mikrokristallinen als auch bei der nanokristallinen Beschichtung trat dabei kein Verschleiß durch Delamination auf, lediglich Degradation konnte an den Messstellen, bei denen die Diamantschicht am dünnsten ist, festgestellt werden.

Bei Vierkantproben aus EMT100 geschliffen von Müller delaminiert die nanokristalline Schicht bei allen Messstellen. Die Probe mit der mikrokristallinen Diamantbeschichtung war vor dem

Partikelstrahlversuch durch Kantenbelastungsversuche bereits vorgeschädigt. Es tritt allerdings Delamination nur bei Messstellen mit 14 und 23 mm Abstand zur Oberkante auf.
Es wurden zwei Proben aus der Charge DK120 Müller nano getestet. Eine dieser Proben war dabei schon durch einen Kantenbelastungsversuch vorgeschädigt. Der Vergleich des Partikelversuchs soll zeigen, ob durch die Vorbeschädigung durch die Kantenbelastung die Beschichtung schon geschwächt ist. Dies war nicht der Fall, da bei der bereits vorgeschädigten Probe im Vergleich zur unbeschädigten Probe kein Verschleiß durch Delamination auftrat. Lediglich Verschleiß durch Degradation war an den dünnen Beschichtungsbereichen bei großem Abstand zur Probenoberkante bei beiden Proben zu beobachten. Bei der mikrokristallinen Probe des gleichen Substrates treten dagegen Delaminationen sowohl bei hohen Schichtdicken als auch bei niedrigen Schichtdicken auf, im mittleren Bereich der Probe mit einem Abstand von 14 mm zur Oberkante dagegen nicht.

Vierkantproben beschichtet von Weber Technologies

Die Versuchsergebnisse des Partikelstrahlversuche an Vierkantproben beschichtet von Weber Technologies sind in **Abbildung 4.101** dargestellt. Die Ergebnisse sind dabei in der gleichen Weise abgebildet wie bei den Beschichtungen von CarbonCompetence in **Abbildung 4.100**, bei der die einzelnen Balken Bereiche mit unterschiedlichem Abstand zur Probenoberkante repräsentieren und der zum Abstand zur Probenoberkante oberhalb des Balkens eingetragen ist. Die mittlere Dauer bis Verschleiß eintritt ist innerhalb des Balkens in Sekunden eingetragen.
Bei Vierkantproben aus DK120 geschliffen von Müller delaminiert die Diamantbeschichtung bei allen drei Beschichtungen, „mikro“, „nano“ und Gradientenschicht unmittelbar nach Auftreffen des Partikelstrahls im Probenbereich mit dem größten Abstand zur Probenoberkante, also mit der dünnsten Beschichtung. Der mittlere Bereich degradiert bei der Gradientenschicht und bei der nanokristallinen Beschichtung, wobei dieser Verschleiß bei der Gradientenschicht etwas früher eintritt. Die mikrokristalline Beschichtung delaminiert dagegen an allen Stellen in diesem mittleren Bereich und an zwei Stellen im oberen Bereich, wohingegen im oberen die nanokristalline und die Gradientenschicht keinerlei Schädigung aufweisen.
Mikrokristalline Beschichtungen auf EMT100 geschliffen von Müller delaminieren an allen Messstellen, wobei die Delamination im Mittel ein wenig später einsetzt, je dicker die Schicht ist. Bei nanokristallinen Beschichtungen der gleichen Substratcharge tritt Delamination nur an drei von vier Messstellen im oberen Bereich auf, die restlichen Messstellen verschleißen über Degradation. Die Gradientenschicht auf EMT100 geschliffen von Müller verschleißt dagegen nur im unteren Bereich über Delamination, während der mittlere Bereich an allen Messstellen degradiert und die Messstellen nahe der Probenoberkante unbeschädigt bleiben.

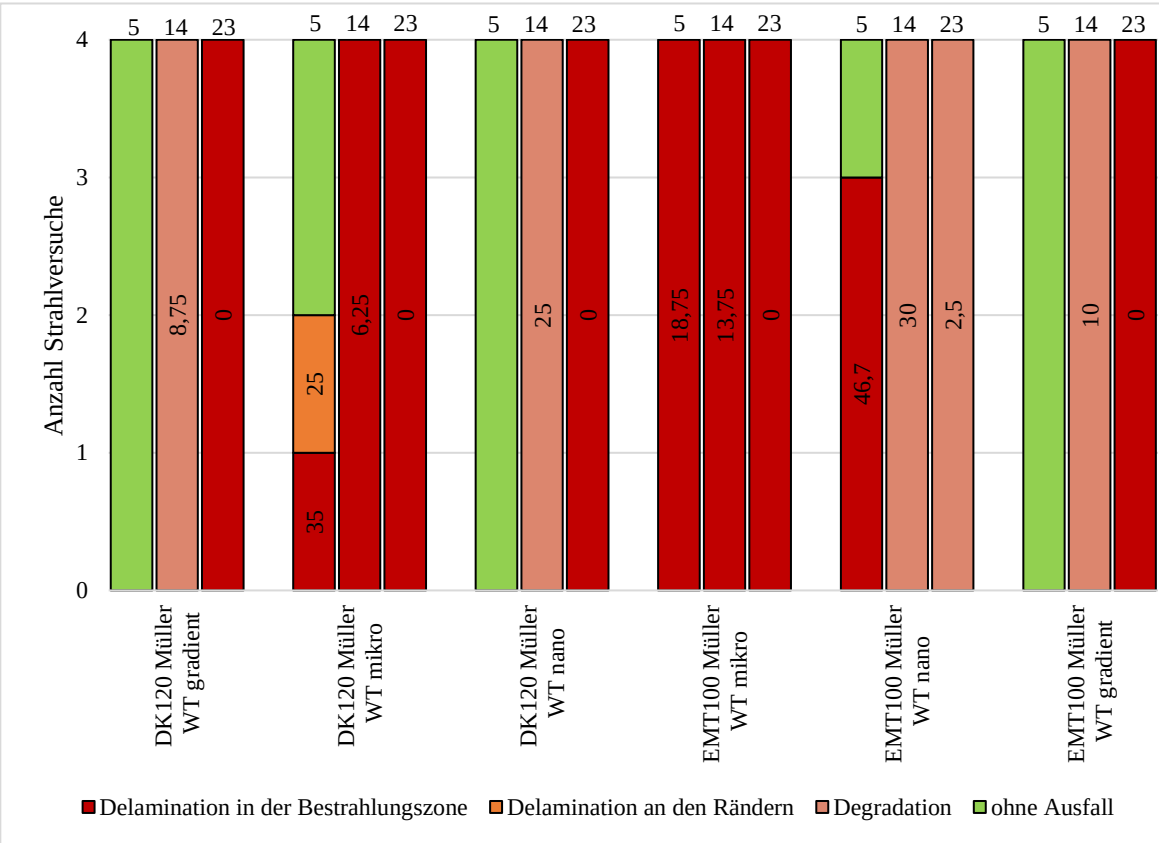


Abbildung 4.101: Versuchsergebnisse des Strahlversuches bei **Vierkantproben** mit Beschichtungen von **Weber Technologies**. Angegeben ist in den Balken die durchschnittliche Versagenszeit in Sekunden. Über den Balken ist die Messposition mit dem Abstand zur Probenoberkante in Millimeter angegeben.

Vergleich der Messergebnisse der Vierkantproben

Aufgrund der Versuchsergebnisse des Partikelstrahlversuches lassen sich die Bewertungen der Schichthaftung vornehmen. Eine größtenteils schlechte Schichthaftung herrscht vor, wenn bei der Hälfte oder mehr der Messungen in einem Bereich durch Delamination versagt und eine teilweise schlechte Schichthaftung, wenn dieser Verschleiß bei unter der Hälfte der Messstellen in einem Bereich vorliegt. Gute Schichthaftung herrscht dagegen vor, wenn keine Delamination beim Partikelversuch festgestellt werden konnte. Dazwischen kann noch abgestuft werden, in welcher Reihenfolge die Schichthaftung der einzelnen Proben zuzuordnen ist. Das wichtigste Kriterium dafür ist, wie viele Bereiche durch Delamination versagt sind und danach die mittlere Dauer, bis diese Delamination eingetreten ist. Danach wird noch der Verschleiß durch Degradation auf die gleiche Weise bewertet. Daraus ergibt sich für die Vierkantproben eine Reihenfolge der Schichthaftung der einzelnen Vierkantproben, siehe Tabelle 4.9.

Tabelle 4.9: Vergleich der Schichthaftung aus dem Partikelstrahlversuchs zwischen den verschiedenen Einzelproben der **Vierkanthartmetallproben** beschichtet von CarbonCompetence (CC) und Weber Technologies (WT). Proben mit Vorbelastung sind mit * markiert. Versuche ohne entsprechenden Verschleiß sind mit „-“ markiert.

Tabellenplatz	Hartmetall	Schleifer	Beschichter	Diamant-morphologie	Anteil Delaminierter Schichten [%]	Mittlere Zeit bis zur Delamination [s]	Anteil Degradation [%]	Mittlere Zeit bis zur Degradation [s]	Bewertung Schichthaftung
1	DK120	Müller	CC	nano*	0,0	-	8,3	70,0	gute Haftung
2	CTS20D	Barth	CC	mikro	0,0	-	16,7	45,0	
3	CTS20D	Barth	CC	nano	0,0	-	33,3	33,8	
4	DK120	Müller	CC	nano	8,3	45,0	8,3	40,0	teilweise schlechte Haftung
5	EMT100	Müller	WT	nano	25,0	46,7	66,7	16,3	
6	DK120	Barth	CC	nano	33,3	78,8	50,0	76,7	
7	DK120	Barth	CC	mikro	33,3	21,2	8,3	115,0	
8	DK120	Müller	WT	nano	33,3	0,0	33,3	25,0	
9	EMT100	Müller	WT	gradient	33,3	0,0	33,3	10,0	
10	DK120	Müller	WT	gradient	33,3	0,0	33,3	8,8	
11	DK120	Müller	CC	mikro	41,7	84,0	0,0	-	
12	EMT100	Müller	CC	mikro*	41,7	5,0	0,0	-	
13	DK120	Müller	WT	mikro	83,3	14,2	0,0	-	größtenteils schlechte Haftung
14	EMT100	Müller	CC	nano	100,0	17,9	0,0	-	
15	EMT100	Müller	WT	mikro	100,0	10,8	0,0	-	

Bei keiner Probe konnte gar kein Verschleiß festgestellt werden. Gute Schichthaftung liegt nach dieser Beurteilung an drei von 15 getesteten Proben vor, einer nanokristallinen Beschichtung von CarbonCompetence auf DK120 geschliffen von Müller und jeweils einer mikro- und einer nanokristallinen Beschichtung von CarbonCompetence auf CTS20D geschliffen von Barth. Bei den meisten Vierkantproben liegt teilweise schlechte Schichthaftung vor, bei der mindestens bei einer Stelle Delamination eintritt. Drei Proben weisen eine größtenteils schlechte Schichthaftung auf, bei denen die Hälfte oder mehr Messstellen durch das Partikelstrahlen delaminieren. Diese sind eine mikrokristalline Probe aus DK120 geschliffen von Müller und beschichtet von Weber Technologies, eine nanokristalline Beschichtung auf EMT100 geschliffen von Müller und beschichtet von CarbonCompetence sowie eine weitere Probe aus EMT100 geschliffen von Müller und beschichtet von Weber Technologies mit einer mikrokristallinen Diamantschicht.

4.2.1.2.2 Rundproben

Rundproben beschichtet von CarbonCompetence

Die Ergebnisse der Partikelstrahlversuche an Rundproben beschichtet von CarbonCompetence sind in **Abbildung 4.102** zusammengefasst. Dabei sind die Ergebnisse in einzelne Balken pro Probe eingeteilt, wobei jeder Balken zwei Messstellen mit unterschiedlichem Abstand zur Probenoberkante repräsentiert. Dieser Abstand in Millimetern ist oberhalb jedes Balkens vermerkt. Innerhalb des Balkens, dessen Höhe wiederum in die zwei auf „Vorder- und Rückseite“ liegenden Messstellen aufgeteilt ist, ist wieder die mittlere Dauer in Sekunden bis zum Eintreten des entsprechenden Verschleißes eingetragen.

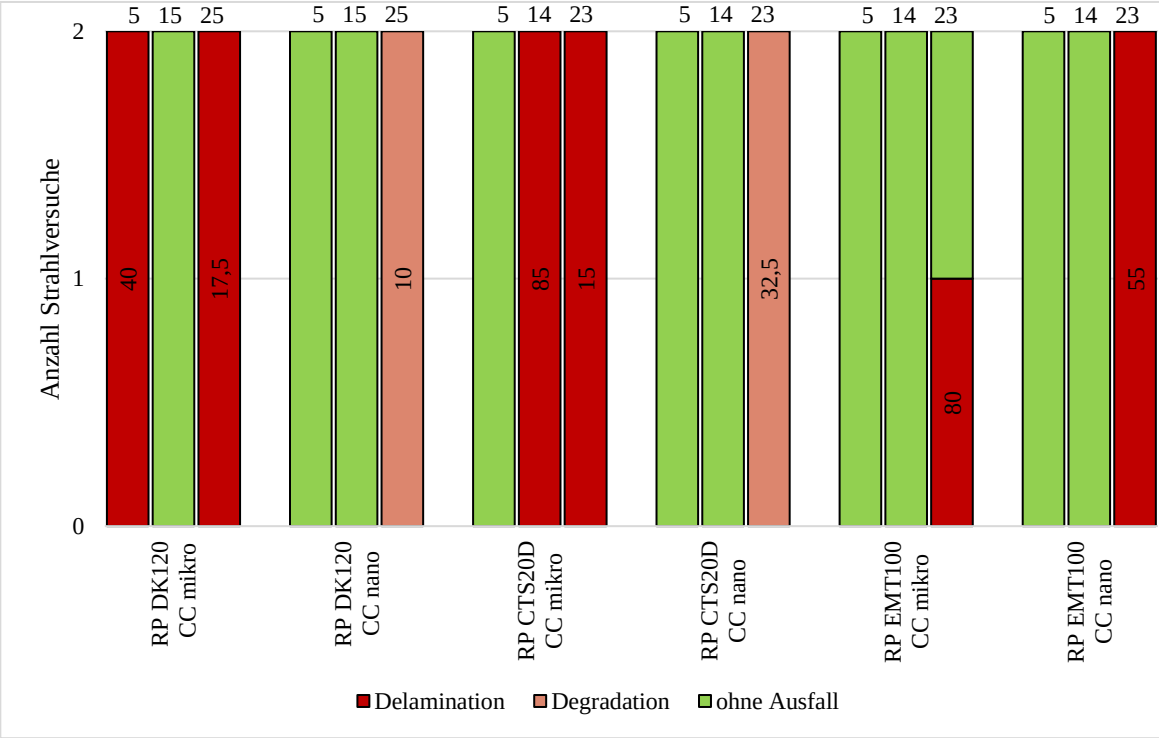


Abbildung 4.102: Versuchsergebnisse des Strahlversuches bei **Rundproben** mit Beschichtungen von **CarbonCompetence**. Angegeben ist in den Balken die durchschnittliche Versagenszeit in Sekunden. Über den Balken ist die Messposition mit dem Abstand zur Oberkante im Millimeter angegeben.

Bei Rundproben aus DK120 tritt Delaminationsverschleiß bei der mikrokristallinen Beschichtung im oberen und im unteren Bereich bei allen Strahlversuchen auf, während bei der nanokristallinen Beschichtung nur Degradation im unteren Bereich stattfindet.
Bei Rundproben aus CTS20D ist ein ähnliches Verhalten feststellbar. Während bei der mikrokristallinen Probe Delamination im mittleren und unteren Bereich auftritt, so zeigt sich bei der nanokristallinen Probe nur ein Degradationsverschleiß im unteren Bereich.
Rundproben aus EMT100 haben dagegen im oberen und mittleren Bereich eine hohe Schichthaftung, wohingegen im unteren Bereich Delaminationen eintreten, bei der mikrokristallinen Probe nur an einer Messstelle und bei der nanokristallinen an zwei.

Rundproben beschichtet von Weber Technologies

Die Versuchsergebnisse der Partikelstrahlversuche an Rundproben beschichtet von Weber Technologies ist in **Abbildung 4.103** in analoger Weise wie oben in **Abbildung 4.102** bei den von CarbonCompetence beschichteten Rundproben dargestellt. Die drei unterschiedlichen Abstände zur Probenoberkante, bei denen die Messungen durchgeführt wurden, sind repräsentiert durch jeweils einen Balken. Die mittlere Dauer in Sekunden bis Eintreten des Verschleißes ist innerhalb des Balkens an den entsprechenden Stellen eingetragen und der Abstand zur Oberkante in Millimetern oberhalb der Balken.

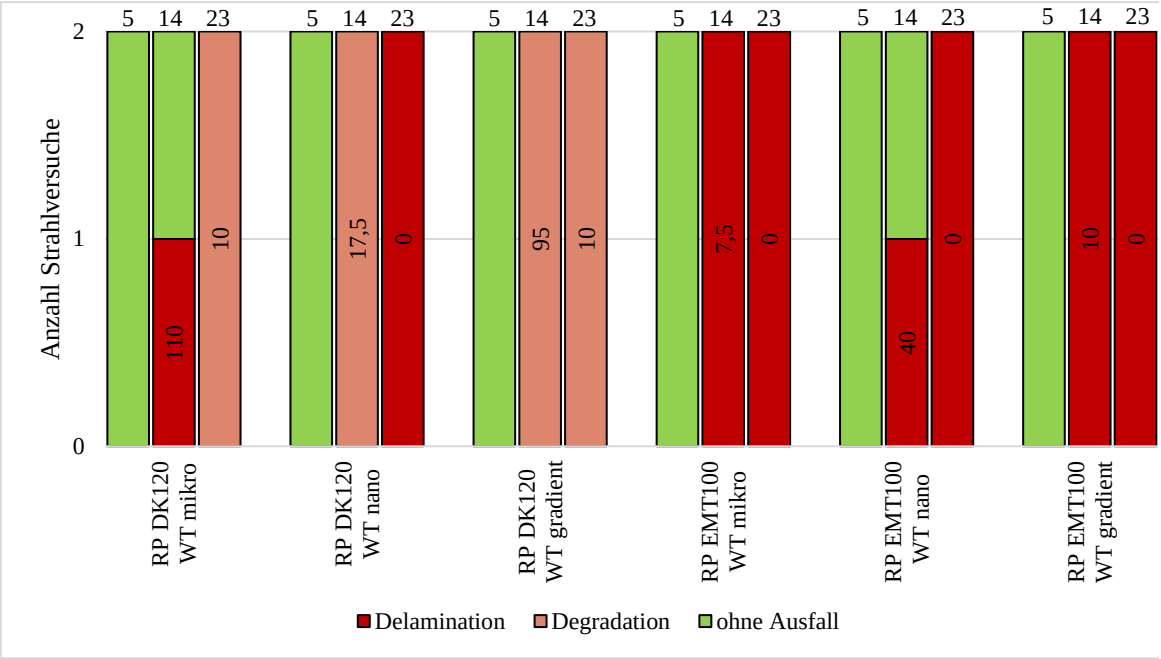


Abbildung 4.103: Versuchsergebnisse des Strahlversuches bei Rundproben mit Beschichtungen von **Weber Technologies**. Angegeben ist im Balken die durchschnittliche Versagenszeit in Sekunden. Über den Balken ist die Messposition mit dem Abstand zur Probeoberkante im Millimeter angegeben.

Bei Rundproben aus DK120 tritt bei mikrokristalliner Beschichtung von Weber Technologies Delamination an einer Stelle im mittleren Bereich auf und Degradation an allen Stellen im unteren Bereich. Bei nanokristalliner Beschichtung tritt dagegen Degradation an allen Stellen im mittleren Bereich auf und Delamination an allen Stellen im unteren Bereich. Die Gradientenschicht auf dem gleichen Substrat verschleißt durch Degradation in diesen beiden Bereichen.

Bei Rundproben aus EMT100 beschichtet von Weber Technologies tritt nur Verschleiß durch Delamination ein. Bei allen drei verschiedenen Beschichtungsmorpholgien delaminieren im unteren Bereich alle Messstellen, im mittleren Bereich alle Messstellen bei der mikrokristallinen Beschichtung und der Gradientenschicht und nur eine Messstelle bei der nanokristallinen Beschichtung. Nahe der Oberkante tritt bei keiner der drei Beschichtungstypen Verschleiß auf.

Vergleich der Messergebnisse der Rundproben

Vergleichbar zu den Ergebnissen der Vierkantproben wird auch die über den Partikelstrahlversuch ermittelte Schichthaftung der Rundproben bewertet. Dabei wird von guter Schichthaftung ausgegangen, wenn keine Delamination festgestellt werden kann und von teilweiser schlechter Schichthaftung, wenn an weniger als der Hälfte der Messstellen Delamination auftritt. Delaminiert die Hälfte oder mehr Messstellen, so wird dies als größtenteils schlechte Schichthaftung bewertet. Weitere Abstufungen ist die mittlere Dauer bis Delamination eintritt, der Anteil an Degradation und die mittlere Dauer bis Degradation eintritt. In Tabelle 4.10 ist dazu der Vergleich der Schichthaftung beim Partikelstrahlversuch bei den verschiedenen Hartmetallrundproben zusammengefasst.

Tabelle 4.10: Vergleich der Schichthaftung beim Partikelstrahlversuchs zwischen den verschiedenen Einzelproben der **Hartmetallrundproben** beschichtet von CarbonCompetence (CC) und Weber Technologies (WT). Versuche ohne entsprechenden Verschleiß sind mit „-“ markiert.

Tabellenplatz	Hartmetall	Beschichter	Diamant-morphologie	Anteil Delaminierter Schichten [%]	Mittlere Zeit bis zur Delamination [s]	Anteil Degradation [%]	mittlere Zeit bis zur Degradation [s]	Bewertung Schichthaftung
1	CTS20D	CC	nano	0,0	-	33,3	32,5	gute Haftung
2	DK120	CC	nano	0,0	-	33,3	10,0	
3	DK120	WT	gradient	0,0	-	66,7	52,5	
4	DK120	WT	mikro	16,7	110,0	33,3	10,0	teilweise schlechte Haftung
5	EMT100	CC	mikro	16,7	80,0	0,0	-	
6	EMT100	CC	nano	33,3	55,0	0,0	-	
7	DK120	WT	nano	33,3	0,0	33,3	17,5	
8	EMT100	WT	nano	50,0	13,3	0,0	-	größtenteils schlechte Haftung
9	CTS20D	CC	mikro	66,7	50,0	0,0	-	
10	DK120	CC	mikro	66,7	28,8	0,0	-	
11	EMT100	WT	gradient	66,7	5,0	0,0	-	
12	EMT100	WT	mikro	66,7	3,8	0,0	-	

Bei jeder von den zwölf gemessenen Proben konnte Verschleiß durch die Partikelstrahlversuche hervorgerufen werden. Drei Proben weisen nach der oben beschriebenen Beurteilung eine gute Schichthaftung auf. Dies ist bei zwei nanokristallinen Beschichtungen von CarbonCompetence auf CTS20D und DK120 der Fall sowie einer Gradientenschicht von Weber Technologies auf DK120. Bei vier Proben konnte eine teilweise schlechte Haftung nachgewiesen werden, während bei fünf Proben eine größtenteils schlechte Schichthaftung vorherrscht. Dabei ist jedoch noch anzumerken, dass bei keiner Probe alle Messstellen delaminiert sind.

Versuchsergebnisse aufgeteilt nach Eigenschaften

Die Bewertung der Schichthaftung über die Ergebnisse der Partikelstrahlversuche lässt einen Vergleich der unterschiedlichen Eigenschaften der Proben zu. In **Abbildung 4.104** ist der Einfluss der Hartmetallsorte bei den beiden unterschiedlichen Probengeometrien auf die Schichthaftung dargestellt. Dazu ist die oben eingeführte Beurteilung der Schichthaftung „gute Haftung“, „teilweise schlechte Haftung“ und „größtenteils schlechte Schichthaftung“ eingetragen über den jeweiligen Anteil an den Proben.

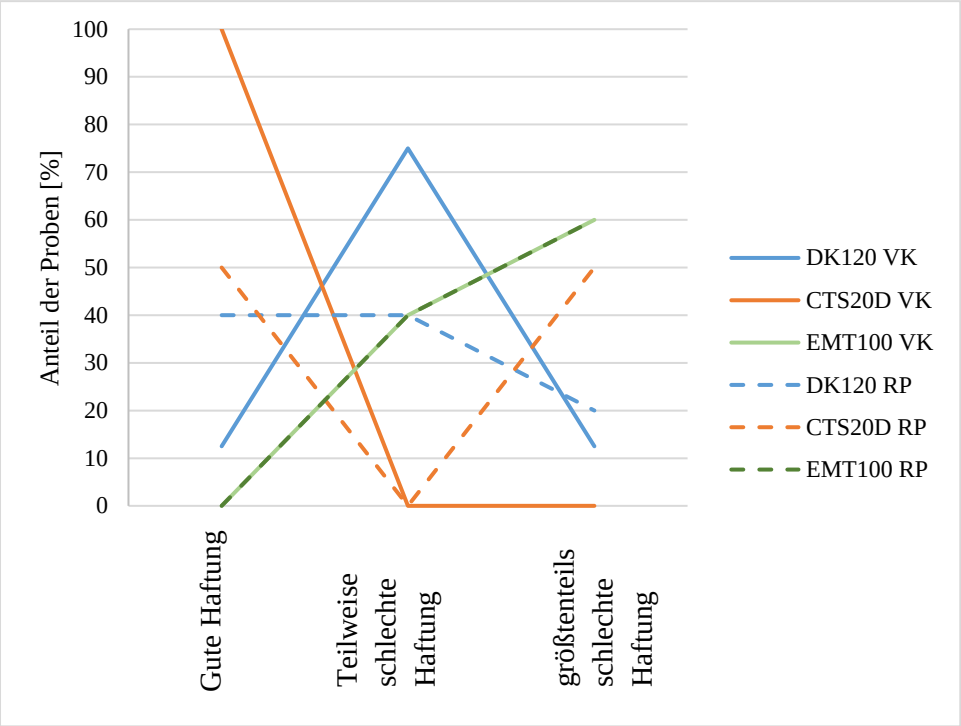


Abbildung 4.104: Bewertung der Schichthaftung nach den Ergebnissen des Partikelstrahlversuches eingeteilt nach der **Hartmetallsorte** und Probengeometrie. Dabei sind Vierkantproben mit VK abgekürzt und Rundproben mit RP

Bei Vierkantproben kann keine Tendenz festgestellt werden, ob DK120 einen positiven Einfluss auf die Schichthaftung hat. Der Anteil der Proben mit guter Schichthaftung ist ebenso hoch wie der Anteil an Proben mit größtenteils schlechter Schichthaftung, wobei die meisten Proben eine teilweise schlechte Haftung aufweisen. Wird dagegen mit Rundproben getestet, so hat DK120 tendenziell eher einen positiven Einfluss auf die Schichthaftung, da der Anteil an Proben mit guter Haftung gleich hoch ist wie der Anteil an Proben mit teilweise schlechter Schichthaftung, aber höher ist als der Anteil der Proben mit größtenteils schlechter Schichthaftung.

CTS20D erweist sich bei den hier durchgeführten Partikelstrahlversuchen bei Vierkantproben als bestes Substrat. Alle solche Proben weisen eine gute Schichthaftung auf. Werden dagegen die Rundproben aus CTS20D betrachtet, so halten sich Proben mit guter Schichthaftung und solche mit größtenteils schlechter Schichthaftung die Waage. Rundproben mit teilweise schlechter Schichthaftung gibt es nicht.

Das Verhalten der Schichthaftung beim Partikelstrahlversuchs ist bei einem Substrat aus EMT100 von Rundproben dasselbe wie von Vierkantproben. Bei beiden gibt es keine Proben mit guter Schichthaftung. Dagegen weisen 40 % eine teilweise schlechte Schichthaftung und 60 % eine größtenteils schlechte Schichthaftung auf.

Bei den hier durchgeführten Partikelstrahlversuchen haben Proben aus CTS20D tendenziell die beste Schichthaftung, gefolgt von DK120 wobei Proben aus EMT100 die schlechteste Schichthaftung aufweisen.

Der Einfluss der Morphologie auf die Schichthaftung aufgeteilt in die beiden Probengeometrien Rund- und Vierkantprobe beim Partikelstrahlversuchs ist in **Abbildung 4.105** dargestellt.

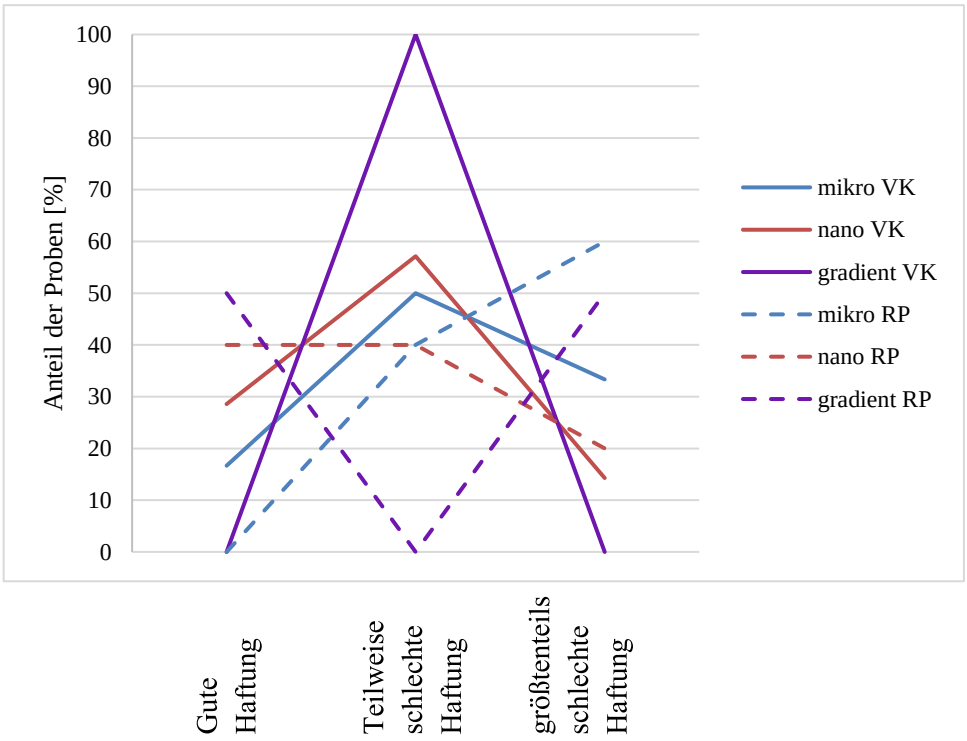


Abbildung 4.105: Bewertung der Schichthaftung nach den Ergebnissen des Partikelstrahlversuches eingeteilt nach der **Morphologie der Diamantschicht** und Probengeometrie. Dabei sind Vierkantproben mit VK abgekürzt und Rundproben mit RP

Mikrokristalline Schichten haben dabei eine tendenziell schlechte Schichthaftung. Bei Vierkantproben ist der Anteil der Proben mit guter Schichthaftung mit 16,7 % niedriger als der von Proben mit teilweise schlechter Schichthaftung mit 50 %-Anteil oder größtenteils schlechter Schichthaftung mit 33,3 %-Anteil. Bei Rundproben gilt dieselbe Tendenz, nur ausgeprägter: es gibt keine Proben mit guter Schichthaftung, wogegen 40 % der Proben eine teilweise schlechte Schichthaftung aufweisen und 60 % eine größtenteils schlechte Schichthaftung.

Bei nanokristallinen Diamantschichten liegt der Anteil an Proben mit guter Schichthaftung höher als bei mikrokristallinen Diamantschichten. Bei Vierkantproben haben 28,6 % eine gute Schichthaftung, wobei die meisten eine teilweise schlechte Schichthaftung aufweisen und ein geringer Anteil mit einer größtenteils schlechten Schichthaftung ebenfalls vorhanden ist. Bei Rundproben ist bei nanokristallinen Schichten der Anteil an Proben mit guter Schichthaftung von 40 % ebenso hoch wie der von Proben mit teilweise schlechter Schichthaftung. Die wenigsten Proben haben hier eine größtenteils schlechte Schichthaftung.

Das Verhalten der Gradientenschichten bezogen auf die Schichthaftung beim Partikelstrahlversuchs ist bei den beiden Probengeometrien gegenläufig. Während es bei Vierkantproben alle Proben eine zumindest teilweise schlechte Schichthaftung aufweisen, so halten sich bei Rundproben der Anteil an Proben mit guter Schichthaftung die Waage mit dem Anteil an Proben mit größtenteils schlechter Schichthaftung. Bei keiner Rundprobe mit einer Gradientenschicht konnte eine teilweise schlechte Schichthaftung festgestellt werden.

Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Morphologie und Kristallinität und der Schichthaftung beim Partikelstrahlversuchs lässt sich nicht bestimmen. Lediglich Tendenzen sind erkennbar. So haben Proben mit nanokristalliner Beschichtung tendenziell die beste Schichthaftung. Bei den beiden anderen Schichtarten kommen sowohl Proben mit guter Schichthaftung als auch mit größtenteils schlechter Schichthaftung vor, was darauf hindeutet, dass andere Eigenschaften einen größeren Einfluss auf die Schichthaftung haben als die Morphologie. Demnach können Diamantschichten mit jeder Morphologie mit guter Schichthaftung abgeschieden werden.

4.2.2 Druckversuche zur quantitativen Bestimmung der Schichthaftung

Um die Schubspannung in der Grenzfläche zwischen Diamantschicht und Hartmetallsubstrat und die Energiefreisetzungsrate bei der Delamination zu bestimmen, wurden Druckversuche durchgeführt. Die Grundlage zu diesem Verfahren ist in Abschnitt 3.3.2.1 beschrieben.
Gemessen wurde an diamantbeschichteten Hartmetallrundproben. Die Proben wurde mit einer Druckkraft parallel zur Längsachse belastet, so dass eine Dehnung des Hartmetallsubstrates eingetreten ist. Dabei wurden zum einen Experimente durchgeführt, bei denen das Hartmetallsubstrat an der Mantelfläche vollständig mit Diamant beschichtet war. Die weiteren Druckversuche wurden an diamantbeschichteten Hartmetallrundproben durchgeführt, bei denen die Diamantbeschichtung mit Hilfe eines Femtosekundenlasers in einzelne kleine Felder segmentiert wurde. Dies hat den Vorteil, dass das Risswachstum des Risses unterhalb der Diamantbeschichtung bei Delamination der kleineren Diamantfelder klarer nachvollzogen werden kann als bei einer an der Mantelfläche vollständigen Diamantbeschichtung.
Beschrieben wird zunächst der Versuchsaufbau und die die Versuchsdurchführung des Druckversuches. Danach werden die Versuchsergebnisse für die Proben mit segmentierter und nichtsegmentierter Diamantbeschichtung vorgestellt. Im darauffolgenden Abschnitt werden diese Ergebnisse über FEM-Simulationen und analytische Berechnungen ausgewertet.

4.2.2.1 Versuchsaufbau und Durchführung

Die Druckversuche wurden an einer Universalprüfmaschine „inspekt table 50“ von Hegewald & Peschke und einer Universalprüfmaschine „Z250“ der „AllroundLine“ von Zwick Roell durchgeführt. Dazu wurde eine Vorrichtung zum Durchführen der Druckversuche erstellt.
Ein CAD-Modell der geometrischen Anordnung beim Druckversuch ist in **Abbildung 4.106** dargestellt. Dabei ist die obere grüne Aufnahme der Kraftmessdose mit der Probenführung verbunden. Die Probenführung positioniert die Probe genau in der Achse der Kraftmessdose. Die Probe befindet sich zwischen zwei Hartmetalldruckstücken, die eine ausreichende Druckfestigkeit besitzen, um die hohen Druckkräfte in die Probe einzuleiten. Damit die Probe stets senkrecht belastet wird, befindet sich das untere Druckstück auf einer Halbschale für einen Parallelitätsausgleich.

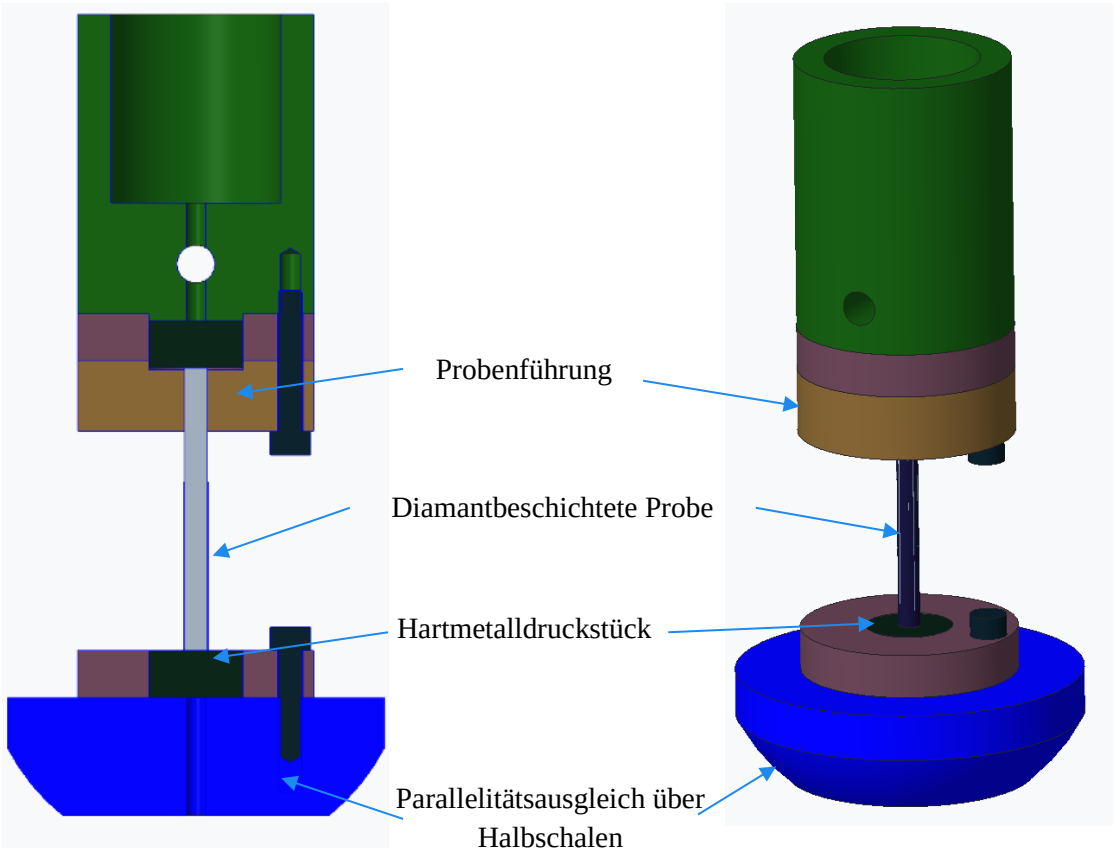


Abbildung 4.106: CAD-Modell des Druckversuches zur Schichthaftungsbestimmung

Dieser Aufbau der Druckversuche in der Universalprüfmaschine „inspekt table 50“ ist in **Abbildung 4.107** dargestellt. Diese Abbildung zeigt den Ausschnitt der Universalprüfmaschine in dem die Vorrichtung zum Durchführen der Druckversuche eingebaut ist. Dabei ist der Kraftstrang, in dem die diamantbeschichtete Probe über die Probenführung und den Parallelitätsausgleich über Halbschalen unterhalb der Kraftmessdose eingebaut ist, vergrößert dargestellt.



Abbildung 4.107: Aufbau Druckversuche zur Schichthaftungsmessung in einer Universalprüfmaschine von Hegewald & Peschke. Über die Kraftmessdose wird die auf die diamantbeschichtete Probe einwirkende Druckkraft gemessen. Die Rundprobe ist dabei in der Probenführung und dem Parallelitätsausgleich über Halbschalen gelagert.

Proben mit segmentierter Diamantbeschichtung

Bei den Druckversuchen der Hartmetallproben mit segmentierter Diamantbeschichtung wurde die Probe zunächst mit einer Druckkraft von 18 kN belastet. Die weitere Steigerung der Druckkraft fand in 500 N Schritten statt, zwischen denen mit einem Streifen Klebefilm getestet

wurde, ob sich Bereiche der Diamantschicht vom Substrat gelöst haben. Dazu wurde der Klebestreifen auf den gesamten Bereich der segmentierten Diamantschicht geklebt und dann wieder abgezogen. Bereiche der Diamantschicht, die sich bereits vom Substrat gelöst haben, blieben auf dem Klebestreifen haften. Dieses Vorgehen war notwendig, da die segmentierten Felder nach deren Delaminiation nicht allein durch die Schwerkraft von der Probe abfallen. Die Klebewirkung des Klebestreifens ist dabei so gering, dass andere Bereiche der Probe nicht beschädigt werden. Die Steigerung der Druckkraft fand mit einer Rate von 100 N/s statt. Die Versuche fanden an der Universalprüfmaschine von Hegewald & Peschke mit einer maximalen Druckkraft von 49,5 kN statt.

Verwendet wurde für diese Versuche Hartmetallproben aus DK120 und CTD20D mit mikro- und nanokristalliner Diamantbeschichtung von CarbonCompetence. Vor der Versuchsdurchführung wurde die Diamantschicht auf den Hartmetallrundproben durch einen Laser in quadratische Felder mit einer Kantenlänge von 1000 µm segmentiert. So kann pro Feld einzeln nachvollzogen werden, bei welcher Prüfkraft und Dehnung diese delaminieren. Da die Schichtdicke sich über den Abstand zur Oberkante verringert, kann so auch die Schichtdicke über die verschiedenen Felder variiert werden. Zur Probenpräparierung wurde zur Segmentierung der Diamantschicht ein IR-Laser mit einer Wellenlänge von 1030 nm in einer Femtosekundenlaseranlage vom Typ „TruMicro 2000“ von Trumpf am Laser Applikations Zentrums (LAZ) der HTW Aalen verwendet[16]. Der Laser arbeitete dabei im Pulsbetrieb mit einer Frequenz von 1 MHz und einem Energieeintrag von 10 µJ pro Puls.

Die Laserung fand nahe der Oberkante der Diamantproben statt. **Abbildung 4.108** zeigt einen über den Femtosekundenlaser präparieren Hartmetallrundstab. Auf dem Stab wurden drei mal vier Diamamantfelder auf der Mantelfläche ausgelasert. Bei allen laserpräparierten Druckversuchsproben wurde die gleiche Laserpräparation durchgeführt.

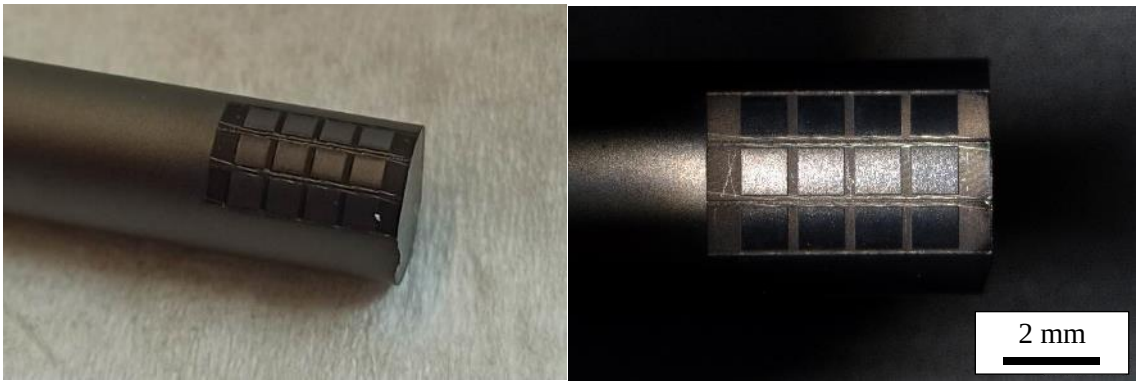


Abbildung 4.108: Mit einem Femtosekundenlaser präparierte Druckversuchsprobe aus diamantbeschichtetem Hartmetallrundstab. Die Diamantschicht wurde in drei mal vier Diamantfelder mit einer Fläche von ca. 1 mm^2 segmentiert.

Abbildung 4.109 zeigt die REM-Aufnahme des Flankenbereichs eines ausgelaserten Diamantfeldes im Querschnitt. Dabei ist im linken mittleren Bereich in dunkel die Diamantbeschichtung zu erkennen, während die hellen Bereiche aus freigelegtem Hartmetall bestehen. Dies zeigt, dass beim Lasern nicht nur Diamant, sondern auch darunterliegendes Hartmetall entfernt wurde. Aus den REM-Messungen kann die Diamantschichtdicke t_{film}, der Eckenradius r_{Eck}, der Flankenwinkel β_{Flanke} und die Tiefe des Laserabtrages t_{ges} der einzelnen Hartmetallfelder bestimmt werden.

[16] Die Laserungen wurden mit freundlicher Unterstützung durchgeführt von Max Kleefoot, HTW Aalen.

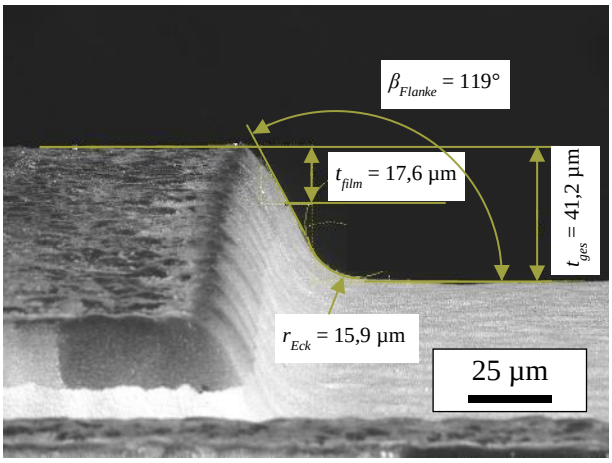


Abbildung 4.109: REM-Aufnahme eines femtogelaserten Diamatfeldes für Druckversuche im Querschnitt. Flankenwinkel β_{Flanke}, Eckenradius r_{Eck}, Diamantschichtdicke t_{film} und die Tiefe des Laserabtrages t_{ges} sind gut erkennbar.

Proben mit an Mantelfläche vollständiger Diamantbeschichtung

Für den Druckversuch an einer diamantbeschichteten Hartmetallrundprobe wurde ebenfalls der oben gezeigte Versuchsaufbau für Druckversuche zur Schichthaftungsmessung verwendet. Bei diesem wurde die Druckkraft über der Zeit gemessen und ein Video des Experiments aufgenommen. Über das Video kann beobachtet werden, wann welche Bereiche der Diamantschicht delaminieren. Über die Zeitspur der Kraftmessung können dann die auftretenden Delaminationen den entsprechenden Druckkraftwerte zugeordnet werden. Diese Messung fand an einer Universalprüfmaschine von Zwick Roell statt mit einer maximalen Druckkraft von 67,6 kN. Die Steigerung der Druckkraft betrug 100 N/s.

4.2.2.2 Versuchsergebnisse

4.2.2.2.1 Druckversuche mit segmentierter Diamantbeschichtung

Die Druckversuche an den segmentierten Diamantschichten wurden an von CarbonCompentence mit mikro- und nanokristallinen Diamantschichten beschichteten Hartmetallstäben aus DK120 und CTS20D durchgeführt. Von den einzelnen Diamantfeldern wurde die Schichtdicke über REM-Querschnittsaufnahmen bestimmt. Die Druckkraft F_D, ab der sich zumindest einzelne Bereiche der Diamantschicht eines einzelnen Diamantfeldes vom Substrat gelöst haben, ist in **Abbildung 4.110** dargestellt.

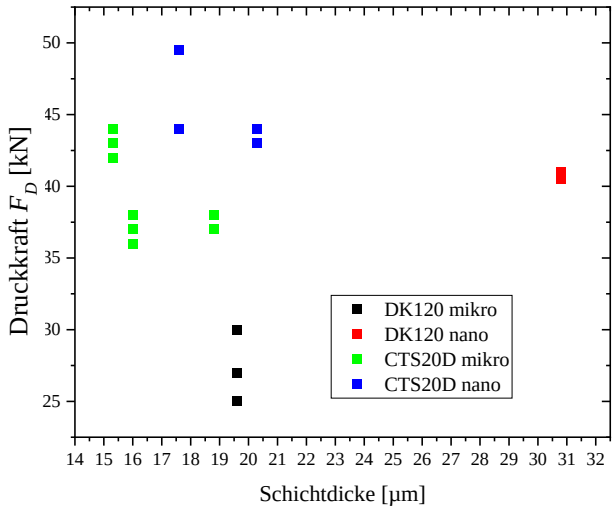


Abbildung 4.110: Beim Druckversuch an von CarbonCompetence beschichten Hartmetallrundstäben gemessene Druckkraft F_D bei Delamination eines segmentierten Diamantfeldes über der Schichtdicke des jeweiligen Diamantfeldes.

Mikrokristalline Diamantschichten auf DK120 delaminierten dabei bereits bei einer angelegten Kraft von 30 kN und darunter. Mikrokristalline Diamantschichten auf CTS20D, mit einer etwas geringeren Schichtdicke, delaminieren bei höheren Druckkräften zwischen 35 kN und 45 kN. Die nanokristalline Diamantbeschichtung auf DK120 weist die höchste Schichtdicke der hier untersuchten Proben auf, wobei diese sich erst bei einer Drucklast von 40,5 kN und 41 kN sich vom Substrat lösten. Die Druckkraft von Schichten bei Delamination war bei nanokristallinen Schichten auf CTS20D mit zwischen 43 kN und 49,5 kN am höchsten. In der Tendenz nimmt die Kraft bei Delamination mit zunehmender Schichtdicke innerhalb einer Probe ab.
Die mikrokristallien segmentierten Diamantfelder begannen alle zu delaminieren. Bei den nanokristallinen Diamantschichten auf DK120 ist die Reihe mit den dünnsten Schichten bei einer Schichtdicke von 20,1 µm nicht delaminiert. Bei den nanokristallinen Diamantschichten auf CTS20D ist ebenfalls die komplette Reihe mit einer Schichtdicke von 15,8 µm nicht delaminiert. Von den drei Feldern einer Reihe ist jedoch eines auch bei dickeren Schichtdicken nicht delaminiert und befindet sich nach der maximalen Belastung noch auf der Probe.
Über die Kraft wurde die Dehnung des Substrates bei Delamination der einzelnen Diamantfelder berechnet. Dazu wurde der über die Ultraschallmessung ermittelte E-Modul des Hartmetalls, siehe **Abbildung 4.92**, verwendet. Die Dehnung als Vergleichsgröße für die Delamination über der Schichtdicke ist in **Abbildung 4.111** dargestellt.

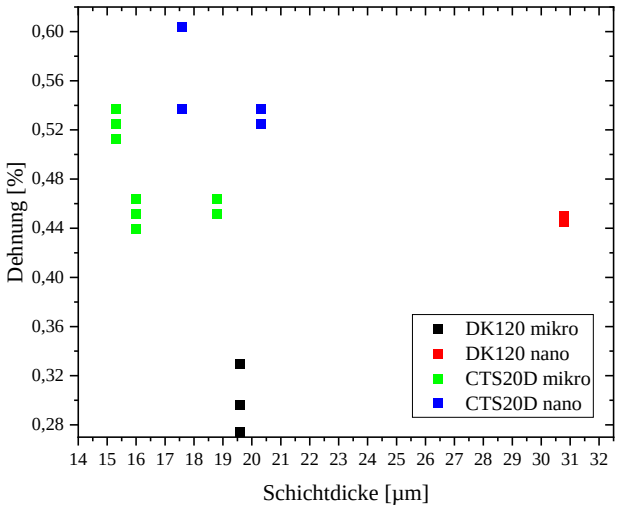


Abbildung 4.111: Über den Druckversuch eingebrachte Dehnung bei Delamination eines segmentierten Diamantfeldes über der Schichtdicke der von mikro- und nanokristallinen Diamantschichtbeschichtungen auf den Hartmetallen DK120 und CTS20D.

Das Verhalten der einzelnen Proben entspricht dabei in etwa dem der Kraft bei Delamination. Mikrokristalline Beschichtungen auf DK120 delaminieren bei den geringsten Dehnungen zwischen 0,274 % und 0,329 % bei einer Schichtdicke von 19,6 µm. Nanokristalliene Schichten mit einer Schichtdicke von 30,8 µm auf DK120 delaminieren bei einer Dehnung von 0,45 %. Mikrokristalline Schichten auf CTS20D delaminieren dagegen erst bei einer Dehnung zwischen 0,439 % und 0,537 %, wogegen nanokristalline Beschichtungen auf CTS20D die höchsten Werte zwischen 0,525 % und 0,604 % aller delaminierten Diamantfelder aufweisen.

4.2.2.2.2 Druckversuche mit vollständiger Diamantbeschichtung auf der Mantelfläche

Bei diesem Druckversuch kam eine Probe zum Einsatz, bei der die Mantelfläche des Hartmetallrundstabs aus DK120 vollständig mit nanokristallinem Diamant beschichtet und die Beschichtung nicht in einzelne Segmente unterteilt worden ist. Die Diamantbeschichtung weist, wie beschrieben in Abschnitt 3.1.2.2 zur Probenherstellung, ebenfalls einen Schichtdickengradienten der entlang der Rotationsachse des Hartmetallrundstabes auf. Beim

Druckversuch befindet sich der Bereich mit der höheren Schichtdicke auf dem unteren Hartmetalldruckstück.

Die Probe wurde mit einer Druckkraft entlang der Längsachse belastet, so dass eine Dehnung des Hartmetallsubstrates eingetreten ist. Gemessen wurde diese Druckraft über der Zeit. Einzelne Bereiche der Diamantschicht platzten zu unterschiedlichen Zeitpunkten ab. Dieses unterbrochene Delaminieren wurde über eine Videoaufnahme der Probe während des Druckversuches dokumentiert. Damit kann über den Zeitpunkt die Kraft zugeordnet werden, bei der die einzelnen Diamantbereiche delaminieren, siehe **Abbildung 4.112**.

Bei der Festlegung des Zeitpunktes zur Bestimmung des Rissfortschrittes wurden jeweils die Zeitpunkte bestimmt, bei denen einzelne größere einzelne Fragmente der Diamantschicht von der Probe delaminieren.

Die Diamantschicht löst sich dabei von unten, also der Oberkante der Probe mit der höchsten Schichtdicke, nach oben zu Bereichen mit geringerer Schichtdicke. Der Delaminationsbeginn ist bei 2:28 min mit einer Kraft von 14,01 kN. Der Versuch wurde beendet bei einer Druckkraft von 67,6 kN, wobei die letzte Delamination bei einer Druckkraft von 51,98 kN auftraten.

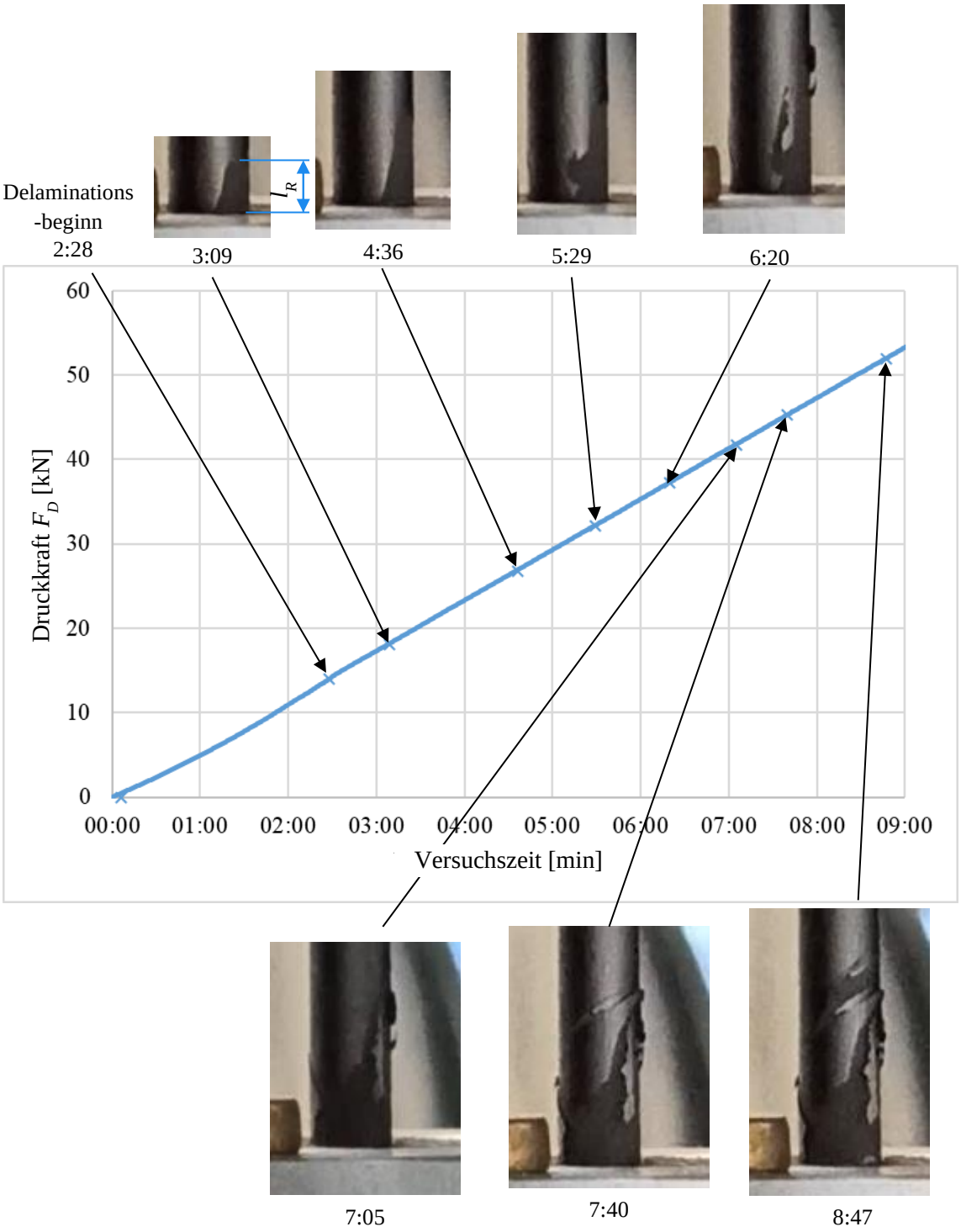


Abbildung 4.112: Druckversuch an einem Hartmetallstab aus DK120 mit auf der gesamten Mantelfläche vorliegenden nanokristallinen Diamantbeschichtung: Korrelation zwischen Druckkraft F_D vs Zeit und Videobildern von dem einzelnen verschiedenen Zeitpunkten der Delamination. Bei 3:09 min ist die Risslänge l_R beispielhaft eingezeichnet.

Über die einzelnen Aufnahmen zu den jeweiligen Zeitpunkten der Delamination kann die Risslänge l_R, zwischen der Probenoberkante und dem Delamintionsende, ermittelt werden. In **Abbildung 4.113** ist die Druckkraft F_D zum Zeitpunkt der Delamination gegenüber der Risslänge l_R der sieben Zeitpunkte aufgetragen.

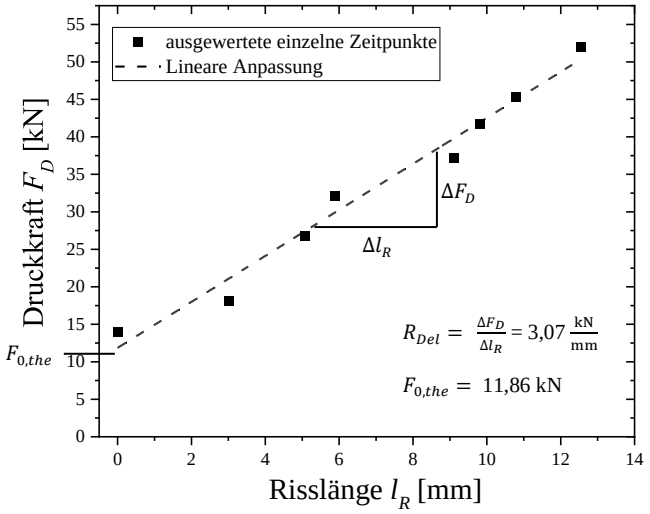


Abbildung 4.113: Risswachstum beim Druckversuch: aufgetragen sind für einzelne ausgewählte Zeitpunkte die Druckkraft gegenüber der Risslänge. Gestrichelt ist die lineare Anpassung eingezeichnet mit den Werten des kraftbezogenen Risswachstums R_{Del} und der theoretischen Kraft bei Rissbeginn $F_{0,the}$

Die Druckkraft F_D steigt dabei beinahe linear mit der Risslänge l_R an. Der Faktor der dieses Risswachstum R_{Del} beschreibt lässt sich dabei als Quotienten zwischen der Änderung der Druckkraft ΔF_D und der Risslänge Δl_R, Gleichung (4.2), zu einem Wert von 3,07 kN/mm berechnen.

$$R_{Del} = \frac{\Delta F_D}{\Delta l_R} \tag{4.2}$$

Wird ein linearer Ansatz nach Gleichung (4.3) zur Annäherung der Druckkraft über die Risslänge angewendet, so ergibt sich eine theoretische Kraft bei Rissbeginn $F_{0,the}$ von 11,86 kN.

$$F_D(l_R) = R_{Del} * l_R + F_{0,the} \tag{4.3}$$

Wobei:

- R_{Del}: Kraftbezogenes Risswachstum [kN/mm]
- F_D: Druckkraft [kN]
- l_R: Risslänge [mm]
- $F_{0,the}$: theoretische Kraft bei Rissbeginn [kN]

4.2.2.3 Auswertung

Ziel der Auswertung der Messdaten der Druckversuche zur Schichthaftungsbestimmung ist es, die kritische Schubspannung bei der Delamination der Diamantschicht und die Energiefreisetzungsrate für das Risswachstum zu bestimmen. Dazu wurden die Verfahren zur Berechnung der vorliegenden Spannungen während des Schichtversagens wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben eingesetzt. Dies geschieht über analytische Berechnungen und FEM-Simulationen.
Zunächst werden die Messwerte der Druckversuche mit segmentierter Diamantschicht mit Hilfe von FEM-Simulationen ausgewertet. Mit diesen Simulationen ist es auch möglich, die theoretische Steifigkeit der Grenzfläche abzuschätzen. Diese phänomenologische Konstante wird benötigt, um die analytische Berechnung der Schubspannung in der Grenzfläche beim Druckversuch mit an der Mantelfläche vollständig beschichteter Rundprobe durchzuführen.
Daraufhin wurden die Druckversuche mit an der Mantelfläche vollständiger Diamantbeschichtung ausgewertet. Die Berechnung der Energiefreisetzungsrate für das Risswachstum erfolgt dabei analytisch. Eine FEM-Simulation mit CZM für die Bruchmechanik zeigt danach eine Möglichkeit zur simulativen Berechnung auf. Abschließend erfolgen noch

analytische Berechnungen der Spannungen teilweise mit Hilfe der über die Auswertung der Druckversuche an segmentierten Diamantschichten ermittelten phänomenologischen Konstanten.

4.2.2.3.1 Auswertung Druckversuche mit segmentierter Diamantbeschichtung

4.2.2.3.1.1 FEM-Simulation der Schubspannung in der Grenzfläche bei Druckversuchen mit segmentierter Diamantbeschichtung

FEM-Modellbildung

Die Berechnung der Schubspannung in der Grenzfläche fand über FEM-Simulationen statt. Dafür wurde zunächst ein Vergleich zwischen der Simulation mit einem 3D- zu einem vereinfachten 2D-Modell bei der Hartmetallrundprobe aus CTS20D beschichtet mit 20,3 µm nanokristallinem Diamant durchgeführt.

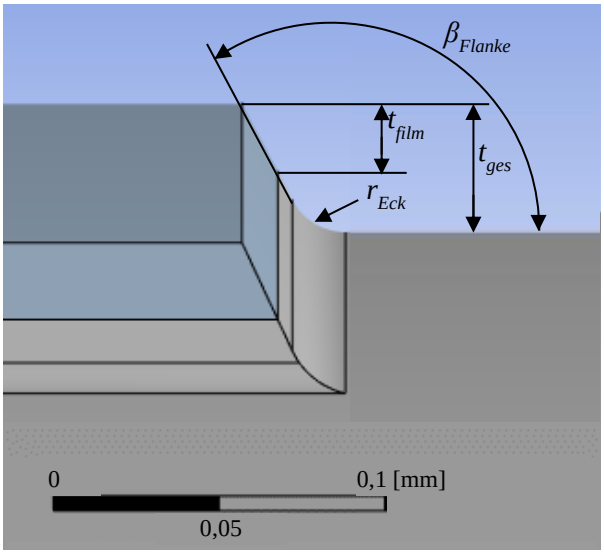


Abbildung 4.114: 3D Modell mit Berücksichtigung der geometrischen Eigenschaften aus der REM-Aufnahme zur Berechnung der herrschenden Spannungen beim Druckversuch. In grau sind dabei einzelne Körper des Hartmetallsubstrates eingezeichnet und in blau der Körper der Diamantschicht.

Die die geometrischen Eigenschaften des gelaserten freistehenden Druckversuchsfeldes wurden aus REM-Aufnahmen, siehe **Abbildung 4.109**, ermittelt. Diese Eigenschaften sind:

- β_{Flanke}: Flankenwinkel
- t_{fillm}: Schichtdicke
- t_{ges}: Laserabtrag gesamt
- r_{Eck}: Eckenradius

Das daraus erstelle 3D-Modell ist in **Abbildung 4.114** dargestellt. Die blaue Diamantbeschichtung befindet sich dabei oberhalb eines Sockels aus Hartmetall. Das Hartmetallsubstrat ist dabei aus einzelnen in grau dargestellten Körpern zusammengefasst. Dieses 3D-Modell stellt eine Vereinfachung der Probe mit vereinfachten geometrischen Formen dar, das aber der realen Probe sehr nahe kommt.

Der in **Abbildung 4.114** gezeigte Bereich ist ein Ausschnitt des verwendeten 3D-Modells, abgebildet in **Abbildung 4.115**. Auf der Mantelfläche ist dabei das Diamantfeld in blau zu erkennen. Um Rechenzeit einzusparen wird vom gesamten zylinderförmigen Bauteil nur ein keilförmiger Ausschnitt für das geometrische Modell verwendet. Dies ist zulässig, da die Probe rotationssymmetrisch ist und dementsprechend an den Schnittflächen B in Rotationsrichtung um die Kante D gelagert wird. An der unteren Fläche A ist das Modell gegen Verschieben in *y*-Richtung gelagert und an der Mittelachse, der Kante D, gegen Verschieben in *x*- und *z*-

Richtung. An der oberen Fläche C wird die Belastung, in Form einer Verschiebung in negative *y*-Richtung, in das Modell eingeleitet.

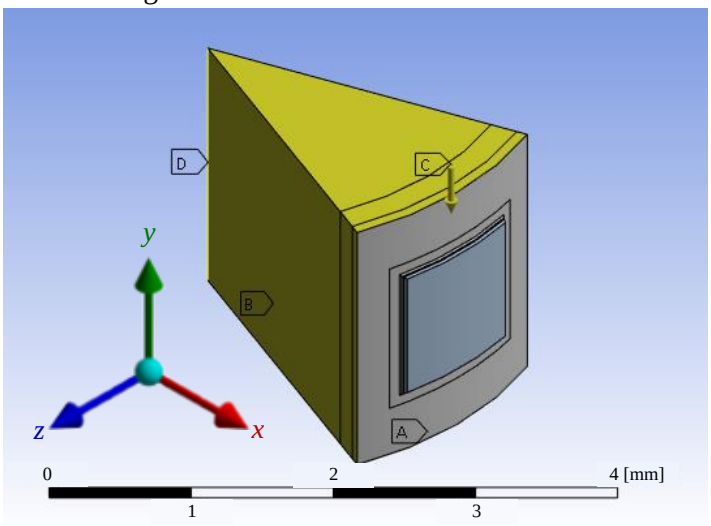


Abbildung 4.115: 3D-Simulationsmodell für den Druckversuch: Lagerung an Grundfläche A in *y*-Richtung, Lagerung in Normalenrichtung an geschnittenen Seitenflächen B, Radiale Lagerung in *x*- und *z*-Richtung an Kante D, Belastung durch Verschiebung in *y*-Richtung an Deckfläche C

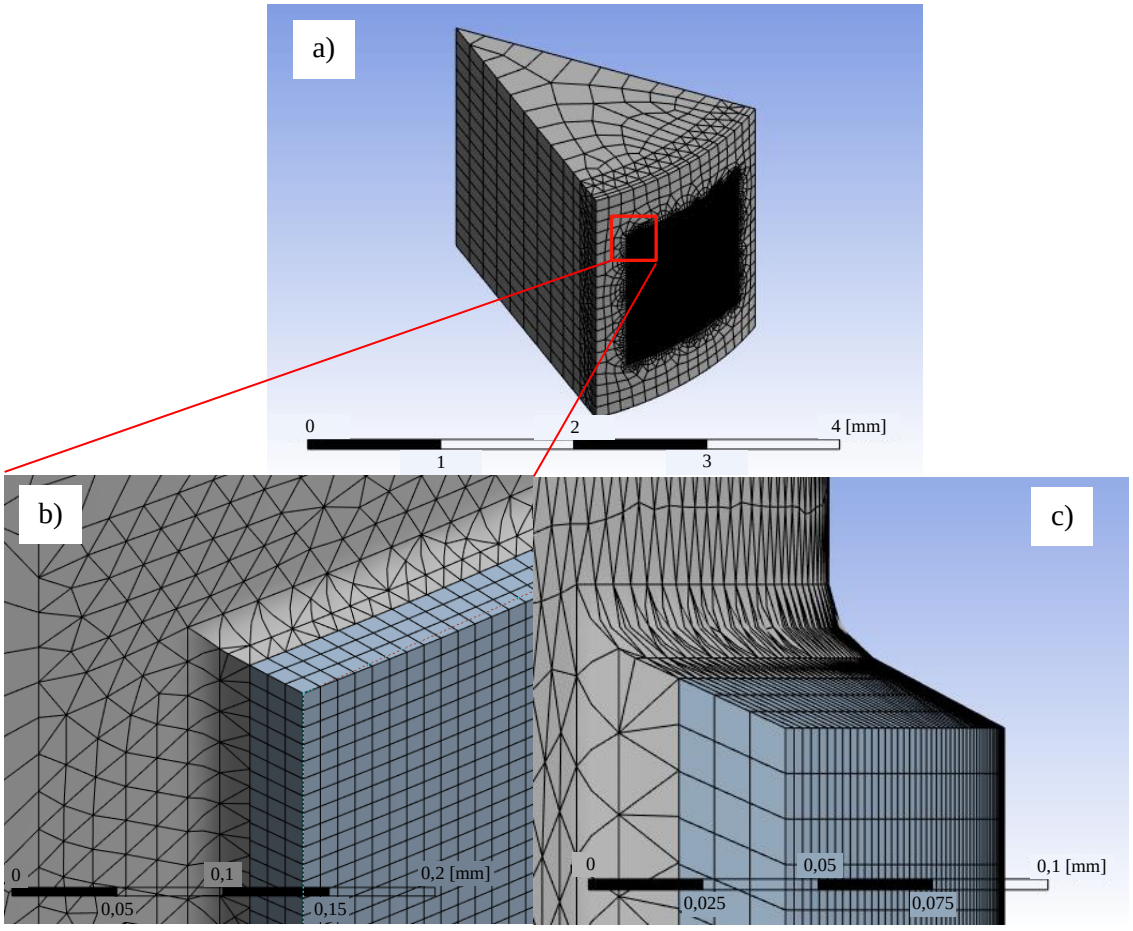


Abbildung 4.116: Vernetzung beim 3D-Simulationsmodell des Druckversuchs: a) isometrische Ansicht des Gesamtmodells mit gekennzeichnetem Bereich der Vergrößerung. b) Vergrößerte isometrische Ansicht des ausgelasertern Versuchsfeldes. c) Vergrößerte Draufsicht der Kante des ausgelaserten Feldes

Abbildung 4.116 zeigt die für die FEM-Simulation notwendige Vernetzung der 3D-Geometrie. Dabei wurde für den inneren Bereich des Substrates eine gröbere Vernetzung gewählt als für die

für die Berechnung der Schubspannung in der Grenzfläche notwendigen Bereiche mit Diamantbeschichtung einschließlich des Hartmetallsockels unterhalb der Diamantbeschichtung.
Neben dem dreidimensionalen geometrischen Modell ist auch ein zweidimensionales Modell erstellt worden, siehe **Abbildung 4.117**. Dabei besteht der Unterschied zum 3D-Modell darin, dass die einzelnen Felder entlang des Umfangs nicht unterteilt sind, sondern ringförmig vorliegen. In Bereich a) ist diese 2D-Geometrie als rotationssymmetrisches Bauteil isometrisch im Halbschnitt dargestellt. Durch die Reduzierung einer Dimension kann ein Großteil der Elemente und Knoten eingespart werden, was die Rechenzeit um ein Vielfaches verkürzt und damit auch eine feinere Vernetzung der relevanten Bereiche bei akzeptabler Rechendauer erlaubt.
Bereich b) in **Abbildung 4.117** zeigt das 2D-Modell im Querschnitt, wobei nur der Bereich von der Rotationsachse zum Rand abgebildet ist. Das Hartmetall ist dabei in grau und die Diamantbeschichtung in blau eingezeichnet. Das Bauteil ist an Kante A gegen Verschieben in *y*-Richtung gelagert, wohingegen die Belastung in Form einer Verschiebung der Kante B in negative *y*-Richtung in das Modell eingeleitet wird. Bereich c) der Abbildung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt des Bereiches b), in dem die Flanke des Diamantfeldes vergrößert dargestellt ist.

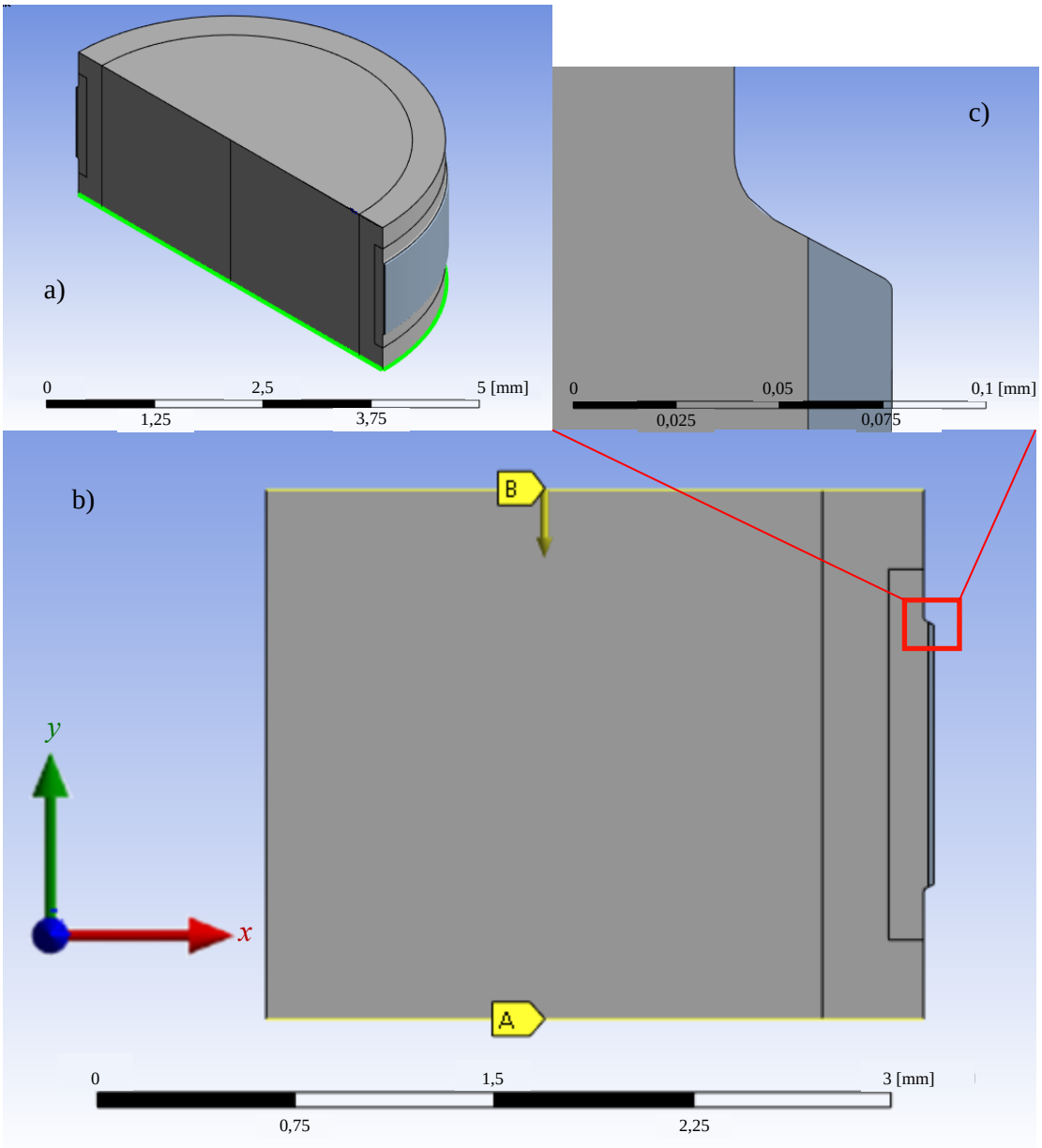


Abbildung 4.117: 2D Simulationsmodell Druckversuch bei gelaster CTS20D Rundprobe beschichtet mit 20,3 µm nanokristallinem Diamant. In grau sind die Körper des Hartmetallsubstrates dargestellt und in blau die Diamantbeschichtung. a) Halbschnitt des rotationssymmetrischen Modells. b) Flächenkörper mit Koordinatensystem, gelagerter Kante A und Belastungskante B sowie mit dem gekennzeichneten Bereich der Vergrößerung, c) Vergrößerter Ausschnitt aus b) mit der Geometrie der Laserung in das Hartmetallsubstrat und die Diamantbeschichtung.

In **Abbildung 4.118** ist die Vernetzung der 2D-Geometrie des FEM-Modells zur Simulation des Druckversuches an segmentierten Diamantfeldern dargestellt. Dabei wurde für den inneren Bereich des Hartmetallsubstrates eine gröbere Vernetzung gewählt als für den Bereich der Diamantbeschichtung und des Hartmetallsockels unterhalb der Diamantbeschichtung.

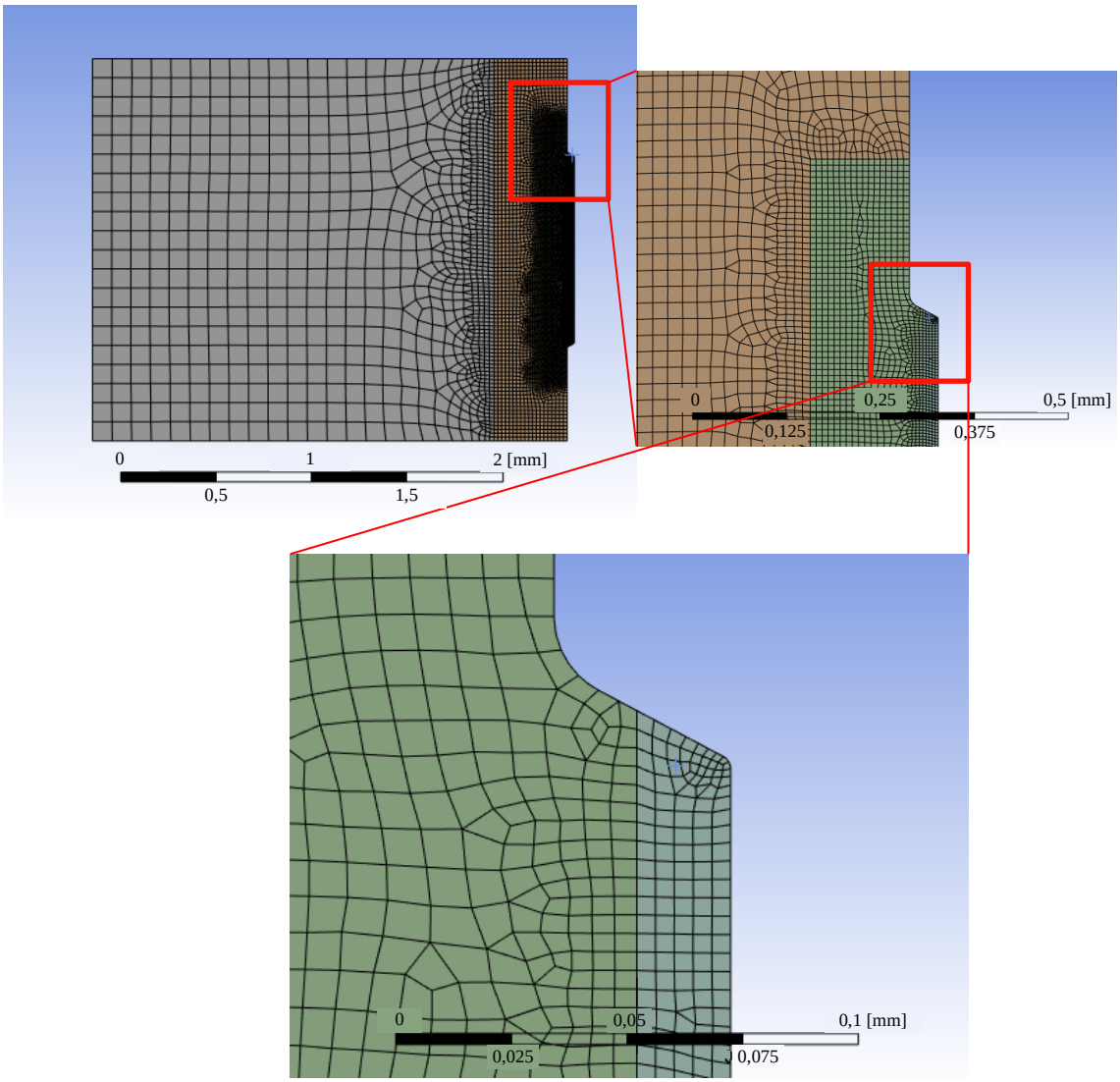


Abbildung 4.118: Vernetzung des 2D-FEM-Simulationsmodells in verschiedenen Vergrößerungen der einzelnen Flächenkörper mit unterschiedlicher Netzverfeinerung.

Da beim Abscheiden der Diamantschichten bei CarbonCompetence, unabhängig von der im oberen Schichtbereich gewünschten Diamantmorphologie, der Diamantwachstumsprozess zunächst mit einer sogenannten „*Seeding*-Phase“ beginnt, die zu einem Wachstum von Diamant mit nanokristalliner Morphologie führt, werden für die FEM-Simulation von mikrokristallinen Diamantschichten die Diamantfelder in der Simulation aufgeteilt in eine 2 µm dicke Grundschicht mit mechanischen Eigenschaften, die denen von nanokristallinem Diamant entsprechen und der restlichen Deckschicht mit mechanischen Eigenschaften von mikrokristallinem Diamant. Die Dicke von 2 µm wurde nach den Ergebnissen der Raman-Querschnittsmessungen gewählt, bei denen bis zu einem Abstand von 2 µm von der Grenzfläche eine Verschiebung des G-Signals im Vergleich zu mikrokristallinen Schichten nachweisbar ist, siehe Abschnitt 4.1.2.1.

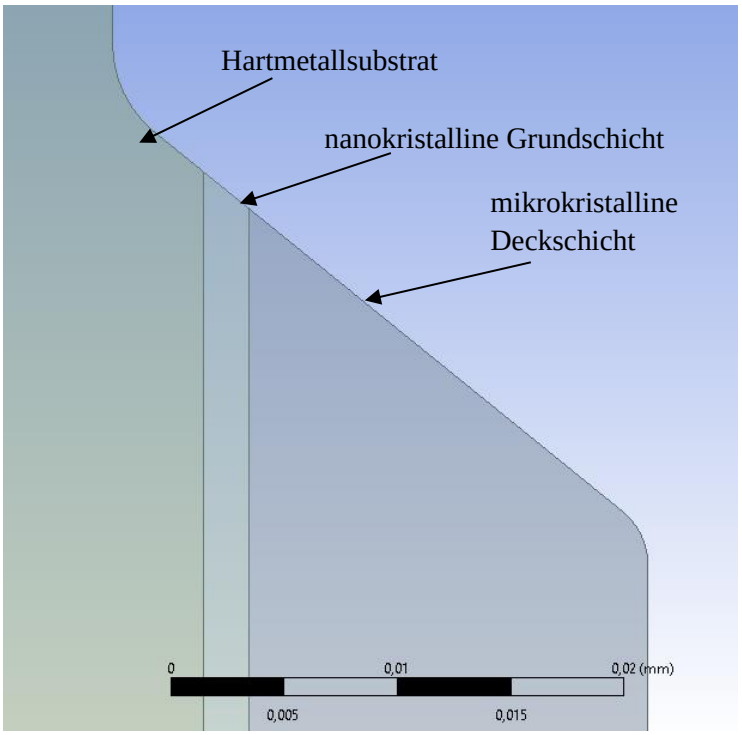


Abbildung 4.119: Modellaufbau für die 2D-FEM-Simulation des Druckversuchs einer mikrokristallinen Diamantschicht mit durch die „*Seeding*-Phase“ bedingten nanokristallinen Grundschicht

Dieser Aufbau in der 2D-Geometrie ist in **Abbildung 4.119** dargestellt. Die Diamantschicht teilt sich dabei auf in eine nanokristalline Grundschicht entlang der Grenzfläche und eine mikrokristalline Deckschicht oberhalb des Sockels aus Hartmetallsubstrat.Für die Steifigkeit des Hartmetallsubstrates sind die in Abschnitt 4.1.9 ermittelten Werte des E-Moduls über die Ultraschallmessungen verwendet. Die Steifigkeit der unterschiedlichen Diamantschichten ist der Literatur entnommen, siehe dazu Abschnitt 4.1.11.2.

Ergebnisse der FEM-Simulation des Druckversuchs bei segmentierten Diamantschichten

Simuliert wird der quasistatische Zustand bei dem sich die Werkstoffe rein elastisch verformen. Es wird keine Bruchmechanik simuliert. Die Belastung wird als Verschiebung der oberen Fläche in paralleler Richtung zur Mittelache so lange gesteigert, bis die Kraft in der Lagerung dem Wert des beim Versuch ermittelten Druckkraftwertes bei Delamination entspricht. Es wird davon ausgegangen, dass bei dieser Kraft die Delamination in der Grenzfläche einsetzt. Ausgewertet wird dann die maximale Schubspannung in der Grenzfläche bei dieser Drucklast. Die maximale Schubspannung wird hier als Reibspannung bezeichnet und ist beschrieben in Abschnitt 3.3.3.2.2.

In **Abbildung 4.120** ist die Reibspannung in der Grenzfläche beim 3D-Modell bei der die Druckkraft der Delamination anliegt dargestellt, verglichen mit der Reibspannung aus dem 2D-Modell. Im oberen Bereich ist die gesamte Grenzfläche in Draufsicht und im Querschnitt A-A zu sehen. Der untere Bereich zeigt vergrößert den Bereich im Querschnitt am unteren Rand des Probenfeldes sowie das FEM-Simulationsergebnis des 2D-Modells des gleichen Bereiches.

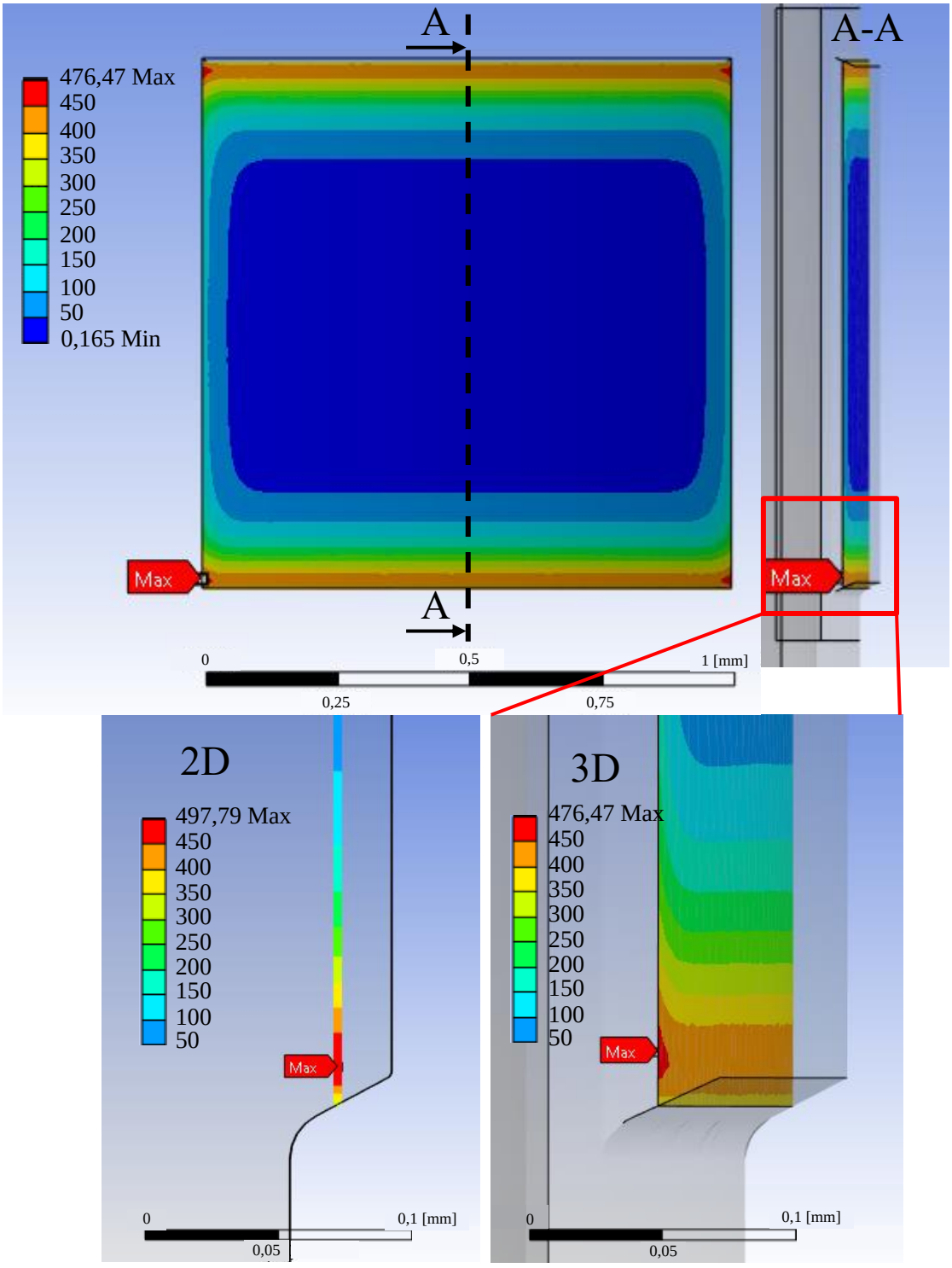


Abbildung 4.120: Reibspannung aus der FEM-Simulation des Druckversuchs. Oberer Bereich: Reibspannungsverlauf am ausgelasteten Diamantfeld auf der Grenzflächenseite in Draufsicht und Querschnitt A-A. Unterer Bereich: Vergleich der Reibspannung zwischen 2D- und 3D-Simulation im vergrößerten Ausschnitt. Der Reibspannungsverlauf ist in MPa und Längen in mm angegeben.

Im inneren Bereich der Grenzfläche liegt dabei nur eine sehr kleine Reibspannung vor, nur die äußeren Bereiche werden relevant auf Schub belastet. Die Reibspannungen sind symmetrisch mit den höchsten Schubspannungen im oberen und unteren Randbereich. Der Maximalwert der Reibspannung befindet sich nicht direkt am Rand des Körpers. Somit kommt es zu keiner Singularität bei der Simulation, wenn die Netzverfeinerung weiter erhöht wird. Es zeigte sich, dass mit zunehmender Netzverfeinerung die maximale Reibspannung gegen einen stabilen Wert konvergiert.

Der Unterschied zwischen den Simulationsergebnissen des 3D- und 2D-Modells liegt nur darin, dass in den äußeren Ecken im 3D-Modell ein leichter Effekt auftritt, der dort zu leicht erhöhten Reibspannungen führt. Der Unterschied der maximalen Reibspannung zwischen dem 2D- zum 3D-Modell liegt unter 5 %. Dies kann auch an der feineren Vernetzung des 2D-Modells liegen. Der restliche Verlauf der Reibspannung ist nahezu identisch. Um Rechenzeit einzusparen wurden die weiteren Simulationen über 2D-Modelle ausgeführt.

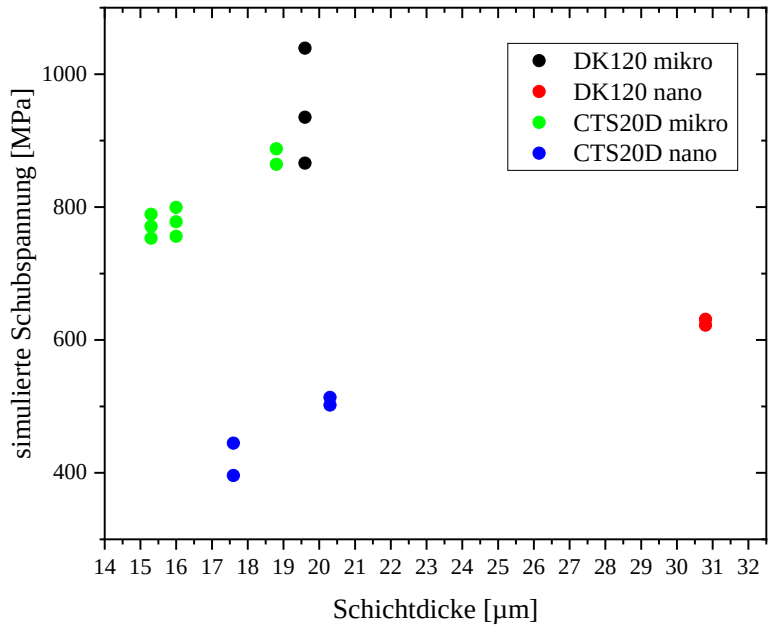


Abbildung 4.121: Maximale Schubspannung in der Grenzfläche bei quasistatischen 2D-FEM Simulationen ohne Bruchmechanik bei der Delamination eines segmentierten Diamantfeldes beim Druckversuch über der Schichtdicke der jeweiligen Diamantschicht

Die aus der 2D-FEM-Simulation erhaltene maximale Schubspannung in der Grenzfläche über der Schichtdicke der Druckversuche zur Schichthaftungsmessung mit segmentierter Diamantschicht ist für alle Proben in **Abbildung 4.121** dargestellt. Dafür wurden die gemessenen Druckkraftwerte F_D aus **Abbildung 4.110** verwendet. Bei dieser einfachen Simulation ohne Bruchmechanik herrschen bei mikrokristallinen Schichten höhere Schubspannungen bei der Delamination im Druckversuch als bei nanokristallinen Schichten, unabhängig vom Hartmetallsubstrat. Bei Proben, bei denen die Delamination von Feldern mit unterschiedlicher Schichtdicke beobachtet werden konnte, delaminieren Felder mit höherer Schichtdicke tendenziell bei höheren Schubspannungen. Die mikrokristallinen Schichten auf DK120 weisen die höchsten Schubspannungen bei Delamination in einem Bereich zwischen 866 und 1039 MPa auf, gefolgt von den mikrokristallinen Schichten auf CTS20D mit Spannungen zwischen 753 und 888 MPa. Die nanokristalline Beschichtung auf DK120 delaminiet um 630 MPa und auf CTS20D zwischen 396 und 514 MPa.

4.2.2.3.1.2 Berechnung von phänomenologischen Parametern für die analytische Beschreibung der Delamination aufgrund der FEM-Simulation

Das Versagensverhalten des oben beschriebenen Druckversuches eines DK120 Hartmetallrundstabes von durch Femtosekundenlaserung segmentierten nanokristallinen Diamantfeldern kann über eine FEM-Simulation beschrieben werden. Zur analytischen Beschreibung der auftretenden Spannungen über das sogenannte „*shear lag*“-Modell sind

phänomenologische Parameter des Systems notwendig. Um diese Parameter zu erhalten, wird deshalb im folgendem ein an die FEM-Simulation angepasstes analytisches Modell beschrieben. Für die analytische Beschreibung des Modells ist der Nichtlinearitätsparameter *m* elementar. Dieser beschreibt das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Grenzfläche. Da Diamant kovalent gebunden ist und deshalb ein rein elastisch sprödes Materialverhalten ohne Plastizität aufweist und Hartmetall nur ein sehr geringes Plastizitätsverhalten zeigt, wird für das Modell der Fall $m = 1$ für rein linearelastische Spannungsübertragung gewählt.
Die mathematische Beschreibung des Spannungszustandes folgt dabei den Ausführungen von Handge [Handge, 2002], geschildert in Abschnitt 3.3.3.1.
Die maximale aus zwei Druckversuchen und nach quasistatischer FEM-Simulation erhaltene gemittelte Schubspannung in der Grenzfläche ist nach beträgt τ_{max} = -626,7 MPa. Somit lassen sich aus den Druckversuch des segmentierten Diamantfeldes verschiedene Fälle betrachten, um die restlichen Parameter des analytischen Berechnungsmodells zu beschreiben. Die Länge des zu betrachtenden relevanten Fragmentes der Beschichtung *L* entspricht dabei der Länge des gelaserten Diamantfeldes mit $L = 1$ mm. Die Schichtdicke kann auf dieser Länge als konstant mit $h_c = 30{,}8$ µm betrachtet werden.
Für die Dehnung des Substrates ε werden zwei unterschiedliche Fälle betrachtet. Im ersten trivialen Fall wird davon ausgegangen, dass nur die Diamantbeschichtung durch den Laserstrahl segmentiert ist und die Dehnung des Substrates homogen der theoretischen Dehnung innerhalb des Substrates entspricht, welche durch die beim Versagen herrschenden Druckkraft F_D, der Querschnittsfläche des Substrates *A* und der Steifigkeit des Hartmetalls E_{HM} definiert wird, Gleichung (4.4):

$$\varepsilon_{trivial} = \frac{F_D}{A * E_{HM}} = -4{,}474 \cdot 10^{-3} \tag{4.4}$$

Im zweiten Fall wird mitberücksichtigt, dass beim Laserprozess neben der Diamantbeschichtung auch noch Bereiche vom Hartmetallsubstrat mit abgetragen wurden und sich die Diamantschicht auf einem Hartmetallplateau befindet. Durch die Kante ist an den Rändern dieses Hartmetallplateaus die Dehnung geringer als im mittleren Bereich, die Substratdehnung ist somit nicht homogen über der Ortsvariable *x*. Dies ist in **Abbildung 4.122** dargestellt.

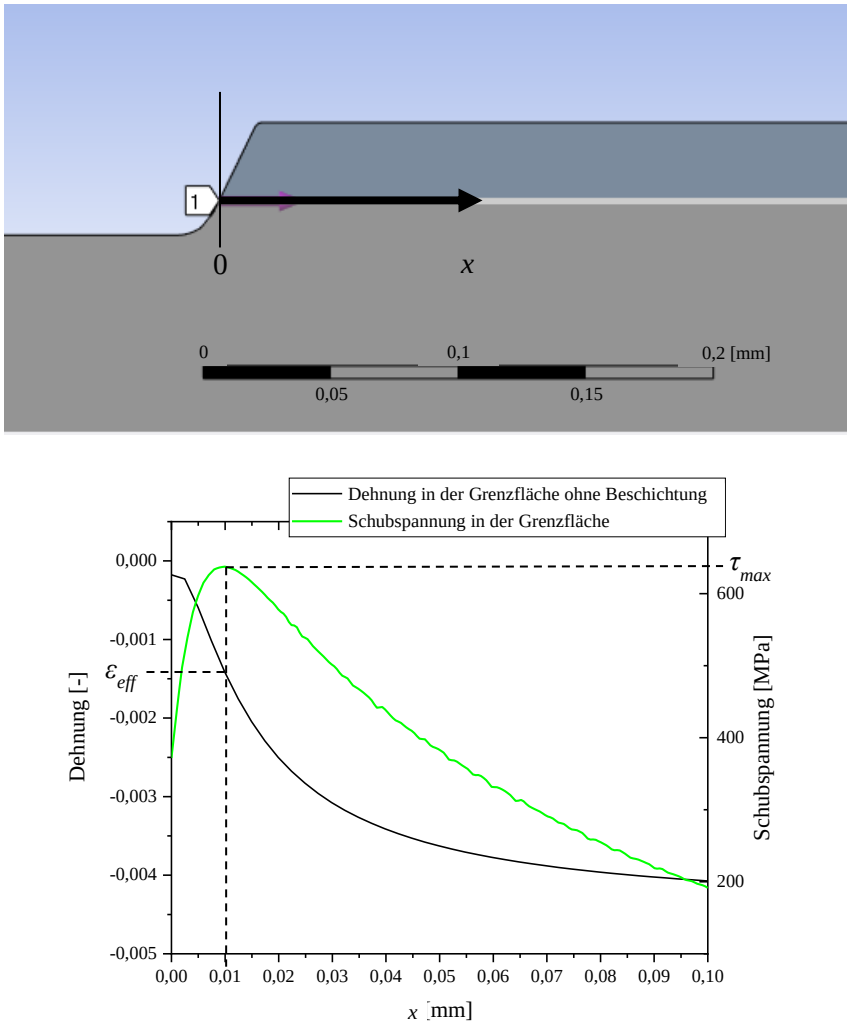


Abbildung 4.122: Verlauf der über FEM simulierten Dehnung und Schubspannung in der Grenzfläche. Im oberen Bereich ist das Geometriemodell der gelaserten Probe dargestellt mit den Koordinaten der Ortsvariablen x beginnend in Punkt 1. Im unteren Diagramm sind die Schubspannung in der Grenzfläche (grün) und der Verlauf der Dehnung in der Grenzfläche ohne Beschichtung über die Ortskoordinate x dargestellt. Markiert sind die maximale Schubspannung τ_{max} sowie die effektive Dehnung ε_{eff} bei derselben Position für x.

In der Nähe des Randbereiches steigt nach der FEM-Simulation die Schubspannung an. Diese Randbereiche mit geringerer Dehnung haben daher größeren Einfluss auf die zum Versagen führende maximale Schubspannung τ_{max} als die inneren Bereiche. Für die effektive herrschende Dehnung ε_{eff} wird der Wert der Dehnung bei Position x = 0,01 mm, bei der die Schubspannung ihren maximalen Wert τ_{max} erreicht, gewählt. Der Wert der effektiven Dehnung beträgt demnach $\varepsilon_{eff} = -1{,}42 \cdot 10^{-3}$ und beträgt somit nur ca. 30 % des Wertes der über den trivialen Weg bestimmten Dehnung $\varepsilon_{trivial}$.

Über die Gleichungen (3.19) bis (3.21) lässt sich für die beiden Dehnungen für verschiedene Steifigkeitswerte G in der Grenzfläche die maximale Schubspannung berechnen. Hierüber kann der Steifigkeitswert $G_{trivial}$ und G_{eff} für die beiden Dehnungen ermittelt werden, wenn der maximale Schubspannungswert dem simulierten Schubspannungswert τ_{max} entspricht.

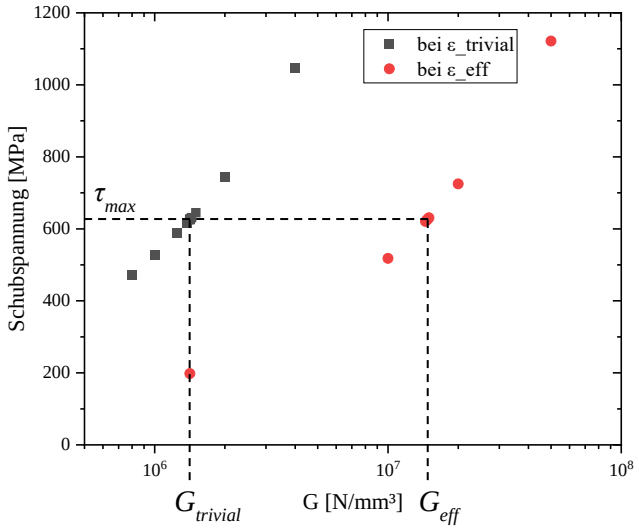


Abbildung 4.123: Verlauf der für den Druckversuch an der segmentierten nanokristallinem Diamantschicht auf DK120 mit einer Schichtdicke von 30,8 µm analytisch berechneten maximalen Schubspannung bei den Dehnungen $\varepsilon_{trivial}$ und ε_{eff} über der Steifigkeit G zur Ermittlung der Steifigkeitswerte $G_{trivial}$ und G_{eff}:

Die berechnete Abhängigkeit der Schubspannung von der Steifigkeit G ist in **Abbildung 4.123** dargestellt. Um den simulierten maximalen Schubspannungswert τ_{max} bei der höheren Dehnung $\varepsilon_{trivial}$ zu erreichen, ist wie zu erwarten, eine geringere Steifigkeit $G_{trivial}$ notwendig als die Steifigkeit G_{eff} bei der geringeren Dehnung ε_{eff}. Dabei beträgt die Steifigkeit bei Berücksichtigung der trivialen Dehnung $\varepsilon_{trivial}$ $G_{trivial} = 1{,}42 \cdot 10^6$ N/mm³ und die Steifigkeit bei der effektive Dehnung ε_{eff} etwa eine Größenordnung größer mit $G_{eff} = 1{,}48 \cdot 10^7$ N/mm³.
Für das System nanokristalliner Diamant auf DK120 Hartmetallsubstrat ist damit ein vollständiges analytisches Modell vorhanden, dass sich zur Beschreibung des Versagens für Schichtdelaminationen anwenden lässt.

4.2.2.3.2 Auswertung der Druckversuche mit vollständiger Diamantbeschichtung auf der Mantelfläche

Die Auswertung der Druckversuche an Hartmetallstäben mit Diamantbeschichtung auf der gesamten Manteloberfläche verfolgt das Ziel, das Schichtversagen, das durch Überschreiten der kritischen Schubspannungen in der Grenzfläche hervorgerufen wird, möglichst vollständig zu beschreiben. Dazu werden die dafür notwendigen Parameter Energiefreisetzungsrate und kritische Schubspannung ermittelt.

4.2.2.3.2.1 Analytische Auswertung des Risswachstums und der zum Versagen führenden Schubspannung

Risswachstumsberechnung und Oberflächenenergiefreisetzungsrate

Im Experiment beim Druckversuch an einem Hartmetallstab mit einer vollständig mit Diamant beschichteten Oberfläche war zu beobachten, dass die Diamantschicht mit zunehmender anliegender Kraft fragmentweise von der Oberfläche delaminiert. Als erster Ansatz für eine analytische Beschreibung des Risswachstums wird davon ausgegangen, dass die Energie für die neu entstandene Oberfläche des abgeplatzten Fragmentes der Spannenergie oder Verformungsenergie in der Diamantschicht entspricht, die in der Schicht durch die axiale Dehnung induziert wurde. Zusätzlich kann noch die intrinsische Energie aus der Eigenspannung der Diamantschicht zur Delamination beitragen.
Die Grundlage dieser Berechnung basiert auf den grundlegenden Zusammenhängen zwischen der Normalspannung σ, Querschnittsfläche A, Normalkraft F, Dehnung ε, E-Modul E, Anfangslänge l_0 und Längenänderung Δl.

$$\sigma = \frac{F}{A} \tag{4.5}$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \tag{4.6}$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \tag{4.7}$$

Die Spannenergie in der Diamantschicht $E_{Spann,Dia}$ berechnet sich dabei aus der Dehnung im Substrat ε_s, die vor der Delamination auch der Dehnung in der Beschichtung ε_{Dia} entspricht, aufgrund der Druckkraft F_D, die auf die Probe wirkt. Die Dehnung im Substrat ε_s und im Diamant ε_{Dia} berechnet sich dabei nach Gleichung (4.8):

$$\varepsilon_S = \frac{F_D}{A_S \cdot E_{HM}} = \varepsilon_{Dia} \tag{4.8}$$

Die Längenänderung in der Diamantschicht pro Fragment lässt sich aus der Dehnung der Beschichtung berechnen, Gleichung (4.9):

$$\Delta l_{Dia,i} = \varepsilon_{Dia} \cdot l_{0,i} \tag{4.9}$$

Die Federkonstante für ein Diamantfragment $D_{Dia,i}$ kann unter der Annahme des Hookschen Gesetzes wie in Gleichung (4.10) folgt beschrieben werden:

$$D_{Dia,i} = \frac{E_{Dia} \cdot A_{Dia,i}}{l_{0,i}} \tag{4.10}$$

Prinzipiell wird die Spannenergie über das Integral der Normalkraft F über die Längenänderung Δl beschrieben. Dieses Integral lässt sich aufgrund der homogen wirkenden Kraft vereinfachen, Gleichung (4.11):

$$E_{Spann} = \int_0^{\Delta l} F \, dx = \frac{1}{2} \cdot D \cdot \Delta l^2 \tag{4.11}$$

Durch Einsetzten der Federsteifigkeit des jeweiligen Diamantfragmentes $D_{Dia,i}$ lässt sich die die Spannenergie im jeweiligen Diamantfragment berechnen über Gleichung (4.12):

$$E_{Spann,Dia,i} = \frac{E_{Dia} \cdot A_{Dia,i} \cdot \Delta l_i^2}{2 \cdot l_{0,i}} \tag{4.12}$$

Bei der Berechnung der Energiefreisetzungsrate aufgrund der Spannenergie G_{Spann} wird davon ausgegangen, dass die Spannenergie $E_{Spann,Dia}$ ohne Verluste vollständig für die Erzeugung neuer Oberflächen eingesetzt wird. Die Größe der Oberfläche, die dabei erzeugt wird, entspricht der jeweiligen Mantelfläche am Substrat $A_{M,i}$, das zuvor mit dem Diamantfragment bedeckt war.

$$G_{Spann} = \frac{E_{Spann,Dia}}{A_{M,i}} \tag{4.13}$$

Wobei:

- $E_{Oberfläche}$: Energie zum Generieren neuer Oberflächen [J]
- $E_{Spann,\,Dia}$: Spannenergie im Diamanten [J]
- E_{Dia}: E-Modul Diamant [MPa]
- $A_{Dia,i}$: Querschnittsfläche der Diamantbeschichtung [mm²]
- Δl_i: Längenänderung des einzelnen Diamantfragmentes [mm]
- $l_{0,i}$: Ausgangslänge des einzelnen Fragments [mm]
- G_{Spann}: Energiefreisetzungsrate ermittelt über Spannenergie [mJ/mm²]
- $A_{M,i}$: Mantelfläche des einzelnes Fragments [mm²]

Wird neben der Spannenergie $E_{Spann,Dia}$ durch die Formänderung aufgrund der Druckkraft F_D auch noch die Eigenspannungsenergie $E_{res,Dia}$ aufgrund der Eigenspannung in der Diamantschicht $\sigma_{res,Dia}$, welches im Diamantvolumen des entsprechenden Fragmentes $V_{Dia,i}$ wirkt, berücksichtigt, so steigt die Energiefreisetzungsrate G_{ges} an.
Es wird davon ausgegangen, dass die Eigenspannung sich homogen in alle Richtungen verhält. Somit kann zur Berechnung der resultierenden Gesamtspannung in der Diamantbeschichtung $\sigma_{ges,Dia}$, in diesem Fall die Druckspannung $\sigma_{F_D Dia,i}$ aufgrund der Druckkraft F_D, mit der Eigenspannung in der Diamantschicht $\sigma_{res,Dia}$ superponiert werden, Gleichung (4.14).

$$\sigma_{ges,Dia} = \sigma_{F_D Dia,i} + \sigma_{res,Dia} \tag{4.14}$$

Über den Zusammenhang über die Gleichungen (4.5) bis (4.7) sowie (4.10) und (4.12) lässt sich die gespeicherte Energie in einem Diamantfeld $E_{ges,Dia,i}$ auch über die darin herrschende Gesamtspannung $\sigma_{ges,Dia}$,Gleichung (4.14), und dem Volumen des delaminierten Diamantfragemtes $V_{Dia,i}$ berechnen, Gleichung (4.15):

$$E_{ges,Dia,i} = \frac{\sigma_{ges,Dia}^2}{2 * E_{Dia}} \cdot V_{Dia,i} \tag{4.15}$$

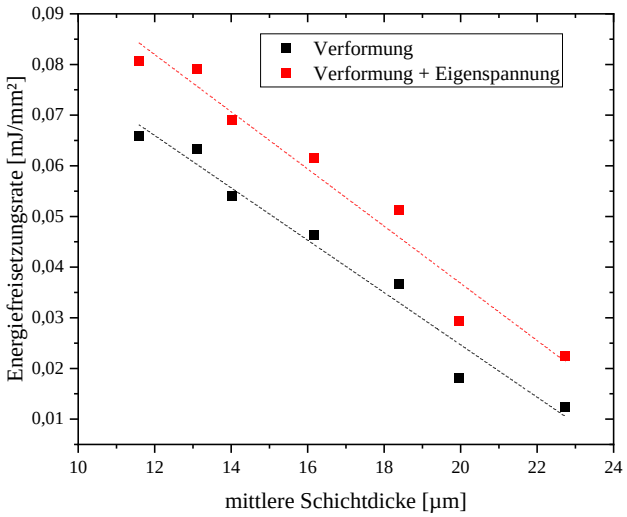


Abbildung 4.124: Analytisch berechnete Energiefreisetzungsrate G_{ges} ermittelt über die durch Verformung generierte Spannenergie $E_{Spann,Dia}$ mit (rot) und ohne (schwarz) Berücksichtigung der Eigenspannung in der Diamantschicht in den einzelnen delaminierten Diamantschichtfragmenten beim Druckversuch von an der Mantelfläche vollständig diamantbeschichteten Hartmetallproben

In **Abbildung 4.124** ist die berechnete Energiefreisetzungsrate über der mittleren Schichtdicke der einzelnen delaminierten Fragmente aufgetragen. Die in schwarz eingezeichneten Markierungen berücksichtigen dabei nur die Energie aus der Verspannung durch die von außen eingebrachte Verformung, berechnet nach der gemessenen Druckkraft F_D zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Delamination einzelner Fragmente **Abbildung 4.112**, die in rot eingezeichneten Markierungen die Energie sowohl aus der Verformung als auch aus der Eigenspannung.
Die Eigenspannung in der Diamantschicht wurde über Röntgenbeugung ermittelt, siehe Abschnitt 4.1.4.2, wobei aufgrund des Strahlflecks ein relativ langer Bereich auf der Probe berücksichtigt wird, bei dem sich die Schichtdicke ändert. Die über XRD bestimmte Eigenspannung muss daher als Mittelwert der Eigenspannung für einen großen Bereich betrachtet werden. Aussagen über den Zusammenhang zwischen Schichtdicke und Eigenspannung können daraus nicht getroffen werden.

Bei den in **Abbildung 4.124** eingezeichneten berechneten Werten für die Energiefreisetzungsrate unter Berücksichtigung der Eigenspannung wirkt sich die Eigenspannung nur als eine konstante Verschiebung zu höheren Werten aus. Beim diamantbeschichteten Hartmetallrundstab ist allerdings davon auszugehen, dass die Eigenspannungen mit zunehmenden Abstand zur Oberkante der Probe absinken, da die Temperaturen beim Abscheiden der Diamantschicht durch den wachsenden Abstand zur Wärmequelle abnehmen und so die dadurch bedingten thermischen Eigenspannungen aufgrund der Differenz der Wärmeausdehnungskoeffizienten von Hartmetall und Diamant abnehmen. Deshalb wird davon ausgegangen, dass der Einfluss durch die Eigenspannung in Bereichen nahe der Oberkante mit hoher Schichtdicke größer sein sollte als berechnet und dafür in Bereichen mit niedriger Schichtdicke kleiner.
In beiden Fällen nimmt die Energiefreisetzungsrate annähernd linear mit zunehmender Schichtdicke ab, was bedeutet, dass für dickere Diamantschichten weniger Energie zum Ablösen benötigt wird.

4.2.2.3.2.2 Auswertung über FEM-Simulation mit CZM für die Bruchmechanik

Ziel der FEM-Simulation des Druckversuches an einer Hartmetallprobe mit auf der gesamten Mantelfläche vollständig diamantbeschichtetem Rundstab ist es, das bei der Messung beobachtete Rissverhalten abzubilden. Zur Beschreibung der Bruchmechanik wird im Kontaktbereich das CZM verwendet, siehe Abschnitt 3.3.3.2.2. Es sollen also die für das CZM notwendigen Parameter maximaler Schubspannung und maximaler Gleitweg gefunden werden, bei denen dieses Modell das kraftbezogene Risswachstum R_{Del} und den theoretischen Kraftwert bei Anriss $F_{0;the}$ aus **Abbildung 4.113** ergibt.

FEM-Modell zur Simulation des Druckversuchs einer Probe mit Diamantbeschichtung auf der gesamten Mantelfläche

Um die Simulation umzusetzen, wurde zuerst ein geometrisches 2D Modell erstellt, siehe **Abbildung 4.125**. Zur Vereinfachung wird nur der Ausschnitt der Probengeometrie mit dem Abstand zwischen 3 mm und 5,5 mm zur Probenoberkante simuliert, bei dem der Kontakt im ersten Bereich zwischen der Diamantschicht und des Substrates schon gelöst ist. Verwendet wird der Querschnitt entlang der Rotationsachse A der rotationssymmetrischen Probe, gezeigt in Teilabbildung a). Entlang der Rotationsachse A ist die Probe gegen Verschieben in *x*-Richtung gelagert und entlang der Unterkante B in *y*-Richtung. Die Oberkante C wird mit einer Verschiebung *u* in negative *y*-Richtung belastet. In b) und c) ist die Vergrößerung mit der Vernetzung des Modells des rot markierten Ausschnittes in a) dargestellt. Das Hartmetallsubstrat ist in grau dargestellt und die Diamantbeschichtung blau. Zwischen dem Hartmetallsubstrat und der Diamantschicht ist der Kontaktbereich, bei dem die Diamantschicht zu dem Hartmetallsubstrat zu Beginn der Simulation verbunden ist, in grün gekennzeichnet.
In Teilabbildung b) ist eine Variante des geometrischen Modells gezeigt, bei dem die Diamantschicht bis zur Unterkante des Modells noch vollständig ist, sich der untere Bereich der Diamantschicht aber schon vom Substrat gelöst hat. In c) ist die Diamantschicht nur noch in Bereichen mit Verbund im Kontakt vorhanden und der untere Teil der Beschichtung schon abgeplatzt. Diese Variante soll zeigen, wie es sich auswirkt, wenn das Risswachstum an der Außenkante der Beschichtung beginnt oder unterhalb der Diamantschicht weiterwächst.

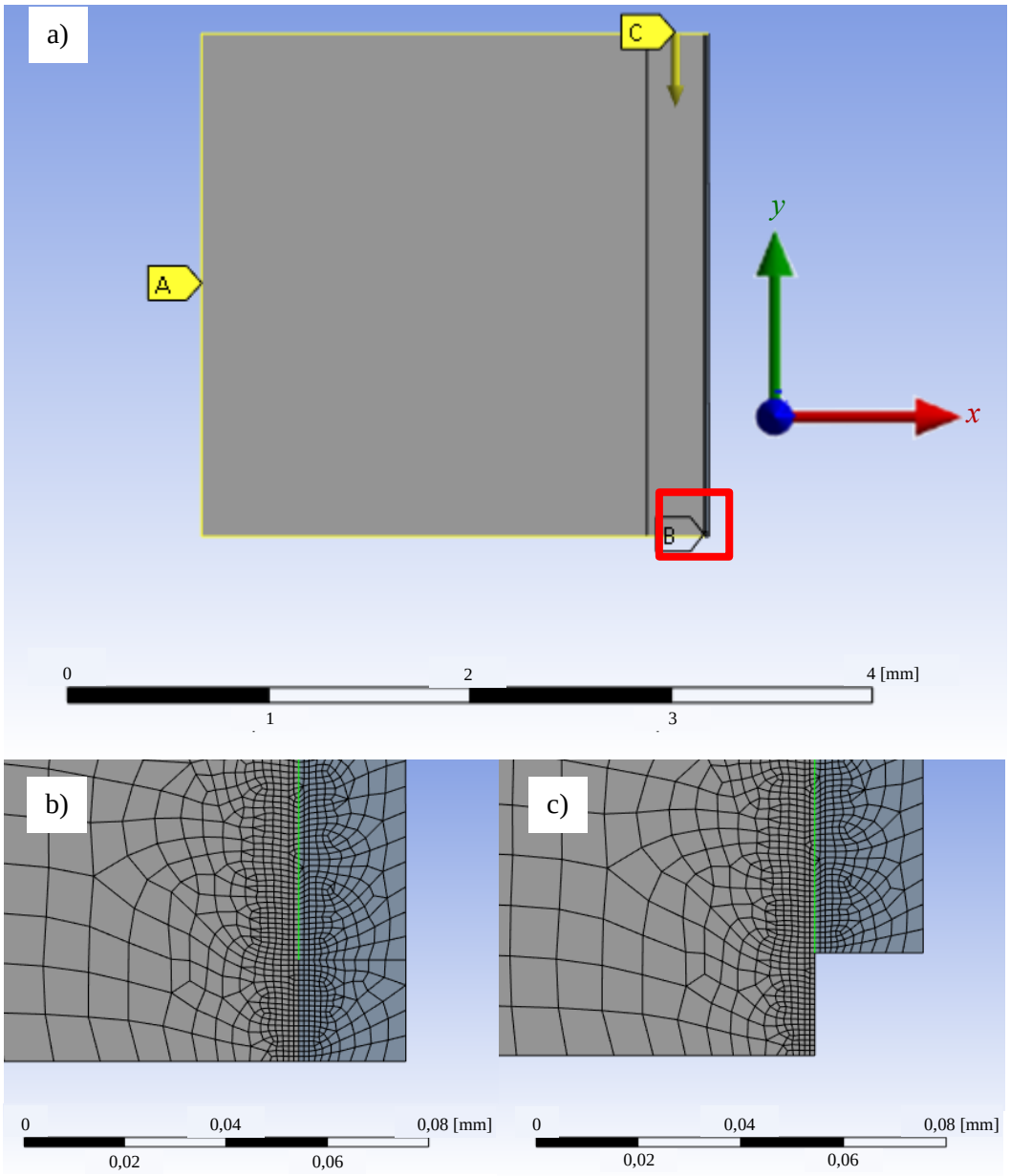


Abbildung 4.125: 2D-Modell eines auf der gesamten Manteloberfläche diamantbeschichteten Hartmetallrundstabs des Bereiches mit einem Abstand zwischen 3 und 5,5 mm Abstand zur Probenoberkante. a) Übersicht des Modells mit Lagerung in Kante A gegen Verschieben in *x*-Richtung, an der unteren Kante B in Verschieben in *y*-Richtung und Belastung durch Verschiebung in negative *y*-Richtung an der oberen Kante C sowie in rot dem Ausschnitt der Vergrößerung in b) und c). b) Vergrößerung mit vollständiger Diamantbeschichtung. c) Vergrößerung mit Diamantbeschichtung nur noch oberhalb des Kontaktes vorhanden ist. In den unteren Vergrößerungen ist mit grün der Kontaktbereich direkt vor Beginn der Delamination dargestellt.

Für die Steifigkeit des Hartmetallsubstrates wurden die in Abschnitt 4.1.9 über die Ultraschallmessungen ermittelten Werte des E-Moduls verwendet. Die Werte für die Steifigkeit der Diamantschichten unterschiedlicher Morphologie sind der Literatur entnommen, siehe dazu Abschnitt 4.1.11.2.

Das Risswachstum soll hier dynamisch simuliert werden. Deshalb wird die Belastung, die Verschiebung der oberen Kante C, über einzelne Teilschritte erhöht. Dabei ist die Anzahl der Teilschritte und die Verschiebung pro Teilschritt so gewählt, dass sich die Druckkraft mit weniger als einem Newton pro Teilschritt erhöht. Um die Bruchmechanik zu beschreiben, wie sich die Elemente im Kontakt lösen, wird der Kontakt zwischen Substrat und Beschichtung über ein CZM beschrieben.

Simulationsergebnis des FEM-Modells mit an der Mantelfläche vollständiger Diamantbeschichtung

Für das CZM muss vor Start der Simulation die Parameter für die maximale Schubspannung und den maximalen Gleitweg vorgegeben werden. Aus diesen beiden Parametern lässt sich auch die Energiefreisetzungsrate bestimmen, siehe Gleichung (3.25) Abschnitt 3.3.3.2.2. Diese drei Parameter sind aber auch gleichzeitig die gesuchten Eigenschaften des Systems. Um diese für das System zu ermitteln, wurde die Simulation mit unterschiedlichen Parametersätzen durchgeführt und das Risswachstumsverhalten des Systems mit den einzelnen Parametersätzen ermittelt. Dadurch soll der Parametersatz gefunden werden, der dem realen Rissverhalten, dargestellt in **Abbildung 4.113**, am nächsten kommt.

In **Abbildung 4.126** ist das Risswachstum bei einem Beispielparametersatz des CZM einer FEM-Simulation dargestellt. Dabei ist die Druckkraft F_D zwischen Substrat und Beschichtung bei der zugehörigen Risslänge l_R für verschiedene Zeitpunkte der Simulation dargestellt. Der Verlauf der Druckkraft über der Risslänge ist mit einem Wert für R-Quadrat von 0,9898 annähernd linear. Über diese lineare Annäherung lässt sich für die Simulation mit diesem Parametersatz aus der Steigung das Risswachstum mit R_{Del} = 0,8367 kN/mm und aus dem Achsenabschnitt der Ordinate die Kraft bei Rissbeginn $F_{0,the}$ = 18,56 kN bestimmen.

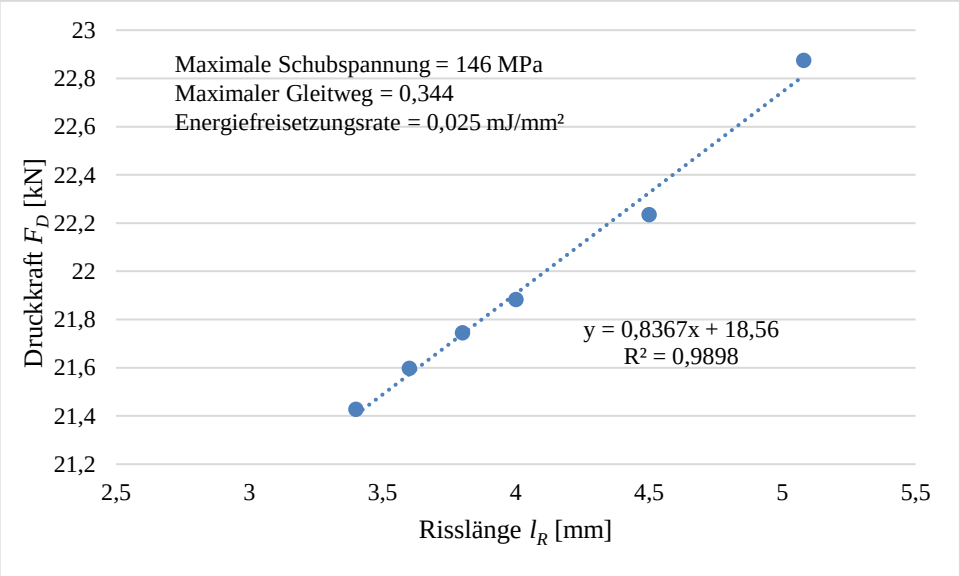


Abbildung 4.126: Ergebnis der auf CZM basierenden FEM-Simulation des Risswachstums bei einer Beispielsimulation. Eingezeichnet ist die Risslänge l_R, die sich nach Steigerung der Druckkraft F_D einstellt. Die Simulationswerte sind linear angenähert wodurch das kraftbezogene Risswachstum R_{Del} und der Kraftwert bei Rissbeginn $F_{0,the}$ bestimmt sind.

Damit ist das Risswachstum und die Kraft bei Rissbeginn einzelnen Parametersätzen aus maximaler Schubspannung und Energiefreisetzungsrate der CZM zuordenbar. Für Simulationen mit unterschiedlichen CZM-Eingabeparametern ergibt sich für die Risswachstum und die Kraft bei Energiefreisetzungsrate somit ein dreidimensionales Ergebnisfeld, dargestellt in **Abbildung 4.127**.

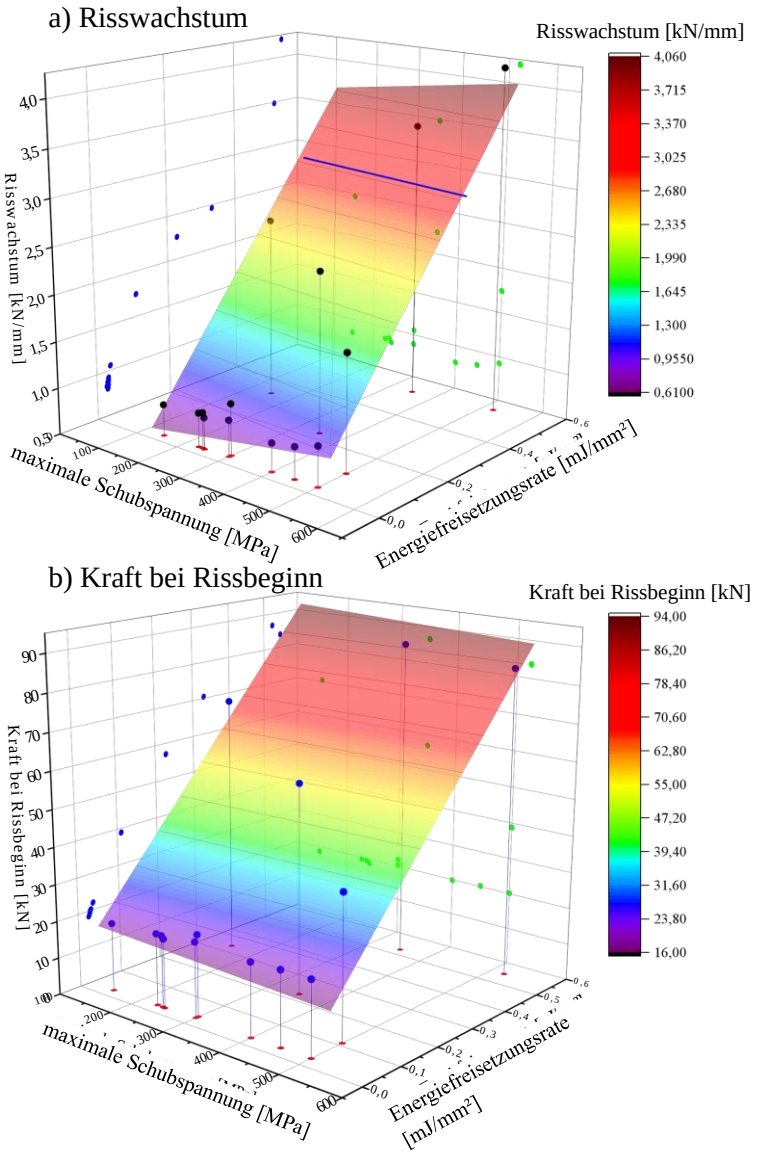


Abbildung 4.127: Vergleich zwischen den Simulationsparametern maximale Schubspannung und Energiefreisetzungsrate für das CZM und den Simulationsergebnissen Risswachstum und Kraft bei Rissbeginn des FEM-Modells mit einer Schichtdicke von 21,1 µm. In Einzelpunkten sind die einzelnen Werte der einzelnen Simulationen dargestellt und die farbige Ebene beschreibt jeweils die angenäherte Ebene. Die blaue Linie zeigt den angenäherten Wert bei gemessenem Kriterium Risswachstum.

In a) sind dabei die Werte des Risswachstums für verschiedene Parametersätze aus maximaler Schubspannung und Energiefreisetzungsrate dargestellt und in b) die Kraft bei Rissbeginn für die gleichen Parameter. Die Ergebnispunkte lassen sich jeweils durch eine zweidimensionale Ebene im dreidimensionalen Parameterraum anpassen. Diese Ebenen sind mit in die Abbildung eingezeichnet mit dem entsprechend farblich kodierten Ergebniswerten. In a) ist mit einer blauen Linie auf der angepassten Ergebnisebene der im Experiment gemessene Wert des Risswachstums von 3,07 kN/mm eingezeichnet.

Die beiden Ebenen lassen sich auch mathematisch beschreiben über die Parameter maximale Schubspannung τ_{max} und Energiefreisetzungsrate G_{EFR} in die Gleichung (4.17) für das Risswachstum und (4.18) für die Kraft bei Rissbeginn. Die dazugehörenden Konstanten sind in Tabelle 4.11 eingetragen.

$$R_{Risswachstum}(\tau_{max}, G_{EFR}) = a_0 + a_\tau \cdot \tau_{max} + a_G \cdot G_{EFR} \quad (4.16)$$

$$F_{Rissbeginn}(\tau_{max}, G_{EFR}) = b_0 + b_\tau \cdot \tau_{max} + b_G \cdot G_{EFR} \quad (4.17)$$

Tabelle 4.11: Approximierte Konstanten zum Abschätzen der Kraft bei Risswachstumsbeginn $F_{Rissbeginn}$ und des Risswachstums $R_{Risswachstum}$ nach Ergebnissen der FEM-Simulation mit CZM mit Konfidenzgrenzen

	a_0	a_τ	a_G	b_0	b_τ	b_G
Mittelwert	0,5101	0,0007638	5,68	19,49	-0,006198	135,7
untere Konfidenzgrenze 95 %	0,23	-3,98E-05	5,146	10,97	-0,03063	119,5
obere Konfidenzgrenze 95 %	0,7901	0,001567	6,214	28	0,01824	151,9

Die für dieses Modell über FEM-Simulationen mit CZM ermittelte Eigenschaften des Risswachstums der nanokristalline Diamantschicht mit einer Schichtdicke von 21,1 µm auf DK120 lässt sich neben der dreidimensionalen Darstellung aus **Abbildung 4.127** auch in einer zweidimensionalen Darstellung abbilden, siehe **Abbildung 4.128**. Dabei sind für jeweils konstante Wert für die Kraft bei Anriss, in blau, und das Risswachstum, in braun, Geraden in ein Diagramm der maximalen Schubspannung über der Energiefreisetzungsrate eingezeichnet. Diese Geraden ergeben sich durch einsetzten von diesen konstanten Werten in die Gleichungen (4.16) und (4.17).

Aus dem Schnittpunkt der aus dem Druckversuch bestimmten Werte für die Kraft bei Anriss und das Risswachstum lässt sich die maximale Schubspannung und die Energiefreisetzungsrate durch Ablesen zügig bestimmen. Damit gibt es einen Weg, wie über die FEM mit CZM für ein System aus Beschichtung/Substrat die Risswachstumseigenschaften bestimmt und wie diese aus einem zweidimensionalen Diagramm bei gegebenen Messwerten ausgelesen werden können.

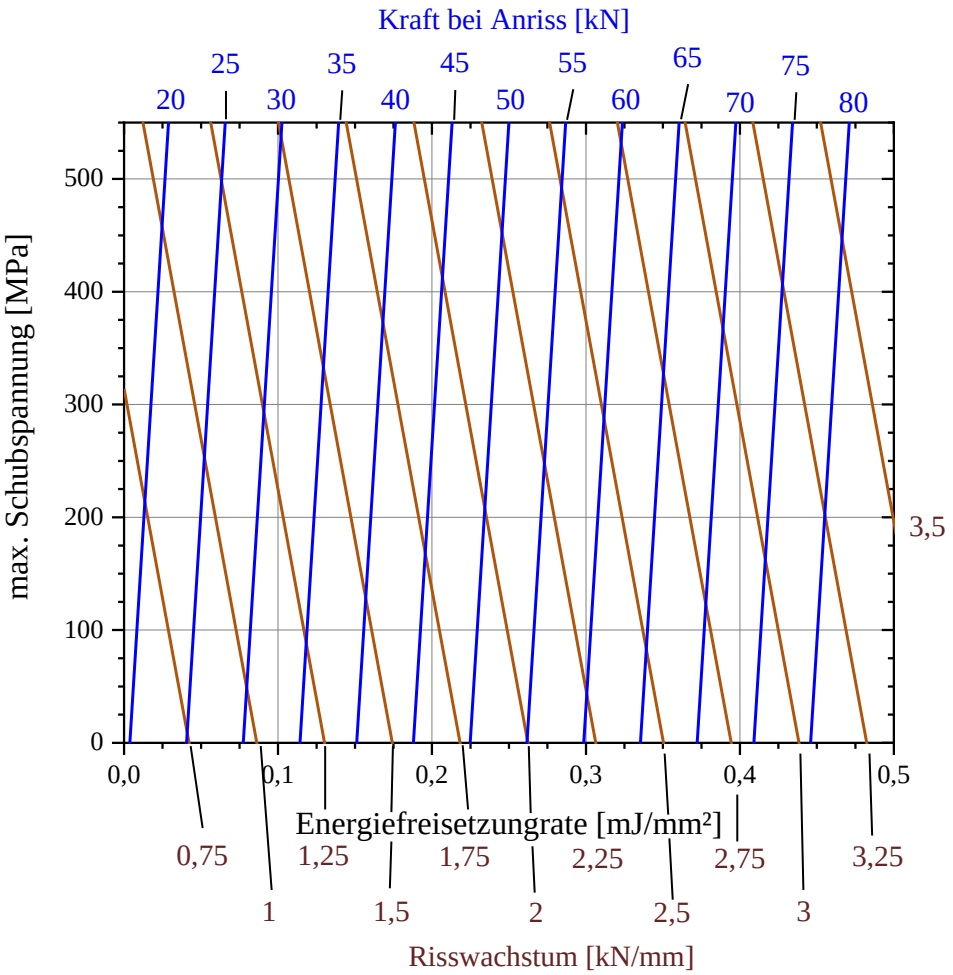


Abbildung 4.128: Ergebnisdiagramm der FEM-Simulation mit CZM zum Druckversuch mit vollständig mit Diamant beschichteter Mantelfläche eines Hartmetallrundstab bei 21,1 µm Schichtdicke von nanokristallinem Diamant auf DK120 Hartmetall. Ausgelesen werden können die maximale tangentiale Schubspannung in der Grenzfläche und die Energiefreisetzungsrate für das gemessene Risswachstum und die Kraft beim Anriss.

Vergleichbar zu **Abbildung 4.128** sind in **Abbildung 4.129** die Geraden für die gemessene Kraft bei Rissbeginn und das Risswachstum in ein Diagramm mit maximaler Schubspannung über der Energiefreisetzungsrate eingezeichnet. Diese beiden Geraden schneiden sich bei einer Schubspannung von 2,8 GPa und einer Energiefreisetzungsrate von 0,07 mJ/mm². Neben den Geraden für das gemittelte Ergebnis sind in gestrichelten Geraden noch die Konfidenzniveaus mit 95 % eingezeichnet. Diese begrenzen den in gelb markierten Bereich der hohen Wahrscheinlichkeit für passende Konfidenzparameter. Die Parametersätze des CZM der FEM-Simulation, auf denen dieses Modell beruht sind als blaue Punkte eingezeichnet.

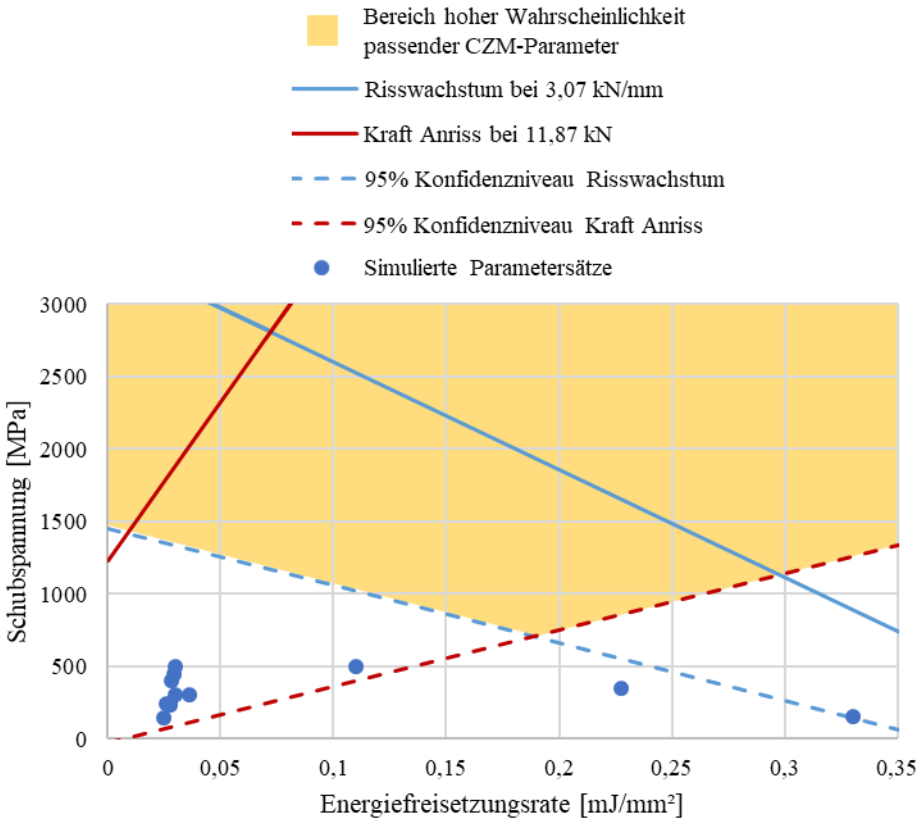


Abbildung 4.129: Vergleich der angenäherten Simulationsparameter maximale Schubspannung und Energiefreisetzungsrate bei den gemessenen Werten für das Risswachstum und die Kraft beim Anriss bei einer Schichtdicke von 21,1 µm. Die Punkte zeigen die Werte der Parametersätze für das CZM, bei denen eine FEM-Simulation erfolgreich durchgeführt werden konnte. Die durchgezogenen Linien stellen die Approximationsgeraden bei den gemessenen Werten dar und die gestrichelten das Konfidenzniveau von 95 % für diese Approximationen.

Die Simulationsparametersätze liegen alle außerhalb des Bereiches des 95 %-tigen Konfidenzniveaus. Dies bedeutet, dass die für dieses Modell bisher verwendeten Parametersätze nicht nahe am den gemessen Versuchsverlauf liegen und diese damit das beobachtete Verhalten im Experiment nicht annähernd widerspiegeln müssen. Deswegen ist auch nicht gewährleistet, dass sich die FEM-Simulation wie in **Abbildung 4.129** approximiert dargestellt verhält und die kritische Schubspannung tatsächlich einen extrem hohen Wert von 2,8 GPa aufweist. Nach dem 95 %-tigem Konfidenzverhalten zu schließen kann die maximale Schubspannung auch bereits bei 700 MPa liegen.

Ausgewertet sind nur konvergierte FEM-Lösungen. Leider ist es beim Simulieren der nanokristallinen Diamantbeschichtung auf dem DK120-Hartmetall nicht gelungen, eine konvergierende Lösung mit Parametern nahe am Versuchsergebnis zu generieren. Die Steigerung der Schubspannung beim Verwenden als CZM-Parameter verringert die Stabilität beim Berechnen der Kontaktablösung der Elemente, was es in diesem Fall stark erschwert, realitätsnahe Parameter zu finden.

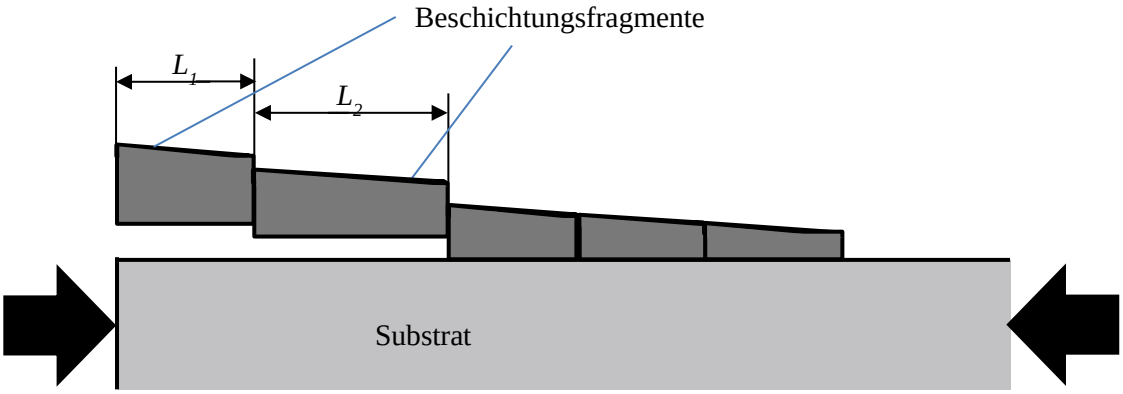
4.2.2.3.2.3 Analytische Berechnung des Spannungsverlaufs beim Druckversuch

Analytische Berechnung bei konstanter Steifigkeit *G* in der Grenzfläche

Im vorherigen Absatz ist ein analytisches Modell beschrieben, wie sich für einen mit nanokristallinem diamantbeschichteten DK120-Hartmetallrundstab die auftretenden Spannungen bei Schichtablösung berechnen lassen. Dieses wird im Folgenden auch zur Berechnung der Schubspannungen beim Ablösen der Beschichtung beim Druckversuch des vollständig an der Mantelfläche mit Diamant beschichteten Hartmetallrundstabs verwendet.

Bei der an der Mantelfläche vollständig beschichteten Hartmetallprobe ist im Gegensatz zur gelaserten Probe mit den Diamantfeldern die Länge des zu betrachtenden relevanten Fragments der Beschichtung L nicht vordefiniert. Aus dem Video des Druckversuches geht hervor, dass sich die Diamantschicht bei bestimmten Zeitpunkten in einzelnen Fragmenten verschiedener Längen vom Substrat löst. Für die analytische Berechnung der Spannungen in der Beschichtung nach Handge, siehe Abschnitt 3.3.3.1, ist die Länge der Beschichtung notwendig. Diese Länge L lässt sich nun, wie in **Abbildung 4.130** dargestellt, über zwei unterschiedliche Art und Weisen definieren.

a) L = Einzelfragmentlänge = $L_{Fragment}$



b) L = Restlänge Beschichtung = $L_{Restlänge}$

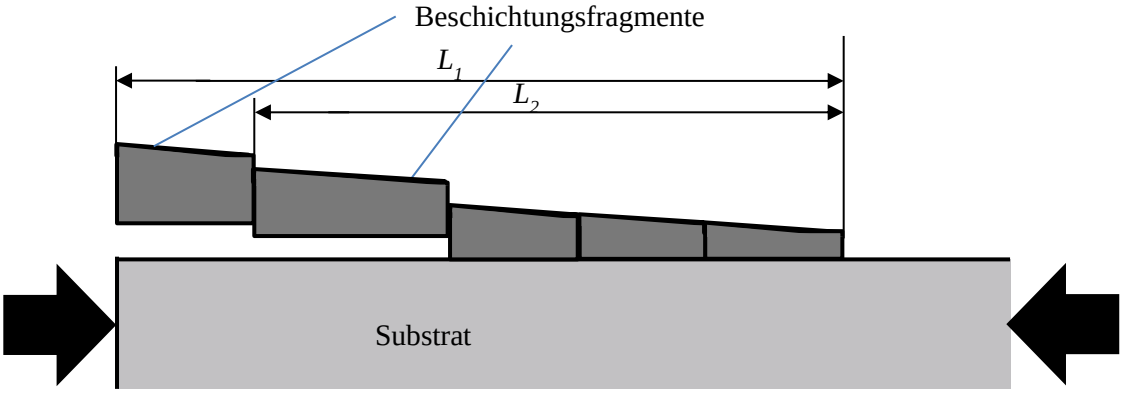


Abbildung 4.130: Schematische Darstellung der Fragmentierung der Beschichtung beim Druckversuch mit unterschiedlicher Annahme für die Länge des zu betrachtenden relevanten Fragmentes L: a) Die Länge L entspricht der Länge der einzelnen Fragmente $L_{Fragment}$. b) Die Länge L entspricht der Restlänge der Beschichtung auf dem Substrat $L_{Restlänge}$:

Im ersten Fall wird davon ausgegangen, dass die Länge L dem der einzelnen Beschichtungsfragmente entspricht, wie sie zum jeweiligen Zeitpunkt am Stück delaminieren $L = L_{Fragment}$. Im zweiten Fall entspricht die Länge L dem der Restlänge der Beschichtung, die sich noch auf dem Substrat befindet $L = L_{Restlänge}$.

Aufgrund der oben dargestellten Fälle mit den beiden Optionen bei der Bestimmung der Länge L und der Grenzflächensteifigkeit G lässt sich für die sieben Zeitpunkte, bei denen Delaminationen der Diamantbeschichtung von der Mantelfläche beobachtet werden konnten, bei unterschiedlichen Schichtdicken die Schubspannung auf vier unterschiedliche Weisen berechnen. Der Verlauf der so berechneten Normalspannung und der Schubspannung in der Grenzfläche sind in **Abbildung 4.131** dargestellt.

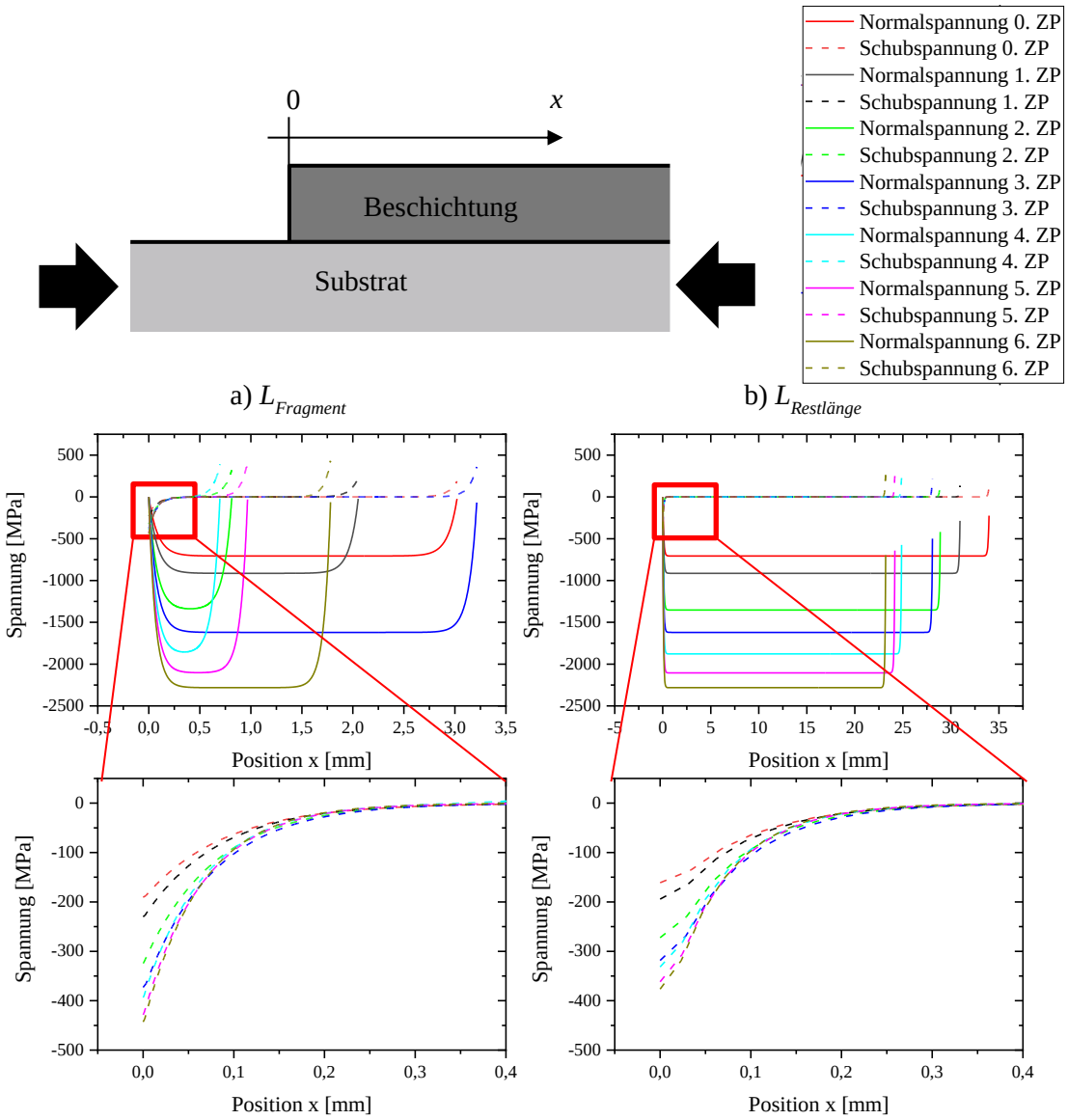


Abbildung 4.131: Analytisch berechnete Spannungen in der Grenzfläche beim Druckversuch: Oben links ist die Definition der Ortsvariablen *x* dargestellt. Darunter sind in a) und b) die Verläufe der Normalspannung und der Schubspannung für die beiden Definitionen der Längen *L* beim jeweiligen Zeitpunkt (ZP) der Delamination aufgetragen.

Der analytisch berechnete maximale Schubspannungswert am Ende der Beschichtung mit der Position x = 0 pro delaminierten Fragment sind in **Abbildung 4.132** dargestellt.

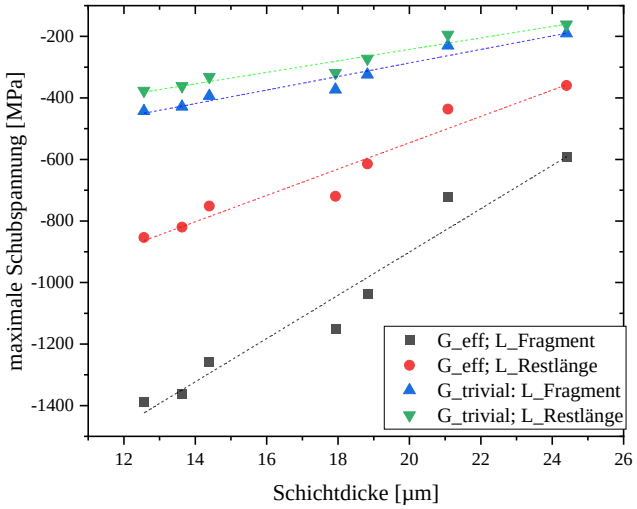


Abbildung 4.132: Berechnete maximale Schubspannung bei den einzelnen Zeitpunkten der Delamination für unterschiedlichen Schichtdicken für unterschiedliche Annahmen der analytischen Modellbeschreibung des Druckversuches mit konstanter Grenzflächensteifigkeit *G*

Bei Berechnung der maximalen Schubspannung mit der höheren Steifigkeit G_{eff} werden wie zu erwarten höhere Werte erzielt. Wird zur Berechnung für die Länge *L* $L_{Restlänge}$ mit seinen höheren Werten verwendet, so ergeben sich niedrigere Spannungen als der Fragmentlänge $L_{Fragment}$. Der Einfluss der Steifigkeit *G* ist in diesem Fall höher als der der Länge *L*. Für alle vier Fälle gilt, dass mit sinkender Schichtdicke der Betrag der maximalen Schubspannung, die zur Delamination notwendig ist, ansteigt.
Die Dehnung des Substrates lässt sich über folgende Gleichung berechnen:

$$\varepsilon = \frac{F_D}{A \cdot E_{HM}} \tag{4.18}$$

Wobei:

- F_D: Druckkraft [N]
- *A*: Querschnittsfläche Probe [mm²]
- E_{HM}: E-Modul Hartmetallsubstrat [MPa]

Diese Gleichung (4.18) lässt es zu, dass über die Gleichungen (3.19) bis (3.21) die Druckkraft F_D über der Risslänge L_{Riss} in Abhängigkeit der das Modell beschreibenden Parameter direkt berechnet werden kann, Gleichung (4.19). Die Längen der betrachteten Fragmente entsprechen dabei Restlängen $L_{Restlänge}$ des auf dem Substrat verbleibenden Beschichtung, siehe **Abbildung 4.130** b) und die Risslänge L_{Riss} ist die Länge der schon delaminierten Diamantschicht, also der von der gesamten Beschichtungslänge L_{max} abgezogene Anteil $L_{Restlänge}$: $L_{Riss} = L_{max} - L_{Restlänge}$.

$$F_D(L_{Riss}) = \frac{A \cdot E_{HM}}{E_c \cdot h_c} \cdot \tau_{max} \cdot \sqrt{\frac{E_c \cdot h_c}{G}} \cdot \frac{\cosh\left(\frac{L_{max} - L_{Riss}}{2 \cdot \sqrt{\frac{E_c \cdot h_c}{G}}}\right)}{\sinh\left(\frac{L_{max} - L_{Riss}}{2 \cdot \sqrt{\frac{E_c \cdot h_c}{G}}}\right)} \tag{4.19}$$

Beim oben betrachteten Fall wird die maximale Schubspannung τ_{max} für jeden Zeitpunkt der Delamination einzeln berechnet. Diese so erhaltenen Schubspannungswerte sind nicht konstant für alle Bereiche auf der Grenzfläche. Wird davon ausgegangen, dass die maximale Schubspannung in der Grenzfläche τ_{max} konstant ist, so lassen sich über die Gleichung (4.19) die gesuchten Parameter Steifigkeit der Grenzfläche *G* und maximale Schubspannung τ_{max} direkt

aus den Messdaten approximieren. In **Abbildung 4.133** ist in blau dieser so approximierte Verlauf dargestellt.

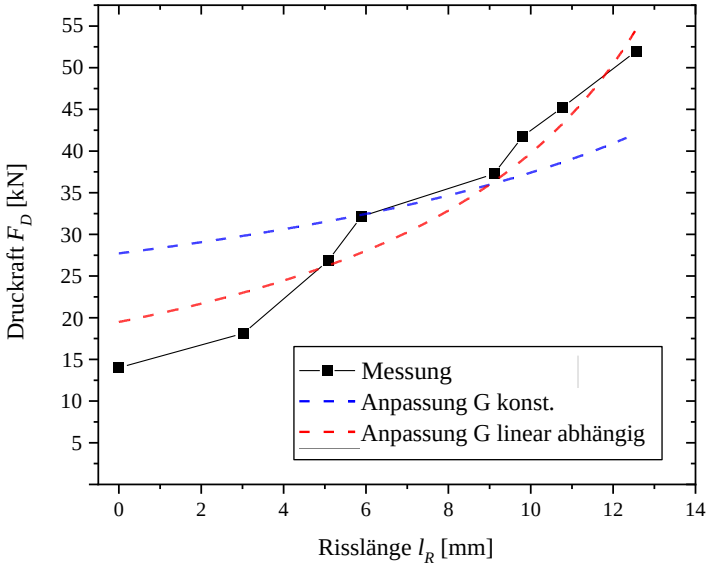


Abbildung 4.133: Approximationen der Messkurve des Druckversuches der Druckkraft über der Risslänge. Für die blaue Anpassung ist die Steifigkeit G konstant gewählt und für die rote Anpassung folgt die Steifigkeit einer linearen Funktion des Abstandes zur Oberkante und somit der Risslänge.

Leider können die gesuchten Parameter Steifigkeit der Grenzfläche G und die maximale Schubspannung τ_{max} nicht unabhängig voneinander berechnet werden, weshalb auch nur ein Verlauf der am besten angepassten Kurve für unterschiedliche Wertepaare bei konstanter Steifigkeit G und τ_{max} maximaler Schubspannung existiert. Werden aber die über die FEM-Simulation des Druckversuches an den gelaserten Proben erhaltenen Steifigkeitswerte $G_{trivial}$ und G_{eff} verwendet, so lässt sich die für alle Bereiche der Grenzfläche konstante maximale Schubspannung τ_{max} bestimmen. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 4.12 eingetragen.
Der approximierte Verlauf bei konstanter Steifigkeit entspricht nicht dem der im Experiment bestimmten Datenpunkte. Der Beginn des Risswachstums liegt bei beinahe doppelt so hoher Druckkraft. Das Wachstum des Risses ist hier niedriger als das des beobachteten Risswachstums.
Aufgrund der beim Diamantbeschichtungsprozess unterschiedlichen Wachstumsbedingungen aufgrund der geänderte Substrattemperatur in den Probenbereichen mit größerem Abstand zu Probenoberkante, und damit von der Wärmequelle, kann davon ausgegangen werden, dass das Materialverhalten sich ebenfalls mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante ändert. Dies ist berücksichtigt in der roten Approximationskurve in **Abbildung 4.133**, bei der die Steifigkeit der Grenzfläche G als linear abhängig von der Position auf der Probe angepasst ist, siehe Gleichung (4.20) bei der eine Grundsteifigkeit der Grenzfläche G_0 addiert wird mit dem Produkt des linearen Faktors der Grenzflächensteifigkeit g mit dem Abstand zur Probenoberkante x.

$$G(x) = G_0 + g \cdot x \tag{4.20}$$

Der Verlauf der Approximation mit linear angepasster Steifigkeit G entspricht eher dem Verlauf der experimentell bestimmten Kurve. Besonders bei weiter fortschreitender Risslänge ist eine gute Übereinstimmung festzustellen. Für die Grundsteifigkeit der Grenzfläche ergibt sich bei der Approximation ein Wert von $G_0 = 1{,}83 \cdot 10^7$ N/mm³ und für den linearen Faktor der Grenzflächensteifigkeit $g = 1{,}03 \cdot 10^6$ N/mm⁴.

Bei diesen Annahmen lässt sich das Modell nur mit Hilfe der Messdaten des Druckversuches vollständig und eindeutig lösen. Die als konstant angenommene maximale Schubspannung beträgt in diesem Fall τ_{max} = 968,34 MPa. Die Abhängigkeit der Steifigkeit in der Grenzfläche von der Schichtdicke ist in **Abbildung 4.134** dargestellt und liegt im selben Größenordnungsbereich wie die über den Druckversuch an der Probe mit den gelaserten Diamantfeldern bestimmten Steifigkeit.

Tabelle 4.12: Berechnete Schubspannung bei gegebener Steifigkeit der Grenzfläche *G* bei Approximation der Messdaten mit größter Übereinstimmung

	G	τ_{max}
	N/mm³	MPa
trivial	$1{,}42 \cdot 10^6$	383,15
effektiv	$1{,}48 \cdot 10^7$	1238,93
linear angepasst	$5{,}37 \cdot 10^6$ - $1{,}83 \cdot 10^7$	968,34

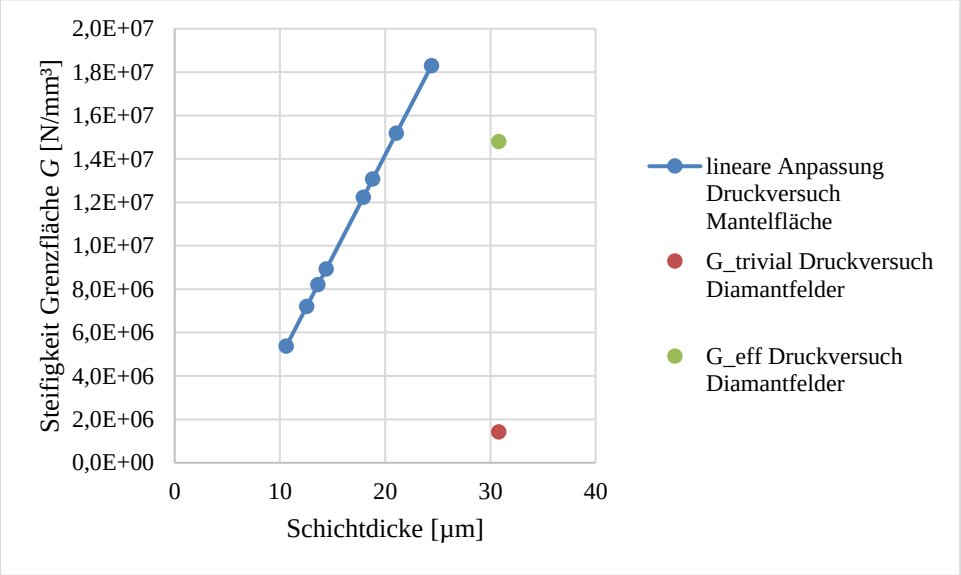


Abbildung 4.134: Steifigkeit der Grenzfläche *G*: in blau ist der lineare Verlauf der Steifigkeit *G* dargestellt, der bei Approximation der Messkurve verwendet worden ist und in rot und grün die über die Druckversuche an den gelaserten Diamantfeldern ermittelten Steifigkeiten.

Fazit zur analytischen Berechnung des Druckversuches

Das gewählte Modell zur analytischen Berechnung der auftretenden Spannungen beim Delamineren der Diamantbeschichtung benötigt neben der Geometrie und den Steifigkeiten des Substrates und der Beschichtung E_C noch die Steifigkeit der Grenzfläche *G* selbst.

Es wurden drei Wege gewählt, um die Steifigkeit der Grenzfläche zu bestimmen und damit das analytische Modell vollständig beschreiben zu können: aus dem Druckversuch einer über Laserabtrag präparierten Probe mit einzelnen Diamantfeldern war es möglich, quasistatisch die Spannungen beim Delaminieren über eine FEM-Simulation zu ermitteln. Die Geometrie bei diesem Versuch entspricht allerdings nicht vollständig dem Modell der analytischen Berechnung, weshalb zwei Wege aufgezeigt sind, um die beim Versagen herrschende Dehnung zu beschreiben, aus trivialer Rechnung ermittelte Dehnung $\varepsilon_{trivial}$ und die aus FEM-Daten zur Dehnung in der Grenzfläche ermittelte sogenannte effektive Dehnung ε_{eff}. Zur Bestimmung der effektiven Dehnung ε_{eff}, wie sie hier durchgeführt wurde, ist eine Kalibrierungsmessung notwendig, aus der der Dehnungszustand bei Delamination hervorgeht. In diesem Fall ist das der Druckversuch an Proben mit gelasterten Diamantfeldern.

Beim dritten Weg wird aus der im Experiment bestimmten Druckkraft/Risslängen-Kurve die Information über die Steifigkeit der Grenzfläche und der maximalen Schubspannung angenähert. Bei der Annahme, dass die Steifigkeit der Grenzfläche *G* und die maximal zulässige Schubspannung τ_{max} konstant sind, reichen die Informationen aus der Druckkraft/Risslängen-Kurve nicht aus zur eindeutigen Bestimmung aller Parameter, da sich die Steifigkeit der Grenzfläche *G* und die maximal zulässige Schubspannung τ_{max} gegenseitig bedingen. Nur über weitere Annahmen wie z.B., dass die Steifigkeit der Grenzfläche sich linear mit der Position auf der Grenzfläche verändert, lässt sich aus der Annäherung der gemessenen Druckkraft/Risslängen-Kurve das System vollständig analytisch beschreiben und es sind keine weiteren Parameter, die aus Kalibrierungsmessungen gewonnen wurden, notwendig.

4.2.3 Abscherversuch

Bei den Abscherversuchen soll die Grenzfläche über Schubbelastung bis zum Versagen getestet werden, um die Schubspannungen beim Schichtversagen zu testen. Die Methode ist in Abschnitt 3.3.2.2 beschrieben.

Im Folgenden wird der Versuchsaufbau und die Probenpräparation beschrieben gefolgt von den Versuchsergebnissen. Aus der gemessenen maximalen Kraft beim Abscheren wird die technische Spannung ermittelt, mit der die Schichthaftung der verschiedenen Probechargen untereinander verglichen werden kann.

Ebenso wird bei einer Probe aus nanokristallinen Diamantbeschichtung auf dem Hartmetallsubstrat CTS20D der Abscherversuch über eine FEM-Simulation nachgebildet, um die bei der Delamination auftretenden Spannungen über die Simulation zu bestimmen. Dabei wird zunächst die Schubspannung in der Grenzfläche zwischen drei verschiedenen Probengeometrien verglichen und dann an einer daraus ausgewählten Probengeometrie der Einfluss der Kontaktlänge zwischen Abschermeißel und Diamantbeschichtung näher betrachtet.

4.2.3.1 Versuchsaufbau

Bei Vierkantproben wurden einzelne Diamantfelder ausgelasert. Die Herstellung der Vierkantproben ist beschrieben in Absatz 3.1.2. Die Laserung wurde mit einem IR-Femtosekundenlaser mit der Wellenlänge 1030 nm an der „TruMicro 2000“ Laseranlage von Trumpf im Laser Applikations Zentrums (LAZ) der HTW Aalen durchgeführt[17]. Der Laser arbeitete dabei im Pulsbetrieb mit einer Frequenz von 1 MHz mit einem Energieeintrag von 10 µJ pro Puls, vergleichbar mit den gelaserten Druckversuchsproben aus Abschnitt 4.2.2.1.

Über Laserabtrag wurden jeweils neun einzelne Diamantfelder auf einer Fläche des Vierkant präpariert, siehe **Abbildung 4.135**. Alle Felder haben dieselbe Breite von 500 µm, wohingegen die Länge der Felder zwischen den drei verschiedenen Reihen variiert. Die größten Felder, „vorn“, mit einer Länge von 500 µm liegen nahe der Probenoberkante, gefolgt von Feldern in der mittleren Reihe mit einer Länge von 300 µm und den kürzesten Feldern „hinten“ mit einer Länge von 100 µm.

[17] Die Laserungen wurden mit freundlicher Unterstützung durchgeführt von Max Kleefoot, HTW Aalen.

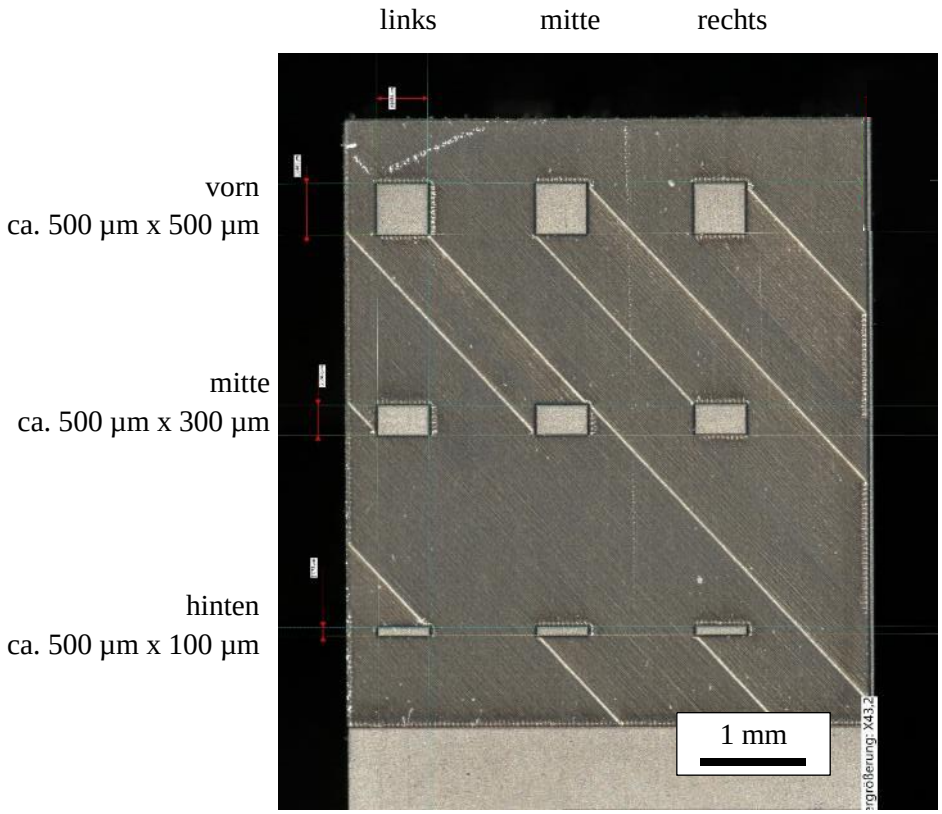


Abbildung 4.135: Optische Mikroskopieaufnahme in Draufsicht einer über Laserabtrag präparierten diamantbeschichten Hartmetallvierkantprobe: die verschiedenen Diamantfelder für Abscherversuche sind alle gleich breit, aber unterschiedlich lang.

In **Abbildung 4.136** ist die schematische Darstellung des Aufbaus der Abschervorrichtung für die Abscherversuche gezeigt. Die Kraft beim Abscherversuch wird über den Abschermeißel, in blau, auf das Diamantfeld eingeleitet. Der Abschermeißel ist axial gelagert, so dass er die Messkraft F_{Mess} parallel zur Grenzfläche auf die Kraftmessdose überträgt.
Wie oben beschrieben handelt es sich bei der Probe um einen diamantbeschichteten Hartmetallvierkant, auf der auf einer Seitenfläche einzelne Diamantfelder ausgelasert worden sind. Beim Lasern wurde jedoch wiederum nicht nur Diamant abgetragen, sondern auch Hartmetall, so dass das Diamantfeld, in dunkelgrau, über einen Sockel mit dem Hartmetallsubtrat, in hellgrau, verbunden ist. Die Probe drückt an der Flanke des Diamantfeldes in Abscherrichtung gegen den Abschermeißel.
Vergrößert ist der Berührpunkt zwischen Abschermeißel und Diamantflanke dargestellt. Da die Flanke nicht lotrecht zur Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat steht, teilt sich die Gesamtkraft auf den Meißel F_{ges}, die senkrecht zur Oberfläche des Diamanten steht, auf in die Scherkraft F_{Scher}, tangential zur Grenzfläche, und die Normalkraft F_N, die normal zur Grenzfläche gerichtet ist.

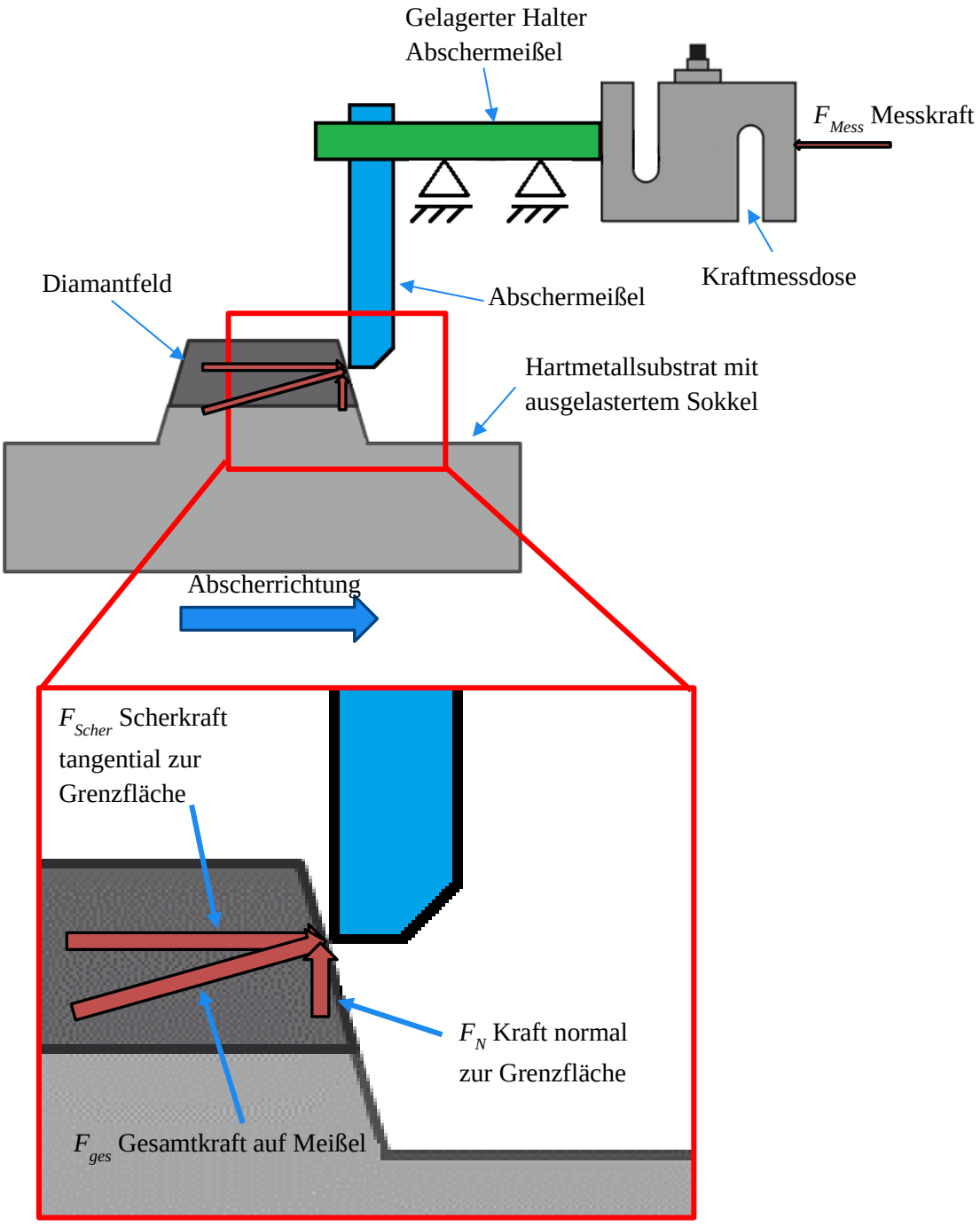


Abbildung 4.136: Schematische Darstellung des Aufbaus der Abschervorrichtung mit den Richtungen der verschiedenen auftretenden Kräfte.

Umgesetzt wurden die Abscherversuche mit der Vorrichtung „Condor 70“ aus der Reihe „Condor Classic Bond Tester“ der Firma xyztec aus Leuna, dargestellt in **Abbildung 4.137**. Die Kraftmessvorrichtung befindet sich dabei innerhalb des Messkopfes, welcher nur in z-Richtung verschiebbar ist. Auf diesem ist auch der Abschermeißel montiert. Die Probenaufspannung befindet sich auf dem Messtisch, welcher sich in *x*- und *y*-Richtung bewegen lässt. Die *x*-Richtung ist dabei die Abscherrichtung. Um den Abschermeißel zur Probe ausrichten zu können, ist ein Mikroskop an die Abschervorrichtung moniert.

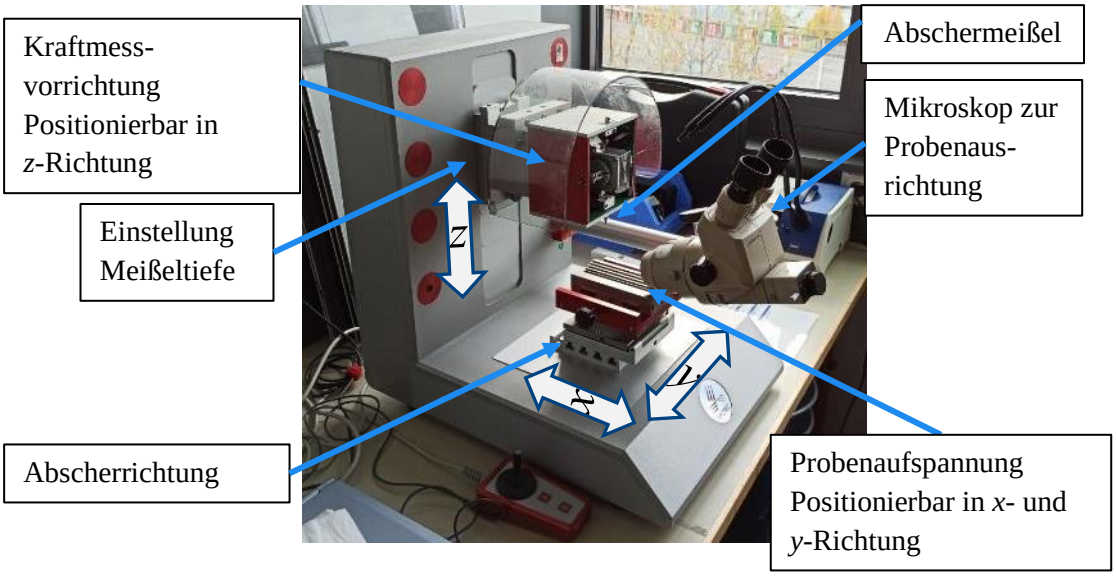


Abbildung 4.137: Für die Abscherversuche verwendete Abschervorrichtung „Condor 70“

Abbildung 4.138 zeigt in Bereich a) den Blick durch das an die Abschervorrichtung monierte optische Mikroskop auf die Probe und den Abschermeißel. Gut sind die einzelnen Diamantfelder zu erkennen. Der Meißel steht dabei direkt hinter dem mittleren Diamantfeld das sich an der Meißeloberfläche spiegelt. Das linke Feld wurde bereits in einem vorhergehenden Abscherversuch abgeschert, auf dem mittleren und rechten Feld befindet sich noch die Diamantschicht.

In Bereich b) ist die REM-Aufnahme zweier kurzer Diamantfelder im Querschnitt dargestellt. Auf dem vorderen Feld befindet sich noch die Diamantschicht. Beim hinteren Feld ist aufgrund eines früheren Abscherversuchs die Diamantschicht bereits delamniert und nur der Hartmetallsockel ist noch erkennbar. Zudem ist auf der rechten Seite des Hartmetallsockels noch eine flache Fase zu erkennen, die als Verschleißspuren aufgrund eines Kontaktes mit dem Abschermeißel interpretiert werden kann.

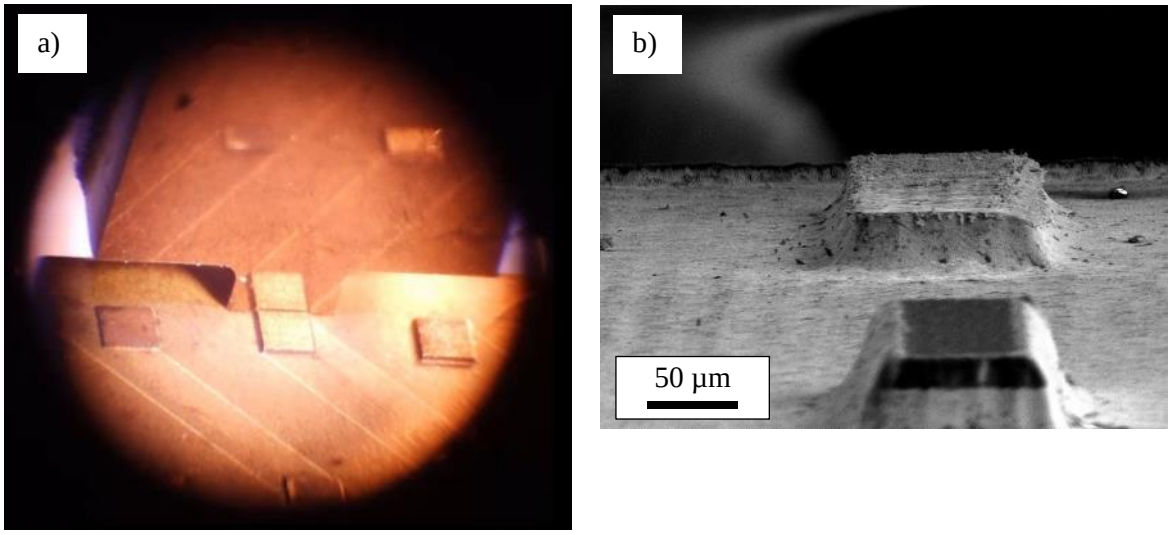


Abbildung 4.138: Mikroskopaufnahmen zum Abscherversuch: a) Blick durch das optische Mikroskop der Abschervorrichtung auf die Probenoberfläche und Abscheirmeißel. Der spiegelnde Meißel steht vor dem mittleren Abscherfeld, das linke Feld wurde bereits abgeschert das mittlere und rechte Feld noch nicht. Beim rechten Feld ist aufgrund des Kontrastunterschieds gut die dunklere Diamantschicht zu erkennen. b) REM-Aufnahme im Querschnitt von zwei über Laserabtrag präparierten Abscherfeldern: beim Feld im Vordergrund befindet sich die dunkle Diamantschicht noch auf dem helleren Hartmetallsubstratsockel, das hintere Feld wurde bereits abgeschert und nur der hellere Hartmetallsockel ist noch vorhanden.

Als Werkstoff für den Abschermeißel wurden verschiedene Materialien verwendet. Meißel aus gehärtetem Stahl sind nicht dazu geeignet, die Diamantschicht abzulösen da diese im Vergleich zur Probe zu weich sind. Mit Meißeln aus Hartmetall ist dies möglich, diese verschleißen aber bereits nach wenigen Anwendungen. Meißel aus PKD der Sorte CMX850 der Firma Element Six mit Submikron-Korngröße und ultrafeiner Struktur mit einer Diamantkorngröße zwischen 0,5 und 1 µm [DeBeers, 2020] haben sich bei den Experimenten dabei als ausreichend verschleißfest erwiesen.

Bei der Abscherprüfung wird der Meißel mittig vor dem zu prüfenden Diamantfeld positioniert. Daraufhin verändert die Abschervorrichtung selbständig soweit die *z*-Position, bis der Meißel die freigelegte Hartmetalloberfläche berührt. Von diesem Nullpunkt aus wird der Meißel zuerst nach oben auf die zuvor über REM-Aufnahmen ermittelte *z*-Position verschoben, um nur die Diamantschicht abzuscheren und nicht den Hartmetallsockel. Danach bewegt sich der Tisch mit der Probenaufspannung in Abscherrichtung mit einer Geschwindigkeit von 10 µm/s auf den Meißel zu. Ab dem Berühren zwischen Meißel und Probe baut sich die Abscherkraft langsam auf, bis die Diamantschicht spröde abgeschert wird. Dabei verbiegt sich die Halterung des Meißels leicht. Während des Abschervorgangs wird der Verfahrweg und die Messkraft aufgenommen.

Beim Abscheren wird über das Mikroskop kontrolliert, ob das Diamantfeld am Stück delaminiert ist. Nach dem Abscheren wurde zudem jeder Hartmetallsockel kontrolliert, ob sich darauf Verschleißspuren durch den Meißel erkennen lassen. In diesem Fall war der Meißel zu tief eingestellt und hatte seinen Angriffspunkt, bei dem dieser die Probe berührt, bereits am Hartmetall und nicht am Diamant. In **Abbildung 4.139** ist eine REM-Aufnahme eines Hartmetallsockels in Draufsicht nach dem Abscherversuch dargestellt. Dabei befindet sich kein Diamant mehr auf diesem Versuchsfeld, die Diamantschicht ist vollständig delaminiert. In orange ist die Richtung, in der die Abscherung erfolgte auf die Vorderkante des Feldes eingezeichnet. Die Vorderkante selber sowie die angrenzende Oberfläche des Hartmetallsockels weist deutlich Riefen auf, also Verschleißspuren bedingt durch den Kontakt mit dem Abschermeißel

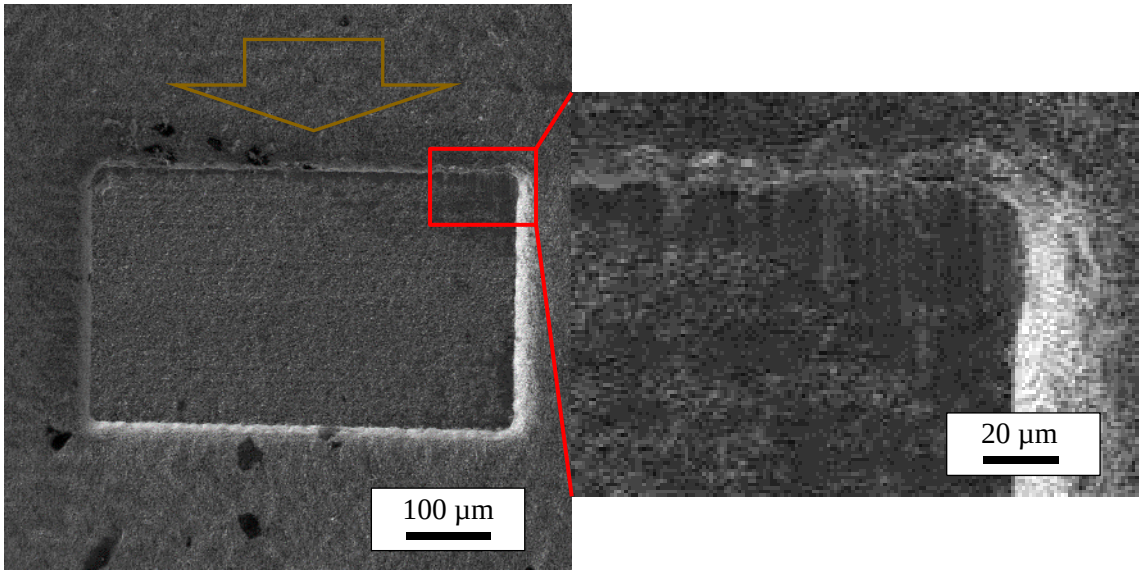


Abbildung 4.139: REM-Draufsichtsaufnahme der durch einen Abscherversuch freigelegten Oberfläche des Hartmetallsockels eines Diamantfeldes. In der oberen rechten Ecke des Hartmetallsockels sind deutlich Verschleißspuren in Form von Riefen erkennbar. In Pfeilrichtung ist die Abscherrichtung dargestellt.

4.2.3.2 Versuchsergebnisse

Wie oben dargestellt wird bei der Durchführung eines Abscherversuchs die Abscherkraft über dem Weg aufgenommen, beispielhaft sind die Ergebnisse von drei Versuchen an den mittleren

mikrokristallinen Feldern auf DK120 in **Abbildung 4.140** Abbildung gezeigt. Ab einer gewissen Weglänge beginnt sich die Kraft aufzubauen. Zunächst gibt es ein langsames nichtlineares Wachstum der Kraft, ab ca. 3 N nimmt sie linear bis zu einem Maximalwert zu und fällt dann sprunghaft auf null ab. Die lineare Steigung der drei Beispielverläufe ist dabei gleich.

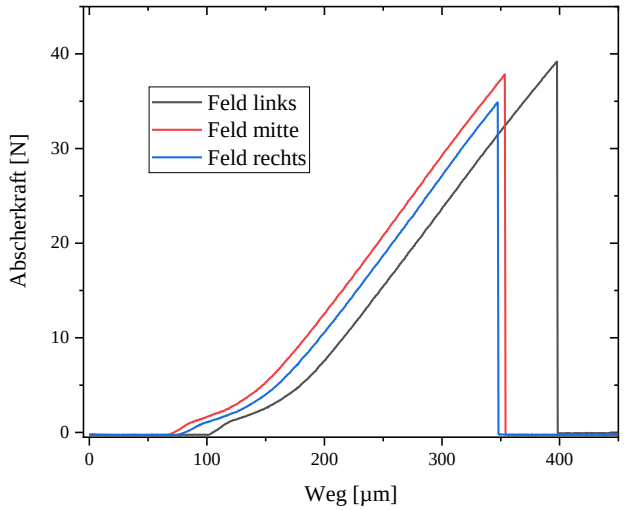


Abbildung 4.140: Beispiele für den Kraft-Wegverlauf beim Abscherversuch von drei Feldern gleicher Abmessungen an einer mit mikrokristallinem Diamant beschichteten Hartmetallvierkantprobe aus DK120 geschliffen von Barth.

Zur Normierung wird die Maximalkraft durch die aus REM-Draufsichtsaufnahmen ermittelte Fläche des Hartmetallsockels, also der Grenzfläche, zur „technischen“ Schubspannung dividiert. Diese Bezeichnung spielt auf die „technische Zugspannung“ beim Zugversuch an, bei der auf die geometrischen Größen zu Beginn des Zugversuches eingegangen wird und die realen Spannungen, die aufgrund der Einschnürung ansteigen, nicht mit betrachtet werden. Ebenso wird bei dieser „technischen“ Schubspannung davon ausgegangen, dass an allen Stellen in der Grenzfläche die gleiche Schubspannung während der Delamination anliegt. Dies spiegelt den realen Spannungsverlauf sicherlich nicht wider, da die Kraft nicht gleichmäßig auf die gesamte Fläche eingeleitet wird, sondern nur über die Flanke. Als normierter Vergleichswert erster Ordnung sind somit allerdings über diese „technische“ Schubspannung Vergleiche von Abscherversuchen an Feldern unterschiedlicher Größen möglich.

Ein Abscherversuch wird nur als in Ordnung (i.O.) gewertet, wenn keine Abscherriefen auf dem Hartmetallsockel an dessen Vorderkante wie in **Abbildung 4.139** zu erkennen sind, das Diamantfeld am Stück und auf einmal delaminiert ist und der Kraftverlauf nach Erreichen der Maximallast sprunghaft wieder auf null sinkt. Dies gewährleistet, dass nur Versuche in der Auswertung berücksichtigt werden, bei denen die Abscherkraft nur auf das Diamantfeld eingewirkt hat und auch keine Reibung zwischen Hartmetall und Abschermeißel nach dem Abscheren auftritt.

Sind Abscherriefen zu erkennen, wird die ermittelte technische Schubspannung als zu hoch gewertet, da davon ausgegangen wird, dass der Meißel den Hartmetallsockel angegriffen hat und höhere Kräfte bis auftreten als nur beim Versagen der Diamantschicht in der Grenzfläche.

Ebenso ist es möglich, dass der Meißel nicht parallel zur Vorderkante des zu prüfenden Feldes steht und somit ein Teilbereich der Vorderkante höher belastet wird. Dadurch kann es zu Teildelaminationen bei geringeren gemessenen Kräften kommen. Wird also Teildelamination beobachtet, wird die erhaltene technische Schubspannung als zu gering gewertet.

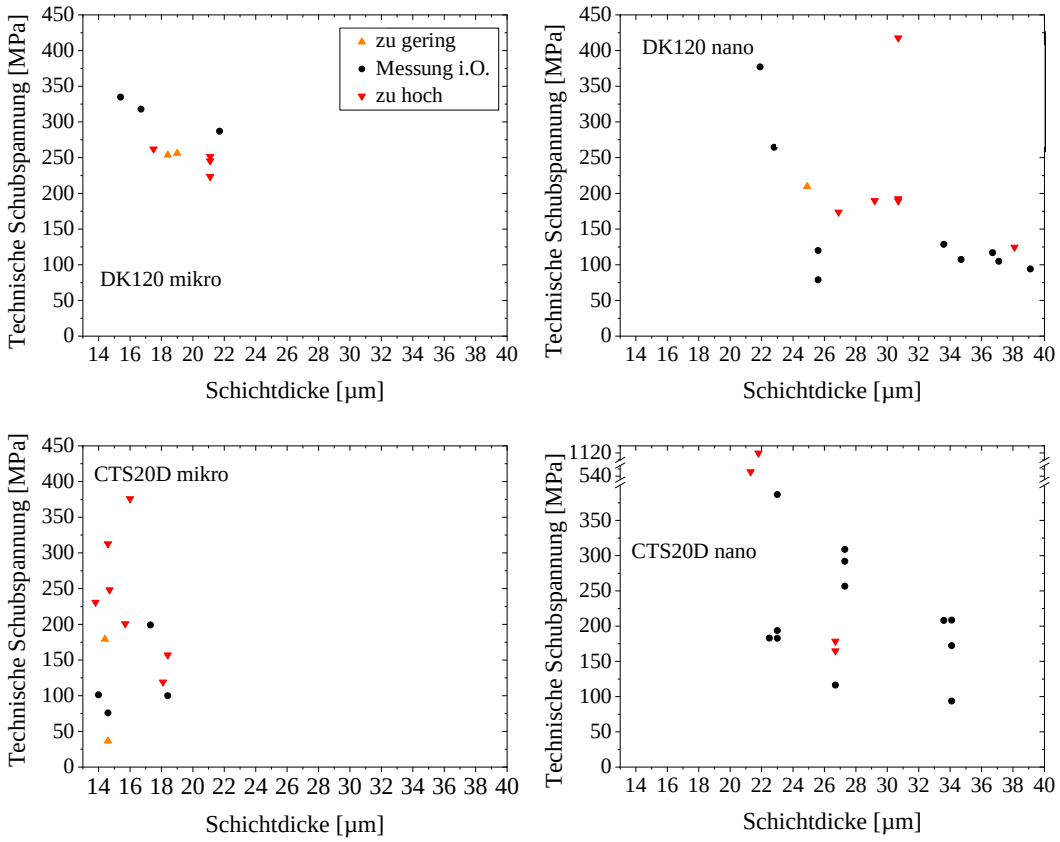


Abbildung 4.141: Technische Schubspannung über der Schichtdicke aus den Abscherversuchen an den mit mikro- oder nanokristallinem Diamant beschichteten Vierkantproben aus verschiedenen Hartmetallsorten

In **Abbildung 4.141** sind die technischen Schubspannungen der vier Probechargen der Hartmetallsorten DK120 und CTS20D mit mikro- und nanokristallin Diamantbeschichtung beschichtet über der Schichtdicke eingetragen. Besonders bei den mikrokristallinen Proben waren nicht viele i.O. Messungen möglich. Nicht alle Messungen die mit als zu niedrig bewertet wurden weisen tatsächlich die niedrigsten Werte auf, ebenso wenig wie alle als zu hoch bewerteten Messungen die höchsten Kraftwerte aufweisen.
Die technische Schubspannungen der als in Ordnung gewerteten Versuche aus allen vier Probenchargen sind in **Abbildung 4.142** zusammengefasst.

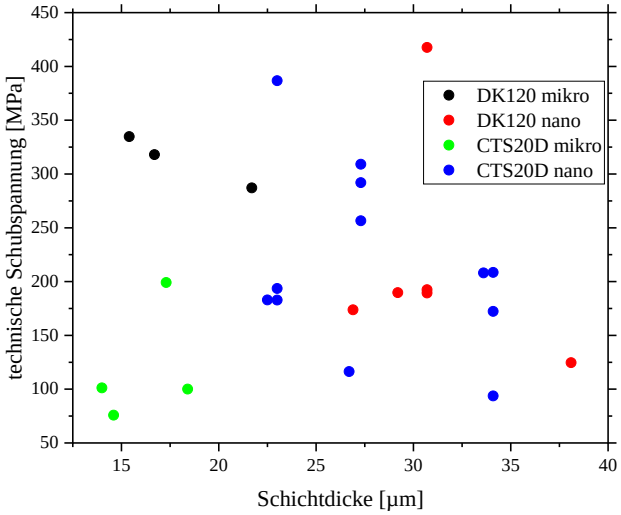


Abbildung 4.142: Vergleich der technischen Schubspannung der als „in Ordnung“ gewerteten Abscherversuche an den mit nano bzw. mikrokristallinem Diamant beschichteten Vierkantstäben aus DK120 bzw. CTS20D. Die Diamantbeschichtungen wurden alle von CarbonCompentence durchgeführt.

Tendenziell nimmt mit der Schichtdicke die technische Schubspannung, bei der die Schicht delaminiert, innerhalb einer Probenart ab. Dünnere Schichten benötigen damit tendenziell eine höhere Schubspannung bis zur Delamination als dickere Schichten.
Die Schichthaftung von mikrokristallinen Schichten ist auf DK120-Hartmetallsubstraten höher als bei CTS20D. Es gibt jedoch bei beiden Probenchargen nur wenige als „i.O." gewertete Messergebnisse, um diese Einschätzung aussagekräftig zu stützen. Zudem ist die Streuung der technischen Spannung bei bei den mikrokristallinen Diamantschichten auf CTS0D ist sehr hoch.
Bei den nanokristallinen Diamantschichten ist die Schichthaftung tendenziell auf CTS20D höher als auf DK120. Jedoch ist die Streuung der ermittelten Schubspannungen bei den nanokristallinen Schichten unabhängig von der als Substrat verwendeten Hartmetallsorte relativ hoch, was eine Bewertung erschwert.
Die Schichtdicke bei der als „i.O." Versuche bewerteten Messungen überschneidet sich zwischen mikro- und nanokristallinen Schichten nicht ausreichend genug, um verlässliche Aussagen über den Einfluss der Morphologie auf die Schichthaftung treffen zu können.

4.2.3.3 Simulation der Abscherversuche

Zur Berechnung der Spannungen beim Abscheren im Bauteil wurden FEM-Simulationen durchgeführt. Auf die Funktionsweise von FEM-Simulationen wird in Abschnitt 3.3.3.2 eingegangen.
Als Beispiel für eine FEM-Simulation sind dabei die Abscherversuche an CTS20D nano nachgebildet. Die Geometrie der unterschiedlichen Felder dieser Proben wird vereinfacht abgebildet. Die Rauheit ist dabei nicht berücksichtigt. Wie aus **Abbildung 4.143** ersichtlich, wurde die Geometrie der Abscherproben mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops abgebildete und mit den damit gewonnen Daten der Schichtdicke, der Höhe des Substratunterbaus, dem Flankenwinkel und Fußradius ein 2D Modell des Querschnittes der Probe erstellt. Gut erkennbar ist in der REM-Aufnahme a) die dunkelgraue Diamantschicht, die auf einem „Rest" helleren Hartmetalls, dem Hartmetallsockel, steht. Ein 2D-Modell ist für die Simulation ausreichend, da in die Probe in Tiefrichtung als annähernd prismatisch betrachtet wird und somit der Rechenaufwand minimiert wird. Das 2D-Verhalten entspricht dabei dem des ebenen Verzerrungszustandes.

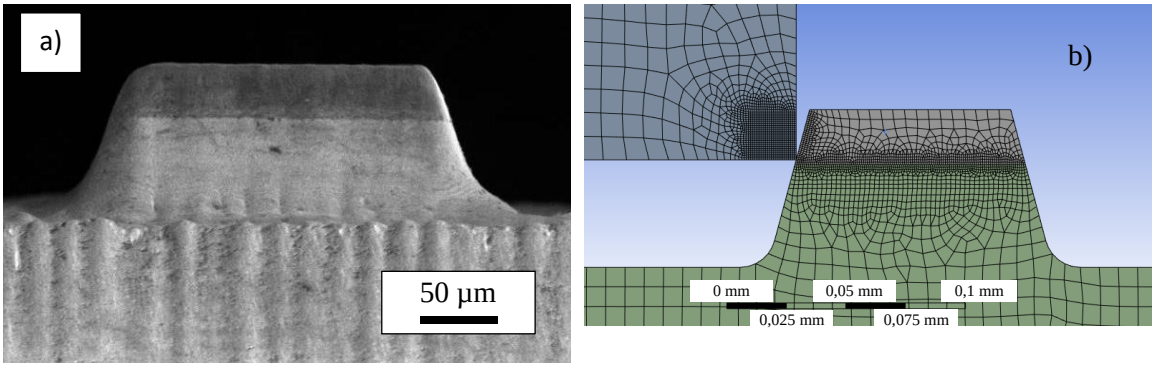


Abbildung 4.143: Modellierung des FEM-Modells des Abscherversuchs: a) REM-Abbildung einer für den Abscherversuch über Laserabtragung präparierten Probe vor dem Abscheren. b) Aus der REM-Abbildung wurde die Geometrie der Probe für des FEM-Model nachgebildet, die schwarzen Linien zeigen das Simulationsnetz.

Die Abscherversuche wurden an drei unterschiedlichen Geometrien durchgeführt, wobei sich diese im Wesentlichen in der Länge der Feldergröße unterscheiden, siehe **Abbildung 4.135**. Somit kann ein langes Feld, mit einer Länge von 513 µm, mit einem mittleren Feld (302 µm) und einem kurzen Feld (97 µm) verglichen werden. Die Schichtdicke und die Höhe des Substratunterbaus unterschieden sich ebenfalls, siehe Tabelle 4.13. Über die Einstellungen beim Abscherversuch konnte die Höhe des Meißels beim Abscherversuch eingegeben werden. Als Offset Meißel wird in der Tabelle 4.13 der Abstand des Meißels zur Grenzfläche bezeichnet.

Tabelle 4.13: Aus REM-Aufnahmen ermittelte Geometriedaten der Abscherproben von nanokristallinem Diamant auf CTS20D sowie den Einstellung während des Abscherversuches

			langes Feld	**mittleres Feld**	**kurzes Feld**
Breite	**Mittelwert**	µm	**514**	**506**	**503**
	Standard-abweichung	µm	1,7	2,2	2,1
	Standard-abweichung	%	0,33	0,43	0,41
Länge	**Mittelwert**	µm	**513**	**302**	**97**
	Standard-abweichung	µm	2,98	0,88	0,39
	Standard-abweichung	%	0,58	0,29	0,40
Schichtdicke	**Messwert**	µm	**34,0**	**27,3**	**23,0**
Substratunterbauhöhe	**Mittelwert**	µm	**25**	**36**	**43**
	Standard-abweichung	µm	1,9	1,8	2,1
	Standard-abweichung	%	7,5	5	4,8
Offset Meißel	**Mittelwert**	µm	**2**	**5,3**	**8,6**
	Standard-abweichung	µm	2,1	1,8	1,5
	Standard-abweichung	%	103	34	18

Für diese drei Geometrien wurde beim Abscherversuch unterschiedliche maximale Kraftwerte erreicht. Diese sowie die daraus berechneten technische Schubspannung sind in Tabelle 4.14 zusammengefasst.

Tabelle 4.14: Mittelwerte der Abscherkraft und der daraus bestimmten technischen Schubspannung der Abscherverscherversuche an nanokristallinem Diamant auf CTS20D als Grundlage für die FEM-Simulation

CTS20D nano			**Langes Feld**	**Mittleres Feld**	**Kurzes Feld**
Abscherkraft	**Mittelwert**	N	**52**	**44**	**12**
	Standardabweichung	N	4,4	3,4	4,5
	Standardabweichung	%	8,5	7,7	36,7
technische Schub-spannung	**Mittelwert**	MPa	**196**	**286**	**254**
	Standardabweichung	MPa	17	21,9	93,7
	Standardabweichung	%	8,6	7,6	36,8

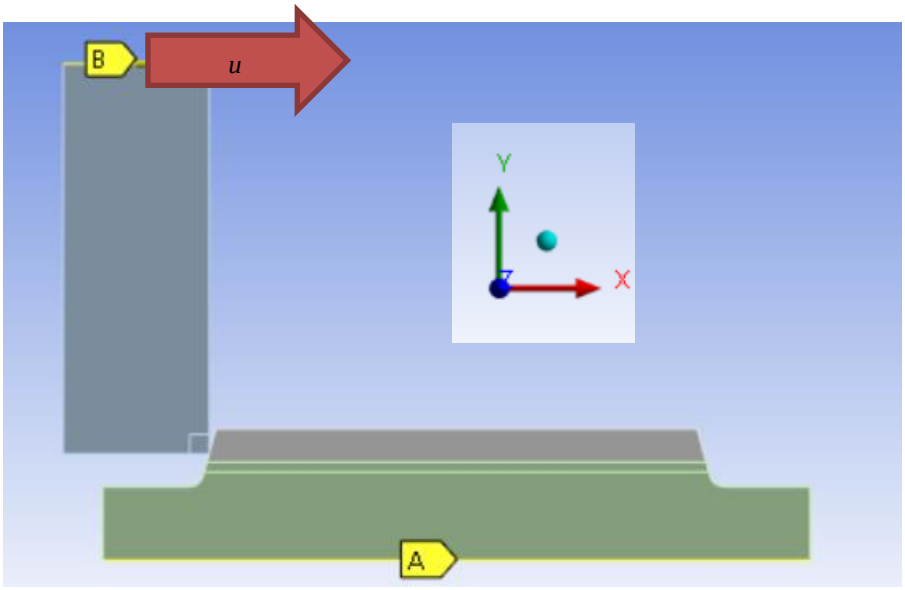


Abbildung 4.144: Randbedingungen der FEM-Simulation: Lagerungen und Verschiebungen im FEM-Simulationsmodell der Abscherversuche. In graublau ist der Abschermeißel dargestellt, der an der Kante B in *x*-Richtung um die Verschiebung *u* verschoben wird und dort in *y*-Richtung gelagert ist. In grün ist das Hartmetallsubstrat mit dem Hartmetallsockel dargestellt, welches an der Kante A in *x*- und *y*-Richtung gelagert ist. Die Unterbrechung auf dem Hartmetallsockel, dargestellt durch einen hellen Strich, dient der feineren Vernetzung des Modells nahe der Grenzfläche. In grau ist die Diamantschicht auf dem Hartmetallsockel dargestellt.

Abbildung 4.144 zeigt die drei Körper, die am Versuch beteiligt sind, in graublau den Abschermeißel, in grau die Diamantschicht und in grün das Hartmetallsubstrat. Die Diamantschicht und das Hartmetallsubstrat werden an der Unterkante A gegen eine Verschiebung in *x*- und *y*-Richtung fest gelagert. Der Meißel bringt über eine Verschiebung *u* der Kante B eine Belastung in das Modell ein. Dieser ist noch an derselben Stelle B gegen ein Verschieben in *y*-Richtung gelagert.

Um das elastische Verhalten der Materialien zu beschreiben, wurde für das Hartmetall der aus den Ultraschallmessungen gemessene E-Modul verwendet, siehe Abschnitt 4.1.9 **Abbildung 4.92**. Die verwendeten mechanischen Eigenschaften der Diamantschicht beziehen sich auf Literaturwerte und sind in Abschnitt 2.1.4 näher beschrieben. Beide Werkstoffmaterialien weisen hohe Sprödbrüchigkeit auf, die Plastifizierung kann deshalb in einem ersten Ansatz vernachlässigt werden.

Beim rein elastischen Modell ohne Bruchmechanik wird simuliert, welche Schubspannungen in der Grenzfläche beim Anliegen der Abscherkraft auftreten unter der Annahme, dass der Diamant noch fest mit dem Hartmetall verbunden ist. Damit wird ein quasistatisches Verhalten abgebildet. Eigenspannungen werden bei dieser einfachen Betrachtung nicht mitberücksichtigt. Die Verschiebung des Meißels wird in kleinen Schritten so lange gesteigert, bist die Kraft in *x*-Richtung in der Lagerung in A der Kraft des Abscherversuchs entspricht.

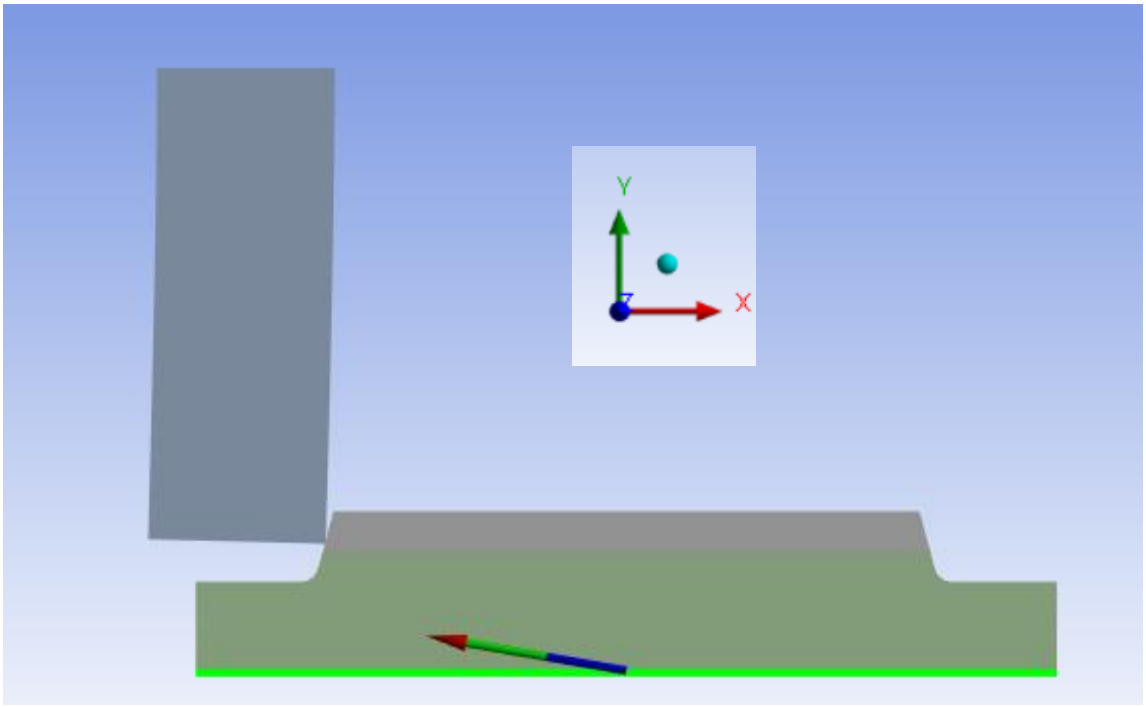


Abbildung 4.145: Kraftreaktion an der Lagerung von Diamant und Substrat bei Belastung durch den Meißel

Die Kraftreaktion in A entspricht dabei der in **Abbildung 4.145**. Hieraus wird ersichtlich, dass die *x*-Komponente der Kraft, die Scherkraft F_{Scher} tangential zur Grenzfläche, die Gesamtkraft dominiert. Der *y*-Anteil, die Normalkraft F_N normal zur Grenzfläche, kann in einem ersten Ansatz vernachlässigt werden.

Punktförmiger Kontakt bei verschiedenen Geometrien

In einem ersten Schritt wird der Kontakt zwischen Abschermeißel und der Flanke des Diamantfelds als punktförmig angenommen. Aus den Simulationen dieses Modells wird als Ergebnis die Schubspannung entlang der Grenzfläche für die drei im Experiment verwendeten Größen der Felder ausgegeben.

Der Pfad auf der Grenzfläche zwischen Punkt 1 und Punkt 2 ist in der **Abbildung 4.146** im Bereich a) dargestellt. Die gesuchte Schubspannung parallel zur Grenzfläche τ_{yx} ist im Spannungstensor im Bereich b) gezeigt. Die rein elastisch ohne Bruchmechanik simulierten Schubspannungen entlang der Grenzfläche bei Bruchlast für die drei unterschiedlichen Geometrien langes Feld, mittleres Feld und kurzes Feld sind im unteren Abbildungsteil c) gezeigt.

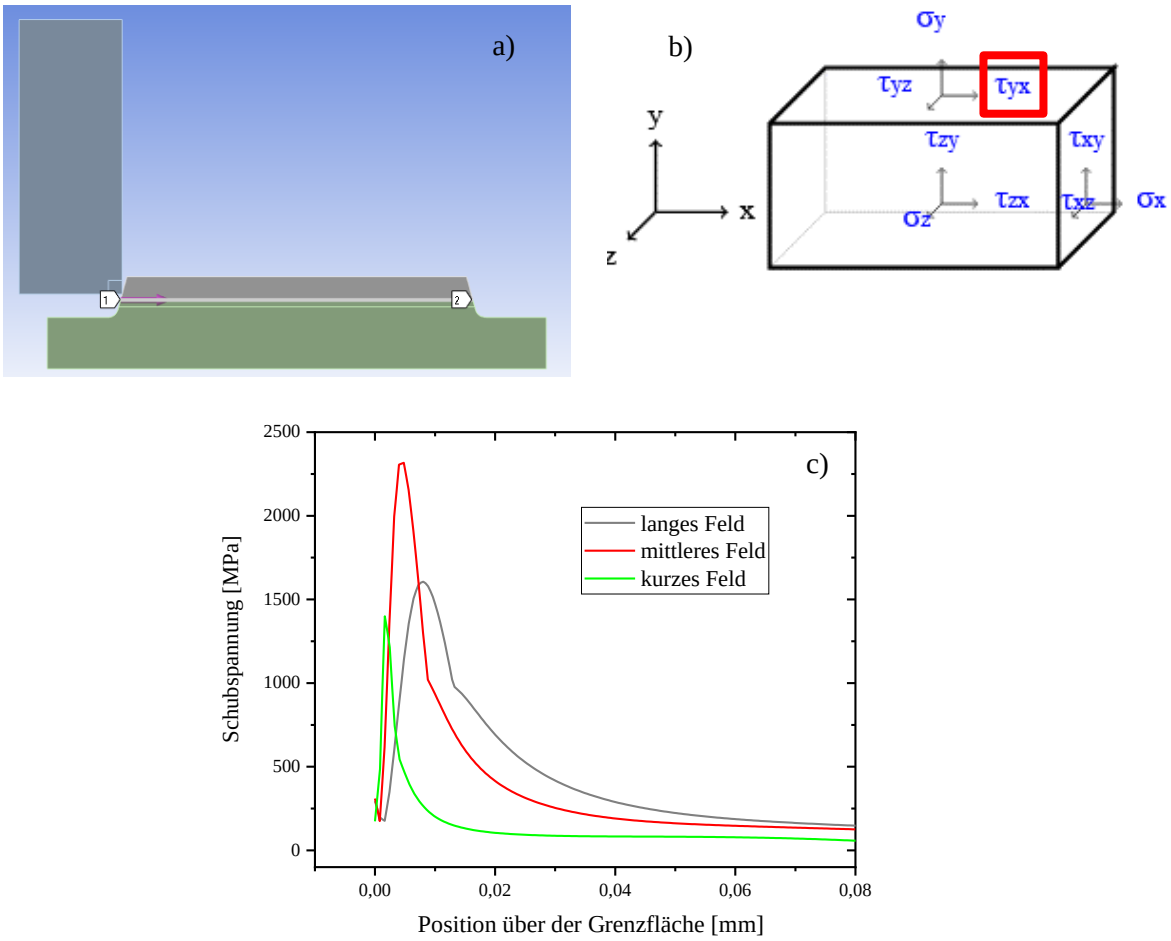


Abbildung 4.146: Beim FEM-Modell ohne Bruchmechanik simulierte Schubspannung an der Grenzfläche bei Punktbelastung. a) Position über der Grenzfläche zwischen Punkt 1 und Punkt 2, bei der die Schubspannung bestimmt wird. b) Spannungstensor mit markierter Schubspannung, die über die Simulation ermittelt. c) Schubspannung bei Abscherlast über der Position in der Grenzfläche bei den im Experiment verwendeten drei verschiedenen Geometrien der Diamantfelder.

Die simulierte Schubspannung in der Grenzfläche steigt mit zunehmendem Abstand zum Randpunkt der Grenzfläche zunächst schnell für alle drei Geometrien auf einen Maximalwert an und sinkt dann etwas langsamer ab. Da sich dieser Maximalwert nicht am Rand befindet, tritt in diesem Fall keine Singularität auf. In Bereichen mit größerem Abstand sinkt die Schubspannung auf vernachlässigbar kleine Werte ab.

Der Vergleich zwischen der technischen Schubspannung und der übe die elastische FEM-Simulation ermittelte maximale Schubspannung ist in **Abbildung 4.147** dargestellt. Sowohl bei der technischen als auch bei der simulierten Schubspannung liegen beim mittleren Feld die höchsten Werte vor, gefolgt vom langen Feld und kurzem Feld. Bei der Geometrie langes Feld und mittleres Feld ist die maximale simulierte Schubspannung um ca. das Achtfache größer als die technische Schubspannung und beim kurzen Feld um ca. das fünffache.

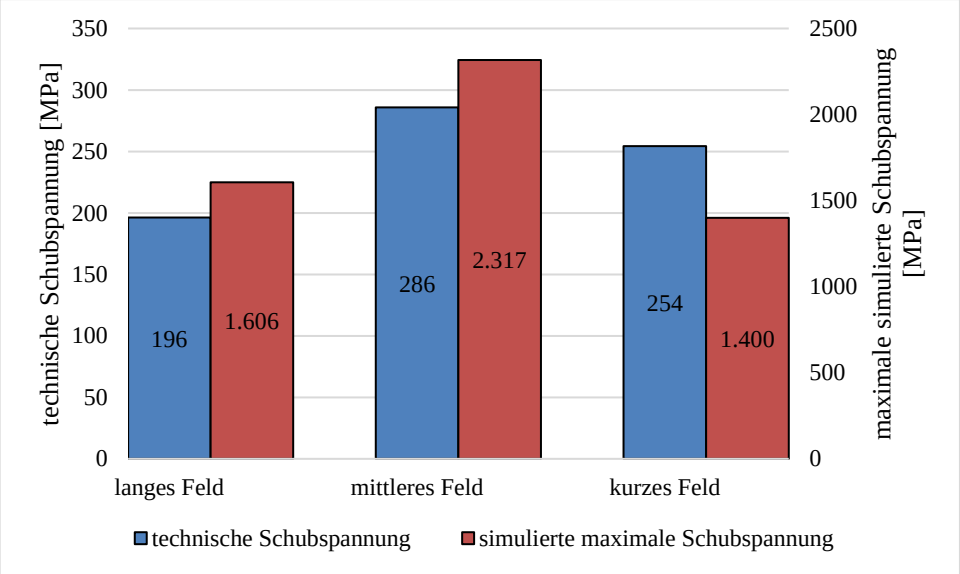


Abbildung 4.147: Vergleich zwischen technischer Schubspannung und simulierter maximaler Schubspannung der drei im Experiment verwendeten Geometrien langes Feld, mittleres Feld und kurzes Feld bei Abscherversuchen von einer nanokristallinen Diamantbeschichtung auf CTS20D. Zu beachten ist die unterschiedliche Skalierung bei technischer und simulierter Schubspannung.

Einfluss der Kontaktlänge auf die Schubspannungen in der Grenzfläche

Bei der obigen Betrachtung wird das in **Abbildung 4.144** gezeigte Modell umgesetzt, bei dem die Randbedingungen des Meißels über die Verschiebung *u* definiert ist. Der Abstand zwischen dem Lagerpunkt B zur Kontaktstelle zwischen Meißel und Diamantfeld ist dabei willkürlich gewählt wodurch die Steifigkeit des realen Systems nicht wiedergegeben wird. Durch die Kraft auf den Meißel an der Berührstelle kommt es sowohl zu einer Verbiegung des Meißels, als auch zu einer Drehung an der Lagerstelle aufgrund des anliegenden Drehmomentes, so dass der Meißel die Flanke des Diamantfeldes über eine gewisse Kontaktlänge berührt. Ein Verschleiß des Meißels sorgt zusätzlich für eine Veränderung der Geometrie des Meißels im belasteten Bereich, was die Kontaktfläche verlängert. Beim hier verwendeten Aufbau ist nicht eindeutig nachvollziehbar, welche Kontaktlänge sich tatsächlich einstellt.

Um den Einfluss der Kontaktlänge auf die Schubspannungen in der Grenzfläche trotzdem ermitteln zu können, wurde die Simulation bei verschiedenen Kontaktlängen durchgeführt. Dies ist für das mittlere Feld der Probe CTS20D nano umgesetzt. In **Abbildung 4.148** in Teilbereich a) ist die Definition die Kontaktlänge l_a des Meißels zum Diamantfeld dargestellt. Der Schubspannungsverlauf entlang der Grenzfläche bei verschiedenen Kontaktlängen ist dann im Teilbereich b) der Abbildung zu sehen. Zum Vergleich ist noch das Ergebnis der FEM-Simulation mit punktförmigem Kontakt eingezeichnet.

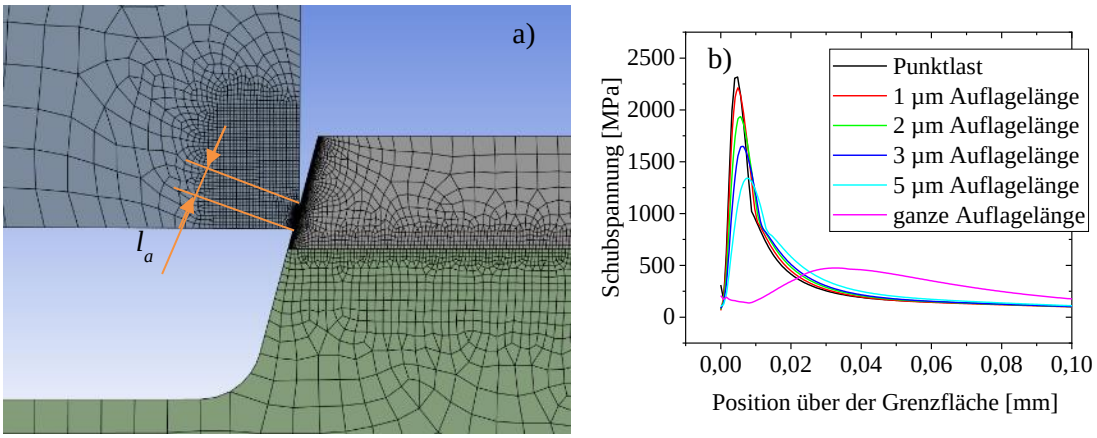


Abbildung 4.148: Einfluss der Kontaktlänge auf die Schubspannung in der Grenzfläche. a) Kontakt vom Abschermeißel auf die CVD-Diamantschicht mit einer Kontaktlänge l_a. b) Simulierte Schubspannungen in der Grenzfläche bei unterschiedlichen Kontaktlängen. Die Simulationen wurden für das nanokristalline Probenfeld auf CTS20D mit mittlerer Größe durchgeführt.

Für Punktbelastung, eine Kontaktlänge von 1, 2, 3 und 5 µm sowie über die gesamte Höhe des Diamantfeldes ist der Verlauf der Schubspannung über der Grenzfläche über die FEM-Simulation ermittelt. Bei allen Fällen steigt die Schubspannung mit zunehmendem Abstand zur Außenkante der Grenzfläche zunächst steil an, um dann nach Erreichen des Maximums wieder langsamer abzufallen. Je kleiner die Kontaktzone ist, desto höher steigt der Maximalwert der Schubspannung an und desto mehr verschiebt sich dieser Punkt zur Außenkante. Die maximale simulierte Schubspannung liegt bei Punktlast bei 2,3 GPa und bei flächiger Auflage über die gesamte Flankenhöhe der Diamantbeschichtung bei 474 MPa.

4.2.3.4 Fazit zu den Abscherversuchen

Prinzipiell ist es möglich, über Abscherversuche CVD-Diamantbeschichtungen an der Grenzfläche vollständig und am Stück delaminieren zu lassen und damit die Versagensschubspannung zu bestimmten. Bei Abscherversuchen delaminiert die Diamantschicht spröde und vollständig vom Hartmetallsubstrat. Die Grenzfläche ist damit die Schwachstelle bei tangentialer Belastung.

Wird der Angriffspunkt an der Flanke des Probenfeldes außen gewählt, so baut sich in der Grenzfläche keine gleichmäßige Schubspannung auf. Die Spannungen sind am Rand in der Nähe der Angriffsstelle höher als im Inneren der Probe.

Durch die verwendete Probenpräparation der Diamantfelder mit Hilfe von Femtosekundenlasern steht die Flanke der Felder nicht exakt senkrecht zur Oberfläche. Damit bildet sich beim Belasten der Flanke immer auch neben der tangentialen Abscherkraft eine Normalkraft zur Oberfläche aus und resultiert nicht in einer rein uniaxialen Belastung.

Die Lage des Abschermeißels beim Abscheren und die Kontaktlänge des Abschermeißels mit der Probe haben großen Einfluss auf die entstehenden Schubspannungen in der Grenzfläche. Durch den hohen Verschleiß des Meißels ändert sich die Kontaktlänge zwischen Meißel und Probe sehr schnell unkontrollierbar und deswegen undefiniert. Zudem ist die Steifigkeit der Aufnahme des Abschermeißels unbekannt, was ebenso unvorhersehbare Auswirkungen auf die Länge des Kontaktes zwischen dem Abschermeißel und dem Diamantfeld hat.

Da die Kontaktlänge des Abschermeißels zur Probe bei diesen Versuchen nicht zweifelsfrei bestimmt werden kann, kann die maximale Schubspannung in der Grenzfläche über die FEM-Simulation nur annähernd mit einem Wert zwischen 0,47 GPa und 2,3 GPa bestimmt werden. Die Simulation ergab aber maximale Schubspannungen zwischen 0,47 GPa und 2,3 GPa, wohingegen die beim Experiment bestimmte „technische“ Schubspannung von 286 MPa beim Ablösen in der Grenzfläche wirkt.

Es ist allerdings möglich, aus den Versuchsdaten eine „technische“ Schubspannung zu ermitteln und damit zumindest ansatzweise die Schichthaftung zwischen den einzelnen Proben zu vergleichen. Bei dieser zeigt sich eine leichte Tendenz von höheren Schichthaftungen bei dünneren Schichten innerhalb einer Probencharge. Mikrokristalline Schichten haften dabei auf DK120 besser als auf CTS20D. Bei nanokristallinen Schichten ist die Schichthaftung auf CTS20D im Mittel besser als auf DK120, wobei bei den Ergebnissen bei den nanokristallinen Proben eine sehr hohe Streuung auftrat.

4.2.4 Kantenbelastungsversuche

Mit Hilfe der Kantenbelastungsversuche soll anwendungsnah, bei Verwendung der Diamantschicht als Verschleißschutzschicht bei Zerspanungsanwendungen, das Versagensverhalten ermittelt werden. Das Funktionsprinzip der Kantenbelastungsversuche ist in Abschnitt 3.3.2.3 näher beschrieben.

Zunächst wird in diesem Abschnitt der Versuchsaufbau im Detail beschrieben. Es wurden dabei zwei unterschiedliche Arten der Prüfung durchgeführt, quasistatische Versuche und dynamische Dauerversuche. Die Durchführung der quasistatischen Versuche und deren statistische Auswertung sind erläutert. Diese Ergebnisse sind für die unterschiedlichen Probechargen untereinander verglichen. Es wird auf die Durchführung der dynamischen Kantenbelastungsversuche eingegangen. Die Experimente wurden auf diamantbeschichteten Hartmetallsubstraten durchgeführt und deren Ergebnisse sind aufgeteilt nach Morphologie der Diamantschicht aufgetragen.

Die quasistatischen Versuche sind dazu genutzt worden, um über ein FEM-Modell die beim Versagen auftretenden Spannungen zu ermitteln und somit die Versagenskriterien zu ermitteln. Dabei hat sich gezeigt, dass die Zugspannung in der Diamantschicht oberhalb des Eckeradius in der Grenzfläche hohe Werte erreicht, die mit Literaturwerten zum Zugspannungsversagen, siehe Tabelle 2.1, von CVD-Diamantschichten übereinstimmen. Diese zum Versagen führende Zugspannung wurde für die unterschiedlichen Probechargen ermittelt und untereinander verglichen. Es wird auch noch auf die beim Versagen herrschende Schubspannung in der Grenzfläche eingegangen.

4.2.4.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau für die Kantenbelastungsversuche ist **Abbildung 4.149** dargestellt, welcher für das Experiment in den Kraftstrang einer Universalprüfmaschine eingebaut ist. Im linken Teilbild ist ein Querschnitt durch das CAD-Modell des Aufbaus gezeigt und im rechten Teilbild dessen Umsetzung. Die diamantbeschichtete Vierkantprobe sitzt dabei auf einer auswechselbaren aufgebohrten Verschleißauflage aus Stahl. Die wechselbare Verschleißauflage ermöglicht es, verschiedene Probengeometrien in der gleichen Vorrichtung zu testen. Vierkantprobe und Verschleißauflage sind um 45° geneigt durch ihre Lage im Halter, der eine entsprechende Fräsung dafür aufweist. Die nach oben gerichtete Außenkante der Vierkantprobe wird während des Versuches durch den flachgeschliffenen Gegenkörper durch die Kraft F belastet. Der Gegenkörper ist aus einem Hartmetallrundstab gefertigt, welcher an zwei gegenüberliegenden Seiten flachgeschliffen ist. Die zylindrische Grundform des Gegenkörpers in dessen Aufnahmebohrung erlaubt ein Ausrichten der flachgeschliffenen Fläche auf die Außenkante der Vierkantprobe während der Belastung, so dass gewährleistet ist, dass die Kante gleichmäßig belastet wird.

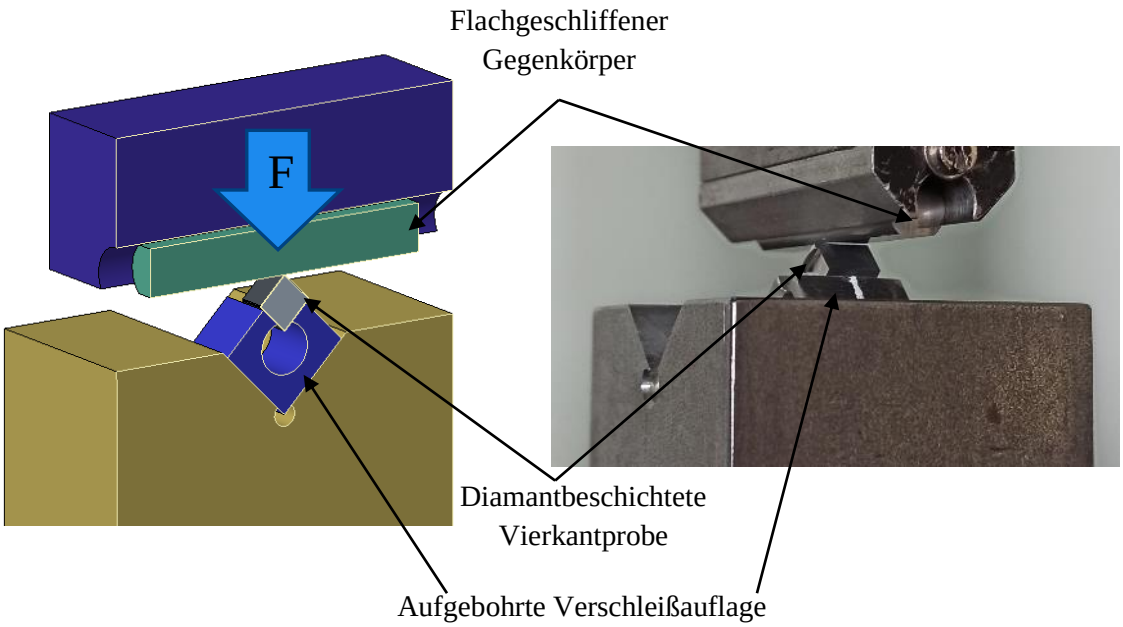


Abbildung 4.149: Querschnitt durch das CAD-Modell des Aufbaus des Kantenbelastungsversuches und dessen Umsetzung

Die Kantenbelastungsversuche wurden an einer Universalprüfmaschine 1445 „RetroLine“ von Zwick Roell durchgeführt mit einer Kraftmessdose bis maximal 10 kN Belastung.
In **Abbildung 4.150** ist die Frontalansicht auf den Kantenbelastungsversuch in verschiedenen Stadien des Versuchs gezeigt. Die Probe ist dabei unterhalb des Gegenkörpers auf der Verschleißauflage positioniert. Teilbild a) zeigt den Zustand vor der Prüfung. Der Gegenkörper besitzt noch einen geringen Abstand zur Probe und ist noch nicht ausgerichtet. Die Probe ist an den gesamten Außenflächen noch vollständig mit CVD-Diamant beschichtet. Für den Kantenbelastungsversuch wird die Probe nach oben gefahren und der Gegenkörper beginnt sich an der Außenkante der Vierkantprobe auszurichten. Sobald der Gegenkörper die Probe vollständig entlang der Kante berührt, steigt die Kraft auf die Kante. Je nach Versuchsart wird nun die Kraft auf die Außenkante unterschiedlich erhöht, bis die Diamantschicht in Bereich der Belastung nahe des Gegenkörpers sichtbar delaminiert. Dieser delaminierte Zustand der Probe ist in Teilbild b) zu sehen. Der hellere delaminierte Bereich unterhalb des flachgeschliffenen Gegenkörpers ist dabei deutlich erkennbar. Die Delamination begrenzt sich dabei auf die Stelle, bei der das Gegenstück auflag.
Die Versuche wurden an drei unterschiedlichen Bereichen der Außenkante einer Probe durchgeführt, wobei der Abstand zwischen Probenoberkante und der Mitte der Auflagestelle des Gegenkörpers verändert wurde. Die Auflagefläche des Gegenstücks betrug 5 mm. Zwischen den Kantenbelastungsversuchen liegt dabei mindestens ein Abstand von 4 mm. Für die Proben aus DK120 und CTS20D geschliffen von Barth sind dabei die Abstände zur Oberkante von 5 mm, 15 mm und 25 mm zur Mitte des Auflagepunktes des Gegenkörpers gewählt. Bei allen anderen Proben liegen diese Abstände zur Oberkante bei 5 mm, 14 mm und 23 mm. Dies entspricht auch den Messpositionen des Partikelstrahlversuchs.

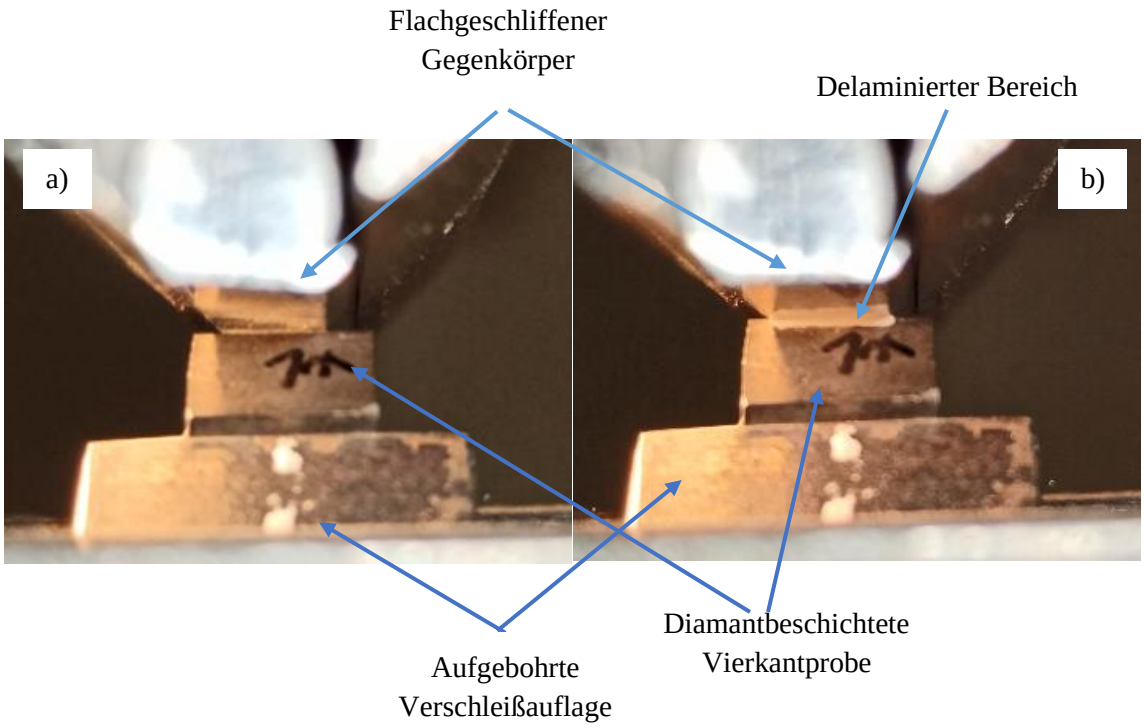


Abbildung 4.150: Ansichten auf den Kantenbelastungsversuch: a) Kantenbelastungsversuch vor Versuchsdurchführung: der flachgeschliffene Gegenkörper steht noch verdreht über der diamantbeschichteten Vierkantprobe, die auf der aufgebohrten Verschleißauflage positioniert wurde. b) Kantenbelastungsversuch nach Versuchsdurchführung: der flachgeschliffene Gegenkörper hat sich parallel zur Probe ausgerichtet. Von der diamantbeschichteten Vierkantprobe ist ein Bereich delaminiert und erscheint nun heller.

In **Abbildung 4.151** ist eine Vierkantprobe nach dem Kantenbelastungsversuch dargestellt. Im oberen Bereich a) ist dabei die Draufsicht auf die belastete Kante 2 abgebildet. Dabei ist der hellere Bereich, bei dem die Diamantschicht vom Substrat delaminiert ist, gut vom dunkleren Bereich mit Diamantbeschichtung zu unterscheiden. Die Diamantschicht ist auf beiden Flächen, die an die Kante 2 angrenzen, delaminiert. In b) ist eine Draufsicht der Fläche zu sehen, an der die Kante 2 anliegt. Darauf ist der in c) vergrößert dargestellte Bereich markiert. In c) ist das freigelegte Hartmetall gut zu erkennen. Ausbrüche des Hartmetalls sind dabei nicht zu beobachten, die Kante weist keine ausgeprägte Schartigkeit auf.

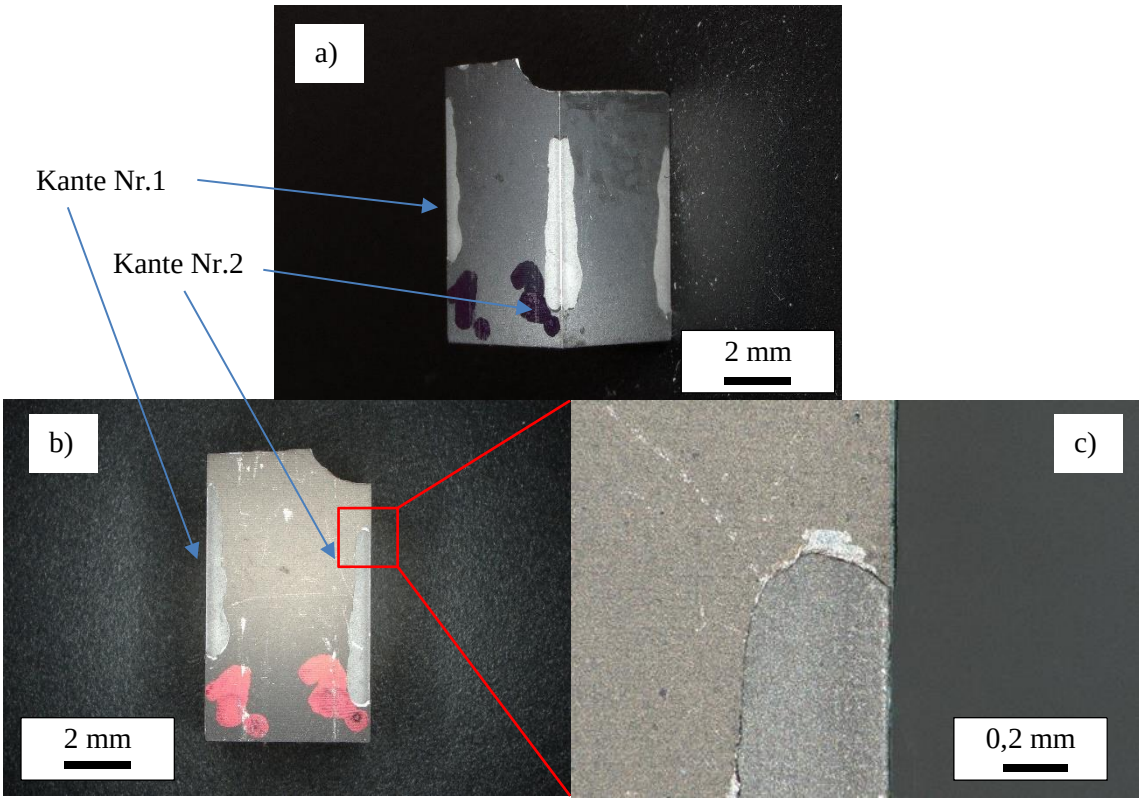


Abbildung 4.151: Optische Mikroskopaufnahmen einer Vierkantprobe nach Kantenbelastungsversuchen. a) Draufsicht auf die belasteten Kante Nr. 2. b) Draufsicht auf die gesamte Seitenfläche mit den belasteten Kante Nr. 1 (linke Kante) und Nr. 2 (rechte Kante). c) Vergrößerung von b).

Nach der Delamination konnte an der Bruchfläche über REM-Aufnahmen die Schichtdicke bestimmt werden, so dass zu bei jedem Kantenbelastungsversuches die zugehörige Schichtdicke vorliegt. Drei Beispiele von REM-Aufnahmen der Bruchfläche der verbleibenden Diamantschicht sind in **Abbildung 4.18** dargestellt. Darin ist auch erkennbar, dass die Bruchfläche der Diamantschicht nahezu senkrecht zur Grenzfläche verläuft. Die verbleibende Diamantschicht liegt direkt auf dem Hartmetall, es ist kein Spalt dazwischen zu sehen.

4.2.4.2 Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse der Kantenbelastungsversuche sind nach quasistatischen und dynamischen Versuchen aufgeteilt. Zunächst werden die quasistatischen Kantenbelastungsversuche beschrieben und darauf hin die dynamischen.

4.2.4.2.1 Quasistatische Kantenbelastungsversuche

Getestet wurden die Vierkantproben aller unterschiedlicher Probenchargen, beschrieben in Abschnitt 3.1.2 und zusammengefasst in Tabelle 3.3. Gemessen wurden an den vier Kanten von jeweils zwei Proben jeder Probencharge. Die Versuche wurden mit unterschiedlichem Abstand zur Probenoberkante durchgeführt und damit an Stellen mit unterschiedlicher Schichtdicke.

Bei den quasistatischen Kantenbelastungsversuchen wurde die Probe zunächst gegen den Gegenkörper bis zu einer Vorkraft von 50 N gefahren. Danach steigerte sich die Kraft linear mit einer Prüfgeschwindigkeit von 100 N/s, wobei der Kraftverlauf über den Weg der Traverse der Universalprüfmaschine gemessen wurde.

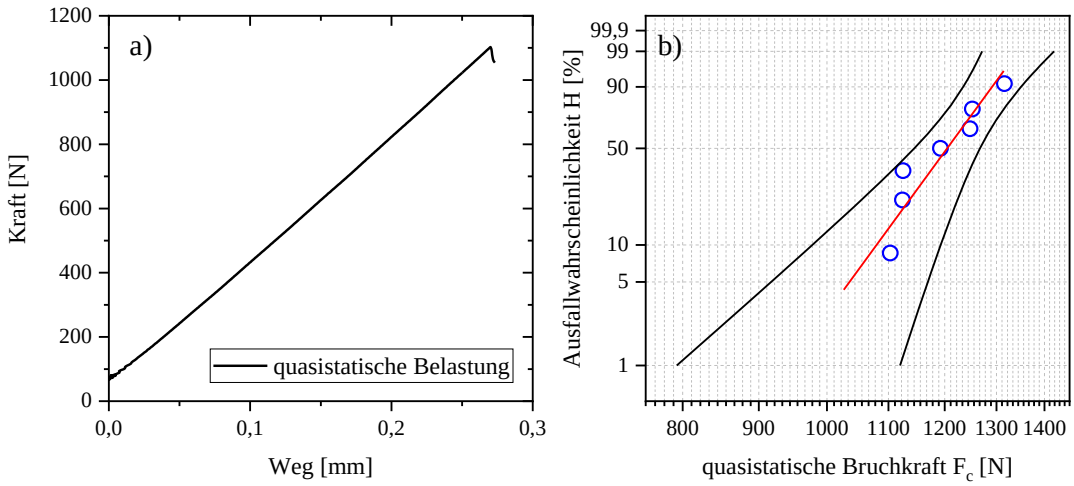


Abbildung 4.152: Versuchsergebnis der quasistatische Kantenbelastungsversuche a) Kraft-/ Wegverlauf eines quasistatischen Kantenbelastungsversuch; b) Weibullauswertung der Ausfallwahrscheinlichkeit über der quasistatischen Bruchkraft von sieben Kantenbelastungsversuchen der Probencharge DK120 Barth CC mikro bei einer Schichtdicke von 15 µm innerhalb eines Konfidenzintervals von 95 % (schwarze Linien)

In **Abbildung 4.152** sind die Versuchsergebnisse des Kantenbelastungsversuches an einer Probencharge mit mikrokristallinem Diamant beschichteten DK120-Hartmetallvierkantproben dargestellt, die mittlere Schichtdicke betrug dabei 15 µm. In Teilbild a) ist der Kraftverlauf über den Weg der Traverse der Universalprüfmaschine zu sehen. Ab Erreichen der Vorkraft steigt die Kraft linear bis zu einem Maximum an bevor diese schlagartig einbricht und der Versuch abgebrochen wird.
Die Auswertung aller maximalen Kraftwerte der einzelnen Kantenbelastungsversuche an dieser Probencharge nach Weibull ist in b) gezeigt. Dabei sind die maximalen Kraftwerte F_i der einzelnen Versuche aufgereiht nach der Häufigkeitsabschätzung nach der Blom-Gleichung (4.21)4.19), bei der n die Anzahl an Messungen ist und i die sortierte Position der Messung ist, als blaue Kreise eingezeichnet.

$$H = \frac{i-0{,}375}{n+0{,}25} \tag{4.21}$$

Der nach Weibull angepasste Verlauf der Wahrscheinlichkeit H, in rot eingetragen, ist dabei mit der Weibullformel, Gleichung (4.22), berechnet und entspricht dabei in guter Näherung dem Verlauf der einzelnen maximalen Werte der Bruchkraft. Über diese Anpassung lässt sich der Weibull-Modul m und die charakteristische Bruchkraft F_0 berechnen.

$$H = 1 - e^{-(\frac{F_i}{F_0})^m} \tag{4.22}$$

Der Weibull-Modul m beschreibt dabei die Steigung der Anpassung und damit die Streuung der Messwerte, wobei eine geringe Streuung einen hohen Wert für den Weibull-Modul m besitzt und die charakteristische Bruchlast F_0 den angepassten Wert für eine Ausfallwahrscheinlichkeit von 63,2 %. Das Konfindenzinterval von 95 % ist in schwarz in b) mit eingetragen.
Wie oben beschrieben, wurden Kantenbelastungsversuche jeder Kante einer Probe bei drei unterschiedlichen Abständen zur Probenoberkante durchgeführt. Da die Schichtdicke auf den Hartmetallstäben mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante bei allen hier eingesetzten Diamantschichten abnimmt, liegen bei den drei Messpositionen verschiedene Schichtdicken vor. D.h. damit kann auch der Einfluss der Schichtdicke auf das Delaminationsverhalten bei Kantenbelastung untersucht werden.

Kantenbelastungsversuche an Diamantschichten von CarbonCompetence

Über die Weibullverteilung, Gleichung (4.20) kann die Kraft der Kantenbelastung für eine Ausfallwahrscheinlichkeit von 10 %, 50 % und 90 % berechnet werden. Für die Beschichtungen von CarbonCompetence sind die auf diese Weise berechneten Kantenbelastungskräfte über der Schichtdicke bei unterschiedlichen Hartmetallsubstraten und Diamantschichtmorphologien berechnet und in **Abbildung 4.153** zusammengefasst. Dies ermöglicht einen direkten Vergleich der maximalen Kantenbelastung zwischen mikro- und nanokristallinen Diamantbeschichtungen.

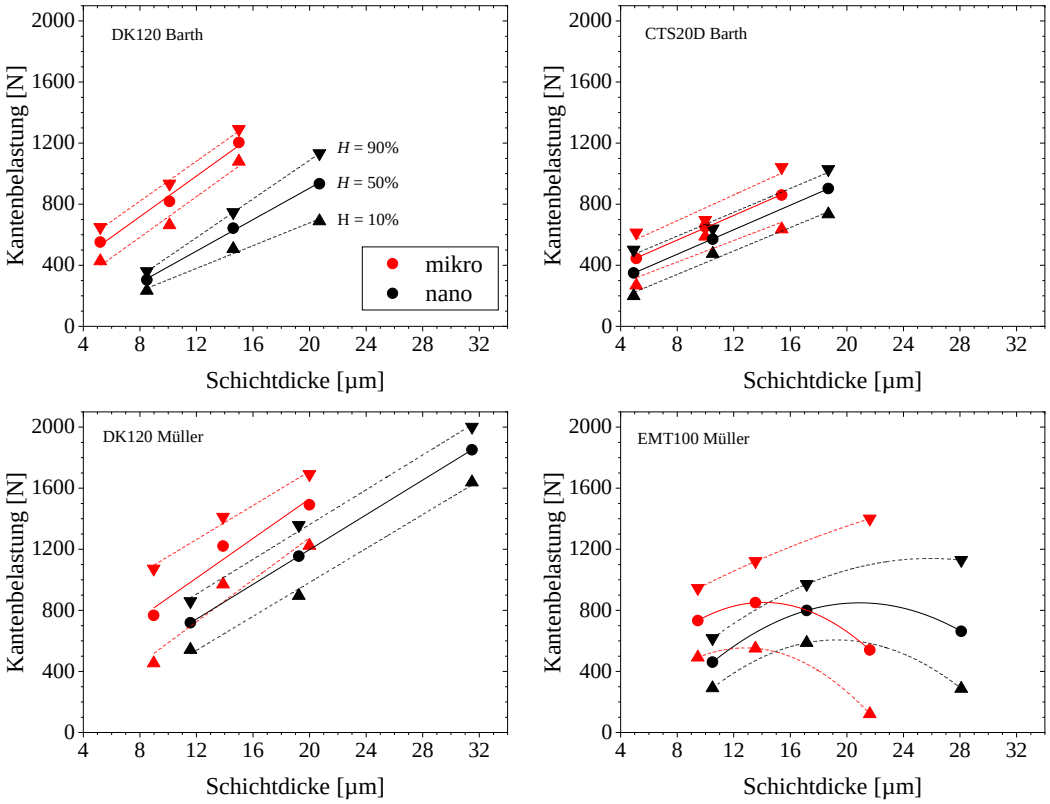


Abbildung 4.153: Quasistatische Bruchlast beim Kantenbelastungsversuch an von **CarbonCompetence** beschichteten Hartmetallvierkantproben über der Schichtdicke. Es kamen verschiedene Hartmetallsorten als Substrat zu Einsatz, in die Substrate wurde zudem von zwei unterschiedlichen Hartmetallschleifern der Vierkant geschliffen. Eingezeichnet sind die nach Weibull berechneten Ausfallwahrscheinlichkeiten $H = 10$ %, $H = 50$ % und $H = 90$ % der Bruchlast bei mikro- und nanokristalliner Diamantschichtmorphologie

Dabei sind die berechneten Werte für die mikrokristallinen Diamantschichten in rot markiert und die für nanokristalline Schichten in schwarz. Die Kraft bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit $H = 10$ % ist mit einem Dreieck nach oben, die bei $H = 50$ % mit einem Kreis und die mit $H = 90$ % mit einem Dreieck nach unten symbolisiert.

Bei den Substraten DK120 geschliffen von Barth, CTS20D geschliffen von Barth und DK120 geschliffen von Müller folgt die Bruchlast in Abhängigkeit der Schichtdicke gut einem linearen Verlauf weshalb für diese jeweils die lineare Approximation mit eingezeichnet ist. Beim Substrat EMT100 geschliffen von Müller ist diese lineare Abhängigkeit nicht zu erkennen, der Verlauf der Datenpunkte ist parabelförmig approximiert.

Bei allen Substraten sind die berechneten Werte der Bruchlast für mikrokristalline Schichten höher als für nanokristalline Beschichtungen.

Die analoge Auswertung der Kantenbelastung über der Schichtdicke ist in **Abbildung 4.154** jedoch geordnet nach der Morphologie der Diamantschicht für die unterschiedlichen Substrate aufgetragen. Dabei sind wiederum Kantenbelastungen mit einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 90$ % durch nach unten gerichtete Dreiecke dargestellt, die mit einer

Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50\ \%$ mit einem Punkt dargestellt und jene mit einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 10\ \%$ mit einem nach oben ausgerichtetem Dreieck.

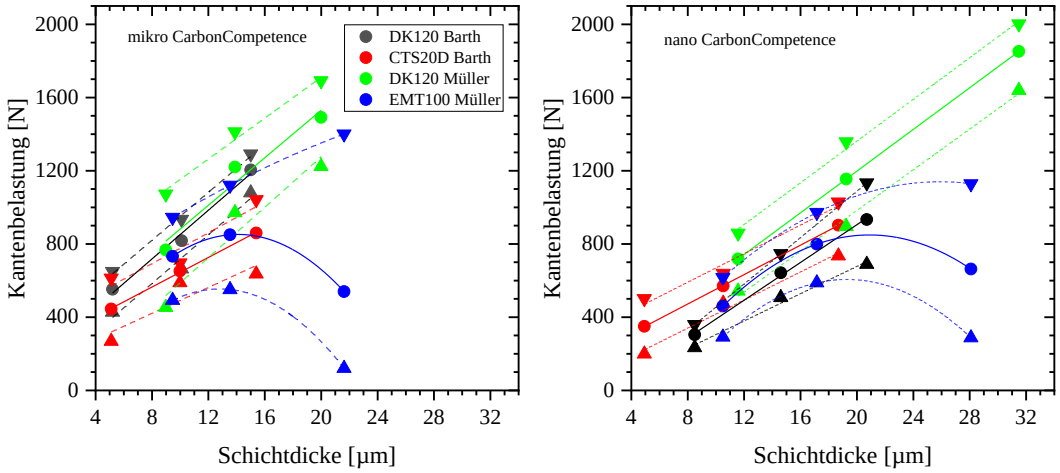


Abbildung 4.154: Quasistatischer Kantenbelastungsversuch: Vergleich zwischen den Hartmetallsorten und der Hartmetallschleifung bei gleicher Morphologie der von CarbonCompetence abgeschiedenen Diamantschichten. Die obere gestrichelte Linie einer Substratcharge repräsentiert dabei die Anpassung der Kantenbelastung bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 90\ \%$, die mittlere durchgezogene Linie bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50\ \%$ und die untere gestrichelte Linie bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 10\ \%$.

Daraus ist erkenntlich, dass bei mikrokristallinen Beschichtungen auf den Substraten aus DK120 und CTS20D eine hohe Übereinstimmung der berechneten Kantenbelastung in Abhängigkeit der Schichtdicke vorliegt und sich annähernd linear verhält. In der Tendenz haben die Beschichtungen auf DK120 geschliffen von Müller eine leicht höhere Kantenbelastung beim Versagen und auf CTS20D eine leicht niedrigere maximale Kantenbelastung. Die Streuung ist dabei bei den Beschichtungen auf DK120 geschliffen von Barth am geringsten. Die mikrokristallinen Diamantschichten auf EMT100 geschliffen vom Müller weichen jedoch von diesem Verhalten ab. Insgesamt streut die Wahrscheinlichkeit der maximalen Kantenbelastung weitaus stärker. Bei geringeren Schichtdicken stimmen die Werte für die Kantenbelastung mit denen der anderen Substrate noch überein, fallen aber im Mittel bei mittleren und hohen Schichtdicken stark ab.

Bei nanokristallinen Beschichtungen ist ein ähnliches Verhalten festzustellen. Ebenfalls ist bei den Substraten DK120 geschliffen von Barth, CTS20D geschliffen von Barth und DK120 geschliffen von Müller eine lineare Abhängigkeit der Kantenbelastung über der Schichtdicke erkennbar und die Werte der Kantenbelastung stimmen bei gleicher Schichtdicke bei diesen Schichtdicken nahezu überein. Bei Beschichtungen auf EMT100 geschliffen von Müller sinkt die Kantenbelastung bei hohen Schichtdicken im Vergleich zu den anderen Substraten stark ab und es ist wiederum kein lineares Verhalten der Kantenbelastung über der Schichtdicke erkennbar.

Der nach Weibull berechnete Modul für die untersuchten Beschichtungen von CarbonCompetence ist in **Abbildung 4.155** zusammengefasst. Der Weibull-Modul, als Maß für die Streuung von Messwerten mit hohen Werten bei geringer Streuung, liegt bei der Bruchspannung für Keramiken hoher Qualität bei Werten höher als 10 [Munz & Fett, 1989]. Diese Grenze ist im Diagramm ist zum Vergleich durch eine blaue gestrichelte Linie eingezeichnet. Das Verhalten der mikrokristallinen Schichten wird durch rote Balken repräsentiert und das der nanokristallinen Beschichtungen durch schwarze Balken. Die jeweilige mittlere Schichtdicke der Beschichtungen der Kantenbelastungsmessungen ist unterhalb der jeweiligen Balken eingetragen.

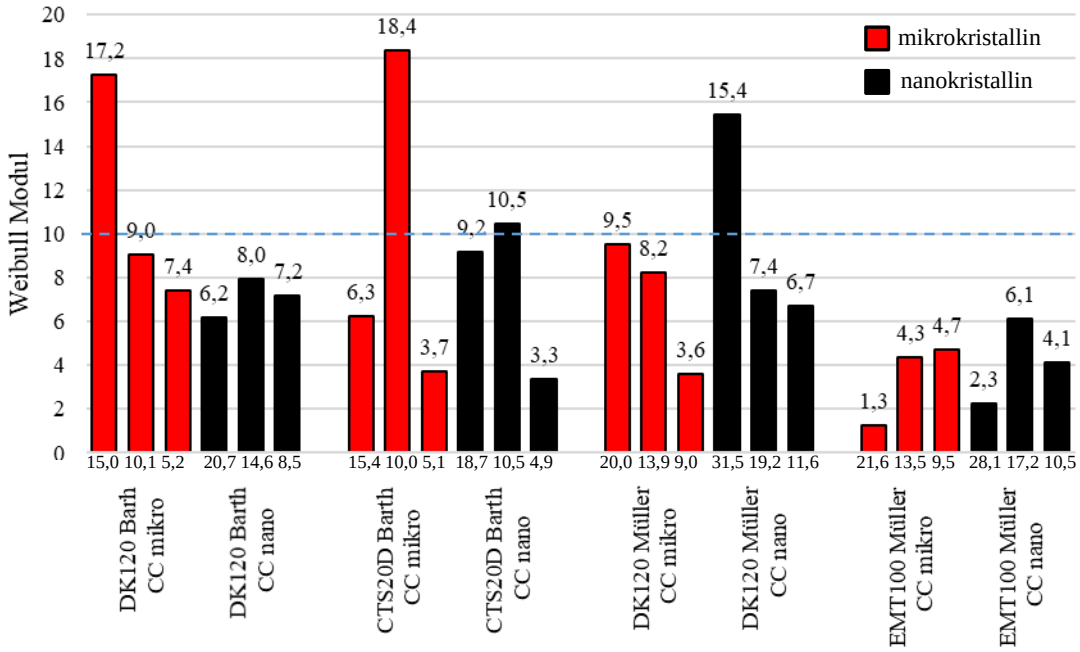


Abbildung 4.155: **Weibull-Modul** der Kantenbelastungsversuche mit Diamantbeschichtungen von **CarbonCompetence.** Unterhalb der Balken ist die entsprechende gemittelte Schichtdicke in Mikrometern der Probenreihe eingetragen. Die gestrichelte blaue Linie symbolisiert bei Keramiken die Grenze zu hoher Qualität nach [Munz & Fett, 1989]

Bei den meisten Schichtdicken und Chargen wird diese Grenze von einem Wert des Weibull-Moduls von 10 unterschritten. Lediglich bei der höchsten Schichtdicke der mikrokristallinen Beschichtung auf DK120 geschliffen von Barth, der 10 µm dicken mikrokristallinen Schicht auf CTS20D geschliffen von Barth und der 10,5 µm dicken Schicht nanokristallinen Schicht desselben Substrates sowie der 31,5 µm dicken nanokristallinen Diamantbeschichtung auf DK120 geschliffen von Müller wird der Wert von 10 überschritten. Bei den hohen Schichtdicken der mikro- und der nanokristallinen Diamantbeschichtung auf EMT100 geschliffen von Müller ist der Modul mit 1,3 bzw. 2,3 am niedrigsten.

Um die Bruchlasten der Beschichtungen auf den verschiedenen Substraten besser miteinander vergleichen zu können, sind die für die charakteristische Bruchlast ermittelten Werte durch deren Schichtdicke dividiert. Diese normierte charakteristische Bruchlast ist für die Beschichtungen von CarbonCompetence in **Abbildung 4.156** dargestellt.

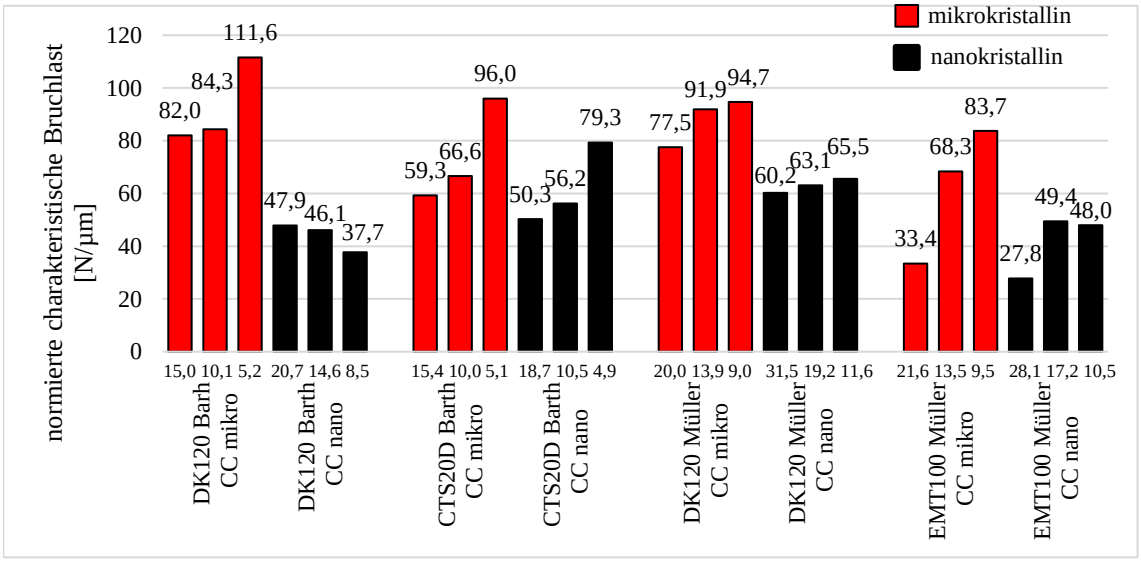


Abbildung 4.156: Über die Schichtdicke **normierte charakteristische Bruchlast** aus den Kantenbelastungsversuchen mit Diamantbeschichtungen von **CarbonCompetence.** Unterhalb der Balken ist die entsprechende gemittelte Schichtdicke in Mikrometern der Probenreihe eingetragen.

In der Abbildung sind dabei in rot die Balken, die mikrokristalline Schichten repräsentieren und in schwarz die Balken der normierten charakteristischen Bruchlast der nanokristallinen Beschichtung. Unterhalb jedes Balkens ist die mittlere Schichtdicke angegeben. Der linke Balken eines Substrates und Morphologie entspricht dabei immer den Messungen am nächsten zur Probenoberkante und entsprechend der rechte Balken der den Kantenbelastungsversuchen mit dem größten Abstand zur Probenoberkante.
Innerhalb eines Substrattyps haben die mikrokristallinen Beschichtungen bei gleichem Abstand zur Probenoberkante immer höhere Werte der charakteristischen normierten Bruchlast als die der nanokristallinen Beschichtungen.

Kantenbelastungsversuche an Diamantschichten von Weber Technologies

Die über die Weibullverteilung berechnete Kantenbelastung bei Ausfallwahrscheinlichkeiten von $H = 10\,\%$, $H = 50\,\%$ und $H = 90\,\%$ über der mittleren Schichtdicke sind für die Diamantbeschichtungen von Weber Technologies in **Abbildung 4.157** zusammengefasst. Dabei sind für die zusammengehörende Datenpunkte Approximationen eingezeichnet. Die Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 10\,\%$ ist über nach oben gerichtete Dreiecke und eine gestrichelte Linie dargestellt, die von $H = 50\,\%$ über Punkte und eine durchgezogene Linie sowie die von $H = 90\,\%$ von nach unten gerichteten Dreiecken und eine gestrichelte Linie. Die Ergebnisse sind sortiert nach dem Substrat, auf dem diese abgeschieden wurden.

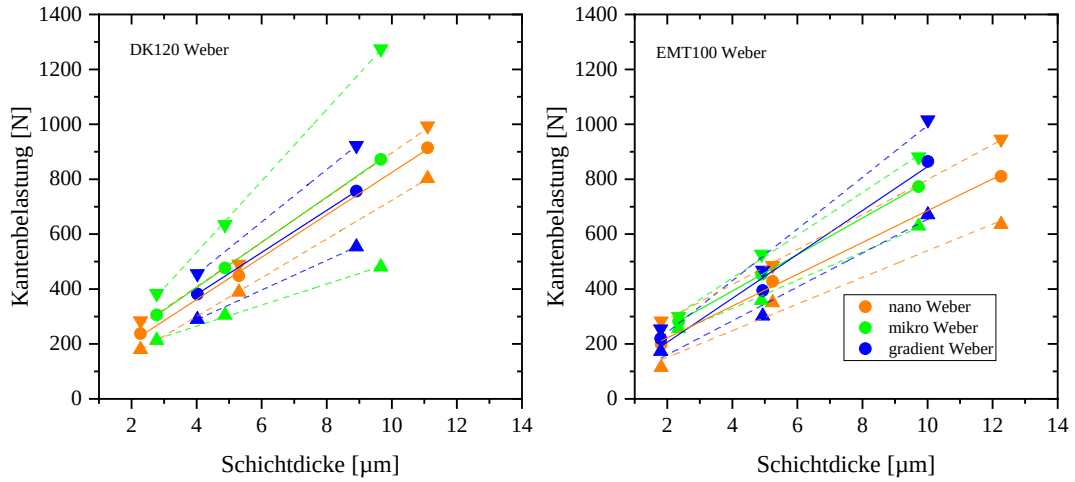


Abbildung 4.157: Quasistatischer Kantenbelastungsversuch: Vergleich zwischen den **Diamantbeschichtungen** von Weber Technologies bei **gleichem Substrat**

Bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50\,\%$ ist die Kantenbelastung der drei verschiedenen Morphologien auf dem Substrat DK120 nahezu identisch. Die Streuung ist zwischen den Morphologien nur sehr unterschiedlich, nanokristalline Schichten weisen die geringste Streuung auf gefolgt von Gradientenschichten und mikrokristalline Schichten haben die größte Streuung. Der Verlauf der Kantenbelastung bei unterschiedlichen Ausfallwahrscheinlichkeiten ist über die Schichtdicke für alle Morphologien nahezu linear ansteigend.

Auf dem Substrat EMT100 zeigen die mikrokristallinen Schichten und Gradientenschichten nahezu den selben linearen Verlauf der Kantenbelastung über der Schichtdicke. Im Vergleich zu den anderen Schichtarten liegt bei der nanokristallinen Schicht dagegen bei zunehmender Schichtdicke die Kantenbelastung der unterschiedlichen Ausfallwahrscheinlichkeiten bei niedrigeren Werten. Der Verlauf der nanokristallinen Beschichtung weicht auch etwas vom linearen Verhalten ab.

Dieselbe Auswertung der Kantenbelastung, berechnet nach der Ausfallwahrscheinlichkeit der Weibullverteilung, ist nach der Schichtmorphologie geordnet in **Abbildung 4.158** dargestellt. Hier ist ebenfalls die berechnete Kantenbelastung mit einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 10\,\%$ mit nach oben gerichteten Dreiecken dargestellt, jene mit einer Wahrscheinlichkeit von $H = 50\,\%$ durch Punkte eingezeichnet und die Kantenbelastung mit einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 90\,\%$ mit nach unten gerichteten Dreiecken. Die Approximationen sind für $H = 10\,\%$ und $H = 90\,\%$ Ausfallwahrscheinlichkeit gestrichelt eingezeichnet und die für $H = 50\,\%$ als durchgezogene Linie.

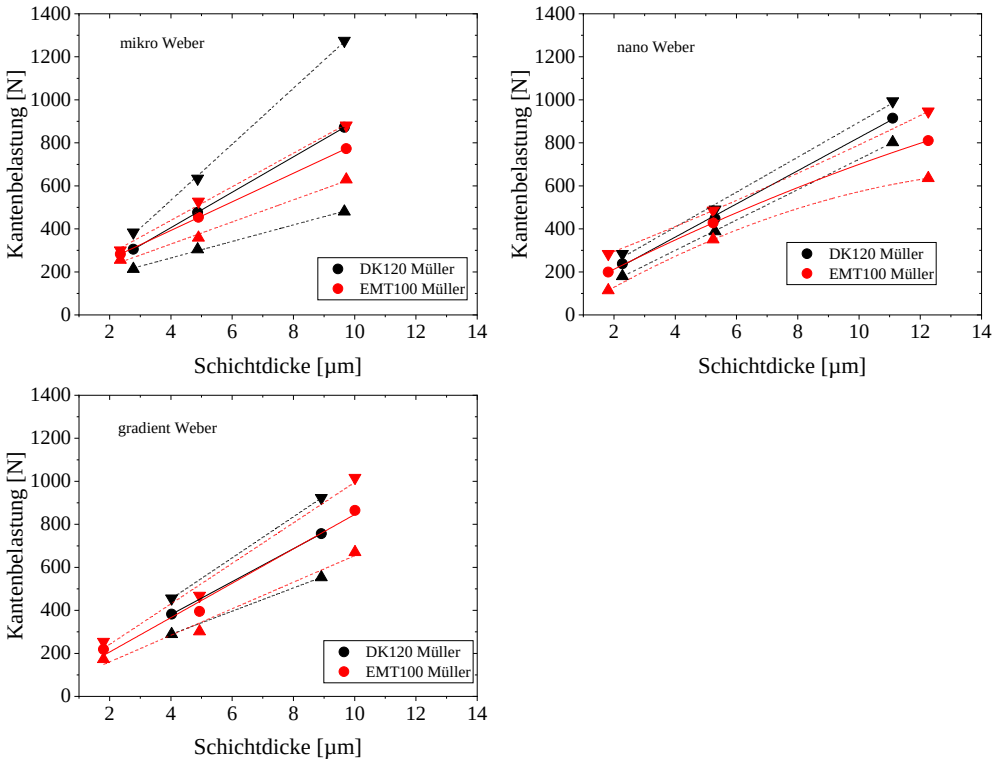


Abbildung 4.158: Quasistatischer Kantenbelastungsversuch: Vergleich zwischen den **Hartmetallsubstrat** bei **gleicher Beschichtung** von Weber

Bei mikrokristallinen Beschichtungen von Weber auf DK120 ist die Streuung der Kantenbelastung deutlich größer als auf dem Substrat EMT100. Auf DK120 ist die Kantenbelastung bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50\,\%$ höher als für Beschichtungen auf dem Substrat EMT100. Nanokristalline Schichten zeigen unabhängig vom Substrat ein ähnliches Verhalten, lediglich bei höheren Schichtdicken sinkt die Kantenbelastung für Beschichtungen auf EMT100 im Vergleich zu DK120 ab. Die berechnete Ausfallwahrscheinlichkeit der Gradientenschichten ist unabhängig vom Substrat nahezu identisch.

Der ermittelte Weibull-Modul der maximalen Kraft beim Kantenbelastungsversuch der Beschichtungen von Weber Technologies sind in **Abbildung 4.159** dargestellt. Dazu ist wiederum eine gestrichelte blaue Linie, die die Grenze von einem Wert von 10 für den Weibull Modul für Keramiken hoher Qualität nach [Munz & Fett, 1989] eingezeichnet.

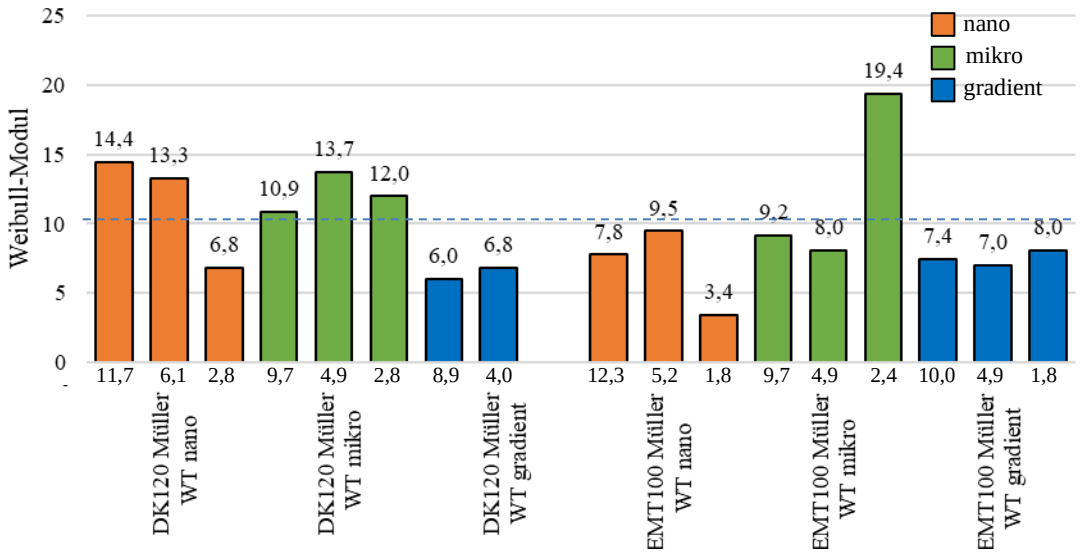


Abbildung 4.159: Weibull-**Modul** der Kantenbelastungsversuche mit Diamantbeschichtungen von **Weber Technologies.** Unterhalb der Balken ist die entsprechende gemittelte Schichtdicke der Probenreihe in Mikrometern eingetragen. Die gestrichelte blaue Linie symbolisiert als Vergleich den Weibull-Modul mit dem Übergang zu Keramiken hoher Qualität nach [Munz & Fett, 1989]

Bei nanokristallinen Beschichtungen auf DK120 geschliffen von Müller überschreitet der Weibull-Modul bei Schichtdicken von 11,7 und 6,1 µm die Grenze von einem Wert von 10 für den Weibull-Modul. Ebenfalls ist dies bei allen mikrokristallinen Diamantbeschichtungen auf DK120 geschliffen von Müller der Fall, beim Substrat EMT100 geschliffen von Müller nur bei der mikrokristallinen Beschichtung mit einer Schichtdicke von 2,4 µm.

Die normierte charakteristische Bruchlast, bei der die charakteristische Bruchlast durch die Schichtdicke dividiert wird, ist bei Diamantbeschichtungen von Weber Technologies in **Abbildung 4.160** aufgeteilt nach der Schichtdicke zusammengestellt.

Bei den Diamantbeschichtungen auf DK120 geschliffen von Müller weisen mikrokristalline Schichten unabhängig von der Schichtdicke die höchsten Werte der normierten charakteristischen Bruchlast auf, gefolgt von den Gradientenschichten, während die nanokristallinen Schichten die geringsten Werte dafür aufweisen. Bei Schichten auf EMT100 geschliffen von Müller besitzen jeweils die dünnsten Schichten der jeweiligen Morphologie die höchsten Werte der normierten charakteristischen Bruchlast.

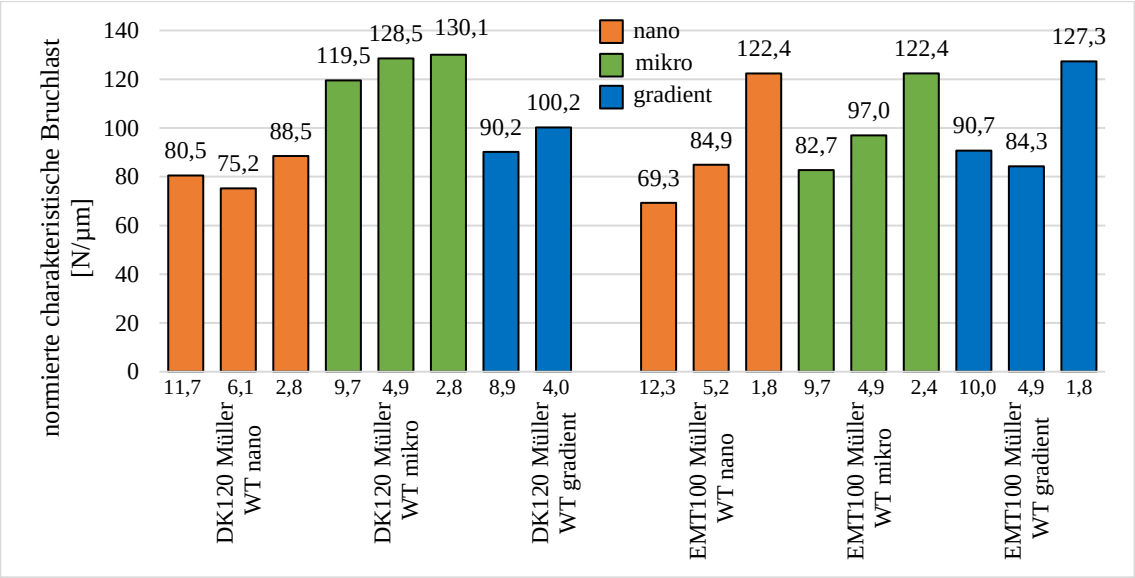


Abbildung 4.160: **Über** die Schichtdicke **normierte charakteristische Bruchlast** aus den Kantenbelastungsversuchen an Diamantbeschichtungen von **Weber Technologies.** Unterhalb der Balken ist die entsprechende gemittelte Schichtdicke in Mikrometern der Probenreihe eingetragen.

Vergleich der Kantenbelastungsergebnisse zwischen Schichten von CarbonComptenece und Weber Technologies

Ein Vergleich der nach den Ausfallwahrscheinlichkeiten berechneten Kantenbelastungen in Abhängigkeit der Schichtdicke zwischen den Beschichtungen der beiden Diamantbeschichter CarbonCompetence und Weber Technologies ist in der **Abbildung 4.161** dargestellt. Dabei symbolisieren nach unten gerichtete Dreiecke eine Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 90$ %, Punkte eine Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50$ % und nach oben gerichtete Dreiecke eine Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 10$ %. Es werden Ergebnisse der Kantenbelastungsversuche bei gleichem Substrat und gleicher Schichtmorphologie verglichen. In schwarz ist die Kantenbelastung der Schichten von CarbonCompetence dargestellt und die rot die von Weber Technologies.

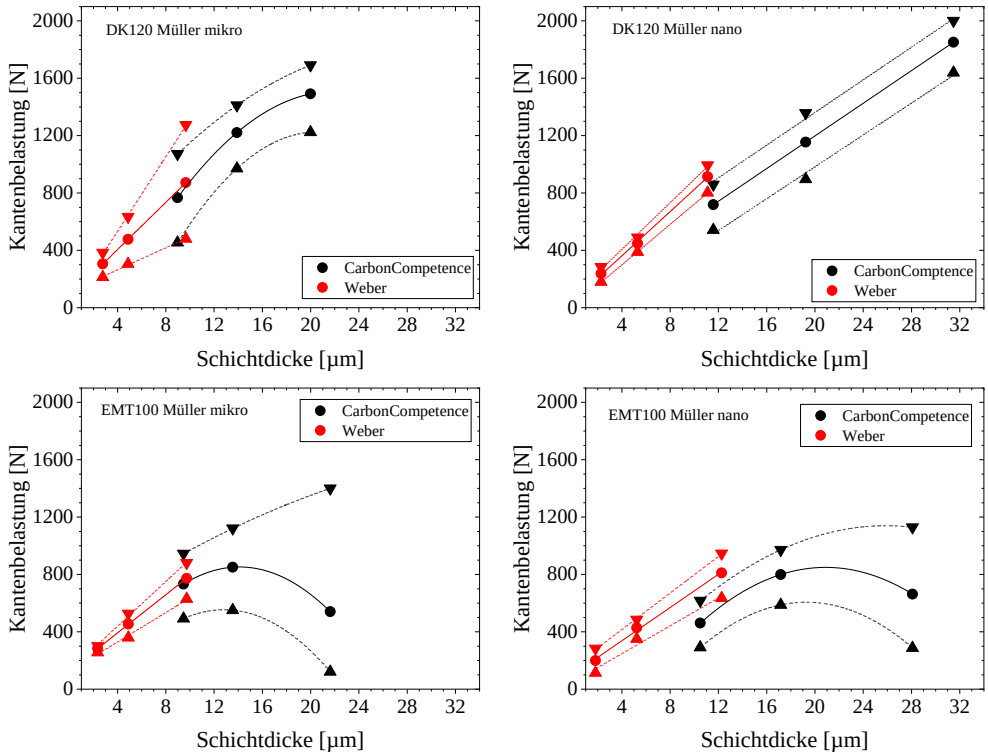


Abbildung 4.161: Quasistatischer Kantenbelastungsversuch: Vergleich zwischen den Diamantschichten der zwei Beschichter CarbonCompetence und Weber bei gleichem Substrat

Die Schichtdicken der Proben der unterschiedlichen Diamantbeschichter überdecken sich nur in einem geringen Bereich. In diesem Überlappbereich handelt es sich bei den Proben von Weber Technologies dabei um den oberen Abschnitt der Proben, also nahe der Probenoberkante, und bei den Proben beschichtet von CarbonCompetence um den unteren Abschnitt der Proben mit großem Abstand zur Probenoberkante.

Bei den mikrokristallinen Schichten auf DK120 geschliffen von Müller und EMT100 geschliffen von Müller liegen in dem Überlappbereich die für die verschiedenen Ausfallwahrscheinlichkeiten berechneten Kantenbelastungen nahezu deckungsgleich. Bei den nanokristallinen Beschichtungen auf DK120 geschliffen von Müller und EMT100 geschliffen von Müller wird bei den Beschichtungen von CarbonCompetence ein Versatz der berechneten Kantenbelastungen nach unten beobachtet.

4.2.4.2.2 Dynamische Kantenbelastungsversuche

Neben den quasistatischen Versuchen, bei denen die Kraft auf die Kante der Probe linear gesteigert wurde, wurden auch dynamische Dauerversuche durchgeführt, bei denen die Kraft auf die Probenkante möglichst gleichmäßig zyklisch eingeleitet wurde. Dies ermöglicht Aussagen über das mechanische Zeitverhalten des Systems Diamantbeschichtung auf Hartmetallsubstrat zu treffen.

In **Abbildung 4.162** ist von einem dynamischen Kantenbelastungsversuch ein beispielhafter Kraftverlauf über einer Prüfdauer von 10 s gezeigt. Dabei wiederholt sich der Kraftanstieg von der Kraft bei Unterlast F_U zur Kraft bei Oberlast F_O annähernd zyklisch. Die Frequenz beträgt dabei im Mittel 0,6 Hz.

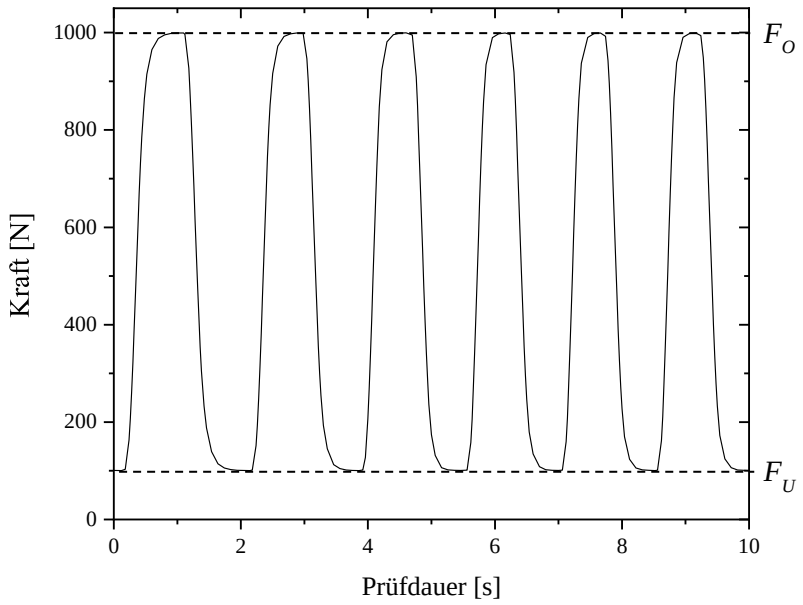


Abbildung 4.162: Beispielhafter Kraftverlauf beim dynamischen Kantenbelastungsversuch über die Prüfzeit mit eingezeichneter Oberlast F_O und Unterlast F_U

Für alle Versuche wurde ein Lastverhältnis von R_L = 0,1 gewählt. Das Lastverhältnis berechnet sich aus dem Verhältnis der Kraft bei Unterlast F_U zur Kraft bei Oberlast F_O, Gleichung (4.23). Es handelt es sich also um Dauerversuche mit schwellender Druckbelastung.

$$R_L = \frac{F_U}{F_O} \tag{4.23}$$

Zur Überwachung des Zustandes der Probe wurde diese während des Dauerversuches kontinuierlich mit einer Kamera überwacht, welche jede Minute ein Bild der Probe aufgenommen hat. Der Zeitpunkt der Delamination kann deswegen mit der Anzahl der durchgeführten Belastungszyklen korreliert werden.

Durchgeführt wurden Dauerversuche an Proben beschichtet von CarbonCompetence auf DK120, geschliffen von Barth und auf Proben aus DK120 geschliffen von Müller. Die Ergebnisse der Dauerversuche sind für mikrokristallin beschichtete Proben in **Abbildung 4.163** zu sehen und für nanokristallin beschichtete Proben in **Abbildung 4.164**. Dabei sind die einzelnen Proben bei unterschiedlichem Abstand zur Oberkante untersucht worden. Die mittlere Schichtdicke der Diamantschicht bei diesem Abstand zur Oberkante ist mit angegeben. An denselbenPositionen wurden ebenso quasistatische Versuche durchgeführt. Die Ausfallwahrscheinlichkeiten nach den quasistatischen Versuchen sind im linken Bereich der Diagramme eingetragen, wobei ein nach oben gerichtetes Dreieck eine Ausfallwahrscheinlichkeit von H = 10 % symbolisiert, ein Punkt eine Ausfallwahrscheinlichkeit von H = 50 % und ein nach unten gerichtetes Dreieck eine Ausfallwahrscheinlichkeit von H = 90 %.

Die Anzahl der Belastungszyklen bis zur Delamination der Diamantschicht ist für jeden einzelnen Dauerversuch bei einer bestimmten Kraft bei Oberlast F_O mit einem Kreuz dargestellt. Diese spiegeln das Zeitverhalten des Systems Diamantschicht auf Hartmetall bei dieser Form der Belastung wieder. Ist nach ca. einer Million Zyklen die Diamantschicht nicht delaminiert, wurde der Dauerversuch abgebrochen. Diese Durchläufer sind mit einem Kreuz innerhalb eines Kreises eingetragen.

Die Anzahl der Zyklen N ist logarithmisch aufgetragen. Bei dieser logarithmischen Auftragung lässt sich die Kraft der Oberlast F_O über die die Punkte des Zeitverhaltens mit der Gleichung

(4.24) linear anpassen, dabei ist m die Steigung der Geraden und $F_{0,Dauer}$, die theoretische Kraft des Dauerversuches bei der die Probe während des ersten Zyklus delaminiert.

$$F_O = m * \ln(N) + F_{0,Dauer} \quad (4.24)$$

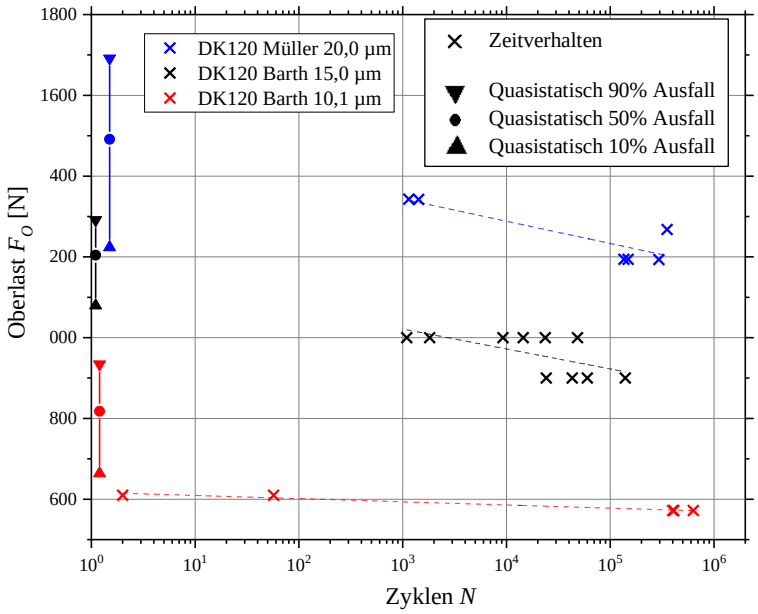


Abbildung 4.163: Dynamische Kantenbelastungsversuche an **mikrokristallinem Diamant abgeschieden von CarbonCompetence**. Das jeweilige Hartmetallsubstrat, der Hartmetallschleifer und die Schichtdicke der Diamantschicht sind angegeben. Das quasistatische Bruchverhalten der jeweiligen Probencharge ist im linken Bereich dargestellt. Die logarithmische Annährung der über die Zeit ausgefallenen Proben sind gestrichelt dargestellt.

Insgesamt wurden die Dauerversuche an den mikrokristallinen Diamantschichten nur bei wenigen Lastniveaus durchgeführt. Dies erschwert es, belastbare Aussagen über das Dauerverhalten zu treffen.

Bei allen durchgeführten Dauerversuchen an mikrokristallinen Schichten kam es zur Delamination. Besonders auffällig ist dies bei den Schichten auf DK120 geschliffen von Müller mit einer Schichtdicke von 20 µm bei denen ein Großteil der Dauerversuche oberhalb der quasistatischen Ausfallwahrscheinlichkeit von H = 10 % stattgefunden haben, die also mit einer Wahrscheinlichkeit von über H = 10 % schon während des ersten Zyklus brechen sollten.

Im Vergleich zu mikrokristallinen Beschichtungen auf DK120 geschliffen von Müller mit einer Schichtdicke von 20 µm weisen die Proben auf Substraten aus DK120 geschliffen von Barth mit einer Schichtdicke von 15 µm eine höhere Streuung auf.

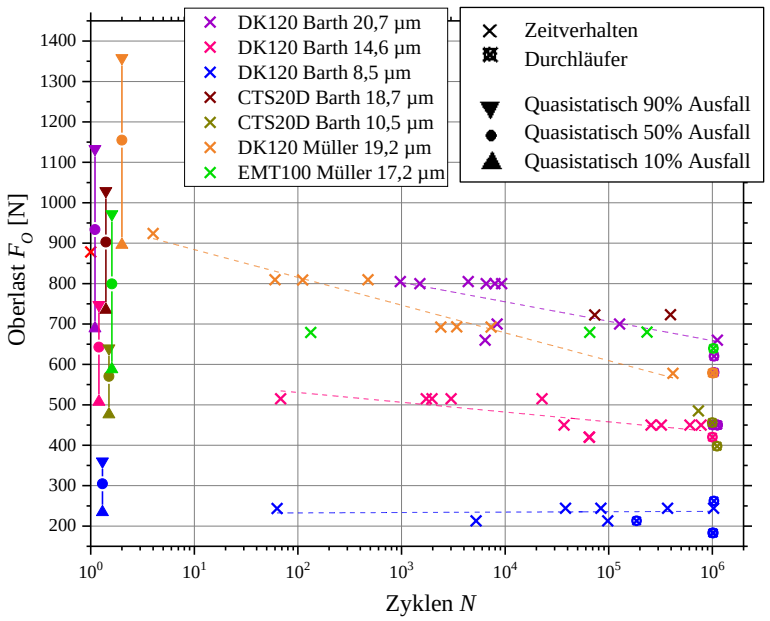


Abbildung 4.164: Dynamische Kantenbelastungsversuche an **nanokristallinem Diamantbeschichtungen von CarbonCompetence**. Das jeweilige Hartmetallsubstrat, der Hartmetallschleifer und die Schichtdicke der Diamantschicht sind angegeben. Das quasistatische Bruchverhalten der jeweiligen Charge ist im linken Bereich dargestellt. Die logarithmische Annährung der über die Zeit ausgefallenen Proben sind gestrichelt dargestellt.

Neben zahlreichen Messungen mit Delamination konnten bei Dauerversuchen mit nanokristallinen Beschichtungen auch Proben mit einer Million Zyklen belastet werden, ohne dass diese delaminiert sind.

Gut lassen sich die drei Probenreihen auf DK120 geschliffen von Barth mit unterschiedlicher Schichtdicke bei 20,7 µm, 14,6 µm und 8,5 µm vergleichen, da eine relativ hohe Anzahl an Messungen bei unterschiedlichen Lastniveaus durchgeführt wurde. Dabei ist erkennbar, dass mit abnehmender Schichtdicke auch das Zeitverhalten abnimmt. Dies ist an der geringeren negativen Steigung der logarithmischen Annäherung der über die Zeit ausgefallenen Proben bei den niedrigeren Schichtdicken zu erkennen. Dies kann auf eine höhere Streuung der Anzahl der Zyklen bis zur Delamination bei dünneren Schichten zurückgeführt werden.

Eine sehr hohe Streuung der Anzahl der Zyklen liegt ebenfalls bei der Beschichtung auf EMT100 vor, die aber mit 17,2 µm eine relativ hohe Schichtdicke besitzt.

Das stärkste Zeitverhalten mit der größten Steigung der logarithmischen Annäherung liegt bei Proben mit der 19,2 µm dicken nanokristalliner Beschichtung auf dem Hartmetallsubstrat DK120 geschliffen von Müller vor. Bemerkenswert ist dabei, dass die Zyklenanzahl keine besonders hohe Streuung aufweist.

Bei nanokristallinen Beschichtungen auf CTS20D geschliffen von Barth ist das Lastniveau im Vergleich zur möglichen quasistatischen Belastung sehr hoch bei Proben, die eine Zykluszahl von einer Million erreicht haben ohne auszufallen.

4.2.4.3 Simulation der Kantenbelastungsversuche

Um die Spannungen bei der quasistatischen Belastung bei Delamination beim Kantenbelastungsversuch zu erhalten, wurden 2D-FEM-Simulationen durchgeführt. Im Folgenden wird deren Aufbau und Ergebnisse aufgeführt.

Aufbau Simulationsmodell

Um den Kantenbelastungsversuch zu simulieren, wird ein zweidimensionales Geometriemodell verwendet. Dies spart im Vergleich zum dreidimensionalen Modell stark an Rechenzeit und kann deshalb eingesetzt werden, da das Modell entlang der Längsachse symmetrisch ist und im

Vergleich zur Verschiebung in Belastungsrichtung ein annähernd ebener Dehnungszustand in dieser Achse vorliegt.

Der Aufbau des FEM-Modells für den Kantenbelastungsversuch ist in **Abbildung 4.165** b) und c) dargestellt. Dabei wird die Probengeometrie der REM-Aufnahme der Bruchfläche im Querschnitt, Teilbild a), nachgebildet. Es wird davon ausgegangen, dass sich die Diamantschicht mit einer gleichmäßigen Schichtdicke um das Hartmetallsubstrat legt und alle Proben einer Probencharge denselben Eckenradius besitzen. Aus den REM-Untersuchungen wird der Eckenradius aus **Abbildung 4.29** entnommen und die Schichtdicke nach Abschnitt 4.1.1.2.4. Die Rauheit an der Oberfläche der Diamantschicht oder an der Grenzfläche wird im FEM-Modell nicht mitberücksichtigt.

Das Hartmetallsubstrat ist als grünes Quadrat im Teilbild b) dargestellt. Dieses wird an der Kante B in *y*-Richtung gelagert und an der Kante C in *x*-Richtung. Teilbild c) ist eine Ausschnittsvergrößerung von b), bei der der Gegenkörper als blaues Rechteck eingezeichnet ist, welcher an der Kante A die Verschiebung *u* in *y*-Richtung erfährt. Die gleichmäßig dicke, grau dargestellte Diamantbeschichtung berührt am Beginn der Simulation den Gegenkörper tangential.

Bei den Beschichtungen „nano“ wird davon ausgegangen, dass die Morphologie der Diamantschicht homogen ist und deswegen auch die mechanischen Eigenschaften überall in der Diamantschicht gleich sind.

Die Simulation der Kantenbelastungsversuche mit den Schichten „mikro“ ist auf zwei Arten durchgeführt worden. Im ersten, einfacheren Fall sind die mechanischen Eigenschaften in der Diamantschicht homogen und besitzen an allen Stellen die mechanischen Eigenschaften von mikrokristallinem Diamant.

Über die Raman Messungen hat sich herausgestellt, dass nicht-nanokristalline Diamantbeschichtungen zu Beginn des Beschichtungsprozesses mit einer sogenannten „*Seeding*-Phase“ abgeschieden wurden und deshalb bei diesen Schichten in Bereichen nahe der Grenzfläche eine andere Morphologie vorherrscht. Dies wurde beim Aufbau eines weiteren Modells für die FEM-Simulation von Proben mit der Beschichtung „mikro“ insofern berücksichtigt, dass die Diamantschicht in einem Abstand von bis zu 2 µm zur Grenzfläche die mechanischen Eigenschaften von nanokristallinem Diamant zugewiesen sind und nur der obere Bereich der Schicht mit den mechanischen Eigenschaften von mikrokristallinem Diamant eingestellt ist. Bei diesem Modell liegt also eine nanokristalline Zwischenschicht zwischen dem Hartmetallsubstrat und der eigentlichen mikrokristallinen Diamantschicht.

Die mechanischen Eigenschaften der Diamantschichten sind wiederum der Literatur entnommen, siehe Abschnitt 4.1.11.2 und für die Steifigkeit des Hartmetallsubstrates sind die in Abschnitt 4.1.9 ermittelten Werte des E-Moduls über die Ultraschallmessungen verwendet.

Es wird davon ausgegangen, dass zwischen Diamantbeschichtung und Gegenkörper ein reibungsloser Kontakt vorliegt. Zwischen Diamantschicht und Hartmetallsubstrat herrscht dagegen ein Verbund. Eine Bruchmechanik wird nicht berücksichtig, ebenso wenig wie Eigenspannungen im Bauteil.

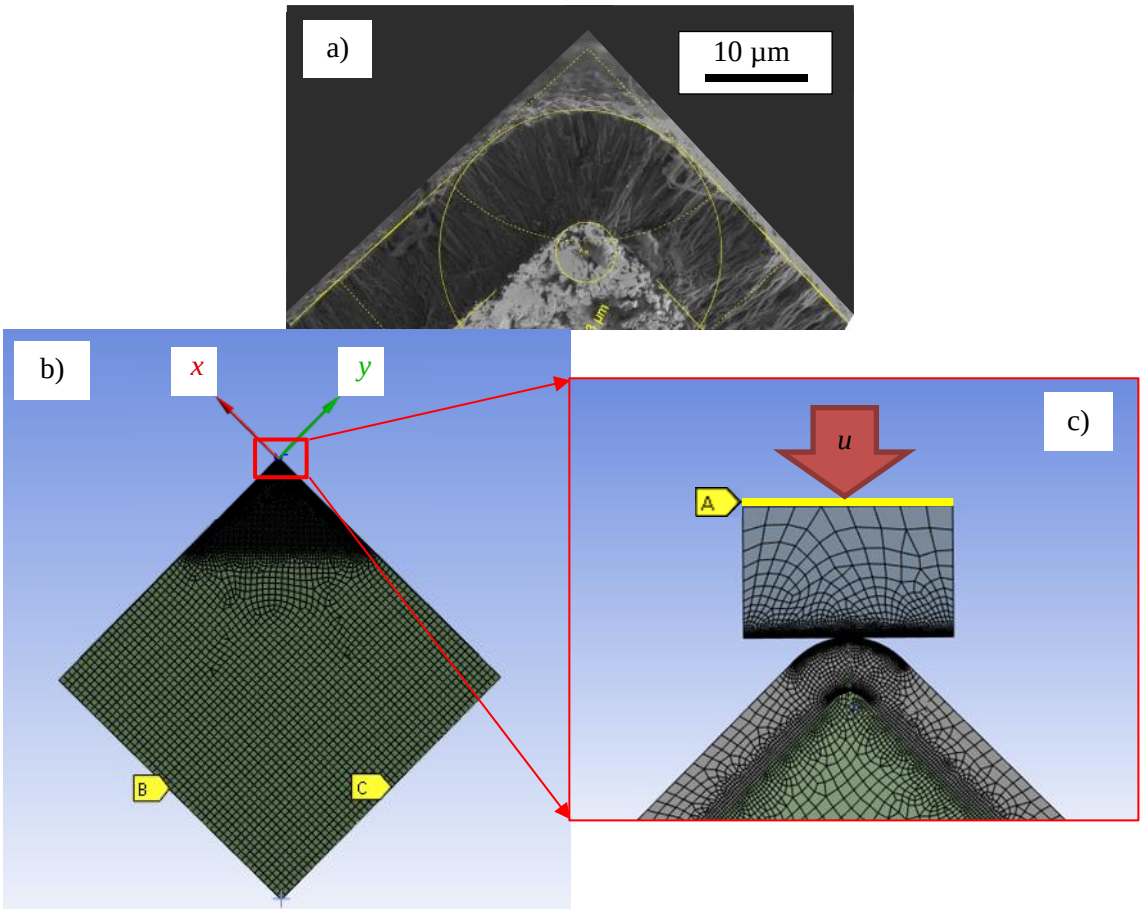


Abbildung 4.165: Modellierung des FEM-Modells für den Kantenbelastungsversuch: a) REM-Abbildung der Bruchfläche einer beschichteten Vierkantprobe. b) Modellierter Vierkantquerschnitt mit Lagerungen an Kante B in *y*-Richtung und Kante C in *x*-Richtung sowie der Ausschnittsbereich für die Vergrößerung. c) Vergrößerung aus b) mit Gegenkörper und dessen Verschiebung *u* an Kante A in *y*-Richtung während der Belastung.

Auswertung der FEM-Simulationen

Um das Versagen von spröden Werkstoffen wie Diamant oder Hartmetall zu berechnen, wird die Normalspannungshypothese angewendet. Dabei wird davon ausgegangen, dass das die Probe aufgrund der größten auftretenden Normalspannung versagt. Deshalb wird über die FEM-Simulation die erste Hauptnormalspannung bei den Kantenbelastungen mit unterschiedlicher Ausfallwahrscheinlichkeit berechnet. Daneben ist es auch möglich, dass die Grenzfläche aufgrund zu hoher Schubspannungen versagt. Diese Schubspannung in der Grenzfläche wird als Fallbeispiel für eine Versuchscharge ausgewertet.

Schubspannung in der Grenzfläche

In **Abbildung 4.166** ist der Verlauf der Schubspannung in der Grenzfläche am Beispiel für die Proben aus CTS20D-Hartmetall mit einer nanokristallinen Diamantschicht, gezeigt.

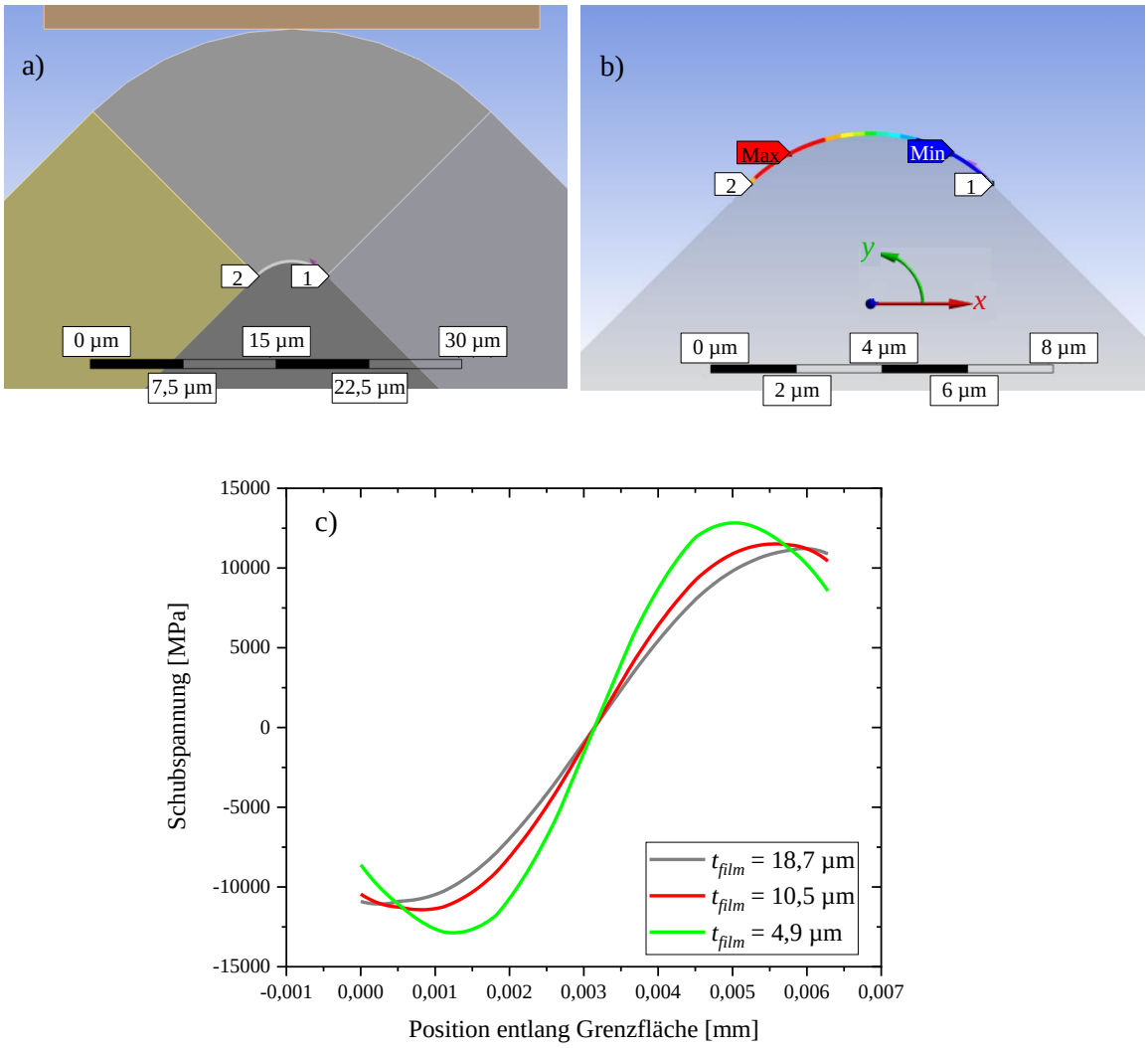


Abbildung 4.166: Verlauf der Schubspannung parallel zur Grenzfläche über die Position auf der Grenzfläche bei Last, die der angenommen Dauerfestigkeit entspricht. a) Pfad auf der Grenzfläche zwischen 1 und 2, an denen die Schubspannung bestimmt wird. b) Verlauf der Schubspannung parallel zur Grenzfläche im vorgegeben Pfad. c) Schubspannung aufgetragen über die Position entlang der Grenzfläche zwischen 1 und 2 bei unterschiedlicher Schichtdicke t_{film}.

Im Teilbild a) ist dabei der Pfad auf der Grenzfläche von Punkt 1 nach Punkt 2 dargestellt, für den in b) die Schubspannung in Rotationsrichtung *y*, in grün dargestellt, in der Grenzfläche ausgelesen wird. Dies ist in diesem Fall die Schubspannung parallel zur Grenzfläche. In c) ist die Schubspannung bei 75 % der mittleren quasistatischen Versagenslast der drei unterschiedlichen Probengeometrien mit unterschiedlicher angegebener Schichtdicke t_{film}, dargestellt, was bei dieser Probencharge in etwa der Last bei Durchläufern bei dynamischer Belastung entspricht.

Der Schubspannungsverlauf ist dabei symmetrisch zum Scheitelpunkt des Radius. Am Scheitelpunkt liegt keine Schubspannung an, mit zunehmender Entfernung zum Scheitelpunkt steigt der Betrag der Schubspannung bis zu einem gewissen Punkt auf den Radius an bevor die Schubspannung wieder absinkt. Die maximale Schubspannung der Grenzfläche liegt somit im Radius an, und nicht auf dem sich anschließenden linear verlaufenden Kantenbereich. Nach dieser Simulation liegt die maximale Schubspannung bei 75 % der mittleren quasistatischen Last für alle drei Geometrien oberhalb von 10 GPa.

Hauptnormalspannung in der Diamantschicht

In **Abbildung 4.167** ist der Vergleich zwischen der ersten Hauptnormalspannung links und Normalspannung in die *y*-Richtung rechts des in Teilbild b) eingezeichneten polaren Koordinatensystems im Bereich der Diamantschicht am Radius der Kante unterhalb des Gegenkörpers bei Belastung eingezeichnet. Dabei ist der Ursprung des polaren Koordinatensystems, der Pol, im Mittelpunkt des Radius. Die Polarachse, die den Abstand zum Pol angibt, ist dabei die *x*-Achse und der Polarwinkel oder Azimut die *y*-Achse.

In die oberen Teilbilder a) und b) sind dabei die Spannung bei homogener Beschichtung, in diesem Fall einer Probe mit der Beschichtung „nano“, dargestellt und in den beiden unteren Bildern c) und d) die Spannungen eines Modells einer Probe mit der Beschichtung „mikro“, bei der zwischen Substrat und dem Bereich der Schicht mit Eigenschaften von mikrokristallinem Diamant sich noch eine Zwischenschicht mit den Eigenschaften von nanokristallinem Diamant befindet.

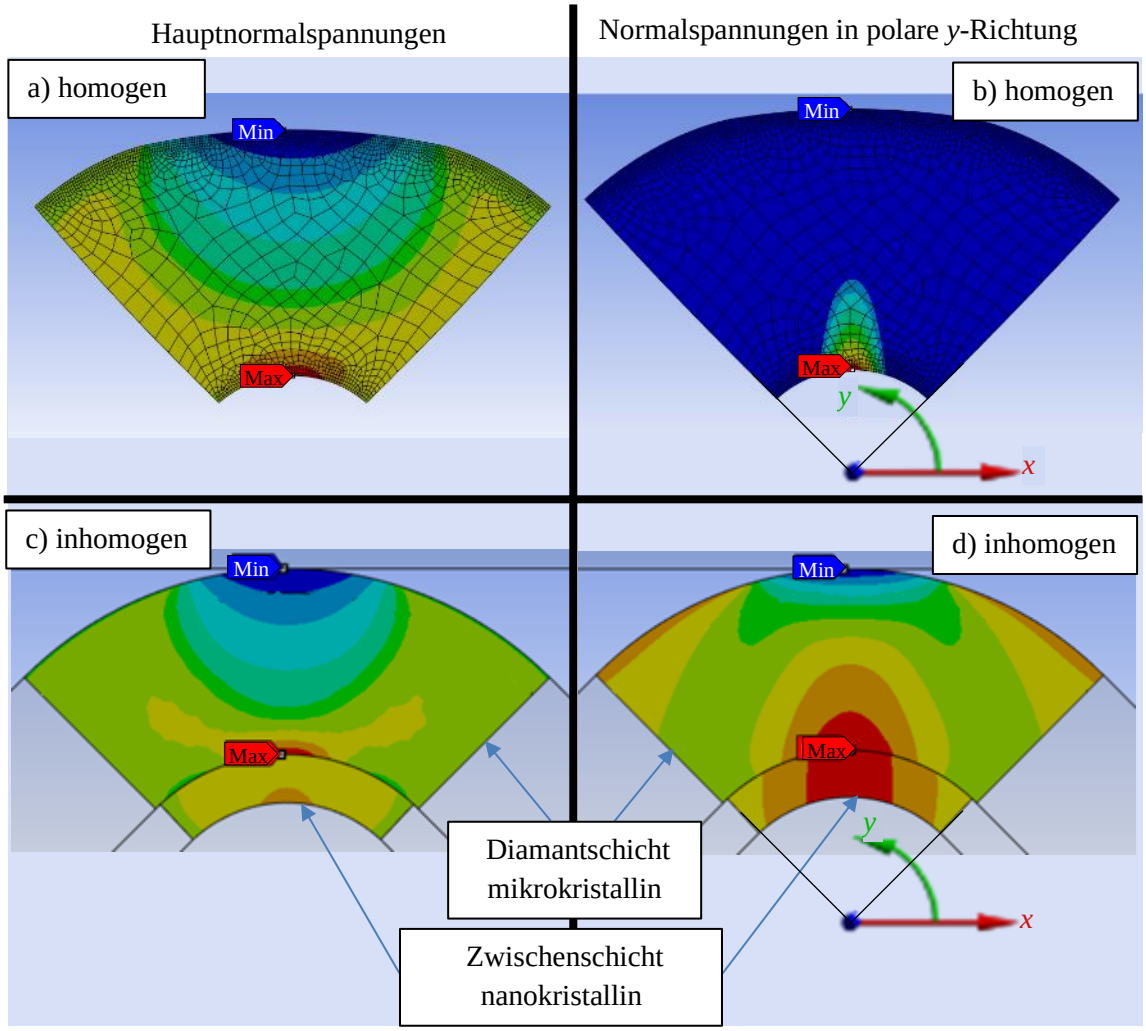


Abbildung 4.167: Zugspannungen im Diamant im oberen Bereich bei der Kantenbelastungssimulation am Radius bei Belastung: a) Verlauf der Hauptnormalspannungen bei einem Modell mit homogener Diamantschicht; b) Verlauf der Normalspannungen in *y*-Richtung, Azimut, bei Modell mit homogenen Diamantschicht; c) Verlauf der Hauptnormalspannungen beim Modell für die Diamantschicht „mikro“ mit nanokristalliner Zwischenschicht; d) Verlauf der Normalspannungen in polare *y*-Richtung beim Modell der Diamantschicht „mikro“ mit nanokristalliner Zwischenschicht.

Die Positionen des Maximal- und Minimalwertes der Spannung sind in den Bildern durch rote bzw. blaue Markierungen kennzeichnet. Dabei liegt die minimale Spannung bei allen vier Bildern an der Oberseite der Diamantschicht in der Mitte an, also an der Stelle, an der sich der Berührpunkt mit dem Gegenkörper. Der Maximalwert der Spannung liegt bei einer homogenen

Diamantschicht direkt oberhalb der Grenzfläche mittig am Eckradius. Bei inhomogener Diamantschicht liegt die maximale Spannung, sowohl bei Betrachtung der ersten Hauptnormalspannung als auch der Normalspannung in Azimutrichtung, im Bereich der mikrokristallinen Diamantschicht mittig direkt an der Grenzfläche zur nanokristallinen Zwischenschicht. Die Maximalwerte für die erste Hauptnormalspannung und die Normalspannung in Azitmutrichtung sind für das Modell mit homogener Schicht und das Modell mit inhomogener Schicht identisch.
Bei der Betrachtung der Normalspannung in Azimutrichtung wird deutlich, dass sich die rot eingezeichneten Zugspannungen nur oberhalb des Eckenradius zum Substrat hin bilden, da die Diamantschicht entlang der Grenzfläche abgleiten will. Die in blau eingezeichneten Bereiche unterhalb des Berührpunktes zum Gegenkörper bei den Bildern der Hauptnormalspannung kennzeichnen die die Druckspannungen, die sich aufgrund der Druckbelastung mit den Gegenkörper bilden.

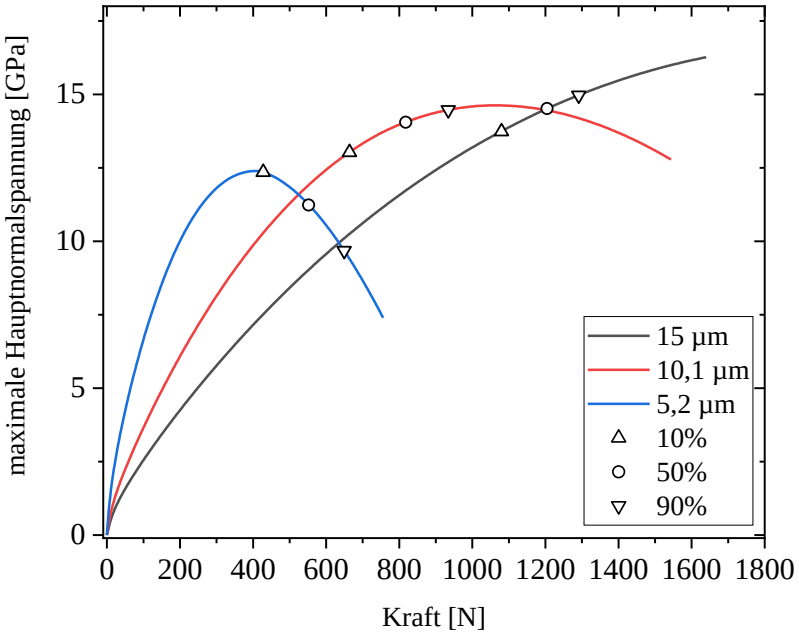


Abbildung 4.168: Simulationsergebnis der Kantenbelastungsversuche von mikrokristallinen Diamantschichten beschichtet von CarbonCompetence auf DK120 geschliffen von Barth. Aufgetragen ist der Verlauf der ersten Hauptnormalspannung in der Diamantschicht direkt oberhalb des Substrates bei steigender Kraft bei drei unterschiedlichen Schichtdicken. Bei der jeweiligen Schichtstärke ist noch die Ausfallwahrscheinlichkeit zu H = 10 %, H = 50 % und H = 90 % angegeben.

Der Verlauf des Wertes der maximalen ersten Hauptnormalspannung über der anliegenden Kraft für die Probencharge aus DK120 geschliffen von Barth und mit der Schicht „mikro“ von CarbonCompetence bei unterschiedlicher Schichtdicke ist in **Abbildung 4.168** dargestellt. Für diese Simulation wurde ein Modell ohne Zwischenschicht verwendet. In der Abbildung sind zudem die Spannungen bei den Kräften markiert, bei denen nach statistischer Auswertung der quasistatischen Kantenbelastungsversuche eine Versagenswahrscheinlichkeit von H = 10 %, H = 50 % und H = 90 % vorliegt. Die Kraft bei H = 10 % Ausfallswahrscheinlichkeit ist mit einem nach oben gerichteten Dreieck markiert, bei H = 50 % mit einem Kreis und bei H = 90 % mit einem nach unten gerichteten Dreieck.
Bei allen drei Schichtdicken liegt keine Hauptnormalspannung an, wenn die Probe nicht belastet wird. Mit zunehmender Last auf die Probe steigt auch der Wert der maximalen ersten Hauptnormalspannung bei allen drei Geometrien an. Bei den Modellen mit 10,1 µm und 5,2 µm Schichtdicke erreicht der Wert der maximalen ersten Hauptnormalspannung ein Maximum und sinkt danach wieder ab. Bei der Geometrie mit einer Schichtdicke von 5,2 µm liegt dieses

Maximum bei einer Kraft von 400 N und damit unterhalb der Kraft bei einer Versagenswahrscheinlichkeit von $H = 10\,\%$ mit 428 N. Das Absinken des Maximalwertes der Hauptnormalspannung kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Druckspannungen im Kontakt zum Gegenkörper mit ansteigender Kraft so stark vergrößern, dass diese die über dem Eckenradius entstehenden Zugspannungen überlagern. Der Effekt der Bildung der Zugspannungen im Bereich über dem Substrat ist dann geringer als der, dass sich Druckspannungen aufgrund der Druckbelastung durch das Gegenstück ausbilden. Dieser Überlagerungseffekt gewinnt besonders bei dünneren Beschichtungen an Bedeutung.

Die maximale erste Hauptspannung in der Diamantschicht oberhalb des Eckenradius bei einem Modell mit homogener Diamantschicht und im mikrokristallinen Bereich an der Grenzfläche zur nanokristallinen Zwischenschicht als Simulationsergebnis der unterschiedlichen FEM-Simulationen der verschiedenen quasistatischen Kantenbelastungsversuche mit den Beschichtungen „mikro“ und „nano“ beschichtet von CarbonCompetence und Weber Technologies auf den Substraten DK120 geschliffen von Barth, CTS20D geschliffen von Barth, DK120 geschliffen von Müller und EMT100 geschliffen von Müller sind in **Abbildung 4.169** über der Schichtdicke dargestellt.

Die in rot dargestellten Ergebnisse wurden mit einem homogenen Modell der Schichten „mikro“ simuliert und die in schwarz dargestellten Ergebnisse mit einem homogenen Modell der Schicht „nano“. Bei den in lila dargestellten Ergebnissen wurden die quasistatischen Kantenbelastungsversuche der Schichten „mikro“ simuliert, in dem ein Modell mit 2 µm dicker nanokristalliner Zwischenschicht verwendet wurde. Ausgegeben sind die maximalen ersten Hauptnormalspannungen bei Belastungskräften die einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 10\,\%$ (nach oben gerichtetes Dreieck), $H = 50\,\%$ (Punkt) und $H = 90\,\%$ (nach unten gerichtetes Dreieck). Wie in **Abbildung 4.168** gezeigt, kann die erste Hauptnormalspannung über der Kraft ein Maximum erreichen. Der Wert für dieses Maximum ist als Stern eingezeichnet. Liegt die Kraft für die entsprechende Ausfallwahrscheinlichkeit höher als die Kraft beim Maximum, so sind die Symbole der Hauptnormalspannung jener Ausfallwahrscheinlichkeit nicht ausgefüllt. Nach der FEM-Simulation wurde in diesem Fall die maximale Hauptspannung bereits überschritten.

Bei Proben aus DK120 geschliffen von Barth und beschichtet von CarbonCompetence liegt nach den FEM-Simulationen bei Versagen bei Proben mit der Beschichtung „nano“ unabhängig von der Schichtdicke eine maximale Hauptnormalspannung von ca. 3,5 GPa an. Bei Verwendung des Modells mit Zwischenschicht wird für Schichtdicken von 5,2 µm und 10,1 µm ein Maximum der Hauptnormalspannung bei 3,6 GPa bzw. 7,1 GPa erreicht, bevor die Kräfte die zum Versagen führen anliegen. Nach dem Modell mit Zwischenschicht versagt die Schicht „mikro“ bei einer Schichtdicke von 15 µm bei diesem Substrat bei 9,9 GPa. Wird dagegen ein homogenes Modell für die Simulation verwendet, so versagt die Schicht „mikro“ mit 50 %-tiger Wahrscheinlichkeit bei 14,5 GPa bei 15 µm Schichtdicke und bei 14 GPa bei 10,1 µm Schichtdicke. Bei der Schichtdicke 5,2 µm wird ein Maximum für die erste Hauptnormalspannung bei 12,4 GPa erreicht, bevor eine Kraft, die zum Versagen der Diamantschicht führen würde, erreicht wird.

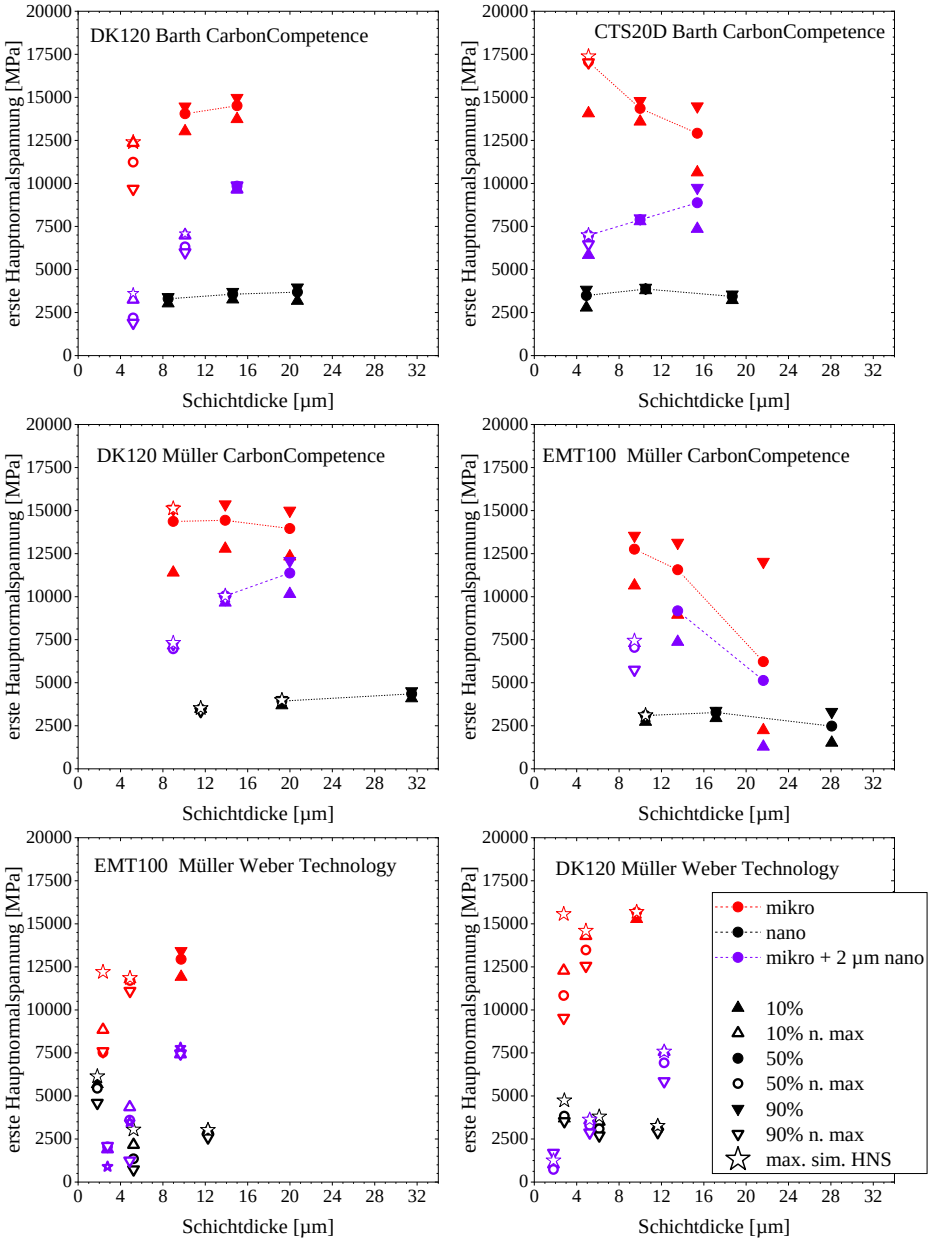


Abbildung 4.169: FEM-Simulationsergebnis der quasistatischen Kantenbelastungsversuche der unterschiedlichen Probechargen: Aufgetragen ist als Versagenskriterium die erste Hauptnormalspannung in der Diamantschicht nahe dem Hartmetallsubstrat über der Schichtdicke der Diamantschicht. Angegeben ist in Prozent die berechnete Ausfallwahrscheinlichkeit mit ausgefüllten Symbolen. Die leeren Symbole mit der Zusatzbeschriftung „n. max“ zeigen Simulationsdaten an, die in der Simulation zeitlich nach dem maximalen Wert der Hauptnormalspannung liegen. Der Stern markiert den maximalen Wert der Hauptnormalspannung während der Simulation. In rot sind die Ergebnisse für die Schichten „mikro“ bei homogener Diamantschicht mit den Eigenschaften von mikrokristallinen Schichten eingetragen, in schwarz, die der Beschichtungen nano bei denen im Modell die Schicht homogen die mechanischen Eigenschaften von nanokristallinem Diamant besitzt und in lila sind die Versuche der Schichten „mikro“ simuliert, bei denen im Modell eine 2 µm dicke Zwischenschicht mit nanokristallinen mechanischen Eigenschaften unterhalb der eigentlichen mikrokristallinen Diamantschicht liegt.

Bei Proben aus CTS20D geschliffen von Barth und beschichtet von CarbonCompetence liegt nach der FEM-Simulation die Hauptnormalspannung bei einer Versagenswahrscheinlichkeit von $H = 50\,\%$ für Proben mit der Beschichtung „nano“ zwischen 3,5 GPa und 3,9 GPa für die unterschiedlichen Schichtdicken. Bei den Schichten „mikro“ liegt bei einem Modell mit nanokristalliner Zwischenschicht die Hauptnormalspannung bei einer Schichtdicke von 5,1 µm bei 7 GPa, bei einer Schichtdicke von 10 µm bei 8 GPa und bei einer Schichtdicke von 15,4 µm bei 8,9 GPa. Wird dagegen ein Modell mit homogener Schicht verwendet, so sinkt die erste Hauptnormalspannung bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50\,\%$ mit steigender

Schichtdicke von 17 GPa bei einer Schichtdicke von 5,1 µm über 14,4 GPa bei 10 µm zu 12,9 GPa bei 15,4 µm.

Die Simulationen der quasistatischen Kantenbelastungsversuche an Proben aus DK120 geschliffen von Müller und beschichtet von CarbonCompetence ergaben eine maximale erste Hauptnormalspannung bei Beschichtungen des Typs „nano“ bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50$ % einen Wert von 4,3 GPa bei einer Schichtdicke von 31,5 µm und 3,9 GPa für eine Schichtdicke von 19,2 µm. Bei der Schichtdicke 11,6 µm liegt die Kraft beim Maximum der Hauptnormalspannung vor den Kraftwerten, die zum Versagen führen. Bei den Schichten „mikro“ auf diesem Substrat ergab die Simulation mit dem Modell der Zwischenschicht Hauptnormalspannungen von 11,4 GPa und 10 GPa bei Schichtdicken von 20 µm bzw. 13,9 µm bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50\%$. Wird dagegen ein Modell verwendet, bei dem die mechanischen Eigenschaften überall in der Diamantschicht homogen sind, so ergibt sich eine Hauptnormalspannung von 14,3 GPa, 14,4 GPa und 13,9 GPa für die Schichtdicken 9 µm, 13,9 µm und 20 µm bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von 50 %.

Bei Proben aus EMT100 geschliffen von Müller und beschichtet von CarbonCompetence führen die Simulationen für die Beschichtung „nano“ zu Hauptnormalspannungen bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50$ % von 2,8 GPa, 3,4 GPa sowie 3,1 GPa bei Schichtdicken von 28 µm, 17,2 µm sowie 10,5 µm. Bei der Beschichtung „mikro“ ist auffallend, dass die Werte der simulierten Hauptnormalspannung sehr streuen für die Schichtdicke von 21,6 µm. Wird ein Modell mit Zwischenschicht verwendet, so reichen bei dieser Schichtdicke die Hauptnormalspannungen von 1,3 GPa bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 10$ % bis 5,1 GPa bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50$ %. Beim Modell mit homogener Beschichtung liegt dieser Range der FEM-Simulation zufolge zwischen 2,2 GPa bei $H = 10$ % Ausfallwahrscheinlichkeit, 6,2 GPa bei $H = 50$ % Ausfallwahrscheinlichkeit und 12 GPa bei $H = 90$ % Ausfallwahrscheinlichkeit. Mit Abnahme der Schichtdicke auf 13,5 µm erhöht sich der Wert der simulierten Hauptnormalspannung auf 9,2 GPa für das inhomogene Modell und 11,6 GPa beim homogenen Modell. Bei der Schichtdicke 9,5 µm steigert sich dieser Wert für das homogene Modell weiter auf 12,8 GPa.

Bei Proben aus EMT100 geschliffen von Müller und beschichtet von Weber Technologies ist bei der Simulation nur bei der Schichtdicke 9,7 µm der Beschichtung „mikro“ bei Verwenden eines homogenen Diamantmodells die Kraft bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50$ % kleiner als die Kraft beim Maximum des Verlaufs der Hauptnormalspannung über der Kraft. Bei allen anderen Simulationen liegt das Maximum der Hauptnormalspannung vor den Kräften die für das Versagen der Diamantschicht sorgen und somit die Hauptnormalspannung bei diesen Kräften niedriger als die maximal in der Simulation erreichten Hauptnormalspannung. Die Hauptnormalspannung für die Schicht „mikro“ bei einer Schichtdicke von 9,7 µm bei einer Kraft mit der Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 50$ % beträgt nach der FEM-Simulation 12,9 GPa. Nach der Simulation der Proben der Schicht „mikro“ mit einem Modell mit nanokristalliner Zwischenschicht liegt die maximale Zugbelastung während des Versuches bei 7,8 GPa und bei Proben der Schicht „nano“ simuliert mit einem Modell mit homogener Diamantschicht bei 6,1 GPa.

Ähnlich verhält es sich bei Proben aus DK120 geschliffen von Müller und beschichtet von Weber Technologies. Hier liegt nur die Kraft bei einer Ausfallwahrscheinlichkeit von $H = 10$ % für die Schicht „mikro“ bei einer Schichtdicke von 9,6 µm bei Verwenden eines Modells mit homogener Diamantschicht vor dem Maximum des Verlaufs der Hauptnormalspannung über der Kraft. Nach der FEM-Simulation liegt dabei eine maximale Hauptnormalspannung in der Diamantbeschichtung von 15,3 GPa vor. Bei der Simulation der Schicht „mikro“ mit einem Modell mit nanokristalliner Zwischenschicht beträgt die maximal erreichte

Hauptnormalspannung 7,6 GPa und bei der Schicht „nano“ mit einem Modell mit homogener Diamantschicht 4,7 GPa.

5 Diskussion

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse des vorherigen Kapitels 4 interpretiert und bewertet sowie mit der bisher publizierten wissenschaftlichen Arbeit verglichen. Wie auch schon das Kapitel über die Versuchsdurchführungen und –auswertung ist auch dieses Kapitel aufgeteilt in die Diskussion über die Untersuchungen zur Zusammensetzung der Diamantschicht und die Schichthaftungsmessungen.
Zunächst wird auf die Charakterisierung der CVD-Diamantschicht eingegangen. Dabei werden als erstes die Ergebnisse der eingesetzten physikalischen Messmethoden einzeln diskutiert. Anschließend wird mit den Raman Messungen mit grüner Anregung, den ERDA-Messungen sowie den REM-Abbildungen in einem zweiten Schritt über ein teilweise neu erstelltes CVD-Diamantmodell versucht, die Zusammensetzung für die vier Diamantbeschichtungen auf Silizium zu bestimmen. Diese so ermittelte Zusammensetzung wird mit den Ergebnissen der anderen physikalischen Messmethoden verglichen, um dieses CVD-Diamantmodell zu verifizieren. Um aus Raman Messungen den Diamantanteil genauer bestimmen zu können, werden die Raman Messungen über die mit dem CVD-Modell ermittelte Zusammensetzung der CVD-Diamantschicht interpretiert. So lassen sich Aussagen über den Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome aus der Intensität des Diamant-Raman Signals im Vergleich mit der Summe der Intensitäten der aller Raman Signale erstellen. Diese Interpretation des Raman Signals wird anschließend dafür verwendet, um den Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome in den Diamantschichten auf den Hartmetallsubstraten zu bestimmen.
Bei der Diskussion über die Schichthaftungsmessungen wird zunächst aus den REM- und EDX-Messungen abgeleitet, dass die Diamantschichten sich in der Grenzfläche vom Substrat lösen und dies sich somit als die Schwachstelle im System Diamantbeschichtung auf Hartmetall herausstellt. Vergleichbar zur Diskussion über die Charakterisierung der Diamantschicht werden anschließen ebenfalls erst die Ergebnisse der einzelnen Messmethoden interpretiert. Danach werden die verschiedenen Methoden und deren sich ergebende Schichthaftungsmessungen untereinander verglichen und die Vor- und Nachteile der einzelnen Messmethoden aufgeführt. Abschließend wird noch auf die Auswirkung von einzelnen Probeneigenschaften auf die mechanische Belastbarkeit der einzelnen Proben eingegangen und dafür auch die über die Charakterisierung der CVD-Diamantschichten auf Hartmetall ermittelte Zusammensetzung der Diamantschicht verwendet.

5.1 Charakterisierung CVD-Diamant

5.1.1 Auswertung der physikalischen Messmethoden

5.1.1.1 Auswertung der REM mit EDX und He-Ionen-Mikroskopie Aufnahmen

Diamant auf Silizium

Die Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ zeigen mit den deutlich sichtbaren Facettierung an der Oberfläche ihre kristalline Struktur. Der ermittelten lateralen Korngröße, im Mittelwert 0,9 µm für die Schicht „mikro fein“ und 1,7 µm für die Schicht „mikro grob“, nach zu urteilen, sind diese beiden Schichten auch den mikrokristallinen CVD-Diamantschichten zuzuordnen.
Bei der Schicht „nano“ bilden sich, zumindest bei den hier gewählten Vergrößerungen, keine Facettierungen aus. Es sind einzelne rundliche Strukturen vorhanden, die als nanokristalline Diamantkörner interpretiert werden, was auch durch die aus den REM-Aufnahmen ermittelte mittlere Korngröße von 54 nm bestätigt wird.

Bei der Draufsicht auf die Oberfläche der Schicht „hypernano“ sind kleine Strukturen erkennbar die als einzelne Körner interpretiert werden. Diese sind im Mittel 135 nm groß und somit etwas größer als die Körner der Schicht „nano“. Es bilden sich Facettierungen aus, die auf einen höheren Kristallisierungsgrad als bei der Schicht „nano“ hinweisen. Die Morphologie der Schicht „hypernano“ kann daher nicht mehr als rein nanokristallin eingestuft werden, hat jedoch auch nicht die Struktur von mikrokristallinem Diamant, sondern befindet sich morphologisch betrachtet dazwischen.
Die Aufnahmen der Bruchfläche der Schichten „nano“ und „hypernano“ zeigen einen relativ homogenen Verlauf der Strukturen über den gesamten Querschnitt. Dies bedeutet, dass während des Wachstumsprozesses Bedingungen vorgelegen haben müssen, bei denen sich ständig neue Kristalle bilden, die dann die vorherigen überwachsen, ohne dass diese weiter auswachsen können. Es findet bei diesen Schichten also ein Renukleationswachstumsprozess mit hoher Sekundärnukleationsrate statt. Im Gegensatz dazu ist bei den Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ in den Aufnahmen der Bruchfläche zu erkennen, dass die Körner nahe der Grenzfläche zum Siliziumsubtrat deutlich kleiner sind als an der Oberfläche. Daraus kann geschlossen werden, dass beim Wachstumsprozess dieser Schichten evolutionäres Kristallwachstum stattgefunden hat. Dabei überwachsen manche günstig orientierten Kristalle langsamer wachsende Kristalle, womit die Anzahl der Kristalle mit zunehmendem Abstand zum Substrat abnimmt, diese dafür aber größer auswachsen.

Diamant auf Hartmetall

In Draufsicht auf die diamantbeschichteten Hartmetallsubstrate in **Abbildung 4.10** sind unabhängig vom Beschichter bei der Schicht „nano“ und der Gradientenschicht rundliche „ballas“-Strukturen erkennbar, was ein Hinweis darauf ist, dass zumindest an der Probenoberfläche die Morphologie beider Schichten nanokristallin ist. Bei der Schicht „mikro“ sind, zumindest bei Bereichen mit geringem Abstand zur Probenoberkante, stark facettierte Strukturen erkennbar, die auf eine hohe Kristallinität schließen lassen.
Bei den mikrokristallinen Diamantschichten ist zu erkennen, dass die laterale Ausdehnung der Kristallite mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante des Vierkants bzw. des Kreiszylinders, und damit auch von der Beschichtungsquelle, geringer wird. Dies deutet darauf hin, dass bei zunehmenden Abständen zur Probenoberkante unterschiedliche Wachstumsbedingungen während der CVD-Beschichtung herrschen. Die Konzentration der H- und CH_3-Radikale, die für das Diamantwachstum maßgeblich sind, nimmt ebenfalls mit dem Abstand zur Beschichtungsquelle ab, wodurch sich die Wachstumsbedingungen ändern. Dieses Verhalten geht soweit, dass teilweise bei den als mikrokristallin abgeschiedenen Schichten bei ausreichendem Abstand zur Probenoberkante keine Kristallinität mehr in den REM-Draufsichtsaufnahmen nachweisbar ist.
Die Schichtdicke verringert sich bei allen Proben annähernd linear mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante. Dies ist ein weiterer Beleg dafür, dass bei den während des Beschichtungsprozesses in der Probenkammer stehenden Proben aufgrund des unterschiedlichen Abstands zur Wärmequelle, den Filamentdrähten, verschiedene Diamantwachstumsbedingungen herrschen. Mit größerem Abstand zur Wärmequelle nimmt die Temperatur ab sowie die Konzentration der H- und CH_3-Radikale, die Schichten wachsen langsamer. Durch die temperaturbedingte Änderung des sogenannten alpha-Parameters kommt es zu einer erhöhten Sekundärnukleation, was dann auch bei den Schichttypen „mikro“ im Mittel die Korngröße und somit die Kristallinität senkt.

Grenzfläche zum Hartmetall als Schichtversagensstelle

Über Elementanalysen der Unterseite einer sich vom Hartmetall abgelösten Diamantschicht können eindeutig W- und Co-Signale nachgewiesen werden. In der elementsensitiven BSE-Aufnahme im REM sind die Hartmetallkörner gut auf der Unterseite der CVD-Diamantschicht erkennbar. Dies zeigt, dass einzelne Hartmetallkörner bei der Schichtdelamination gut mit der Diamantschicht verbunden sind und mit aus dem Substrat gerissen werden, die Diamantschicht also im Grenzflächenbereich bzw. direkt an der Grenzfläche delaminiert. Die Unterseite der abgelösten Diamantschicht ist relativ rau, was darauf hindeutet, dass sich die Diamantschicht in der frühen Wachstumsphase an die Rauheit der vorbehandelten Hartmetalloberfläche anpasst und die Rauheitsriefen und –täler zumindest teilweise mit ausgewachsen werden.

EDX-Spektren zeigen bei Draufsicht auf die Hartmetalloberfläche nach der Diamantschichtdelamination einen im Vergleich zur nur chemisch vorbehandelten Hartmetalloberfläche ein stark erhöhtes C-Signal. In der elementsensitiven BSE-Draufsichtsaufnahme der Oberfläche sind auch noch vereinzelte Bereiche mit Kohlenstoffbedeckung erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass sich bei der Delamination einer Diamantschicht vereinzelt sowohl Hartmetallpartikel vom Substrat lösen als auch einzelne Diamantpartikel auf dem Hartmetallsubstrat haften bleiben. Da dies nur vereinzelt auftritt, ist davon auszugehen, dass sich die Diamantschicht bei Delamination zum größten Teil direkt von der Grenzfläche ablöst.

Einfluss der verschiedenen Prozessschritte auf die Hartmetalloberfläche

Zur quantitativen Auswertung der Elementverteilung sind die analysierten Probenoberflächen nur bedingt geeignet, da sie eine gewisse Rauheit aufweisen und somit nicht völlig plan sind. Die Messung über Focusvariation ergab dabei Werte für die Flächenrauheit Sa zwischen 0,11 µm und 1,77 µm für geschliffene Oberflächen und zwischen 0,11 µm und 0,24 µm für Oberflächen im vorbehandelten Zustand. Ein qualitativer Vergleich zwischen den Probenoberflächen ist aber dennoch sinnvoll durchführbar, da in den einzelnen Prozesszuständen die Oberflächenrauheit der jeweiligen Proben sehr ähnlich ist.

Aufgrund der einzelnen Prozessschritte durchläuft die Hartmetalloberfläche große Veränderungen in Struktur und Elementzusammensetzung. Im angelieferten geschliffenen Zustand sind die Schleifriefen in der Ebene sichtbar. Da sich die kovalent gebundenen Hartmetallkörner nicht duktil verformen lassen, ist davon auszugehen, dass sich der Binder aus metallischem Kobalt an der Oberfläche beim Schleifen verschmiert und dadurch die facettierten Hartmetallkörner direkt an der Oberfläche nicht erkennbar sind. Die Hartmetallsorte CTS20D weist in diesem Zustand die stärksten Co-Signale im EDX-Spektrum auf, was auf den höheren Anteil an Co-Binder im Vergleich zu den anderen eingesetzten Hartmetallsorten hinweist. Spuren von Chrom als zusätzlich beigemischtes Additiv sind sowohl bei CTS20D als auch bei EMT100 nachweisbar.

Nach der für die Diamantbeschichtung notwendigen chemischen Vorbehandlung lassen sich in den REM-Aufnahmen der Oberfläche der vorbehandelten Hartmetalle unabhängig von Hartmetallsorte die einzelnen Hartmetallkörner erkennen. Dies deutet darauf hin, dass der beim Schleifen verschmierte Binder durch das chemische Ätzen oberflächennah entfernt wurde. Die EDX-Untersuchungen aller Proben in diesem Zustand bestätigen dies durch weitaus geringere Co-Signale in den EDX-Spektren. Ein schwaches Co-Signal ist allerdings noch nachweisbar, welches von tiefer gelegenem Co hervorgerufen werden kann, da die Wechselwirkungsbirne des Elektronenstrahls für die EDX-Messung mehrere Mikrometer tief ist und damit u.U. weiter in das Hartmetall eindringt als die chemische Vorbehandlung. Die vor einer Diamantbeschichtung notwendige chemische Vorbehandlung des Hartmetallsubstrats reduziert den Co-Anteil an der Oberfläche somit nachweislich.

Durch die Delamination der CVD-Diamantbeschichtung wird die Hartmetalloberfläche wieder freigelegt und damit für weitere Analysen zugänglich. Bei allen Hartmetallsubstraten ist nach der Schichtdelamination wieder ein höheres Co-Signal im EDX-Spektrum zu beobachten als im nur vorbehandelten Zustand. Daher ist anzunehmen, dass Co während des Diamantbeschichtungsvorganges mit seinen hohen Temperaturen aus tieferen Bereichen des Substrates aufgrund des chemischen Konzentrationsgradienten wieder in die Co-verarmte Zone an der Oberfläche diffundiert. Bei den DK120-Hartmetallproben ist dies, unabhängig vom Schleifer oder Beschichter der Proben, stärker der Fall als bei EMT100 oder CTS20D, bei beiden ein vergleichbares niedrigeres Co-Signal im Spektrum vorhanden ist.

5.1.1.2 Auswertung der Raman Spektroskopie

An den verschiedenen Diamantbeschichtungen wurden zu deren Charakterisierung Raman Messungen durchgeführt. Die Funktionsweise der Raman Spektroskopie ist in Abschnitt 3.2.4 beschrieben, ebenso wie die Raman Messung speziell von CVD-Diamant. Die Ergebnisse der Raman Messungen sind in Abschnitt 4.1.2 zusammengestellt.

Es wurden Raman Untersuchungen sowohl an den vier CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium als auch an den unterschiedlichen CVD-Diamantbeschichtungen auf den verschiedenen Hartmetallsubstraten durchgeführt. Die Diskussion über deren Ergebnisse in diesem Abschnitt ist aufgeteilt nach diesen beiden Probensorten. Neben den in diesem Abschnitt aufgeführten Rückschlüssen der Ergebnisse der Raman Untersuchungen sind diese auch im Abschnitt 5.1.2.2.1 dazu verwendet, um mit einem Modell für CVD-Diamant die Zusammensetzung der CVD-Diamantschichten mit unterschiedlicher Morphologie zu berechnen. Daneben werden in Abschnitt 5.1.3 die Ergebnisse der Raman Untersuchungen über den Ergebnissen aus der Berechnung des CVD-Diamantmodells bezüglich der Zusammensetzung der verschiedenen CVD-Diamantschichten interpretiert.

5.1.1.2.1 Raman Untersuchung Diamantschichten auf Silizium

In diesem Abschnitt werden zunächst die normierte Untergrundsteigung m/I_G und Lage des G-Signals x_G interpretiert. Eine weitere Auswertung der Untergrundsteigung, G-Band-Position und Diamant-Raman-Linie werden im Abschnitt 5.1.2.2 durchgeführt, wo diese dazu dienen das CVD-Diamantmodell mit zu beschreiben.

Der Vergleich der Spektren gleicher grüner Anregungswellenlänge Abschnitt 4.1.2.1.1.4 zeigt, dass der Verlauf der Spektren unterschiedlich ist und ein Einfluss des Spektrometers auf das Raman Spektrum vorhanden ist. Besonders deutlich ist dies bei der normierten Untergrundsteigung zu sehen, siehe **Abbildung 4.33**. Zwischen den Geräten der unterschiedlichen Marken Horiba und Renishaw konnte ein größerer Unterschied des Verlaufs des Raman Spektrums erkannt werden als durch die unterschiedliche Anregung von 514,5 nm und 532 nm.

Der Vergleich der Raman Spektren bei unterschiedlicher Anregungswellenlänge Abschnitt 4.1.2.1.1.5 ergibt, dass die Intensität der einzelnen Raman Signale stark von der Wellenlänge des anregenden Lichtes abhängt, siehe **Abbildung 4.34**. Das Diamant-Raman-Signal steigt stark mit abnehmender Wellenlänge an. So kann nur mit der im UV-liegenden Wellenlänge von 325 nm ein separiertes Diamant-Raman-Signal bei ca. 1332 cm^{-1} als Nachweis für Diamant in allen Diamantbeschichtungen, sogar der Schicht „nano“, hervorgerufen werden. Ein Einfluss der Anregung auf die Ausbildung der unterschiedlichen Signale konnte auch von Klauser et al. [Klauser et al., 2010] erkannt werden.

Neben dem Diamant-Raman-Signal können die in Abschnitt 3.2.4 aufgeführten typischen Signale für CVD-Diamantschichten in den vier CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium detektiert werden: bei allen Schichten sind das D- bei ca. 1350 cm^{-1} und das G-Band bei ca.

1580 cm^{-1} vorhanden. Daneben kann bei den Schichten „nano“ und „hypernano“ noch die TPA-Signale bei etwa 1120 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} gemessen werden, was nach Literatur [Nemanich et al., 1988; Pfeiffer et al., 2003; Shroder et al., 1990; Yarbrough & Messier, 1990] dafür spricht, dass es sich um nanokristallinen Diamant handelt.

Interpretation normierte Untergrundsteigung m/I_G und Lage des G-Signals x_G

Die Raman Messungen entlang des Querschnittes zeigen, dass die Schichten „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ inhomogen gewachsen sind. Im Keimbereich nahe der Grenzfläche ist die normierte Untergrundsteigung m/I_G bei diesen Proben relativ gering und die Lage des G-Signals x_G bei relativ hohen Wellenzahlen und somit für beide Attribute relativ nahe an denen der Schicht „nano“. Dies kann ein Anzeichen dafür sein, dass einerseits der Beschichtungsprozess dieser Schichten mit einer nanokristallinen sogenannten „*Seeding*-Phase“ zu Beginns des Diamantwachstums gefahren wurde, beschrieben in Abschnitt 3.1.1 und andererseits, dass bei mikrokristallinen Schichtwachstum zunächst noch eine hohe Anzahl an Körnern und somit ein hoher Anteil an Korngrenzenmaterial bei geringen Abstand zur Grenzfläche vorhanden ist und sich größere Körner erst durch evolutionäres Wachstum im größerem Abstand zur Grenzfläche befinden. Die Sollmorphologie wird erst mit größerem Abstand zur Grenzfläche erreicht. Dabei ist es möglich, dass die Änderung der Morphologie fließend stattfindet. Eindeutige Aussagen werden dadurch erschwert, dass der Messfleck eine gewisse Größe einnimmt und somit die Information im Spektrum sich immer aus Probenbereichen mit unterschiedlichem Abstand zur Grenzfläche zusammensetzt.

Wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben kann nach Casiraghi et al. [Casiraghi et al., 2005] die Untergrundsteigung des Raman Spektrums bei a-C:H-Schichten der Lumineszenz von C-H Bindungen zugeordnet werden und spiegelt somit deren Wasserstoffanteil wider. Es wird davon ausgegangen, dass sich das Korngrenzenmaterial bei CVD-Diamant aus a-C:H zusammensetzt, siehe Absatz 2.1.3 und somit die Information der Untergrundsteigung nur aus diesem Bereich der Gesamtschicht stammt. Die Lage des G-Bands x_G gibt dagegen Informationen über den Anteil an sp^2-hybridisiertem Kohlenstoff in den Korngrenzen. Ein nicht konstanter Verlauf dieser beiden Größen über den Querschnitt zeigt, dass sich die Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials über den Querschnitt hinweg verändert. Ein Parameter, der sich mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche verändern sollte, ist bei mikrokristallinem Diamant, nach dem Modell des evolutionären Wachstums, die Korngröße. Dies deutet darauf hin, dass sich mit der Korngröße auch das Korngrenzenmaterial unterschiedlich zusammensetzt.

Über die Inhomogenität der Diamantschichten im Querschnitt und die höhere Transparenz von Diamantkristallen im Vergleich zum Korngrenzenmaterial ist auch der Unterschied des Verlaufs der Raman Spektren bei Querschnitts- zu Draufsichtsmessungen bei den Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ erklärbar, während sich die Schichten „nano“ und „hypernano“ bei den beiden unterschiedlichen Messausrichtungen nahezu gleich verhalten. Im oberen Bereich, mit höherem Abstand zur Grenzfläche, liegt bei den beiden Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ ein Bereich mit relativ großen Diamantkristalliten und somit wenig Anteil an Korngrenzenmaterial vor. Wird das Laserlicht senkrecht auf die Oberfläche eingestrahlt, wird diese nur wenig absorbiert und kann auch in tieferen Bereichen der Diamantschicht wechselwirken, bei denen die Diamantkörner kleiner sind und der Anteil an Korngrenzenmaterial höher ist. Dass das Licht die komplette Diamantschicht durchstrahlen kann zeigt sich auch in der Diamantschicht „mikro grob“ durch die Beobachtung des Raman Signals von Silizium bei 520 cm^{-1} bei drei von sechs Messungen. Deswegen ist das Raman Signal in Draufsicht bei mikrokristallinen CVD-Diamantschichten eine Superposition aus dem Raman Signal von Bereichen mit hoher Dichte und niedriger Dichte an Korngrenzen, während

bei den Querschnittsmessungen im Bereich mit großem Abstand zur Grenzfläche nur Informationen aus Diamantvolumina mit niedrigem Anteil an Korngrenzenmaterial stammen.
Bei der Schicht „nano“ ist davon auszugehen, dass bei grüner Anregung die Anregungstiefe im Vergleich dazu geringer ist, da in den Raman Spektren die Si-Raman Linie nicht beobachtet werden konnte, also kein Signal des Substrates mit detektiert werden konnte. Die Querschnittsmessungen bestätigen, dass die Morphologie dieser Schicht über den Querschnitt hinweg relativ homogen ist und auch vergleichbare Werte zu den Draufsichtsmessungen besitzen.
Die bei in Draufsicht gemessenen Raman Spektren, Abschnitt 4.1.2.1, gewählte Messfleckgröße sind bei den beiden mikrokristallinen Diamantschichten relativ klein im Vergleich zur lateralen Korngröße. Je größer die Kristalle sind umso größer ist die Streuung der Verhältnisse, siehe **Abbildung 4.38**. Bei größeren Kristallen steigt die Wahrscheinlichkeit, dass mit der Messung keine Korngrenze mehr getroffen wird und somit der Diamantanteil stark ansteigt.

5.1.1.2.2 Raman Untersuchung Diamantschichten auf Hartmetall

Die Spektren der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall verhalten sich vergleichbar zu den Spektren der Schichten auf Silizium der jeweiligen Morphologie, wobei sich bei den Spektren der Gradientenschicht auf Hartmetall dieselben Signale wie bei nanokristallinen Diamantschichten ausbilden. Für alle Schichten kann das D- bei ca. 1350 cm^{-1} und das G-Band bei ca. 1580 cm^{-1} nachgewiesen werden. Beim Schichtentyp „mikro“ ist dazu noch das Diamant-Raman-Signal bei etwa 1332 cm^{-1} vorhanden. Im Gegensatz zu den mikrokristallinen Schichten auf Silizium kann bei gewissen Abstand zur Probenoberkante bei den mikrokristallinen Schichten auf Hartmetall noch die TPA-Signale bei etwa 1120 cm^{-1} und 1450 cm^{-1} erkannt werden. Bei den Schichten des Typs „nano“ und den Gradientenschichten sind diese TPA-Signale bei allen Spektren vorhanden, jedoch konnte das Diamant-Raman-Signal mit der verwendeten Anregung von 514,5 nm nicht nachgewiesen werden.
Bei den Raman Untersuchungen der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall zeigt sich bei der Schicht „mikro“, dass das der Anteil des Diamant-Raman-Signals A_{Dia} mit zunehmendem Abstand von der Probenoberkante im Vergleich zur Summe aller Raman Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, A_{ges} absinkt. Dies deutet darauf hin, dass mit zunehmendem Abstand von der Wärmequelle des CVD-Prozesses der Diamantanteil in den Schichten ab- und der Anteil an Korngrenzenmaterial zunimmt. Dies kann auf zwei Effekte zurückgeführt werden. Bei einer Verkleinerung der Diamantkörner erhöht sich aus geometrischen Gründen der Volumenanteil an Korngrenzenmaterial V_{KG}. Daneben steigt der Anteil der Information aus Bereichen nahe der Grenzfläche und somit der „*Seeding*-Phase“ bei dünner werdenden Schichten. Eine Verkleinerung der Diamantkörner und ein Absinken der Schichtdicke bei zunehmendem Abstand zur Probenoberkante wurde durch REM-Messungen an diesen Proben ebenfalls nachgewiesen, siehe Abschnitt 4.1.1.2.
Bei diesen Schichten „mikro“ kann auch beobachtet werden, dass in der Tendenz die normierte Untergrundsteigung m/I_G bei zunehmendem Abstand zur Probenoberkante abfällt und bei manchen Proben der Anteil des UNCD1-Signals ansteigt. Dies sind beides Indizien dafür, dass sich die Schicht mehr an eine nanokristalline Diamantschicht angleicht.
Bei den Schichten „nano“ auf den Hartmetallsubstraten ist keine so starke Änderung des Verlaufs des Raman Spektrums über den Abstand zur Probenoberkante erkennbar wie bei den Schichten „mikro“. Es zeigt sich dabei, dass die normierte Untergrundsteigung m/I_G über den Abstand relativ konstant bleibt, und nur bei der Beschichtungscharge von CarbonCompetence auf DK120 und EMT100 jeweils geschliffen von Müller minimal ansteigt und bei der Beschichtungscharge von Weber Technologies auf denselben Substraten leicht abfällt. Deshalb ist mit der Annahme, dass aus nicht-diamanten Signalen des Raman Spektrums Rückschlüsse

auf das Korngrenzenmaterial gezogen werden können, davon auszugehen, dass sich der Wasserstoffgehalt im Korngrenzenmaterial und somit auch die Morphologie bei den Schichten „nano“ sich über den Abstand zur Oberkante kaum ändert.
Bei den Gradientenschichten ist eine stärkere Änderung des Intensitätsverhältnisses der beiden TPA-Signale mit dem Abstand zur Oberkante erkennbar als bei den Schichten „nano“. Auch ist für die beiden untersuchten Gradientenschichten deutlicher eine Änderung der Untergrundsteigung erkennbar als bei den Schichten „nano“, wobei die Werte für beide Schichtarten im selben Bereich liegen. Deshalb ist auch davon auszugehen, dass bei beiden Schichtarten im untersuchten Probenbereich nahe der Oberfläche die Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials ähnlich ist. Es ist möglich, dass im Gegensatz zu den Schichten des Typs „nano“, bei der Gradientenschicht das Raman Spektrum auch noch von der tiefer liegenden mikrokristallinen Morphologie mit beeinflusst wird.

5.1.1.3 Auswertung FTIR-Messung

Bei der FTIR Messung ist das Absorptionssignal aufgrund der Wechselwirkung der Photonen mit den Wasserstoff-Kohlenstoffbindungen überlagert mit weiteren Effekten, z.B. der Mehrfachreflektion an den Oberflächen der Probe. Dies wurde durch eine angepasste Airy-Funktion versucht auszugleichen, wobei noch weitere mathematische Anpassungen zum Herausfiltern der Interferenzmuster angewandt wurden.
Bei dieser Auswertung bleiben aber noch Artefakte übrig, was an negativen Absorptionskoeffizienten, zumindest in Teilbereichen der Spektren in **Abbildung 4.57**, erkennbar ist. Negative Absorptionskoeffizienten können bei dieser Art der Messung aber ausgeschlossen werden. Die FTIR-Ergebnisse sind deshalb insgesamt noch mit einer gewissen Unsicherheit versehen.
Dies könnte ein Grund dafür sein, weshalb es bei der Anpassung der FTIR-Messkurven Anhaltspunkte für Stickstoffverunreinigungen gab. Sonst konnte mit keiner anderen Messmethode zur Elementverteilung, ERDA oder XPS, Stickstoff in der Diamantschicht nachgewiesen werden.

5.1.1.4 Auswertung Röntgenreflektometrie XRR

Für die Proben „nano“, „hypernano“ und „mikro grob“ konnte der kritische Winkel θ_c bei den XRR-Messungen über die Auswertung mit Hilfe der Software „SCANX ANALYSED“ ermittelt werden.
Der Verlauf des XRR-Signals weicht bei der Schicht „mikro fein“ vom Verlauf der anderen Schichten ab, weshalb der kritische Winkel θ_c bei dieser Messung nicht zweifelsfrei bestimmt werden kann. Bereits vor dem Erreichen des Maximums fällt die Intensität zunächst stark ab. Falls die Probenoberfläche nicht ausreichend plan ist, kann es zu solchen Messfehlern kommen.
Ausreichend hohe Eigenspannung kann für ein Schüsseln der Oberfläche sorgen. Ein Indiz, dass für hohe Eigenspannungen als Ursache für das abweichende Verhalten des XRR-Verlaufes bei der Schicht „mikro fein“ ist, dass über XRD die mit Abstand betragsmäßig höchsten Eigenspannungen bei dieser Schicht vorhanden sind, siehe **Abbildung 4.64**.

5.1.1.5 Auswertung Elektronenspektroskopie

Die röntgenstrahlangeregte Elektronenspektroskopie fand in Draufsicht statt. Dabei waren die Diamantbeschichtungen auf Silizium schon mehrere Monate alt.

Kalibrierung

Prinzipiell kann über die verschiedenen Methoden der Elektronenspektroskopie Unterschiede bei den Bindungszuständen der Kohlenstoffschichten bestimmt werden. Dies konnte über die Kalibrierungsmessungen mit Graphit/Graphen und Diamant in drei Fällen bestätigt.

Bei den elektronenstrahlangeregten AES C KLL-Messung liegt der D-Parameter von Graphit mit 22,49 eV ± 0,55 eV und 23,12 eV ± 0,07 eV und Diamant mit 13,44 eV ± 0,47 eV und 13,65 eV, siehe Tabelle 4.3, bei zur Literatur vergleichbaren Werten mit einem D-Parameter zwischen 21,2 eV und 22,5 eV für Graphit und zwischen 12,5 eV und 13,7 eV für Diamant, siehe Tabelle 3.6.
Bei den röntgenstrahlangeregten AES C KLL-Messung liegen die die D-Parameter von Kohlenstoffproben aus sp^2 beziehungsweise sp^3 nicht nur bei vergleichbaren Literaturwerten, auch konnte der Verlauf beim Übergang der Messung von Bereichen mit gemischten sp^2/sp^3-Anteilen nachgewiesen werden. Eine Bestätigung, dass der D-Parameter linear mit dem sp^2-Anteil zusammenhängt war nicht möglich. Der sp^2/sp^3-Anteil der Messbereiche der Einzelmesspunkte beim Übergang von Graphenpulver auf Diamant ist unbekannt, lediglich der Fakt, dass dieser sich über die Einzelmesspunkte ändert, kann über das REM-Draufsichtsbild nachgewiesen werden.
Die Lage des C 1s-Signals bei der XPS-Experimenten zur Kalibrierung ändert sich, was auf einen sich änderten sp^2/sp^3-Gehalt der Kalibrierproben hindeutet.

Auswerteprobleme des sp^2/sp^3-Verhältnisses nach den AES- und XPS-Messungen
Eine Deutung der Elektronenspektroskopiemessungen auf den sp^2/sp^3-Anteil stellt sich jedoch als schwierig heraus.
Prinzipiell ist eine detaillierte Betrachtung des C 1s-Signals der XPS Messung zum Bestimmen des sp^2/sp^3-Anteils schwierig, da das C 1s-Signal von sp^2-gebundenem Kohlenstoff sehr nahe an dem C 1s-Signal von sp^3-gebundenem Kohlenstoff liegt. Je nach Literatur liegt eine Differenz der Signalposition von 0,1 eV [Mezzi & Kaciulis, 2010] oder 0,3 eV [Theodosiou et al., 2020] vor.
Die Diamantbeschichtungen auf Silizium weisen nach der ERDA-Messung Anteile von Sauerstoff und von Wasserstoff auf. Wie in Abschnitt 3.2.9.2 geschildert ist eine Abschätzung der sp^2/sp^3-Bindungsanteile bei verunreinigten Kohlenstoffproben komplex, da die XPS-Kohlenstoffsignale von anderen Signalen überlagert werden. Es stehen keine Kalibrierungsmessungen mit der gleichen Verunreinigung, bei denen die Bindungsanteile sp^2/sp^3 bekannt sind, zur Verfügung, die mit den hier gemessenen Proben verglichen werden können. Eine gesicherte Abschätzung des sp^2/sp^3-Gehalts aus den XPS-Messungen ist damit mit den vorliegenden Kalibrierungsmessungen nicht möglich.
Mezzi und Kaciulis [Mezzi & Kaciulis, 2010] messen bei einer Diamantprobe mit 7,5 % Sauerstoffanteil einen D-Parameter von 13,7 eV. Dieser Wert weicht dem von Liu et al. [Liu et al., 2007] bestimmten D-Parameter für Diamant von 12,5 eV ab. Es ist möglich, dass der Sauerstoffanteil diesen Unterschied hervorruft und somit das Vorhandensein von Sauerstoff in der Diamantschicht den D-Parameter mit beeinflusst.
Bei der Ableitung der elektronenstrahlangeregten C KLL AES-Spektren existiert eine Zweifachschulter beim Maximalwert, ohne dass eine Schulter eindeutig dominant ist. Je nachdem welche Schulter berücksichtigt wird, ändert sich der D-Parameter jedoch relativ stark. Eindeutige Aussagen für das sp^2/sp^3-Verhältnis lassen sich ohne eindeutige Aussage zur Lage des Maximalwertes im differenzierten Spektrum der C KLL AES-Messung nicht treffen. Eine strenge Auswertung nach der D-Parametermethode wird für diese Messungen nicht als sinnvoll erachtet, da dies bedeuten würde, dass sich Graphit und Diamant innerhalb der Probe innerhalb von kurzen Abständen abwechseln würde, was laut den Raman Untersuchungen entlang der Bruchkante nicht der Fall ist.
Die D-Parameter der Diamantkalibrierungsmessung der C KLL AES-Auswertung, **Abbildung 4.89**, weicht relativ stark von denen der CVD-Diamantproben, Tabelle 4.6, ab. Über die XRD-Messungen ist zweifelsfrei nachgewiesen, dass es sich bei den CVD-Diamantproben um

Diamant handelt. Es wird daher davon ausgegangen, dass die Elementzusammensetzung der Kalibrierungsproben zu den Diamantbeschichtungen zu unterschiedlich ist, um von den ausgewerteten D-Parametern der Kalibrierungsproben auf die sp^2/sp^3-Bindungsverhältnisse schließen zu können.

5.1.1.6 Vergleich Oberflächenrauheit

In Absatz 4.1.10 ist die Oberflächenrauheit der Hartmetallvierkantproben bei unterschiedlichen Oberflächenzuständen ermittelt. Die Rauheit der Probe im geschliffenen Zustand aus DK120 von Barth ist höher als die Rauheit der Probe aus DK120 von Müller. Dies ist kann auf verschiedene Ursachen bzw. eine Kombination aus diesen zurückgeführt werden: auf eine feinere Schleifung mit geringerem Vorschub, einer Schleifscheibe mit kleinerer Körnung von Müller und oder dem Umstand, dass die Proben von Müller anschließend noch sandgestrahlt wurden.

Die ermittelte Oberflächenrauheit kann auch dazu genutzt werden, um diese mit aus den REM-Messungen, Absatz 4.1.1.2, ermittelten geometrischen Eigenschaften zu vergleichen. Dazu ist in **Abbildung 5.1** der aus dem REM-Aufnahmen ermittelte Eckenradius der Hartmetallvierkantproben über der quadratisch gemittelten Oberflächenrauheit Sq der verschiedenen Hartmetallsorten im geschliffenen Zustand geschliffen von unterschiedlichen Hartmetallschleifern verglichen.

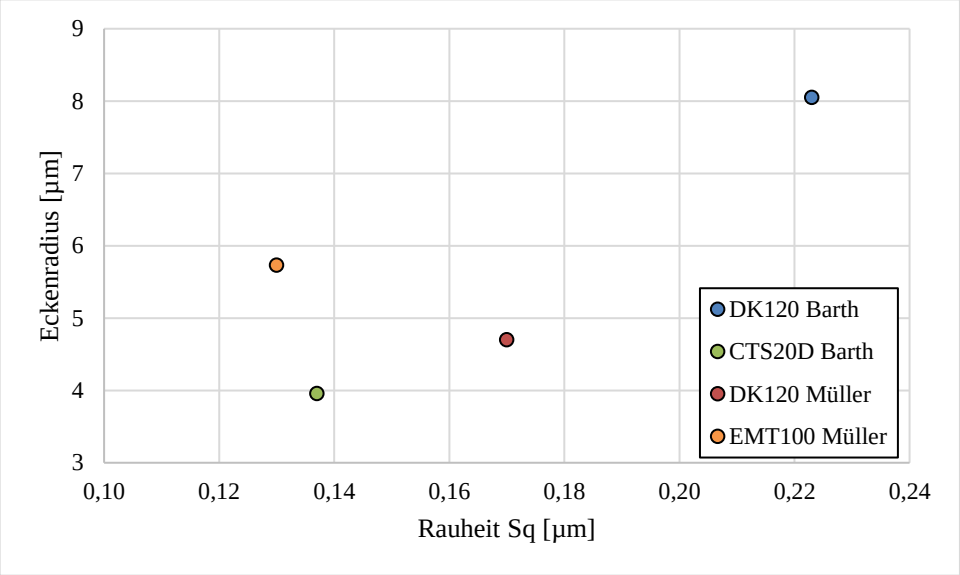


Abbildung 5.1: Vergleich zwischen der Oberflächenrauheit Sq im **geschliffenen** Zustand und dem Eckenradius nach Diamantbeschichtung auf Hartmetall ermittelt an Messstellen mit Abstand zur Probenoberkante.

Dabei zeigt sich, dass kleinere Eckenradien tendenziell mit kleinerer Oberflächenrauheit einhergeht. Je glatter die Oberfläche geschliffen ist, desto kleiner kann der Eckenradius ausfallen.

In **Abbildung 5.2** ist die Oberflächenrauheit der Hartmetallproben im vorbehandelten Zustand über der mittleren vom Hersteller angegebenen Korngröße aufgetragen. Danach sinkt tendenziell mit der Korngröße die durch das Vorbehandeln erreichbare Rauheit. Hartmetallsorten mit größeren Hartmetallkörnern weisen demnach eine höhere Oberflächenrauheit auf, was sich nach Absatz 2.1.5 zu den Schichthaftungsmechanismen von CVD-Diamantschichten auf Hartmetall positiv auf die Schichthaftung auswirken sollte.

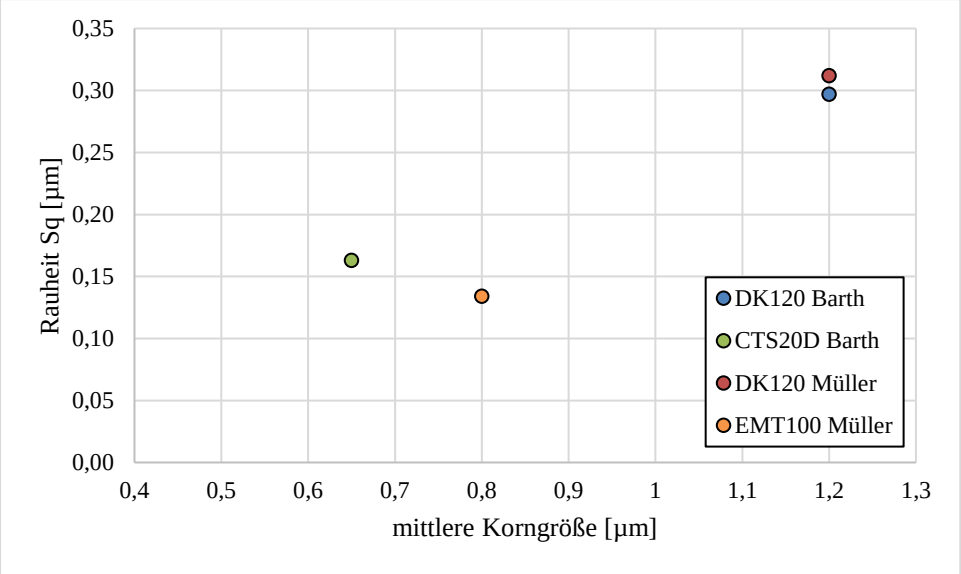


Abbildung 5.2: Vergleich zwischen der Oberflächenrauheit Sq im **vorbehandelten** Zustand und der angegebenen **mittleren Korngröße** des Hartmetallsorte. Die mittlere Korngröße für CTS20D ist berechnet aus dem Mittelwert der Angaben für die Spannweite der Korngröße.

5.1.2 Modell zur Beschreibung der Zusammensetzung von CVD-Diamant

Ein Ziel dieser Arbeit ist eine möglichst vollständige Charakterisierung von CVD-Diamant in seinen unterschiedlichen Morphologien von nanokristallin bis hin zu mikrokristallin. Um dieses Ziel zu erreichen, wird ein vereinfachtes Modell des Aufbaus von CVD-Diamant erstellt und mit dessen Hilfe dann über die Ergebnisse der REM-, ERDA- und Raman Untersuchungen die Zusammensetzung der CVD-Diamantschichten bezüglich folgender Eigenschaften beschrieben:

- Geometrische Kenngrößen
  - d_{DK} Korngröße Diamantkörner [µm]
  - d_{KG} Dicke des Korngrenzenmaterials [µm]
- Volumenanteile
  - V_{DK} Volumenanteil an Diamantkörnern
  - V_{KG} Volumenanteil an Korngrenzenmaterial
- Elementanteile
  - H_{ges} Wasserstoffanteil in der Gesamtschicht
  - H_{KG} Wasserstoffanteil im Korngrenzenmaterial
  - C_{ges} Kohlenstoffanteil in der Gesamtschicht
  - C_{KG} Kohlenstoffanteil im Korngrenzenmaterial
- Anteil an sp^3-Bindungen
  - $A_{sp^3,ges}$ Anteil an sp^3-gebundenem Kohlenstoff in der Gesamtschicht
  - $A_{sp^3,KG}$ Anteil an sp^3-gebundenem Kohlenstoff im Korngrenzenmaterial
- Dichte
  - ρ_{ges} Dichte der Gesamtschicht [g/cm³]
  - ρ_{KG} Dichte des Korngrenzenmaterials [g/cm³]

Zur Verifizierung dieses Modells werden die Ergebnisse daraus für die einzelnen Eigenschaften mit den Ergebnissen aus den FTIR-, XRR- sowie XRD-Experimenten verglichen und ein Vergleich mit Literaturwerten gezogen.

5.1.2.1 Modellbeschreibung

Zur Beschreibung der Zusammensetzung von CVD-Diamant wird hier ein Modell verwendet, das aus einem zweiphasigen Gefüge aus Diamantkörnern eingebettet in eine Matrix aus Korngrenzenmaterial besteht. Dieses Modell von CVD-Diamant als Kompositmaterials folgt damit der in Abschnitt 2.1.3 vorgestellten Beschreibung.

Die Diamantkörner sind dabei kubisch mit gleicher Korngröße d_{DK} angenommen, die alle den gleichen Abstand, die Dicke des Korngrenzenmaterial d_{KG}, zum Nachbardiamantkorn, haben, siehe **Abbildung 5.3**. Mohr [Mohr, 2017] vergleicht in seiner Arbeit neben den hier verwendeten Würfeln auch noch Oktaederstümpfe, Oktaeder und Kugeln als Form der eingebetteten Diamantkristalle zum Berechnen des Volumenanteils an Korngrenzenmaterial.

In diesem Modell besteht das Diamantkorn vollständig aus reinem Diamant, also nur aus kristallin kubisch geordneten sp^3-gebundenen Kohlenstoffatomen, während sich das Korngrenzenmaterial aus einer wasserstoffhaltigem amorphen Kohlenstoffschicht a-C:H zusammensetzt. Darin können die Kohlenstoffatome sowohl sp^2- als auch sp^3-gebunden sein.

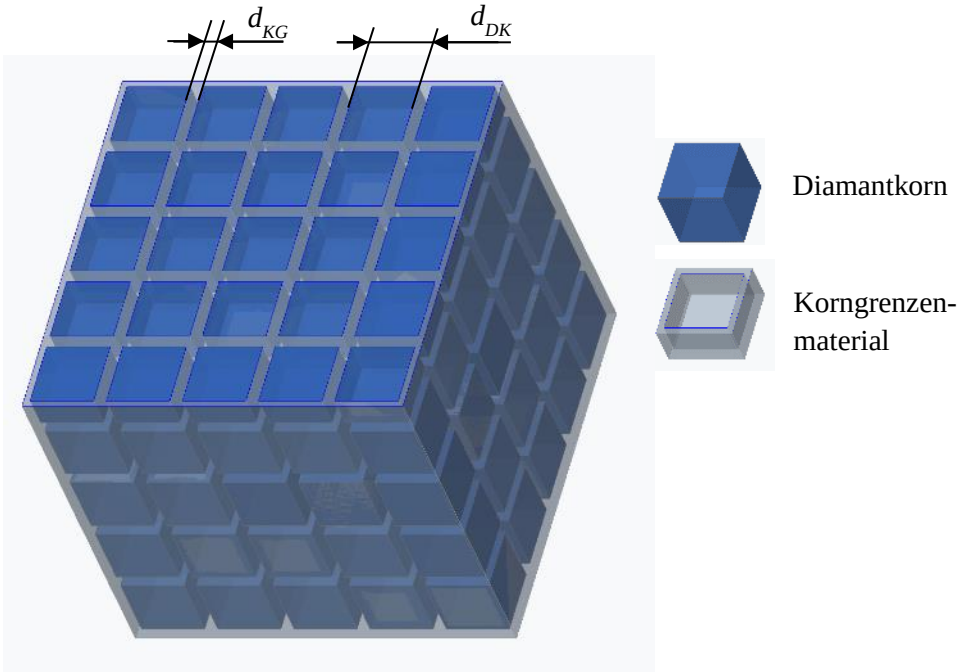


Abbildung 5.3: Modell der homogenen CVD-Diamantschicht aus zwei Komponenten: würfelförmige Diamantkörner aus reinem Diamant der Kantenlänge d_{DK} und dazwischen Korngrenzenmaterial aus a-C:H der Dicke d_{KG}

Dieses Modell, bei dem Diamantkörner in eine a-C:H Matrix gebunden sind, wird auch in der Literatur verwendet um die Zusammensetzung von CVD-Diamant zu beschreiben, siehe Abschnitt 2.1.3. Kulisch und Popov verwenden es beim Beschreiben von nanokristallinem Diamant [Kulisch & Popov, 2006a].

5.1.2.2 Erstellung des CVD-Diamantmodells

Das Diamantmodell wird nur aus den Messdaten der ERDA-Messungen, der Raman Spektroskopie bei 514,5 nm in Draufsicht und den REM-Aufnahmen in Draufsicht erstellt. Dies bietet den Vorteil, dass nur drei Messmethoden notwendig sind, um das komplette CVD-Diamantmodell aufzustellen.

In der folgenden Übersicht sind die Einzelschritte zum Erstellen des CVD-Diamantmodells zusammengestellt:

- Bestimmung der Volumen- und Elementanteile im Diamantkorn und Korngrenzenmaterial
    - Messung der Elementzusammensetzung der Gesamtschicht über ERDA

  - Abschätzung des Wasserstoffanteils im Korngrenzenmaterial über die Untergrundsteigung des Raman Spektrums mit Anregung bei 514,5 nm
  - Berechnung des Anteils des Korngrenzenmaterials aus dem Wasserstoffgehalt unter der Annahme, dass sich Wasserstoff überwiegend nur in den Korngrenzen befindet
- Bestimmung des Anteils an sp³-gebundenem Kohlenstoff
  - Berechnung des Anteils an sp³-gebundenem Kohlenstoff im Korngrenzenmaterial aus Raman Spektren über die Position des G-Signals und alternativ dem Intensitätsverhältnis zwischen D- und G-Signal
  - Berechnung des Gesamtanteils von sp³-gebundenem Kohlenstoff in der CVD-Diamantschicht aus dem Volumenverhältnis Diamantkorn zu Korngrenzenmaterial unter der Annahme, dass die Diamantkörner nur aus sp³-gebundenem Kohlenstoff bestehen
- Ermittlung der Dichte der Gesamtschicht
  - Bestimmung der Dichte des Korngrenzenmaterials aus der Abhängigkeit der Dichte von a-C:H vom dessen Wasserstoffanteil
  - Berechnung der Dichte der Gesamtschicht aus dem Volumenverhältnis Diamantkorn zu Korngrenzenmaterial unter der Voraussetzung, dass die Dichte der Diamantkörner der von reinem Diamant entspricht
- Bestimmung der Geometrieverhältnisse
  - Ermittlung der Korngröße aus REM-Aufnahmen
  - Berechnung der Dicke des Korngrenzenmaterials zwischen den Diamantkörnern aus dem Volumenverhältnis zwischen Diamantkörnern und Korngrenzenmaterial

5.1.2.2.1 Bestimmung der Elementzusammensetzung im Diamantkorn und Korngrenzenmaterial und des Volumenanteils der Korngrenzen

Wie die ERDA-Messungen gezeigt haben, siehe Abschnitt ERDA Elastische Rückstreudetektionsanalyse, bestehen die Diamantschichten in erster Linie nur aus Wasserstoff und Kohlenstoff. Die geringen Sauerstoff-, Silizium- und Tantalanteile liegen jeweils im Bereich von maximal 0,1 at.-% und werden für die Elementzusammensetzung nicht weiter berücksichtigt.

Der Wasserstoffanteil ist in einer CVD-Diamantschicht nicht homogen verteilt. Der Wasserstoff befindet sich hauptsächlich im Korngrenzenmaterial und weniger als 0,08 ppm in den Diamantkörnern selbst [Reichart et al., 2004].

Ist der Wasserstoffgehalt in der Gesamtschicht $A_{H,ges}$ und der Wasserstoffgehalt im Korngrenzenmaterial $A_{H,KG}$ bekannt, so lässt sich das Volumenverhältnis aus dem Volumenanteil der Diamantkörner V_{DK} und dem Volumenanteil des Korngrenzenmaterial V_{KG} bestimmen. Der Wasserstoffanteil in der Gesamtschicht $A_{H,ges}$ setzt sich zusammen aus dem Wasserstoffanteil im Korngrenzenmaterial $A_{H,KG}$ gewichtet mit dem Volumenanteil des Korngrenzenmaterials V_{KG} und dem Wasserstoffanteil im Diamantkorn $A_{H,DK}$ gewichtet mit dem Volumenanteil der Diamantkörner V_{DK}, Gleichung (5.1). Nachdem in den Diamantkörnern in diesem Modell kein Wasserstoff vorhanden ist, lässt sich das das Volumen der Korngrenzen V_{KG} über das Verhältnis des Wasserstoffanteils in der Gesamtnschicht $A_{H,ges}$ zum Wasserstoffanteil im Korngrenzenmaterial $A_{H,KG}$ berechnen, Gleichung (5.2).

$$A_{H,ges} = A_{H,KG} \cdot V_{KG} + A_{H,DK} \cdot V_{DK} = A_{H,KG} \cdot V_{KG} + 0 \cdot V_{DK} \quad (5.1)$$

$$V_{KG} = \frac{A_{H,ges}}{A_{H,KG}} = \frac{A_{H,ERDA}}{A_{H,Raman\ 514}} \quad (5.2)$$

Dabei entspricht der Wasserstoffanteil in der Gesamtschicht $A_{H,ges}$ dem über ERDA-Messungen, Abschnitt 4.1.6 bestimmten Wasserstoffanteil $A_{H,ERDA}$.
Da wie oben beschrieben, der Wasserstoff nur in den Korngrenzen angenommen wird und sich der Wasserstoffanteil aus der Untergrundsteigung des Raman Spektrum bestimmen lässt, siehe Abschnitt 3.2.4, sowie davon ausgegangen wird, dass das Korngrenzenmaterial aus a-C:H aufgrund seiner höheren Wechselwirkung auf dem Ramaneffekt weitaus stärker Signale im Raman Spektrum hervorruft, wird angenommen, dass der Wasserstoffanteil in den Korngrenzen $A_{H,KG}$ dem direkt aus der über die Untergrundsteigung der Raman Messungen ermittelten Wasserstoffanteil $A_{H,Raman\ 514}$ entspricht.
In **Abbildung 5.4** ist dazu der Anteil des Wasserstoffs $A_{H,Raman\ 514}$ aus der Berechnung über die Interpretation der normierten Untergrundsteigung m/I_G im Raman Spektrum dargestellt. Zur Berechnung wurde die in Draufsicht mit dem Spektrometer Renishaw System 1000 bei 50-facher Vergrößerung ermittelte normierte Untergrundsteigung m/I_G, siehe **Abbildung 4.36**, verwendet.
Da die Diamantschicht sich nur aus Korngrenzenmaterial und den Diamantkörnern zusammensetzt, ergibt sich der Volumenanteil der Diamantkörnern V_{DK} aus:

$$V_{DK} = 1 - V_{KG} \quad (5.3)$$

Wobei:

- V_{KG}: Volumenanteil Korngrenzenmaterial
- V_{DK}: Volumenanteil Diamantkörner
- $A_{H,ges}$: Gesamtanteil Wasserstoff in der Diamantschicht
- $A_{H,KG}$: Anteil Wasserstoff in den Korngrenzen
- $A_{H,ERDA}$: Über ERDA-Messungen ermittelter Wasserstoffanteil
- $A_{H,Raman\ 514}$: Über Raman Spektroskopie bei 514 nm Anregung ermittelter Wasserstoffanteil

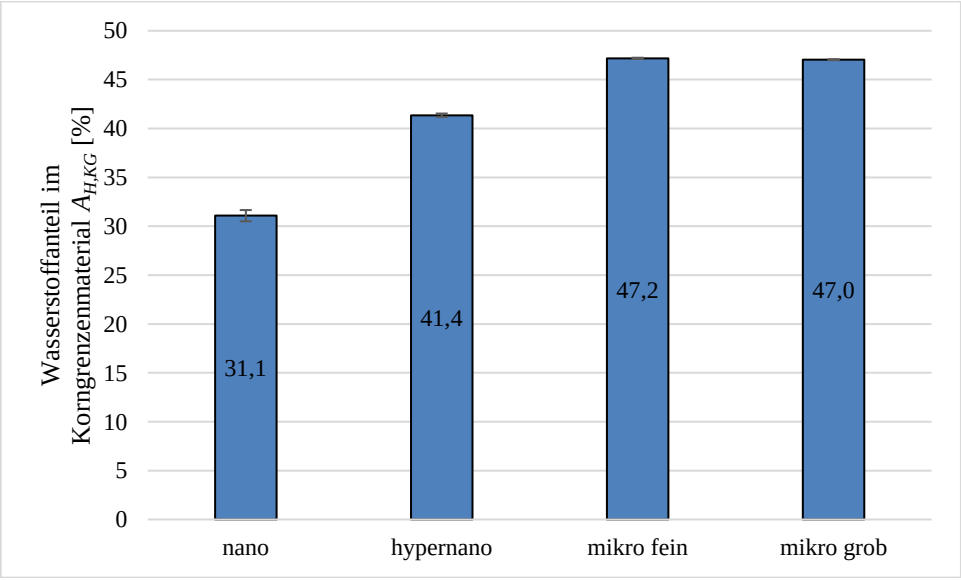


Abbildung 5.4: Wasserstoffanteil in den Korngrenzen $A_{H,KG}$ der auf Silizium abgeschiedenen Diamantproben nach Gleichung (3.1) mit der Standardabweichung der Messungen an gleichmäßig lateral über den Wafer verteilten Messpositionen

Auffallend ist, dass der Wasserstoffanteil in den Korngrenzen unterschiedlich ist. Dabei ist weniger Wasserstoff in Korngrenzen mit kleinen Diamantkörnern, während der Wert für die mikrokristallinen Beschichtungen quasi identisch ist.
Der sich daraus berechnete Volumenanteil des Korngrenzenmaterials V_{KG} für die Diamantbeschichtungen verschiedener Morphologien auf Silizium ist in **Abbildung 5.5** dargestellt.

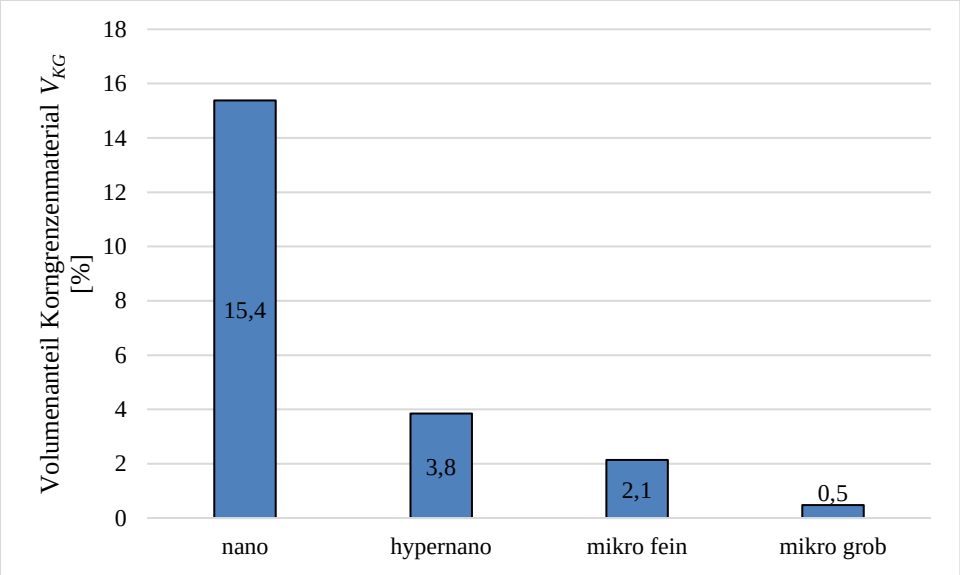


Abbildung 5.5: Volumenanteil Korngrenzenmaterial V_{KG} berechnet aus dem Wasserstoffanteil in den Korngrenzen $A_{H,KG}$ und dem Wasserstoffanteil in der Gesamtschicht $A_{H,ges}$

Der Volumenanteil des Korngrenzenmaterials V_{KG} ist bei der Probe „nano“ am größten und nimmt dann über die Proben „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ ab.
Da sich in diesem Modell neben Wasserstoff nur Kohlenstoff in den Korngrenzen befindet, lässt sich der Anteil an Kohlenstoff im Korngrenzenmaterial $A_{C,KG}$ über Gleichung (5.4) berechnen:

$$A_{C,KG} = 1 - A_{H,KG} \tag{5.4}$$

Der Anteil an Kohlenstoff in der Diamantschicht setzt sich zusammen aus dem Volumenanteil an Diamantkörner, die in diesem Modell nur aus Kohlenstoff bestehen und dem Volumenanteil an Konrgrenzenmaterial multipliziert mit dessen Kohlenstoffanteil:

$$A_{C,ges} = \mathrm{V}_{DK} + V_{KG} \cdot A_{H,KG} \tag{5.5}$$

5.1.2.2.2 Gesamtanteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff

Korngrenzenmaterial

Der Anteil an sp³-gebunden C-Atomen im Korngrenzenmaterial wird über die Raman Spektren mit Anregung bei 514,5 nm in Draufsicht, siehe Abschnitt 4.1.2.1.1.1, über das Verhältnis des integrierten D-Signals zu integrierten G-Signals bestimmt, Gleichung (3.3) aus Abschnitt 3.2.4. Dabei wird von der Annahme ausgegangen, dass sich das Korngrenzenmaterial nur aus a-C:H zusammensetzt und die Anteile des Raman Spektrums, die nicht vom Diamant-Raman-Signal stammen, nur aus Eigenschaften des Korngrenzematerials zurückzuführen sind. In **Abbildung 5.6** sind die Anteile des sp³-hybridisierten Kohlenstoffes des Korngrenzenmaterials $A_{sp^3,KG}$ der vier verschiedenen Diamantbeschichtungen auf Silizium zusammengefasst. Der Anteil liegt dabei für alle Proben zwischen 30 % und 40 %.

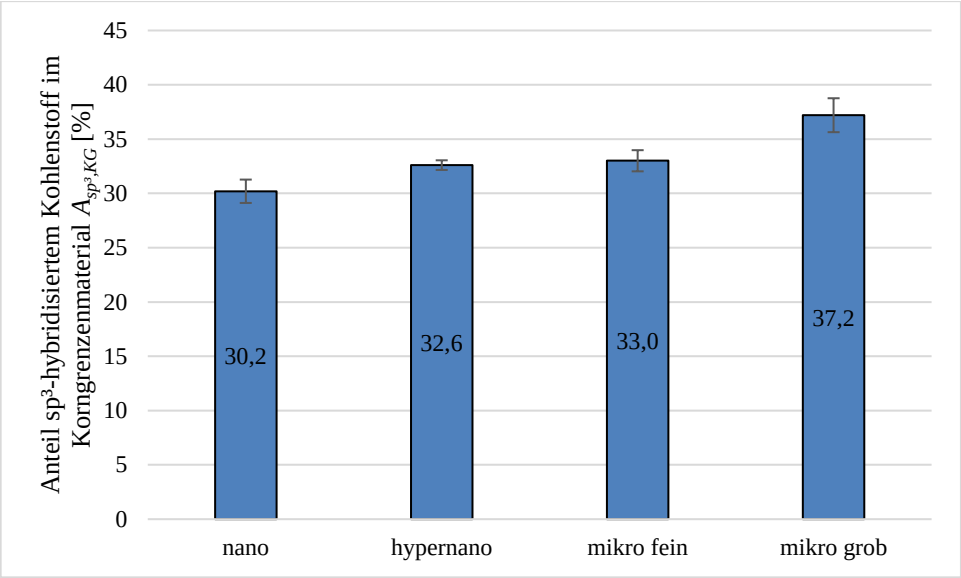


Abbildung 5.6: Anteil an sp³-hybridisiertem Kohlenstoff im Korngrenzenmaterial für die CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium nach dem Verhältnis zwischen dem integrierten Raman D-Signal und dem integrierten Raman G-Signal aus Raman Spektren bei Anregung mit 514,5 nm

Neben der Möglichkeit, den Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoff im Korngrenzenmaterial $A_{sp^3,KG}$ aus Raman Spektrums bei Anregung mit 514,5 nm über das Intensitätsverhältnis aus integrierten Intensität des D- zur integrierten Intensität des G-Bands zu berechnen, kann dieses auch über die Lage des G-Bandes bestimmt werden. Ein Vergleich der über das Intensitätsverhältnis des D- zum G-Band ermittelten Werte für die Diamantbeschichtungen auf Silizium zu den von Robertson & Ferrari [Ferrari & Robertson, 2000a] ermittelten Werte für verschiedene a-C:H-Schichten aus der Position des G-Bandes ist in **Abbildung 5.7** dargestellt.

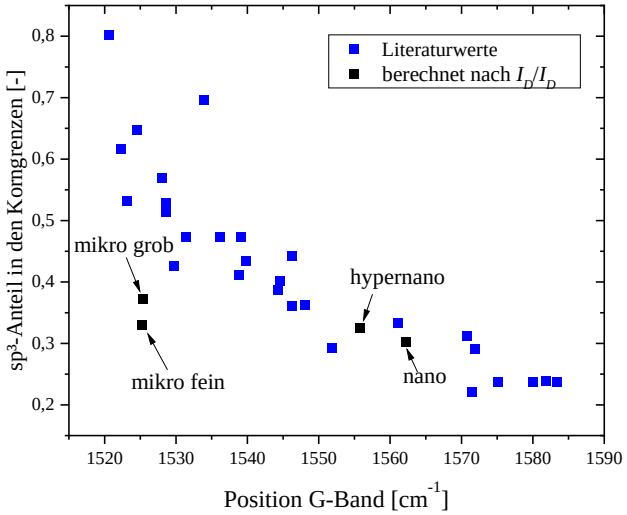


Abbildung 5.7: Anteil an sp³-hybridisiertem Kohlenstoff in a-C:H. Vergleich zwischen den über das Verhältnis des D-Signals zum G-Signal bei der Raman Spektroskopie mit 514,5 nm ermittelten Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoff im Korngrenzenmaterial der Diamantproben auf Silizium zu dem von Ferrari & Robertson [Ferrari & Robertson, 2000a] ermittelten Anteil an sp³-hybridisiertem Kohlenstoff in a-C:H über deren Linienposition des G-Bandes

Dabei liegt der sp³-Anteil der Proben „nano“ und „hypernano“ innerhalb der Streuung der a-C:H Werte. Die für „mikro fein“ und „mikro grob“ ermittelten Werte weichen jedoch deutlich ab. Nach Berechnung über diese Methode müssten für die Beschichtungen „mikro fein“ und „mikro grob“ höhere Anteile an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatome im Korngrenzenmaterial angenommen werden.

Gesamtschicht

Der Anteil an sp³-gebundenen Kohlenstoff in der Gesamtschicht $A_{sp^3,ges}$ berechnet sich aus dem Volumenanteil der Diamantkörnern V_{DK}, welches vollständig aus sp³-hybridisierten Kohlenstoff besteht und dem sp³-gebunden Kohlenstoffatomen im Korgrenzenmaterial $A_{sp^3,KG}$ gewichtet mit dem Volumenanteil des Korngrenzenmaterials V_{KG}.

$$A_{sp^3,ges} = V_{DK} + V_{KG} \cdot A_{sp^3,KG} \tag{5.6}$$

Der Anteil an sp³-hybridisiertem Kohlenstoff in der Gesamtschicht ist für die verschiedenen Diamantbeschichtungen auf Silizium in **Abbildung 5.8** dargestellt.

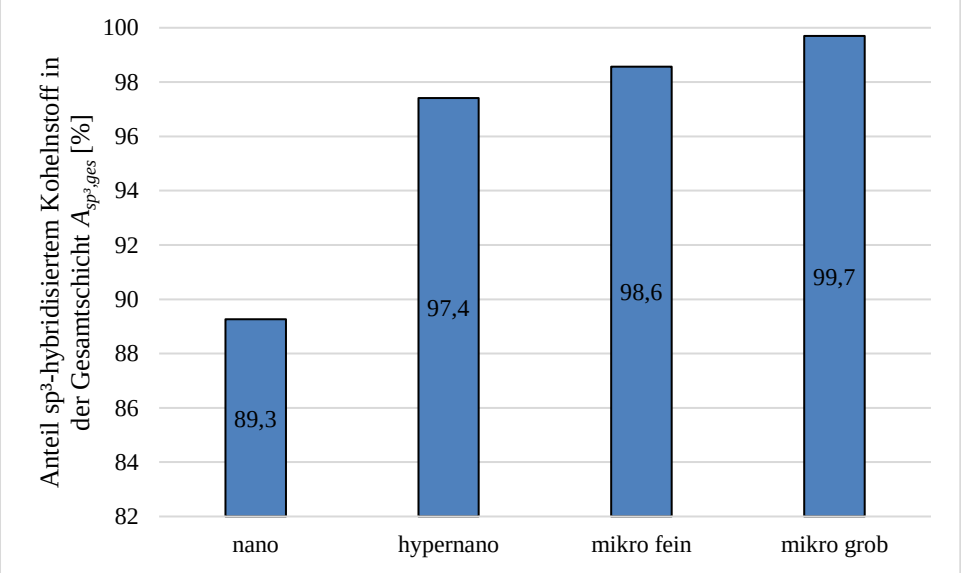


Abbildung 5.8: Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoff in der Gesamtschicht $A_{sp^3,ges}$ berechnet aus dem Intensitätsverhältnis von D- und G-Band aus Raman Messungen mit Anregung bei 514,5 nm und ERDA-Messungen

Bei den Beschichtungen „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ liegen beinahe alle Kohlenstoffatome sp³-hybridisiert vor. Die Probe „nano“ weicht davon ab, bei der nur 89,3 % der Kohlenstoffatome in der Gesamtschicht sp³-hybridisiert sind.

5.1.2.2.3 Dichte des Korngrenzenmaterials und der Gesamtschicht

Dichte des Korngrenzenmaterials

In Modell für CVD-Diamant dieser Arbeit wird davon ausgegangen, dass sich es sich beim Korngrenzenmaterial um a-C:H handelt. Deshalb ist die Dichte des Korngrenzenmaterials ρ_{KG} über den Wasserstoffanteil im Korngrenzenmaterial $A_{H,KG}$ nach der für a-C:H gültigen Beziehung, Gleichung (2.5) Abschnitt 2.1.3.3, berechnet. Die sich daraus ergebenden Werte sind in **Abbildung 5.9** zusammengefasst.

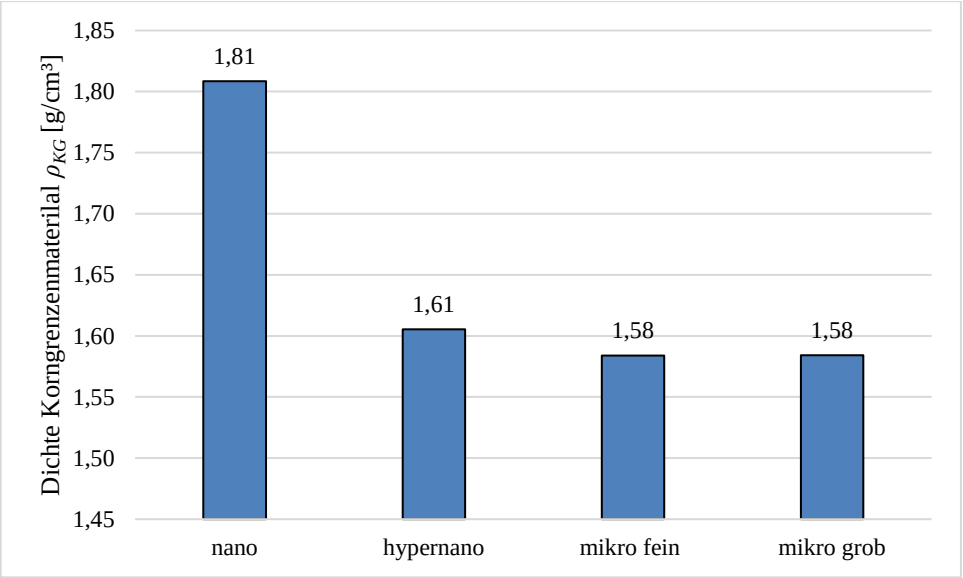


Abbildung 5.9: Dichte des Korngrenzenmaterials ρ_{KG} berechnet über die Beziehung zwischen der Dichte und dem Wasserstoffanteil in a-C:H

Wird die Dichte des Korngrenzenmaterials ρ_{KG}, ermittelt über den Wasserstoffanteil in den Korngrenzen, für alle vier Diamantschichtmorphologien über deren sp³-Anteil $A_{sp^3,KG}$ aufgetragen, so liegen die auf diese Weise ermittelten Werte nahe an den Vergleichsdaten von Robertson [Robertson, 2008] , siehe **Abbildung 5.10**.

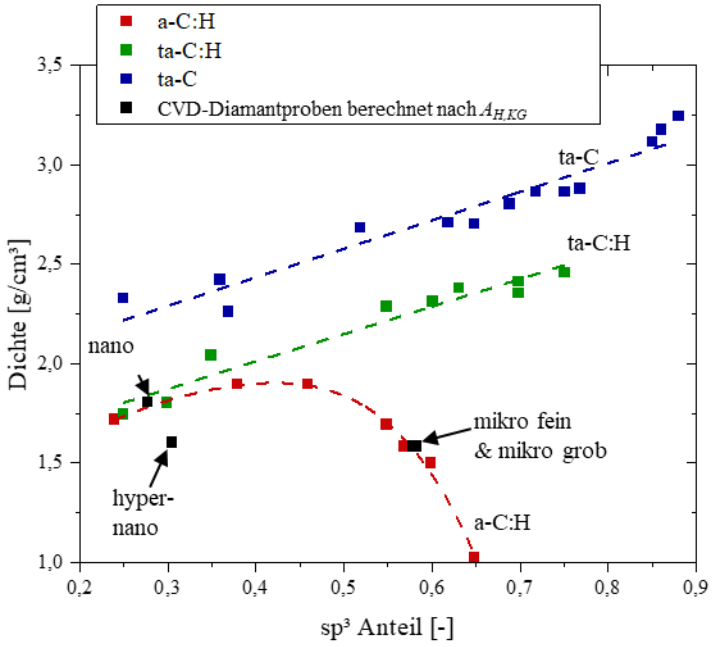


Abbildung 5.10: Vergleich der Dichte über sp³-Anteil des Korngrenzenmaterials der vier CVD-Diamantproben mit Literaturwerten: die Dichte für die Korngrenzen der CVD-Diamantproben, in schwarz, ist berechnet über die Beziehung zwischen dem Wasserstoffanteil und der Dichte in a-C:H. Die eingezeichneten Datenpunkte für a-C:H in rot, ta-C:H in grün und ta-C in blau, sind entnommen von [Robertson, 2008].

In schwarz sind die vier hier ermittelten Werte gekennzeichnet. Die Datenpunkte liegen nahe der roten Annäherungskurve für die Dichten von a-C:H. Dabei liegen die Datenpunkte für die Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ beinahe übereinander. Die Ergebnisse für die Dichte aus der Berechnung, die den Wasserstoffanteil berücksichtigt, liegen demnach in guter Übereinstimmung zu den Werten aus der Berechnungsmethode, die den sp³-Anteil berücksichtigt.

Dichte der Gesamtschicht

In dem hier verwendeten Modell wird angenommen, dass die Diamantkörner in der CVD-Diamantschicht aus reinem Diamant bestehen und deswegen die Dichte von reinem Diamant besitzen. Die Dichte der gesamten CVD-Diamantschicht berechnet sich aus den Dichten von Diamantkorn und Korngrenzenmaterial unter Berücksichtigung der jeweiligen Volumenanteile für die Diamantkörner V_{KG} und das Korngrenzenmaterial V_{KG}, siehe Gleichung (5.7). Die Dichte von Diamant beträgt $\rho_{Dia} = 3{,}52\ \mathrm{g/cm^3}$.

$$\rho_{ges} = \rho_{KG} \cdot V_{KG} + \rho_{Dia} \cdot V_{DK} \tag{5.7}$$

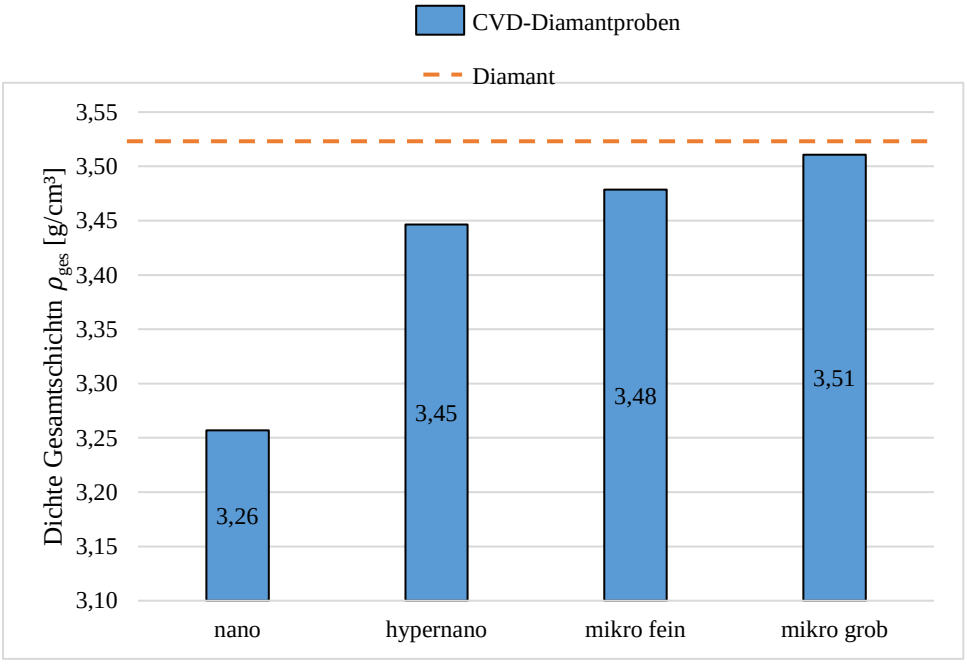


Abbildung 5.11: Dichte der vier CVD-Diamantschichten (Gesamtschicht) berechnet aus den Volumenanteilen des Korngrenzenmaterials und der Diamantkörnern sowie deren Dichte. Die Dichte des Korngrenzenmaterials wurde über den Wasserstoffanteil in a-C:H bestimmt. Als Referenz ist die Dichte von Diamant orange gestrichelt mit eingezeichnet.

Die nach Gleichung (5.7) berechneten Dichten der Gesamtschicht ρ_{ges} der Diamantproben unterschiedlicher Morphologie auf Silizium sind in **Abbildung 5.11** in blau eingezeichnet. Darüber ist zum Vergleich in der orange gestrichelten Linie die Dichte von Diamant dargestellt. Die Proben „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ haben dieser Berechnung folgend alle eine zu reinem Diamant vergleichbaren Dichte und weichen davon nur maximal 2 % ab. Die berechnete Dichte der Probe „nano“ liegt um 7 % geringer als die von reinem Diamant.

5.1.2.2.4 Bestimmung der Geometrieverhältnisse

Unter der Annahme, dass CVD-Diamant nur aus kubischen Diamantkörnern besteht, die gleichmäßig in einer Korngrenzenmaterialmatrix eingebettet sind, siehe **Abbildung 5.3**, lassen sich die geometrische Zusammenhänge zwischen dem Volumen des Korngrenenmaterials V_{KG}, der Kantenlänge des Diamantkorns d_{DK} und der Dicke des Korngrenzenmaterials d_{KG} ableiten, siehe Gleichung (5.8):

$$d_{KG} = \sqrt[3]{{d_{DK}}^3 + V_{KG}} - d_{DK} \tag{5.8}$$

Das Volumen des Korngrenzenmaterials V_{KG} ist dabei berechnet nach Gleichung (5.2) und für die Kantenlänge der Diamantkörner d_{DK} wird die über REM-Aufnahmen der Oberfläche bestimmte mittlere laterale Korngröße, **Abbildung 4.5**, verwendet. Die sich daraus ergebenden

Dicken für das Korngrenzenmaterial d_{KG} zwischen den Diamantkörnern ist in **Abbildung 5.12** zusammengefasst.

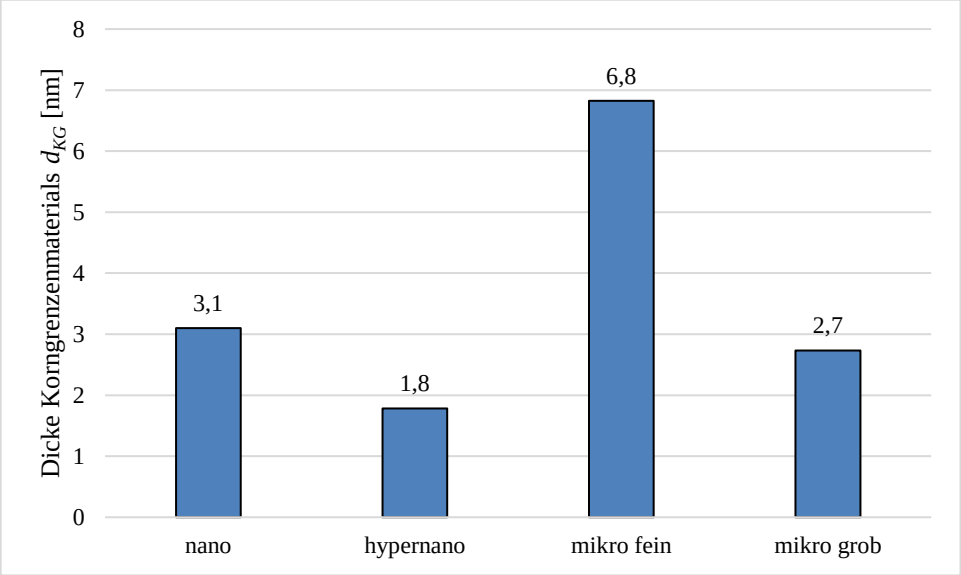


Abbildung 5.12: Berechnete Dicke des Korngrenzenmaterials der unterschiedlichen Diamantmorphologien auf Silizium

Die Dicke des Korngrenzenmaterials d_{KG} liegt nach der Berechnung über das kubische Modell für alle Proben im Nanometer-Bereich. In der Literatur wurden für die Dicke des Korngrenzenmaterials bei CVD-Diamant Werte zwischen 0,3 und 0,4 nm [Krauss et al., 1997], 0,5 nm [Wiora et al., 2009] bis zu 1,5 nm [Bhattacharyya et al., 2001] sowie zwischen 1 und 1,5 nm [Kulisch & Popov, 2006a] gemessen. Die hier ermittelten Werte liegen alle darüber, insbesondere bei der Probe „mikro fein“.

5.1.2.3 Verifikation des erstellten CVD-Diamantmodells

Das CVD-Diamantmodell, um die Zusammensetzung von CVD-Diamant vollständig zu beschreiben, ist nur mit Ergebnissen dreier Messverfahren ERDA, Raman Spektroskopie bei 514,5 nm und REM-Aufnahmen erstellt worden. Über die weiteren eingesetzten physikalischen Messmethoden FTIR, XRR und XRD ist es möglich, diese über das CVD-Diamantmodell ermittelten Zusammensetzungen der CVD Diamantschicht zu verifizieren. Daneben kann die Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials mit Literaturdaten verglichen werden.
In der folgenden Übersicht sind die Einzelschritte zur Überprüfung des CVD-Diamantmodells für die vier Diamantbeschichtungen auf Silizium zusammengestellt:

- Vergleich der Zusammensetzung des berechneten Korngrenzenmaterials im ternäeren Diagramm aus den Anteilen von sp^2- und sp^3-gebundenem Kohlenstoff sowie dem Wasserstoffanteil mit der Gleichgewichtskurve von a-C:H nach Angus
- Vergleich der der berechneten Wasserstoffdichte in der Gesamtschicht mit den Daten aus FTIR-Absorption und Vergleichsdaten von Ristein
- Vergleich der berechneten Dichte und der Elementzusammensetzung der Gesamtschicht mit dem über XRR gemessenen kritischen Winkel und der daraus bestimmten Elektronendichte
- Vergleich der Korngröße mit den aus XRD ermittelten Domänengrößen

5.1.2.3.1 Vergleich der Zusammensetzung des Korngrenzenmaterial $A_{sp^2,KG}$, $A_{sp^3,KG}$, $A_{H,KG}$ im ternären Diagramm für a-C:H

Im Abschnitt 2.1.3 wird das Korngrenzenmaterial als eine Matrix aus a-C:H beschrieben, in der die Diamantkristalle eingebettet sind. Im CVD-Diamantmodell wird deshalb auch davon

ausgegangen, dass sich das Korngrenzenmaterial nur aus sp²- und sp³-hybridiserten Kohlenstoff und Wasserstoff besteht. Diese nach dem CVD-Diamantmodell berechneten Anteile der Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials der vier unterschiedlichen Diamantbeschichtungen, sind in ein ternäres Diagramm eingezeichnet, in dem auch die Bereiche aller anderen amorphen Kohlenwasserstoffschichten und C-H-Polymere eingetragen sind, siehe **Abbildung 5.13**.

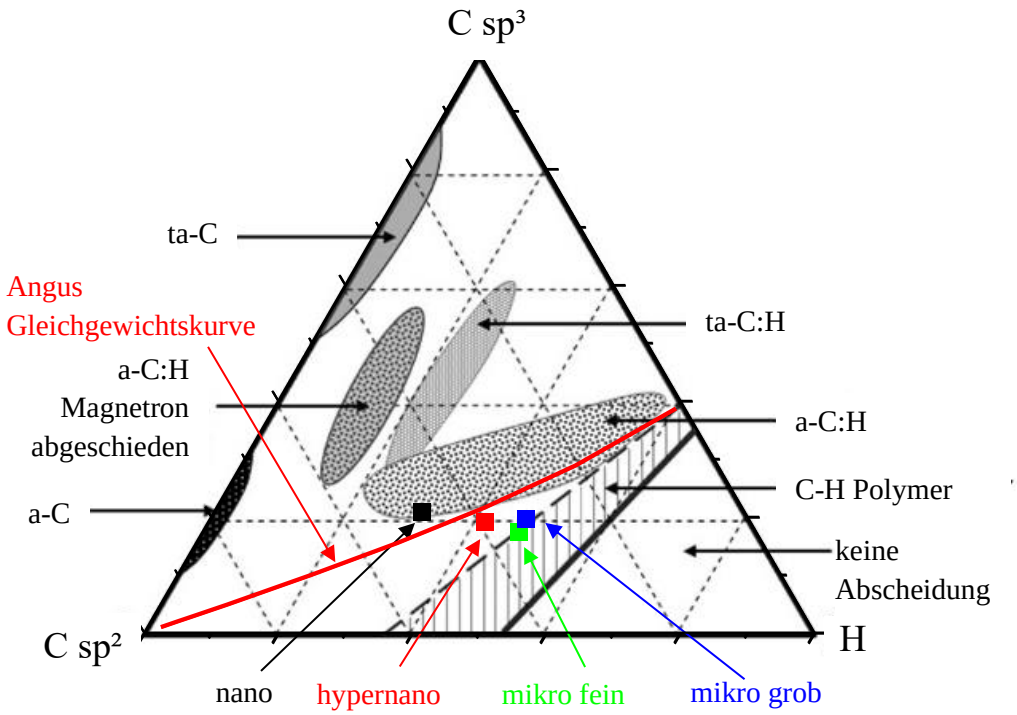


Abbildung 5.13: Einordnung der Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials im ternären Diagramm für wasserstoffhaltigen amorphen Kohlenstoff: Im ternären Diagramm (nach [Bewilogua & Hofmann, 2014]) sind die für die vier verschiedenen CVD-Diamantschichten aus der Raman Untersuchung bei 514,5 nm ermittelte Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials neben der in rot eingezeichneten sogenannten Angus-Gleichgewichtskurve eingezeichnet. Die drei Ecken des ternären Diagramms entsprechen jeweils sp²- bzw. sp³-hybridierten Kohlenstoff und Wasserstoff.

Die eingezeichnete rote sogenannte Angus-Gleichgewichtskurve ist berechnet nach der Gleichung (2.4) aus dem Abschnitt 2.1.3. Diese beschreibt in a-C:H im Gleichgewicht, also bei geringstem Energiezustand, das Verhältnis zwischen sp²- und sp³-hybridisierten Kohlenstoff und Wasserstoff. Die Zusammensetzungen der vier Beschichtungen, ermittelt nach dem CVD-Diamantmodell, liegen alle nahe dieser Gleichgewichtskurve und leicht unterhalb des für a-C:H Schichten liegenden Bereichs.

Daher ist anzunehmen, dass es sich beim Korngrenzenmaterial von CVD-Diamant mit hoher Wahrscheinlichkeit um a-C:H handelt und die sich beim Wachstum der CVD-Diamantschicht einstellende Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials nahezu dem Gleichgewichtszustand mit niedrigstem Energiezustand folgen. Die Beschichtung „nano“ hat dabei den größten Anteil an sp²-hybridisierten Kohlenstoff, gefolgt von den anderen Diamantbeschichtungen „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ und damit in aufsteigender Reihenfolge der Korngröße.

Die Korngröße und somit die Morphologie, hängt vom Anteil an freien Wasserstoffradikalen im Prozessgas während des Abscheidens der CVD-Diamantschicht ab, siehe Abschnitt 2.1.2 zum Wachstum von CVD-Diamant. Mit höherem Anteil an atomarem Wasserstoff steigt die Ätzrate von nicht sp³-hybridisiertem Kohlenstoff an und in die Diamantschichten werden weniger Kristallfehler eingebaut. Es werden weniger Korngrenzen gebildet und die Diamantkristalle wachsen größer aus. Damit einher ändert sich nach **Abbildung 5.13** auch die Zusammensetzung

des Korngrenzenmaterials, der Anteil an sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen fällt zugunsten des Wasserstoffanteils wobei der Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoff nahezu gleich bleibt.

5.1.2.3.2 Vergleich Wasserstoffdichte mit FTIR-Messung

Nach Ristein et al. [Ristein et al., 1998] besteht ein Zusammenhang zwischen der Wasserstoffdichte in einer Kohlenstoffschicht und der Absorption beim FTIR-Spektrum, siehe Abschnitt 3.2.5. Um einen Vergleich dieses Zusammenhangs mit den in dieser Arbeit verwendeten CVD-Diamantschichten zu ziehen, muss von diesen Schichten zunächst die Wasserstoffdichte in der Gesamtschicht $a_{H,ges}$ berechnet werden.
Aus dem CVD-Diamantmodell sind die Anteile an Wasserstoff $A_{H,KG}$ und Kohlenstoff $A_{C,KG}$ im Korngrenzenmaterial bekannt. Mit den molaren Massen von Kohlenstoff und Wasserstoff kann der molare Anteil des Korngrenzenmaterials mit Gleichung (5.9) berechnet werden:

$$n_{KG} = A_{H,KG} \cdot n_H + A_{C,KG} \cdot n_C = A_{H,KG} \cdot n_h + \left(1 - A_{H,KG}\right) \cdot n_c \tag{5.9}$$

Wobei:

- n_{KG}: molare Masse Korngrenze [g/mol]
- n_H: molare Masse Wasserstoff 1,00794 [g/mol]
- n_C: molare Masse Kohlenstoff 12,0107 [g/mol]

Durch Division der Dichte der Korngrenze ρ_{KG} durch die molare Masse der Korngrenze n_{KG} kann die Teilchendichte N_{KG} in der der Korngrenze bestimmt werden:

$$N_{KG} = \frac{\rho_{KG}}{n_{KG}} \tag{5.10}$$

Die Teilchendichte von Wasserstoff $N_{H,KG}$ und Kohlenstoff $N_{C,KG}$ entspricht dem Verhältnis der Elementanteile:

$$N_{C,KG} = N_{KG} \cdot A_{C,KG} \tag{5.11}$$

$$N_{H,KG} = N_{KG} \cdot A_{H,KG} \tag{5.12}$$

Die Dichte der Wasserstoffatome $a_{H,KG}$ und der Kohlenstoffatome $a_{C,KG}$ in den Korngrenzen steht im Zusammenhang mit der Avogadro-Konstante N_A, die die Anzahl der Teilchen in einem Mol angibt:

$$a_{H,KG} = N_{H,KG} \cdot N_A \tag{5.13}$$

$$a_{C,KG} = N_{C,KG} \cdot N_A \tag{5.14}$$

- $a_{H,KG}$: Wasserstoffdichte im Korngrenzenmaterial $[\frac{Atome}{cm^3}]$
- $a_{C,KG}$: Kohlenstoffdichte im Korngrenzenmaterial $[\frac{Atome}{cm^3}]$
- N_A: Avogadro-Konstante $6{,}002214076 \cdot 10^{23}$ $[\frac{Atome}{mol}]$

Die auf diese Weise berechnete Wasserstoffdichte im Korngrenzenmaterial $a_{H,KG}$ für die vier verschiedenen CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium ist in **Abbildung 5.14** dargestellt.

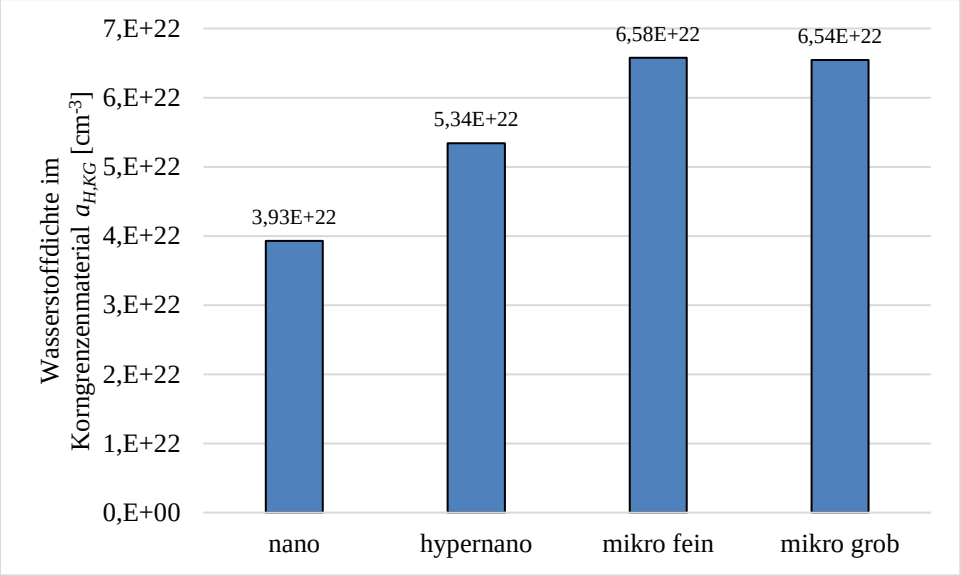


Abbildung 5.14: Wasserstoffdichte im Korngrenzenmaterial berechnet über die Dichte im Korngrenzenmaterial und der molaren Masse

Dabei hat die Beschichtung „nano“ die geringste Wasserstoffdichte im Korngrenzenmaterial gefolgt von den Proben „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“.
Da die Diamantkörner in dieser Beschreibung nur aus Kohlenstoffatomen bestehen, ergibt sich für die Kohlenstoffdichte in den Diamantkörnern $a_{C,DK}$ aus der Dichte von Diamant ρ_{Dia} =3,52 g/cm³, der Avogadro-Konstante N_A und der molaren Masse von Kohlenstoff n_C:

$$a_{C,DK} = \frac{\rho_{Dia}}{n_C} \cdot N_A \tag{5.15}$$

Die Wasserstoffdichte in der Gesamtschicht $a_{H,ges}$ ist um den Korngrenzenmaterialanteil A_{KG} kleiner als die Wasserstoffdichte des Korngrenzenmaterials $a_{H,KG}$:

$$a_{H,ges} = \mathrm{a}_{H,KG} \cdot A_{KG} \tag{5.16}$$

Die Ergebnisse für die Wasserstoffdichte in der Gesamtschicht $a_{H,ges}$ der vier CVD-Diamantschichten auf Silizium dieser Berechnung sind in **Abbildung 5.15** zusammengefasst. Dabei weist die Probe „nano“ die höchste Wasserstoffdichte in der Gesamtschicht $a_{H,ges}$ auf gefolgt von den Proben „hypernano“, „mikro fein“ und mit dem geringsten Wert „mikro grob“.

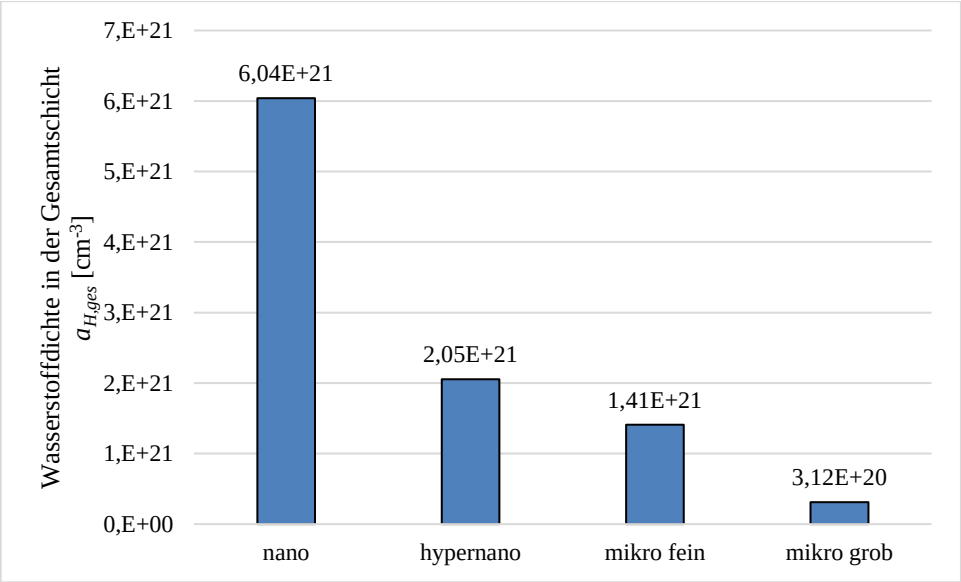


Abbildung 5.15: Berechnete Wasserstoffdichte in der Gesamtschicht $a_{H,ges}$ für die vier CVD-Diamantschichten auf Silizium

Die für die vier Diamantbeschichtungen auf Silizium berechnete Wasserstoffdichte der Gesamtschicht $a_{H,ges}$ über dem Integral der gesamten C-H-Absorptionen aus den FTIR-Untersuchungen, **Abbildung 4.59**, kann mit entsprechenden Daten von a-C:H-Schichten von Ristein et al. [Ristein et al., 1998] verglichen werden, siehe **Abbildung 5.16**.

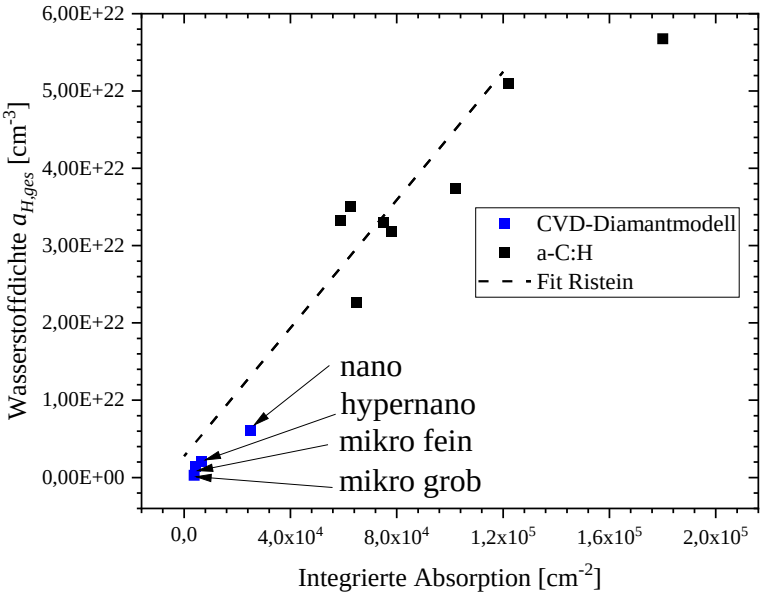


Abbildung 5.16: Beziehung zwischen der integrierten totalen Absorption der C-H Banden (nach [Ristein et al., 1998]): Die blauen Markierungen stellen die Ergebnisse aus dem CVD-Diamantmodell der vier Diamantproben auf Silizium dar, alle anderen wurden von Ristein et. al. [Ristein et al., 1998] veröffentlicht. Die gestrichelte Linie zeigt die Anpassung nach Ristein et al..

Ristein et al. haben allerdings a-C:H-Proben mit weitaus höheren Wasserstoffdichten untersucht. Es ist deswegen nicht geklärt, ob die extrapolierte Gerade seiner Messungen für Proben mit nur geringen Wasserstoffanteil auch Gültigkeit besitzt. **Abbildung 5.16** zeigt zudem gut die Streuung seiner Messwerte auf. Die eingetragenen Daten des CVD-Diamantmodells für die Diamantbeschichtungen auf Silizium liegen innerhalb dieser Streuung. Somit widersprechen die über das CVD-Diamantmodell ermittelten Werte nicht den gemessenen von Ristein et al..

Jedoch ist die Streuung der von Ristein et al. gemessen Werte zu groß, um präzise Aussagen über die CVD-Diamantschichten zu treffen.

Beim Vergleich zwischen den Messdaten von Ristein und der Auswertung der Diamantbeschichtungen auf Silizium, bei denen der Wasserstoffanteil aus dem CVD-Diamantmodell berechnet und die integrierte Absorption mit FTIR gemessen ist, muss berücksichtig werden, dass die Messbereiche der jeweiligen Messmethoden unterschiedlich sind. Bei der FTIR-Messung wird die gesamte Diamantschicht durchstrahlt und somit stammt die Information mit gleichen Anteilen aus allen Tiefenbereichen der Schicht, also auch aus dem Keimbereich. Das CVD-Diamantmodell ist nur über Messdaten von aus REM-Analysen, ERDA und Raman Untersuchungen, erstellt, Messverfahren bei denen zum Teil im Wesentlichen nur der obere Bereich der Diamantbeschichtung untersucht wird. Da im Keimbereich der Diamantschicht eine höhere Korngrenzendichte vorliegt, ist davon auszugehen, dass dort auch eine höhere Wasserstoffdichte als im oberen Schichtbereich vorliegt. Deswegen ist davon auszugehen, dass sich bei einer FTIR-Messung, die nur den oberen Bereich der Diamantschicht berücksichtigt, die integrierte Absorption der CH-Banden verringert und sich die Datenpunkte sich somit näher an die von Ristein et al. erstellte Extrapolationsgerade rücken.

5.1.2.3.3 Vergleich der Elektronendichte mit XRR-Messung

Lässt sich der kritische Winkel θ_c bei der XRR-Messung bestimmen, kann darüber die Elektronendichte der untersuchten Probe berechnet werden, siehe Abschnitt 3.2.7. Über die Elementdichten in der Gesamtschicht $a_{H,ges}$ und $a_{C,ges}$, siehe Gleichung (5.13) und (5.14), multipliziert mit der Elektronenzahl lässt sich aus dem Modell der Diamantschicht deren Elektronendichte ρ_e berechnen:

$$\rho_e = \mathrm{a}_{H,ges} \cdot 1 + a_{C,ges} \cdot 6 \tag{5.17}$$

Die Elektronendichte aus den XRR-Untersuchungen wird nach Gleichung (3.14) aus dem Abschnitt 3.2.7 berechnet. Für die Probe „mikro fein“ konnte kein sinnvoller kritischer Winkel bestimmt werden, weshalb auch keine Elektronendichte für diese Probe aus der XRR-Messung ermittelt ist. Die Elektronendichten für die verschieden Diamantbeschichtungen auf Silizium bestimmt aus XRR und über das CVD-Diamantmodell, dessen Ergebnisse aus ERDA sowie dem Untergrund bei den Raman Messungen ermittelt wurden, sind in **Abbildung 5.17** zusammengefasst.

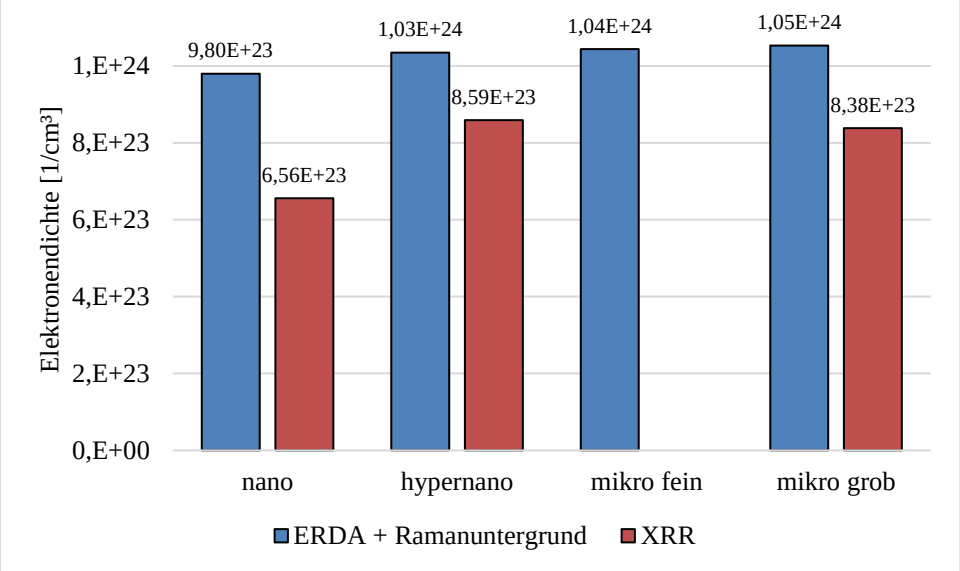


Abbildung 5.17: Vergleich zwischen der berechneten Elektronendichte nach der Auswertung der ERDA- und Raman-Untergrund-Daten zu den berechneten Elektronendichten nach XRR

Die aus der XRR-Messung ermittelten Elektronendichten sind weitaus geringer als die über das CVD-Diamantmodell errechneten Elektronendichten.

Wird davon ausgegangen, dass der Volumenanteil des Korngrenzenmaterials V_{KG} und die Dichte der Gesamtschicht ρ_{ges} nach dem CVD-Diamantmodell der Realität entsprechen, so müsste die Dichte des Korngrenzenmaterials ρ_{KG}, wenn sie über die Elektronendichte aus den XRR-Experimenten bestimmt wird, negativ werden, was physikalisch unmöglich ist. Über die XRR-Messung kann in diesem Fall das CVD-Diamantmodell nicht bestätigt werden.

Es wird davon ausgegangen, dass die Oberflächenrauheit der Proben der Diamantbeschichtungen zu groß ist um verlässliche Ergebnisse über die XRR-Messung zu erhalten. Dazu ist es noch möglich, dass die Diamantproben auf dem Siliziumsubstrat durch die Eigenspannungen in der Schicht verbogen sind, was das XRR-Messergebnis ebenfalls verfälscht.

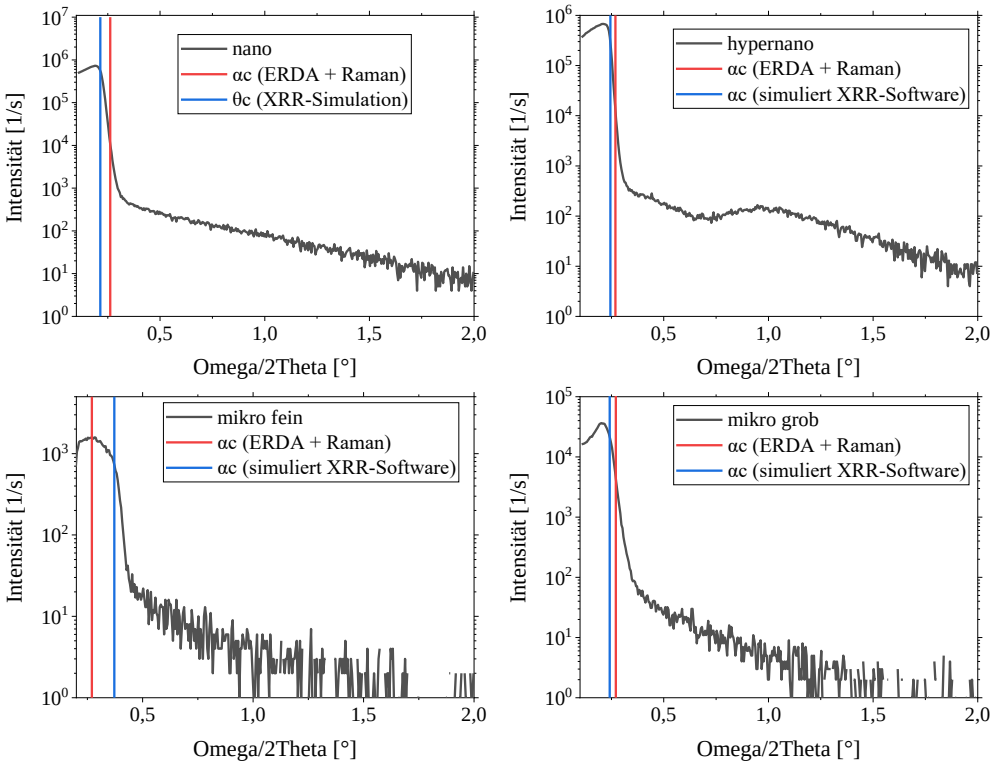


Abbildung 5.18: Röntgenreflexionsmessungen der vier Diamantbeschichtungen auf Silizium mit in blau eingezeichnetem über die XRR-Gerätesoftware simuliertem kritischen Winkel der Totalreflexion. Der aus dem CVD-Diamantmodell berechnete kritische Winkel, in Rot, wird über die aus den ERDA-Messungen in Kombination mit der Wasserstoffbestimmung aus der Raman Untergrundsteigung ermittelte Elektronendichte bestimmt.

5.1.2.3.4 Vergleich der Korngröße aus XRD-Experimenten

Über ein XRD-Experiment ist es möglich, die endliche Ausdehnung der zum Beugungsprofil beitragenden Kristallbereiche, auch als Domänengröße bezeichnet, zu bestimmten, siehe Gleichung (3.8) Abschnitt 3.2.6. Aus den XRD-Diffraktogrammen, Abschnitt 4.1.4.1, der Proben „nano“ und „hypernano“ konnte diese Domänengröße abgeschätzt werden. Diese lassen sich vergleichen mit den über die REM-Aufnahmen gemessenen mittleren lateralen Korngröße aus **Abbildung 4.5**, siehe **Abbildung 5.19**.

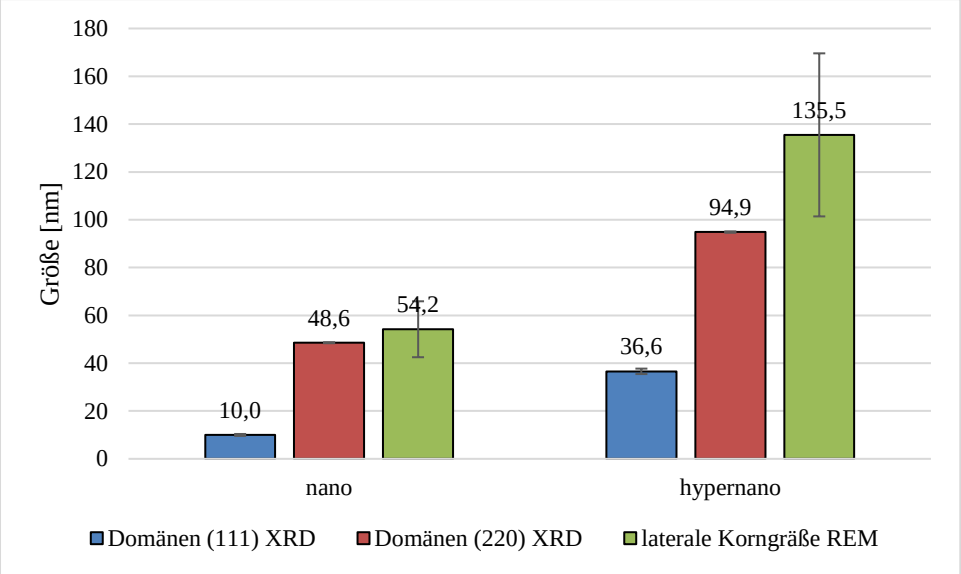


Abbildung 5.19: Berechnete Domänengrößen aus XRD für die Diamantproben auf Silizium mit Domänengröße > 200 nm.

Die über die REM-Messungen ermittelten Werte zur Beschreibung der Korngröße sind dabei größer als die ermittelten Domänengrößen. Bei den beiden verschiedenen Messmethoden muss jedoch beachtet werden, dass über REM nur die unmittelbar an der Oberfläche liegenden Körner betrachtet werden, während die Informationen für die Berechnung der Domänengröße über die XRD-Messung auch aus inneren Bereichen der Schicht stammen sowie, dass es sich bei der Berechnung der Domänengrößen nach Scherrer um eine untere Abschätzung der Korngröße handelt. Unabhängig von der Messmethode werden für die Probe „nano“ kleinere Körner gemessen als bei der Schicht „hypernano“.
Tendenziell sind die Werte der Probe „hypernano“ größer als die der Probe „nano“. Wie zu erwarten spiegeln die Domänengröße kleinere Bereiche wider als die tatsächlichen Korngrößen bei gleichem Größenbereich.

5.1.2.4 Zusammenfassung und Fazit zum erstellten CVD-Diamantmodell

Um die Zusammensetzung von CVD-Diamant vollständig zu beschreiben, sind mehrere physikalische Messmethoden notwendig, mit denen jeweils eine Kenngröße des CVD-Diamantmodells beschrieben werden kann. Die Übersicht der Messmethoden und der Zusammenhang zwischen den Kenngrößen und Hilfsgrößen beim Beschreiben des CVD-Diamantmodells sind in **Abbildung 5.20** zusammengestellt.

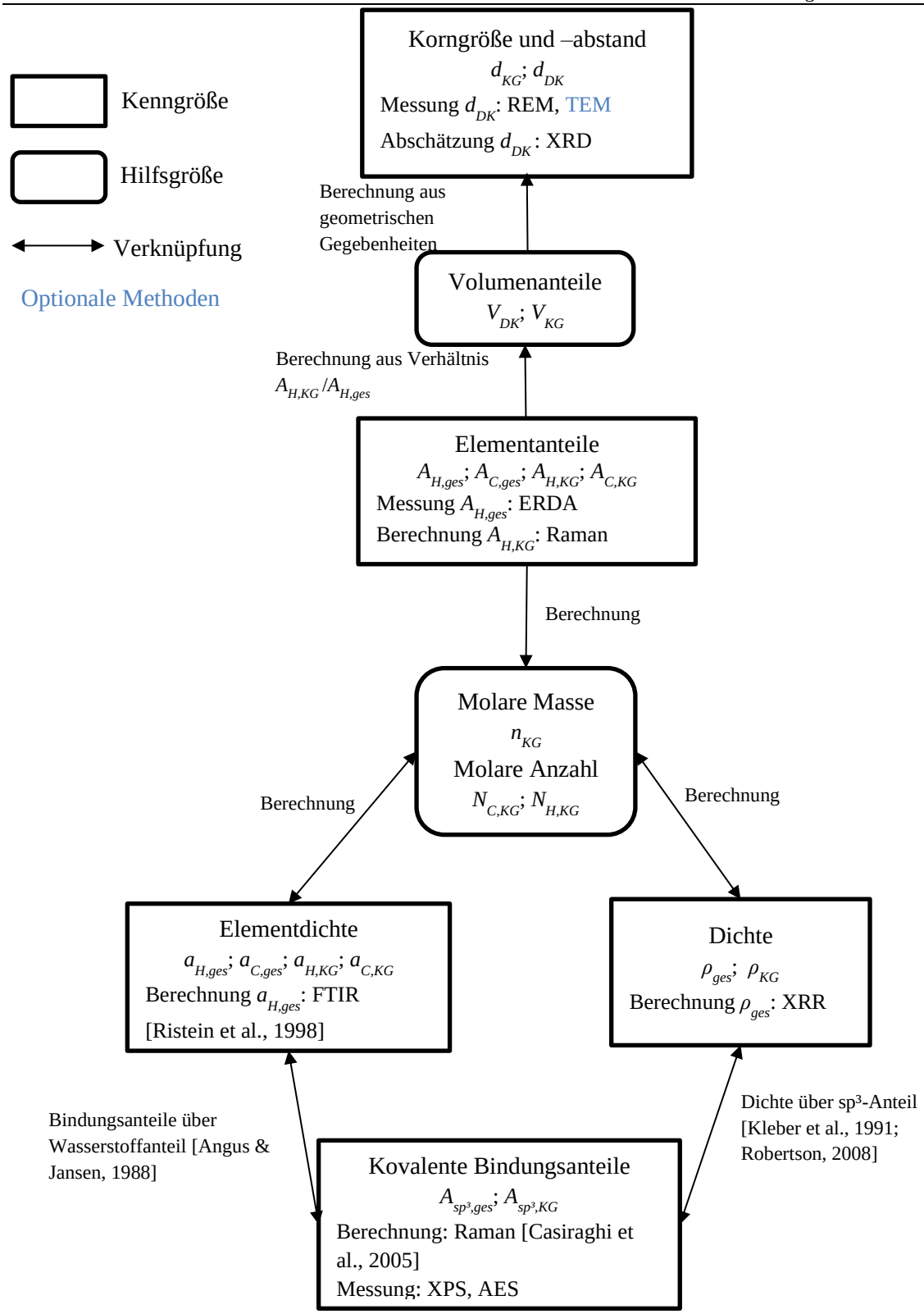


Abbildung 5.20: Kenngrößen mit Hilfsgrößen und deren Verknüpfung zum vollständigen Beschreiben des Modells „CVD-Diamant aus Diamantkörnern in Korngrenzenmaterial“. Indexbeschreibung: KG-Korngrenzenmaterial; DK-Diamantkorn; ges-Gesamtschicht

Der Schlüssel beim Erstellen dieses CVD-Diamantmodells ist das Bestimmen der Volumenanteile von Diamantkorn V_{DK} und Korngrenzenmaterial V_{KG}. Diese Hilfsgröße berechnet sich aus der Kenngröße Elementanteile, die für die Gesamtschicht über ERDA bestimmt werden und für das Korngrenzenmaterial aus dem Raman Spektrum bei Anregung mit 514,5 nm über die Untergrundsteigung ermittelt wird.

Die geometrische Korngröße der Diamantkörner d_{DK} hingegen kann über bildgebende Verfahren wie REM oder TEM bestimmt werden. Daneben lässt sich diese auch über die Breite der Röntgenreflexe bei der XRD abschätzen. Der Abstand zwischen den Diamantkörnern ist die Dicke des Korngrenzenmaterials d_{KG}, welcher dann über die Volumenanteile und ein Geometriemodell, in diesem Fall kubische Körner mit gleichem Abstand, berechnet werden kann.

Das Wissen über die Elementanteile des CVD-Diamantmodells kann auch dafür verwendet werden, um die molare Masse und die molare Anzahl zu berechnen. Diese Daten lassen sich vergleichen mit der Wasserstoffelementdichte, welche auch über die FTIR-Messungen ermittelt werden kann. Daneben besteht zwischen der molaren Masse und der molaren Anzahl auch noch ein rechnerischer Zusammenhang mit der Dichte des CVD-Diamanten. Die Dichte ist bei dem hier vorgestellten Modell aus dem aus der über Literatur bekannten Zusammensetzung der Dichte von a-C:H mit dem Wasserstoffgehalt abgeschätzt und über die daraus berechneten Elektronendichte mit den Messdaten der XRR-Messung verglichen.

Diese Bestimmung der Dichte kann bei a-C:H auch über den Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen erfolgen, welche aus Raman Spektren über das Intensitätsverhältnis vom D- zu G-Band abgeschätzt sind. Eine direkte Messung des Verhältnisses der sp^2-hybridisierten zu den sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome über Elektronenspektroskopie war mit vorliegenden Messdaten aus den Auger Elektronenspektren C KLL und C1s Spektren in dieser Arbeit nicht erfolgreich, ist aber zumindest möglich. Mit dem Wissen über die kovalenten Bindungsanteile lässt sich dann auch auf die Elementdichte mit Hilfe des aus den Anteilen von sp^2- und sp^3-hybridisiertem Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden ternären Diagramms und der Angus-Gleichgewichtskurve schließen, womit sich der Kreis aus den Zusammenhängen zwischen molarer Masse und molarer Anzahl, Dichte, kovalenten Bindungsanteilen und der Elementdichte schließt.

5.1.2.4.1 Einordung der Plausibilität des CVD-Diamantmodells

Es handelt sich bei dem hier vorgestellten CVD-Diamantmodell um ein vereinfachtes Modell. Prinzipiell sind alle über das Modell bestimmte Eigenschaften als realistisch einzuschätzen, was das CVD-Diamantmodell grundsätzlich plausibel macht. Jedoch handelt es sich bei den über dieses Modell berechnete Eigenschaften des CVD-Diamanten hauptsächlich um Annahmen zum Modell und Annahmen zur Auswertung der Messdaten und keinen direkten Messungen. Daher können die so berechneten Werte auch nur als Richtwerte angesehen werden.

Die Annahme, dass es sich um kubische Diamantkörner handelt, ermöglicht eine einfache Berechnung der Dicke des Korngrenzenmaterials d_{KG}. Die Intensität der Reflexe der XRD-Messungen widersprechen aber dem Modell, dass die Diamantkörner gleichmäßig in alle Raumrichtungen ausgeprägt sind. Für eine erste Abschätzung der geometrischen Kenngrößen wurde die über REM-Aufnahmen ermittelte laterale Korngröße verwendet, die aber nicht die Ausdehnung der Körner in Tiefenrichtung beschreibt. Die Größenangaben zur Korngröße aus den REM-Aufnahmen sind im selben Größenordnungsbereich wie die aus der XRD-Messung bestimmten Domänengröße, sind aber wie zu erwarten größer, da die Domänengröße immer nur einem Bruchteil der tatsächlichen Korngröße entspricht.

Es ist aufgrund der REM-Aufnahmen davon auszugehen, dass es sich bei den Diamantkörnern nicht um Würfel mit perfekter Kubusform handelt. Diese Annahme beeinflusst aber maßgeblich die in dieser Arbeit berechneten Dicke des Korngrenzenmaterials d_{KG}. Beim Verwenden von anderen Formen für die Diamantkörner ergeben sich andere Werte für die Dicke des Korngrenzenmaterials d_{DK}. Wird beispielsweise davon ausgegangen, dass es sich bei den Körnern um Kugeln angeordnet in dichtester Kugelpackung handelt, so müssten sich die Körner überlappen, um im Modell das ermittelte Volumen des Korngrenzenmaterials V_{KG} zu erhalten.

Der Abstand zwischen den Körnern müsste somit negativ werden, da bei der dichtesten Kugelpackung der freie Raum zwischen den Kugeln mit etwa 26 % größer ist als der über das CVD-Diamantmodell ermittelte Volumenanteil des Korngrenzenmaterials V_{KG}, siehe **Abbildung 5.5**, der bei der Probe „nano“ bei den hier ermittelten Werten mit 15,4 % den größten Wert annimmt. Es ist deshalb davon auszugehen, dass die Form der Körner zwischen den hier aufgezeigten Extremen, kubisch oder sphärisch, liegt und die berechnete Dicke des Korngrenzenmaterials d_{KG} als zu hoch angesehen wird.
Über die XRR-Messungen kann das erstellte CVD-Diamantmodell in diesem Fall nicht bestätigt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Probenoberflächen, insbesondere bei den mikrokristallinen Diamantschichten, zu rau und gegebenenfalls die Proben aufgrund deren Eigenspannung zusätzlich noch verbogen sind, was die XRR-Messergebnisse zusätzlich verfälschen.
Die Streuung der FTIR-Literaturwerte lässt eine genaue Bestimmung des Wasserstoffdichte über die integrierte CH-Absorptionsbanden nicht zu. Die aus dem CVD-Diamantmodell berechnete Wasserstoffdichte der CVD-Diamantschichten auf Silizium und die aus der über FTIR gemessene Absorption liegen innerhalb der Streuung der Literaturwerte, was der Plausibilität des CVD-Diamantmodells zumindest nicht widerspricht.
Die Kalibrierungsmessungen bei der Elektronenspektroskopie konnten zwar bestätigen, dass prinzipiell über den Anteil der sp^2- und sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome Aussagen gemacht werden können. Es wird davon ausgegangen, dass die Anteile an die in den CVD-Diamantproben nachgewiesenen Anteile an Fremdatomen wie Sauerstoff, Silizium und teilweise auch Tantal die Wechselwirkung der Probe mit dem anregenden Elektronen- bzw. Röntgenstrahl und somit die kinetische Energie der emittierten Elektronen verändert. Eine sinnvolle Übertragung der in den Kalibrierungsmessungen bestimmten Vergleichsparameter auf die Spektren der CVD-Diamantproben ist daher nicht möglich.
Für eine Bestätigung des vorgestellten CVD-Diamantmodells sind TEM-Messungen sehr interessant. Daraus liese sich die Dicke des Korngrenzenmaterilas d_{KG} direkt bestimmen und somit die Schlüsselannahme für das CVD-Diamantmodell, die Berechnung der Volumenanteile der Diamantkörner V_{DK} und des Korngrenzenmaterials V_{KG} aus den Wasserstoffelementanteilen der Gesamtschicht $A_{H,ges}$ und des Korngrenzenmaterials $A_{H,KG}$, direkt bestätigen. Zusätzlich kann beim Durchstrahlen von Probenbereichen mit einem Elektronenstrahl auch eine Elektronenverlustspektroskopie (EELS) durchgeführt werden, mit der die kovalenten Bindungsverhältnisse bestimmt und auch Informationen über den Wasserstoffanteil direkt vom Korngrenzenmaterial gewonnen werden können. Diese Auswertung liese somit direkte Rückschlüsse zur Zusammensetzung des Korngrenzenmaterials zu und die Plausibilität der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes über die Untergrundsteigung und dem Verhältnis der kovalenten Bindungsanteile sp^2 zu sp^3 aus der Lage des G-Bandes bzw. aus dem Intensitätsverhältnis von D- und dem G-Band aus Raman Untersuchungen verifizieren.

5.1.2.4.2 Übersicht der ermittelten Kenngrößen des CVD-Diamantmodell

Zur Übersicht sind alle Kenngrößen, die das CVD-Diamantmodell der einzelnen auf Silizium abgeschiedenen CVD-Diamantbeschichtungen beschreiben, in Tabelle 5.1 zusammengestellt.

Tabelle 5.1: Nach dem CVD-Diamantmodell ermittelte Kennwerte der Diamantbeschichtungen auf Silizium

Kenngröße				Diamantbeschichtung				Grundlage	Querverweis	Gleichung
				nano	hyper-nano	mikro fein	mikro grob			
Geometrische Kenngrößen	Korngröße Diamant	d_{DK}	µm	0,0542	0,1355	0,9428	1,7160	laterale Korngröße REM	**Abbildung 4.5**	
	Dicke Korngrenzen-materials	d_{KG}	nm	3,1	1,8	6,8	2,7	Volumenanteile und d_{DK}	**Abbildung 5.12**	(5.8)
Volumen-anteil	Diamantkorn	V_{DK}	%	84,62	96,16	97,86	99,52	Verhältnis Wasserstoffanteile	**Abbildung 5.5**	(5.3)
	Korngrenzen-material	V_{KG}	%	15,38	3,84	2,14	0,48			(5.2)
Element-anteile H	Gesamtschicht	$A_{H,ges}$	%	4,78	1,59	1,01	0,22	ERDA-Messung	**Abbildung 4.73**	
	Korngrenzen-material	$A_{H,KG}$	%	31,08	41,36	47,18	47,04	Ramanuntergrund-steigung 514,5 nm	**Abbildung 5.4**	(3.1)
Element-anteile C	Gesamtschicht	$A_{C,ges}$	%	95,22	98,41	98,99	99,78	Elementanteile Wasserstoff $A_{H,KG}$; $A_{H,ges}$		(5.5)
	Korngrenzen-material	$A_{C,KG}$	%	68,92	58,64	52,82	52,96			(5.4)
Anteil sp³-hybridisierter Kohlenstoff	Gesamtschicht	$A_{sp^3,\,ges}$	%	89,26	97,41	98,57	99,70	A_{sp^3KG} und Volumenverhältnisse V_{DK}; V_{KG}	**Abbildung 5.8**	(5.6)
	Korngrenzen-material	$A_{sp^3,\,KG}$	%	30,20	32,60	33,00	37,20	Verhältnis Intensität D-Band/G-Band Raman 514,5 nm	**Abbildung 5.6**	(3.3)
Dichte	Gesamtschicht	ρ_{ges}	g/cm³	3,26	3,45	3,48	3,51	berechnet nach ρ_{KG} und Volumen-verhältnisse V_{DK}; V_{KG}	**Abbildung 5.11**	(5.7)
	Korngrenzen-material	ρ_{KG}	g/cm³	1,81	1,61	1,58	1,58	berechnet nach $A_{H,KG}$ in a-C:H	**Abbildung 5.9**	(2.5)

Mit der vollständigen Beschreibung der Zusammensetzung der Diamantbeschichtungen nach dem CVD-Diamantmodell lassen sich dessen Eigenschaften vergleichen. Von besonderer Bedeutung sind dabei Eigenschaften in Abhängigkeit der Korngröße.

5.1.2.4.3 Vergleich Volumenanteil Korngrenzenmaterial mit Korngröße

Mohr [Mohr, 2017] berechnet die Volumenanteile der Korngrenzen aus den mechanischen Eigenschaften von nanokristallinen CVD-Diamant mit 6 nm und 20 nm Domänengröße gemessen über XRD. Dazu wurden die Steifigkeit der Diamantschichten bestimmt und zurückgerechnet, wie hoch der Volumenanteil des Korngrenzenmaterials sein muss bei einer angenommenen Korngrenzendicke von 0,6 nm. Der so ermittelte Volumenanteil an Korngrenzenmaterial V_{KG} über der Korngröße wird in **Abbildung 5.21** mit den Messdaten des in dieser Arbeit erstellten CVD-Diamantmodells und einer TEM-Messung von nanokristallinem CVD-Diamant von Kulisch & Popov [Kulisch & Popov, 2006a] verglichen.

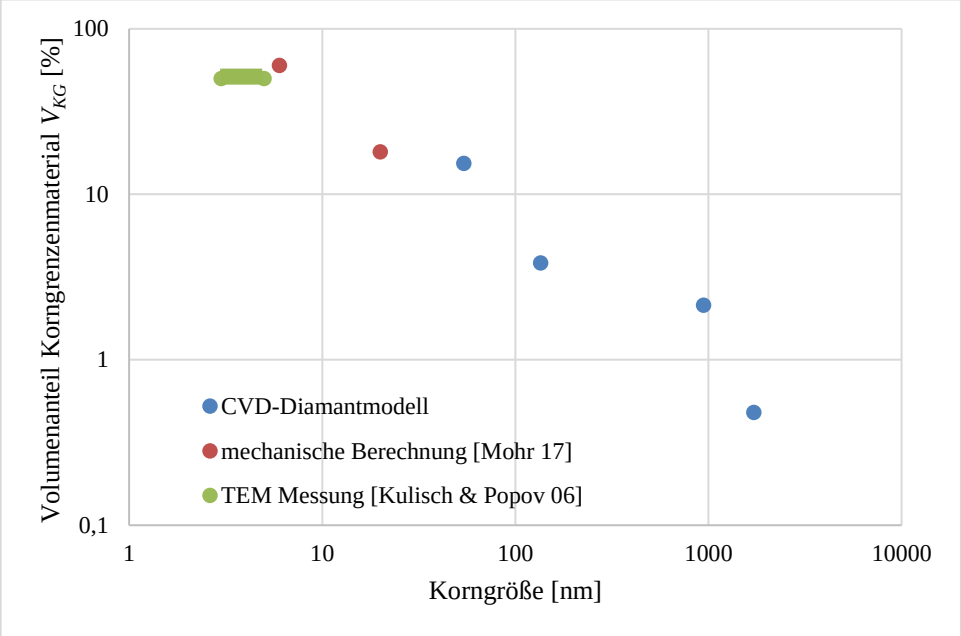


Abbildung 5.21: Volumenanteil des Korngrenzenmaterials über der mittleren Korngröße der Diamantkörner. Blaue Datenpunkte sind ermittelt aus dem CVD-Diamantmodell. Die roten Punkte sind von Mohr berechnet aus den mechanischen Eigenschaften von nanokristallinen Diamantproben bei einer angenommenen Dicke des Korngrenzenmaterials von 0,6 nm [Mohr, 2017] und beim grünen Datenbereich sind die Daten über TEM-Untersuchungen bestimmt worden [Kulisch & Popov, 2006a]

Bei doppellogarithmischer Auftragung ergibt sich ein annähernd linearer Verlauf des Volumenanteils des Korngrenzenmaterials V_{KG} über der Diamantkorngröße, was ein Anzeichen dafür ist, dass der Abstand der Körner, die Dicke des Korngrenzenmaterials d_{KG} innerhalb eines begrenzten Rahmens konstant ist. Der Anteil an Korngrenzenmaterial V_{KG} nimmt also stark mit abnehmender Korngröße zu.

Bei kontinuierlichem Wachstum von nanokristallinem CVD-Diamant hängt der Grad an Rekristallisation vom Anteil an freien Wasserstoffradikalen im Prozessgas ab. Es ist möglich, dass das Verhältnis zwischen der Diamantkorngröße und dem Anteil an Korngrenzenmaterial deshalb nur vom Anteil an freien Wasserstoffradikalen im Prozessgas abhängt und somit ein Zusammenhang zwischen Diamantkorngröße und Diamantvolumen bei nanokristallinem CVD-Diamant aus Rekristallisationswachstum besteht.

5.1.2.4.4 Vergleich Wasserstoffanteil in der Gesamtschicht mit Korngröße

Michaelson et al. [Michaelson, Ternyak, Akhvlediani, Hoffman, et al., 2007] messen den Wasserstoffgehalt von mikro- zu nanokristallinen CVD-Diamantschichten über Raman Spektroskopie, Sekundärionen-Massenspektroskopie (englisch *secondary ion mass*

spectroscopy, SIMS) und EELS. Ein Vergleich der dieser Wasserstoffanteile mit dem in dieser Arbeit über das CVD-Diamantmodell ermittelten Wasserstoffgehalt der Diamantschichten ist in **Abbildung 5.22** dargestellt.

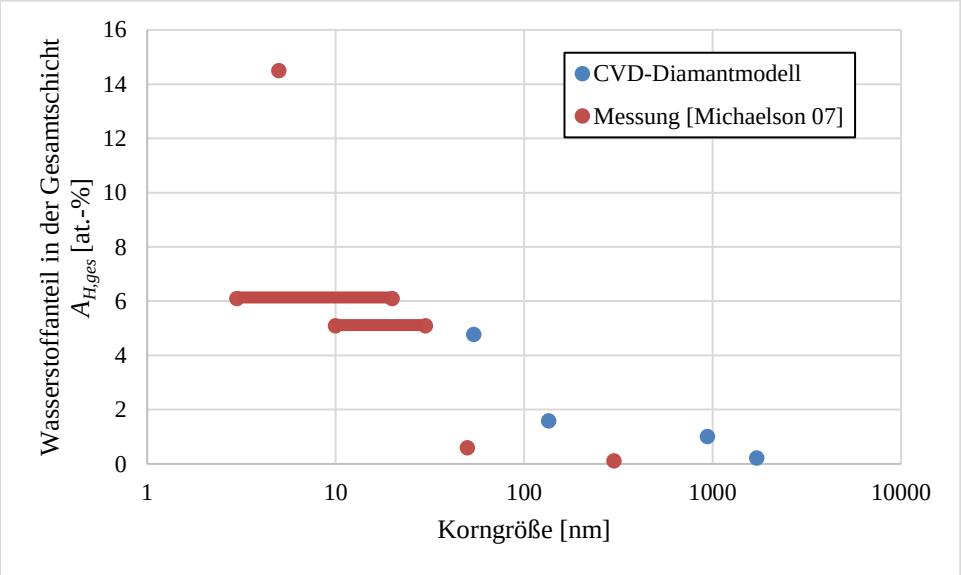


Abbildung 5.22: Wasserstoffanteil in der Gesamtschicht $A_{H,ges}$ über der Korngröße der Diamantkörner. In blau sind die über das CVD-Diamantmodell ermittelten Datenpunkte aufgetragen und in rot Vergleichswerte aus der Literatur [Michaelson, Ternyak, Akhvlediani, Hoffman, et al., 2007]

Es ist festzustellen, dass mit abnehmender Korngröße der Wassersstoffgehalt in der Gesamtschicht rapide ansteigt. Die Tendenz ist bei beiden Datensätzen vergleichbar, wobei nach der Messung von Michaelson et al. bei vergleichbarer Korngröße leicht geringere Wasserstoffgehalte ermittelt werden.

5.1.2.4.5 Vergleich Diamantanteil mit Korngröße

Der Diamantanteil in CVD-Diamantschichten ist nicht eindeutig festgelegt. Es gibt zwei Möglichkeiten diesen zu beschreiben: einerseits über den Volumenanteil der kristallinen Diamantkörner in der Diamantschicht oder über den Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome der Diamantschicht. Diamant ist definiert als kristalline kubische Form der sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome, die amorph angeordneten sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome im Korngrenzenmaterial widersprechen dieser Definition. Jedoch steigert die Anzahl auch solcher sp^3-hybridisierter Kohlenstoffatome mechanische Eigenschaften wie E-Modul und Härte und nähert so die Kohlenstoffschichten an Diamant an. Beide Werte des Diamantanteils sind über der lateralen Korngröße in **Abbildung 5.23** aufgetragen.

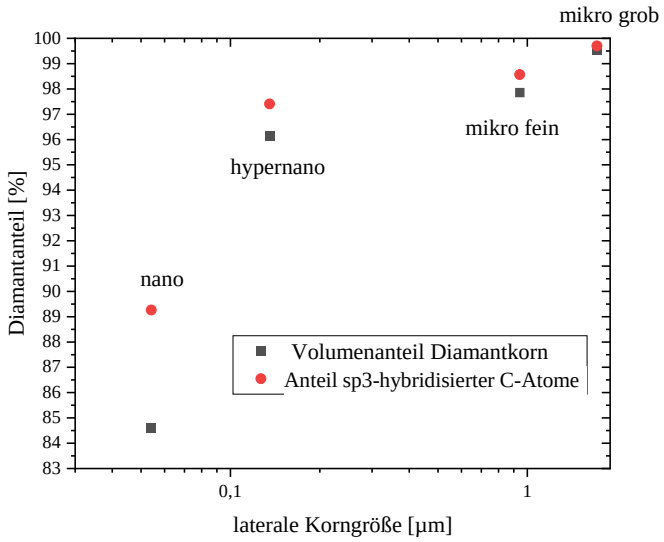


Abbildung 5.23: Diamantanteil über der lateralen Korngröße der CVD-Diamantbeschichtungen auf Silizium. Die laterale Korngröße ist ermittelt aus REM-Aufnahmen und der Volumenanteil an Diamantkörnern sowie der Anteil an sp³hybridisierten C-Atomen über das CVD-Diamantmodell

Bei mikrokristallinen Körnern nimmt der Diamantvolumenanteil bei logarithmischer Auftragung der Korngröße annähernd linear mit der Korngröße ab. Die Beschichtung „hypernano“ verhält sich hier mehr mikro- als nanokristallin.
Bei der nanokristallinen Schicht „nano“ fällt der Diamantanteil stärker ab. Mit nur einem rein nanokristallinem Datenpunkt kann der Verlauf des Diamantanteils über der Korngrenze für nanokristalline Diamantbeschichtungen allerdings nicht näher abgeschätzt werden.

5.1.3 Interpretation der Raman Spektren von CVD-Diamant

5.1.3.1 Auswertung des Diamant-Raman-Signals

Vergleich des Diamant-Raman-Signals bei grüner Anregung mit 532 nm mit dem Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff in CVD-Diamant

Abbildung 5.24 zeigt den Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff, ermittelt aus dem CVD-Diamantmodell, in den CVD-Diamantschichten auf Silizium über dem Verhältnis der Diamant-Raman-Signale zur Summe der Raman Signale, die nicht von Diamant stammen. Für diesen Vergleich wurden Raman Spektren bei einer Anregung von 532 nm verwendet, die im Querschnitt des oberen Bereiches, also nahe der Oberfläche, aufgenommen wurden. Dabei sind von dem Raman Spektren bei 532 nm die Integrale der Signale mit Abzug der Untergrundsteigung verwendet.
Besonders die mikrokristallinen Diamantschichten weisen einen inhomogenen Verlauf der Linienposition des G-Bandes über den Abstand zur Grenzfläche auf, siehe **Abbildung 4.35**, was darauf hinweist, dass in der Keimzone des Wachstums nahe der Grenzfläche der Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff im Korngrenzenmaterial unterschiedlich zum restlichen Schichtmaterials ist und dort auch die Diamantkörner kleiner sind.
Bei der Verwendung der Daten von Raman Spektren, die mit großem Abstand zur Grenzfläche aufgenommen wurden, wird ein möglicher Einfluss des Bekeimungsbereichs und der grenzflächennahen Schichtbereiche auf die Raman Spektren vermieden. Die ERDA-Analyse, auf der das CVD-Diamantmodell basiert, sowie die XRR-Daten stammen von der Wachstumsseite der Diamantschicht, also aus ebenfalls einem Bereich mit großem Abstand zur Grenzfläche, was die Messdaten vergleichbar macht.

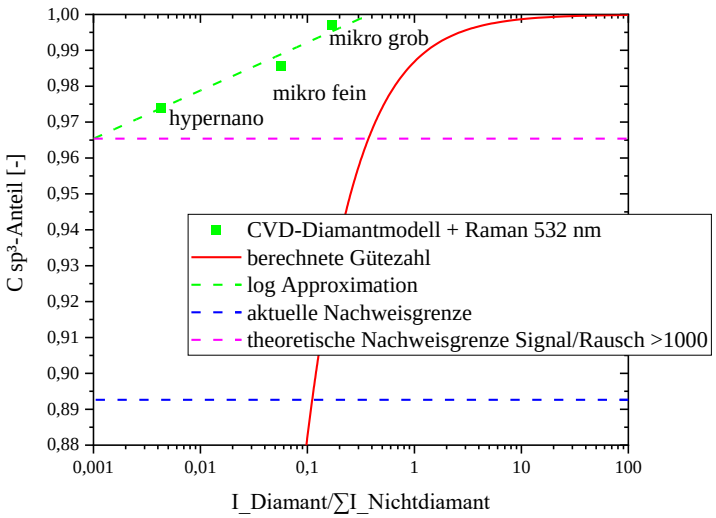


Abbildung 5.24: Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff in CVD-Diamant über dem Intensitätsverhältnis der mit **532 nm** angeregten Raman Signale von Diamant mit der Summe der Raman Signale im Spektrum, die nicht von Diamant verursacht wurden. Vergleich der berechneten Gütezahl mit den ermittelten Werten für die CVD-Diamantschichten unterschiedlicher Morphologie auf Silizium.

In grünen Punkten sind dabei die über das CVD-Diamantmodell berechneten Anteile an sp³-gebundenem Kohlenstoff über den Raman Intensitätsverhältnissen für die Proben „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ eingezeichnet, sowie in grün gestrichelt ein logarithmische Approximationskurve, Gleichung (5.18), mit größter Übereinstimmung dieser drei Datenpunkte:

$$A_{sp^3} = 0{,}0134 \cdot \log\left(\frac{I_{Diamant}}{\sum I_{Nichtdiamant}}\right) + 1{,}0056 \qquad (5.18)$$

Die eingezeichnete rote Kurve der Gütezahl ist berechnet nach Gleichung (3.4), bei der die Intensität des Raman Signales von Diamant mit denen von Nichtdiamant verglichen wird. Dabei wird die die Intensität des Diamant-Raman-Signals mit dem Faktor 75 multipliziert, da dies in etwa dem Faktor entsprechen soll, welches sp³-Signale schwächer bei der Raman Streuung im sichtbaren Licht angeregt werden als sp²-Signale [Seo et al., 2003; Spörl, 2002]. Ursprünglich wurde die Gleichung der Gütezahl für Raman Spektren entwickelt, die bei einer Anregung mit 514,5 nm gemessen wurde. Dies weicht von den hier ermittelten Raman Messungen ab.

Bei der Probe „nano“ war kein Diamant-Raman-Signal beobachtbar, laut dem für diese Probe berechneten CVD-Diamantmodell beträgt der Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff A_{nano,sp^3} = 89,27 %. Da im Raman Spektrum keine Diamant-Raman -Linie beobachtet wird, kann dieser Wert als aktuelle untere Nachweisgrenze von Diamant im Raman Spektrum bei 532 nm Anregung in blau eingetragen werden. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass CVD-Diamantschichten mit höherem sp³-Anteil als die der Probe „nano“ ebenfalls kein Diamant-Raman-Signal aufweisen und so die Nachweisgrenze für Diamant durch das Diamant-Raman-Signal bei höheren Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff liegt und nach oben verschoben werden muss.

Wird davon ausgegangen, dass unterhalb eines Verhältnisses zwischen Signal zu Rauschen von 1000 das Signal nicht mehr eindeutig zugewiesen kann, so lässt sich die Nachweisbarkeitsgrenze $A_{nachweisbar,sp^3}$ bestimmen, die bei dieser Methode den Mindestanteil von sp³-gebundenen Kohlenstoff angibt, der noch nachweisbar ist. Bei Annahme der logarithmischen Anpassung über Gleichung (5.18) und einem Signal zu Rauschverhältnis von über 1000 tritt das Diamant-Raman-Signal bei einer Anregung mit 532 nm erst bei einen Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff von über $A_{nachweisbar,sp^3}$ = 96,5 % auf. Diese theoretische Schwelle der direkten Nachweisbarkeit von Diamant ist lila im Diagramm markiert.

Die Berechnung des Diamantanteils über die Gütezahl stimmt nicht mit den gemessenen Daten und dem berechneten CVD-Diamantmodell überein. Die Berechnung der Gütezahl basiert auf der Annahme, dass die Wechselwirkung bei der Raman Streuung mit sp^2-gebundenem Kohlenstoff um einen konstanten Faktor größer ist als die mit sp^3-gebundenen Kohlenstoff. Es ist denkbar, dass allein diese Aussage nicht ausreicht, um das Raman Verhalten zu beschreiben und weitere physikalische Effekte eintreten.

Vergleich des Diamant-Raman-Signals bei UV-Anregung mit 325 nm mit dem Anteil des sp^3-gebundenem Kohlenstoff in CVD-Diamant

In **Abbildung 5.25** sind die Anteile von sp^3-gebundenen Kohlenstoff nach dem CVD-Diamantmodell für die vier Diamantbeschichtungen auf Silizium „nano“, „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“ über dem Intensitätsverhältnis der mit 325 nm angeregten Raman Signale von Diamant zur Summe der Raman Signale, die nicht von Diamant stammen abgebildet. Die Raman Untersuchungen wurden in Draufsicht durchgeführt.

Deshalb ist der Wechselwirkungsbereich in der Beschichtung bei der verwendeten Messmethoden unterschiedlich, da die Raman Messung bei Messung in Draufsicht auch Informationen vom Keimbereich der Beschichtung enthält, die ERDA-Messung, auf der das CVD-Diamantmodell beruht, aber nur Informationen der ersten hundert Nanometer der Beschichtung enthält. Deshalb sind die Rückschlüsse aus dem Diagramm **Abbildung 5.25** nur bedingt aussagekräftig.

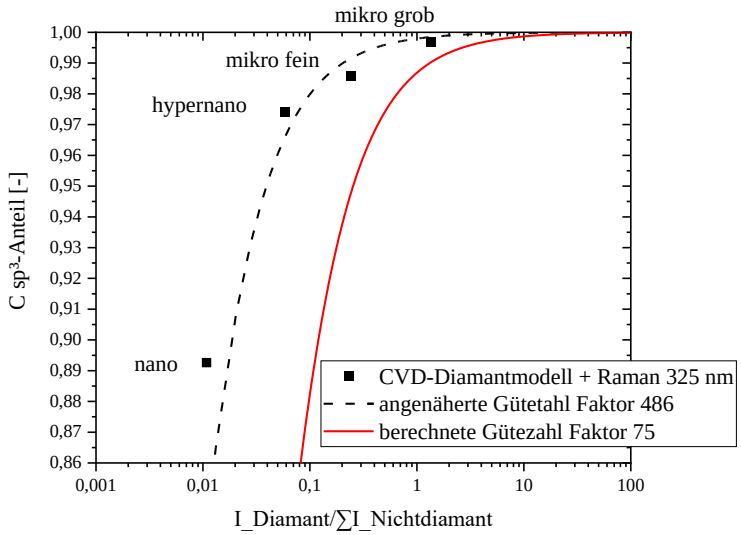


Abbildung 5.25: Anteil an sp^3-gebundenem Kohlenstoff in CVD-Diamant über dem Intensitätsverhältnis der Raman Signale bei einer Anregung von **325 nm** des Diamant-Raman-Signals mit der Summe der Raman Signale im Spektrum die nicht von Diamant verursacht wurden. Vergleich der Gütezahl mit dem aus den Ergebnissen dieser Arbeite angenäherten Faktor 486 mit der Gütezahl berechnet aus dem Faktor aus dem Literaturwert 75 mit den ermittelten Werten für die Diamantproben auf Silizium.

Die schwarzen Punkte markieren die den aus dem CVD-Modell berechneten Anteil an sp^3-gebundenen Kohlenstoffatomen über den bei 325 nm angeregtem Intensitätsverhältnis aus dem Diamant-Raman-Signal und der Summe aller anderen im Raman Spektrum vorkommenden Signale.

Die eingezeichnete rote Kurve der Gütezahl ist berechnet nach Gleichung (3.4), mit einem Faktor von 75. Diese Kurve weicht aber stark von den Werten für die Diamantbeschichtungen auf Silizium ab.

Die schwarz gestrichelte Kurve, bei der die Formel für die Gütezahl, Gleichung (3.4), mit dem Mittelwert der Faktoren des Anregungsverhältnisses der Diamant-Raman-Signale zur Summe der aller Signale ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, 486, berechnet ist, stimmt

weitaus besser mit den Datenpunkten der verschiedenen Diamantbeschichtungen überein, Gleichung (5.19).

$$A_{sp^3,ges} = 100 \cdot \frac{486 \cdot I_{Diamant}}{486 * I_{Diamant} + \sum I_{Nichtdiamant}} [\%] \quad (5.19)$$

Für diesen Fall gilt also bei einer Anregung von 325 nm eine 486-fach stärkere Wechselwirkung der Raman Streuung von sp²-gebunden Kohlenstoff im Vergleich zu sp³-gebundemen Kohlenstoff. Wie schon oben erwähnt sind die Messbereiche der Raman Messung bei 325 nm und der der Messmethoden zur Bildung des CVD-Diamantmodelles unterschiedlich. Da die Informationstiefe der Raman Messung bei 325 nm auch aus dem Bekeimungsbereich der Diamantbeschichtungen stammen, ist anzunehmen, dass der Anteil an sp³-gebundenem Kohlenstoff im Mittel im Messbereich der Raman Messungen niedriger ist und somit der Faktor des Anregungsverhältnisses der Diamant-Raman-Signale zur Summe aller Signale ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung in Realität vermutlich größer als 486 ist.

5.1.3.2 Auswertung des Diamantanteils ohne Diamant-Raman-Signal

Wie in **Abbildung 5.24** gezeigt, liegt die in dieser Arbeit gefundenen Nachweisgrenze des direkten Nachweises von Diamant in der CVD-Diamantbeschichtung, das Diamant-Raman-Signal bei einer Anregung von 514,5 nm, bei einem Anteil von sp³-hybridisierten Kohlenstoff $A_{sp^3,ges}$ = 89,27 % und die theoretische Nachweisgrenze sogar bei einem Anteil von sp³-hybridisierten Kohlenstoff $A_{nachweisbar,sp^3}$ = 96,5 %. Dies bedeutet, auch wenn die CVD-Diamantschicht zu weitaus größten Teilen aus sp³-hybridisierten Kohlenstoff besteht, kein Diamantnachweis über Raman Spektroskopie bei 514,5 nm erfolgen kann.

Das hier verwendete CVD-Diamantmodell zur Bestimmung der Eigenschaften von CVD-Diamant beruht auf dem Volumenanteil des Korngrenzenmaterials V_{KG}, welches aufgrund der ERDA- und Raman Messung ermittelt ist. Der Volumenanteil der Diamantkörner V_{DK} ergibt sich daraus, dass CVD-Diamant nur aus Korngrenzenmaterial und Diamantkörnern besteht.

Das ternäre Diagramm mit sp²- und sp³-hybridisierten Kohlenstoff und Wasserstoff, **Abbildung 5.13**, mit der Gleichgewichtskurve nach Angus legt den Schluss nahe, dass das Korngrenzenmaterial aus a-C:H besteht und sich entlang der Gleichgewichtskurve bewegt. Je größer dabei der Anteil an Korngrenzenmaterial bei kleineren Diamantkörnern wird, desto größer wird der Anteil an sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen im Korngrenzenmaterial auf Kosten des Wasserstoffanteils. Es wird angenommen, dass sich diese beiden Eigenschaften, Wasserstoffanteil $A_{H,KG}$ und Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoff $A_{sp^3,KG}$, sich aus der Raman Messung bei 514,5 nm abschätzen lassen.

Für die Bestimmung des Diamantanteils als dem Anteil an sp³-hyridisierten Kohlenstoffatomen in der Gesamtschicht $A_{sp^3,ges}$, ist die Kenntnis über den Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen im Korngrenzenmaterial $A_{sp^3,KG}$ sowie der Volumenanteil der Diamantkörner V_{DK} notwendig, siehe Gleichung (5.6). Wie in der **Abbildung 5.21** dargestellt, ist es naheliegend, dass zwischen der Korngröße und dem Volumenanteil des Korngrenzenmaterials ein Zusammenhang besteht.

Abbildung 5.23 zeigt ein Abfallen des Diamantanteils mit der Korngröße. Jedoch sind zu wenige Datenpunkte von nanokristallinem Diamant vorhanden, um einen Verlauf aus **Abbildung 5.23** abschätzen zu können.

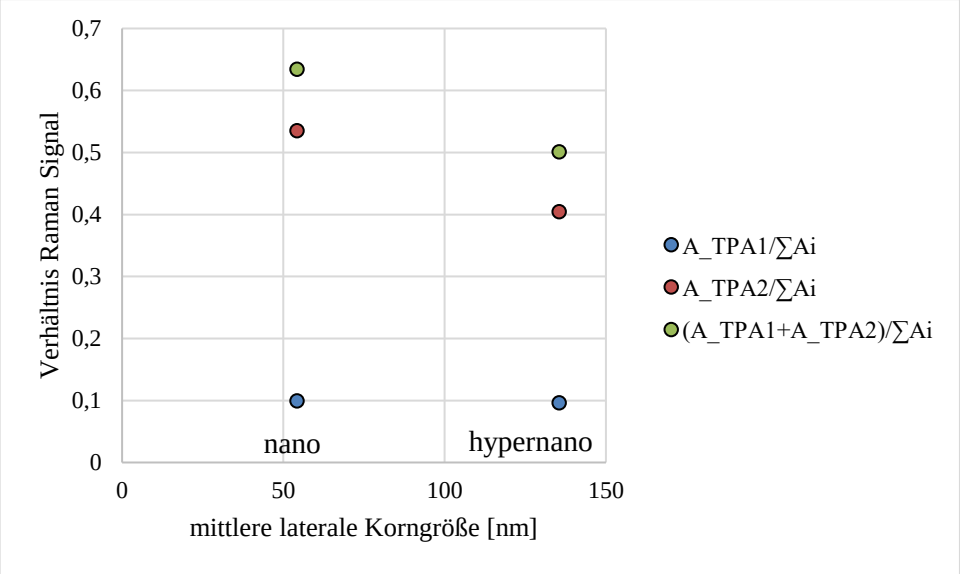


Abbildung 5.26: Anteil des Transpolyacetylensignals im Raman Spektrum bei 532 nm Querschnittsmessungen im oberen Bereich der CVD-Diamantschichten „nano“ und „hypernano“

Es ist möglich, dass der Anteil an TPA-Signalen im Spektrum sich besser eignet, um die Korngröße bei nanokristallinen Diamantschichten abschätzen zu können, da mit zunehmenden Korngrenzenanteil auch der Anteil an Transpolyacetylen zunimmt, jedoch ist mit nur einer nanokristallinen Probe die Datenlage zu gering, um eine solche Abschätzung zu tätigen. **Abbildung 5.26** zeigt das Verhältnis der Fläche des TPA_1-, TPA_2-Signals sowie deren Summe normiert über die Summe aller Raman Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, im Spektrum bei 532 nm über der mittleren lateralen Korngröße der CVD-Diamantproben „nano“ und „hypernano“. Daraus lässt sich zwar erkennen, dass das TPA_2-Signal mit sinkender Korngröße im Verhältnis zu den aller Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, im Raman Spektrum ansteigt, sich aber kein statistisch gefestigter Verlauf bei nur zwei Datenpunkten bestimmen lässt.

Ein Ansatz, um aus den Raman Daten, auch wenn im Spektrum kein Diamant-Raman-Signal vorhanden ist, den Diamantanteil in der CVD-Schicht dennoch bestimmen zu können, ist ein Merkmal im Raman Spektrum zu finden, das auf die Korngröße schließen lässt und den Verlauf zwischen Korngröße und Diamantvolumenanteil zu bestimmten. Es wurden mehrere Indizien beschrieben, auf welchen Eigenschaften des Raman Spektrums ein solcher Zusammenhang ermittelt werden kann. In dieser Arbeit wurden mit vier verschiedenen CVD-Diamantproben und nur einer rein nanokristallinen Probe zu wenige Datenpunkte gesammelt, um statistisch sichere Korrelationen zwischen diesen Eigenschaften des Raman Spektrums und dem Diamantanteil in der Probe zu ermitteln. Dafür sind weitere Untersuchungen von nanokristallinen Diamantschichten mit unterschiedlichen Korngrößen notwendig.

5.1.4 Charakterisierung Diamantschichten auf Hartmetall über CVD-Diamantmodell

Das oben vorgestellte CVD-Diamantmodell ist anhand von Diamantbeschichtungen auf Silizium erstellt worden. Damit werden nun auch die Diamantbeschichtungen auf den Hartmetallsubstraten beschrieben.

Für die Aufstellung des CVD-Diamantmodells ist der Wasserstoffgehalt in der Gesamtschicht aus ERDA und der Wasserstoffgehalt im Korngrenzenmaterial, der über die Untergrundsteigung vom Raman Spektrum bei 514,5 nm ermittelt wird, notwendig. Beide Messungen wurden an fünf diamantbeschichtenten Hartmetallproben an Messpositionen mit unterschiedlichem Abstand zur Probenoberkante durchgeführt, siehe Abschnitt 4.1.6.2. und 4.1.2.2.

Die Raman Messung fand dabei in Draufsicht statt, weshalb auch Informationen aus tieferen Bereichen der Diamantschicht in diesen Messergebnissen noch enthalten sind, während die ERDA-Messungen nur oberflächennahe Bereiche der Diamantschicht berücksichtigt. Die Informationstiefen der beiden Messungen sind also unterschiedlich. Bei den mikrokristallinen Beschichtungen wird davon ausgegangen, dass diese im Keimbereich eine höhere Anzahl an Korngrenzen haben und die Morphologie über die Schichtdicke daher nicht völlig homogen ist. Da Diamantkristalle die anregende Strahlung weniger stark absorbieren als Korngrenzen, ist der Wechselwirkungsbereich von der Raman Streuung bei mikrokristallinen Diamantschichten auch höher. Daher ist davon auszugehen, dass bei der ERDA-Messung und der Raman Messung bei den mikrokristallinen Diamantschichten Wechselwirkungsbereiche mit leicht unterschiedlichen Eigenschaften gemessen wurden und somit das ermittelte Ergebnis des berechneten CVD-Diamantmodells eine gewisse Unsicherheit aufweist.

Über Gleichung (5.2) wird das Diamantvolumen in den verschiedenen Beschichtungen ermittelt. Über das Verhältnis des D-Raman Signal zum G-Raman Signal ist der Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoff im Korngrenzenmaterial bestimmt, Gleichung (3.3) und mit dessen Hilfe der Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoff in der Gesamtschicht berechnet, Gleichung (5.6).

Dafür wurden die Ergebnisse der Raman Messung, Absatz 4.1.2.2 und von ERDA, Abschnitt 4.1.6.2 und Anhang B, verwendet. Diese Ergebnisse sind für die fünf Proben in **Abbildung 5.27** zusammengefasst. Die Position der ERDA-Messungen stimmen dabei nicht eindeutig mit den Positionen der Raman Messung überein, weshalb der Wasserstoffanteil in der Gesamtschicht entlang der Längsachse der Hartmetallprobe approximiert ist.

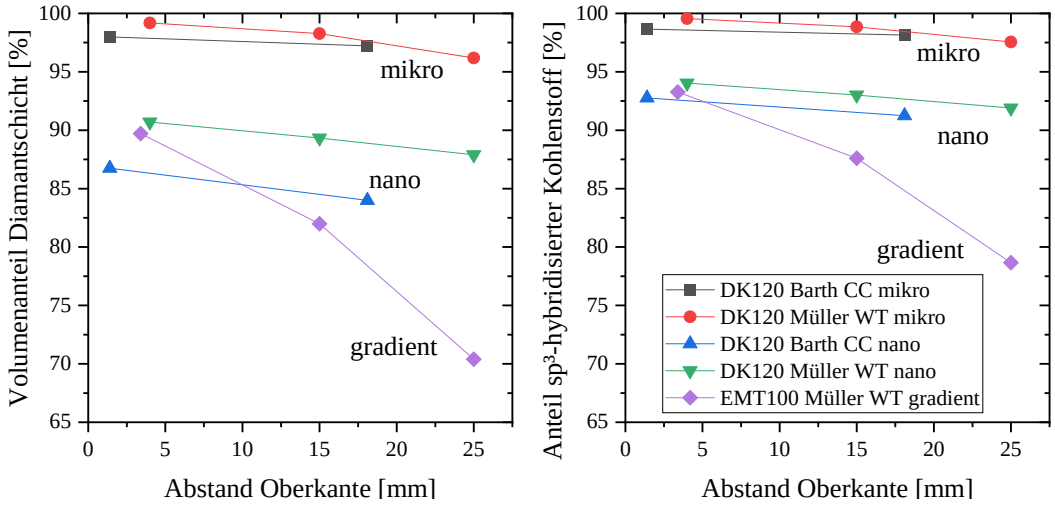


Abbildung 5.27: Diamantanteil zum Abstand der Oberkante der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall; Berechnet nach dem CVD-Diamantmodell, ERDA-Messdaten nach approximiertem Verlauf, Raman Messung mit 514,5 nm in Draufsicht

Bei den fünf Proben handelt es sich um zwei mikrokristalline, zwei nanokristalline Diamantbeschichtungen und eine Gradientenschicht, bei der die Morphologie von mikrokristallin in der Keimzone zu nanokristallin an der Oberfläche wechselt. Jeweils eine mikro- und eine nanokristalline Schicht wurden von CarbonCompetence und Weber Technologies abgeschieden, während die Gradientenschicht von Weber Technologies hergestellt wurde. Als Substrat diente bei allen Proben, bis auf die Gradientenprobe, die Hartmetallsorte DK120. Die Gradientenschicht wurde auf EMT100 abgeschieden. Die Substrate wurden bei den Beschichtungen von CarbonCompetence von Barth zu Vierkantproben geschliffen, wobei Müller die Hartmetallvierkantproben für die Beschichtungen von Weber Technologies geschliffen hat.

Bei allen Beschichtungen sinkt der Diamantanteil mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante. Beide mikrokristalline Beschichtungen haben einen sehr hohen Diamantanteil, wobei der Diamantanteil bei der Probe von Weber Technologies etwas höher ist. Der Diamantanteil der anderen Proben beginnt beim selben Niveau, was darauf schließen lässt, dass die Diamantschicht bei allen diesen Proben an der Oberfläche aus nanokristallinem Diamant bestehen. Auch hier hat die Beschichtung von Weber Technologies einen leicht höheren Diamantanteil. Im Vergleich zum Diamantanteil der rein nanokristallinen Schichten fällt der Diamantanteil bei der Gradientenbeschichtung mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante schneller ab.

Neben der Bestimmung des Anteils an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Gesamtschicht über das CVD-Diamantmodells ist es bei den mikrokristallinen Proben auch möglich, diesen Anteil über das Verhältnis des Diamant-Raman-Signals zur Summe aller Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, im Raman Spektrum zu ermitteln, siehe Gleichung (5.18). Dies ermöglicht einen Vergleich der beiden Methoden, wie er in **Abbildung 5.28** dargestellt ist.

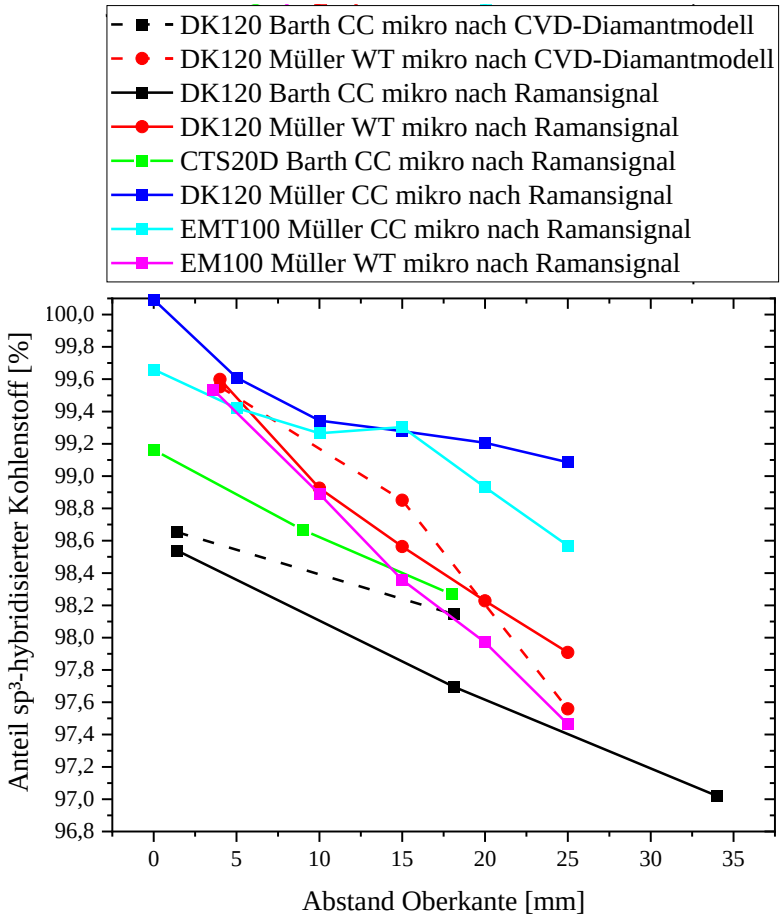


Abbildung 5.28: Vergleich der beiden Methoden zur Bestimmung des Anteils an sp³ hybridisiertem Kohlenstoff von Diamantbeschichtungen auf Hartmetall: Daten, verbunden über gestrichelte Linien, sind nach dem CVD-Diamantmodell ermittelt und durchgezogene nach dem Verhältnis des Diamant-Raman-Signals zu der Summe aller Raman Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, im Raman Spektrum bei 514,5 nm

Dabei ist der Verlauf des Anteils an sp³-hybridisiertem Kohlenstoff über dem Abstand zur Oberkante der mikrokristallinen Beschichtung von Weber Technologies in rot eingezeichnet und der mikrokristallinen Beschichtung von CarbonCompetence in schwarz. Der über das CVD-Diamantmodell ermittelte Verlauf ist gestrichelt dargestellt und der nach dem Verhältnis des Diamant-Raman-Signals zur Summe aller Raman Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, ermittelte in durchgezogenen Linien.

Die erhaltenen Ergebnisse für die jeweiligen Proben liegen für die beiden Ermittlungsmethoden nahe beieinander. Bis auf 0,5 % stimmen der Wert des Anteils sp³-hybridisiertem Kohlenstoff bei den beiden mikrokristallinen Diamantbeschichtungen abgeschieden auf Hartmetall überein.
Nach diesen Messungen ist es somit möglich, nur über das Raman Spektrum bei mikrokristallinen Proben den Anteil an sp³-gebundenen Kohlenstoff in der CVD-Diamantbeschichtung relativ genau zu bestimmen.
Bei den restlichen Proben wurde der Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen nur über das Verhältnis des Diamant-Raman-Signals zum Gesamt-Raman-Signal, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, im Raman Spektrum bei 514,5 nm ermittelt. Alle Proben weisen demnach einen sehr hohen Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen mit über 97 % auf, der mit zunehmendem Abstand zur Oberkante annähernd linear abnimmt.
Die Ermittlung über die das Verhältnis des Diamant-Raman-Signals zum Gesamt-Raman-Signal, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, mit der Gleichung (5.18) kann nur als Näherung betrachtet werden. Bei zu hohem Anteil des Diamant-Raman-Signals im Spektrum kann es bei realen Spektren auch zu unrealistischen Ergebnissen von über 100 % Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen kommen, wie bei der Probe „DK120 Müller CC mikro“.
Neben dem Fehler, bedingt dadurch, dass es sich nur um Näherungen handelt, ist es auch möglich, dass ein Fehler bei der Berechnung des Anteils an sp³-hybridisiertem Kohlenstoff auf der Tatsache beruht, dass die CVD-Diamantschichten entlang der Schichtdicke inhomogen sind und die Informationstiefe der verschiedenen hier genutzten Messverfahren unterschiedlich tief ist.
Neben dem Vergleich des Anteils an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen über den Abstand zur Oberkante, ist es über die Messung der lateralen Korngröße durch REM-Aufnahmen in Draufsicht an unterschiedlichen Abständen zur Probenoberkante auch möglich, den über die Raman Messungen bei 514,5 nm ermittelten Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen mit der lateralen Korngröße zu vergleichen. Dieser Vergleich ist in **Abbildung 5.29** dargestellt. Die Fehlerbalken der lateralen Korngröße zeigt die ermittelte Standardabweichung der Körner an.

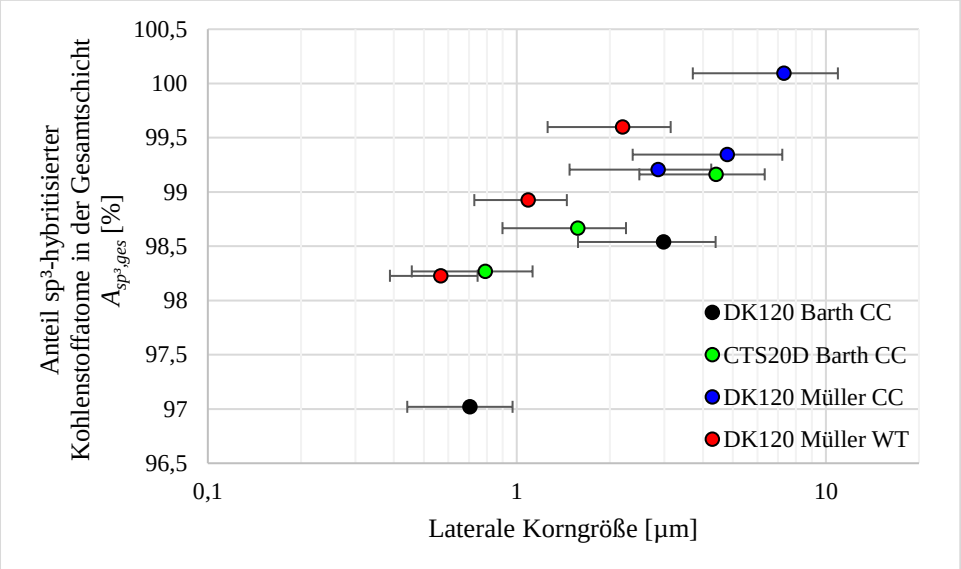


Abbildung 5.29: Einfluss der lateralen Korngröße auf den über Raman Spektroskopie bei 514,5 nm bestimmten Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen in mikrokristallinen CVD-Diamantschichten abgeschieden auf Hartmetall

Bei allen Proben sinkt der Anteil an sp³-hybridisierten Kohlenstoffatomen mit der lateralen Korngröße d_{DK} annähernd linear bei logarithmischer Auftragung innerhalb der Streuung, Gleichung (5.20)

$$A_{sp^3} = 1{,}7559 \cdot \log(d_{DK}) + 98{,}312 \qquad (5.20)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich direkt aus der über REM gemessenen lateralen Korngröße der Diamantanteil in der Schicht, in Form des Anteils an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen der Gesamtschicht, abschätzten.
Mit sinkender Korngröße steigt der Anteil an Korngrenzen in der Gesamtschicht. Dies lässt darauf schließen, dass die Korngrenzen nicht vollständig aus sp^3-hybridisierten Kohlenstoff bestehen und diese für das Absinken des Anteils an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen verantwortlich sind.

5.2 Schichthaftungsmessungen

Dieser Abschnitt umfasst die Diskussion der in Abschnitt 4.2 durchgeführten Schichthaftungsmessungen mit den Analyseergebnissen aus Abschnitt 4.1 für die diamantbeschichteten Hartmetallproben. Um eine Aussage über das Versagensverhalten der Diamantschichten auf dem Hartmetall zu treffen, wird zunächst auf die Untersuchungen zur Hartmetalloberfläche nach verschiedenen Prozessschritten eingegangen. Daraufhin werden die einzelnen Schichthaftungsmessmethoden diskutiert. Am Ende dieses Abschnittes finden noch zur Validierung der einzelnen Schichthaftungsmessmethoden Vergleiche der Messergebnisse zwischen den verschiedenen Methoden statt und es wird noch auf den Einfluss der verschiedenen Probeneigenschaften auf das Schichtversagen eingegangen.

5.2.1 Hartmetalloberfläche nach verschiedenen Prozessschritten

Direkt nach der für eine Diamantbeschichtung notwendigen chemischen Vorbehandlung kann über die EDX-Analyse kaum noch Kobalt im Oberflächenbereich der Hartmetallsubstrate nachgewiesen werden, besonders im Vergleich zum geschliffenen Zustand, bei dem CTS20D, das laut Hersteller aus 10 % Co besteht, eine weitaus stärkeres Co-Signal besitzt als die anderen beiden Hartmetallsorten DK120 und EMT100, die aus 6 % Co bestehen.
Es ist durchaus möglich, dass sich direkt an der Oberfläche nach der chemischen Vorbehandlung kein Kobalt mehr befindet, da die Informationstiefe bei EDX bei diesen Proben bei mehreren Mikrometern liegt und deshalb Kobalt noch aus tieferen Bereichen detektiert werden kann. Andererseits konnte nicht eindeutig nachgewiesen werden, dass sich kein Co mehr an der Oberfläche befindet.
Nach der Delamination der Diamantschicht befinden sich noch wenige Diamantreste auf der freigelegten Oberfläche. In den elementsensitiven REM-Aufnahmen sind noch einzelne abgetrennte Kohlenstoffreste erkennbar und auch die EDX-Spektren zeigen einen erhöhten Kohlenstoffanteil. Nur bei Proben aus EMT100 ist kein Anstieg des Kohlenstoffsignals im Vergleich zum vorbehandelten Zustand zu erkennen. Der Kobaltanteil an der Oberfläche ist nach Delamination bei den Proben DK120 am höchsten, gefolgt von CTS20D und EMT100. Bei DK120 erreicht das Kobaltsignal im EDX sogar wieder Werte wie im geschliffenen Zustand. Kobalt diffundiert also während des Diamantbeschichtungsprozesses aus tieferen Hartmetallbereichen in die durch die chemische Vorbehandlung verarmten Bereiche bis an die Grenzfläche zwischen der Hartmetalloberfläche und der Diamantschicht zurück.
Auch an der Unterseite von abgelösten Diamantschichten ist Kobalt über EDX nachweisbar. Zudem befinden sich auch noch einzelne WC-Hartmetallkörner auf der Rückseite der Diamantschicht, die sich mit der Diamantschicht gelöst haben und an der Diamantschicht haften geblieben sind.
Dies zeigt auf, dass unabhängig vom Co-Gehalt im Substrat oder der Rückdiffusion von Co das Schicht/Substrat-System in der Grenzfläche adhäsiv versagt. Die Grenzfläche zwischen Hartmetall und Diamantbeschichtung ist somit als Schwachstelle des Systems anzusehen. Dies wird auch von der Literatur zumindest insoweit bestätigt, dass das die Grenzfläche zwischen Substrat und Diamantschicht die relevante Stelle für den Versagensbeginn ist [Bouzakis et al.,

2013; Jörgensen, 2001; Kameoka et al., 2003; Rehman et al., 2012]. Ein Grund kann dafür kann die Vorbehandlung der Hartmetalloberfläche als Vorbereitung für die CVD-Diamantbeschichtung sein, siehe Abschnitt 2.2.5.

5.2.2 Diskussion zu den Schichthaftungsmessmethoden

Im Folgenden wird auf die einzelnen Schichthaftungsmessmethoden eingegangen und es findet eine Diskussion statt, welche Schichthaftungseigenschaften mit der jeweiligen Methode gemessen werden kann und wie gut diese sich dafür eignet.

5.2.2.1 Partikelstrahlversuch

Beim konventionellen Partikelstrahlversuch werden verschiedene Schichthaftungseigenschaften untersucht: nach welcher Zeit die Schicht bis auf das Substrat degradiert ist und nach welcher Zeit die Schicht delaminiert. Dabei kann bei einer Probe mit beobachteter Delamination nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass zumindest ein kleiner Bereich der Schicht auch degradiert und somit die Schichthaftung geschwächt ist. Nur bei sehr guter Schichthaftung kann davon ausgegangen werden, dass die Schicht vollständig degradiert. Es ist möglich, diese beiden Schichthaftungseigenschaften zwischen den verschiedenen Probechargen zu vergleichen. Dadurch, dass die Probe während des Partikelstrahlversuches fortwährend durch einzelne zeitlich versetzte Partikeleinschläge belastet wird, handelt es sich beim Partikelstrahlversuch nicht um eine statische, sondern um eine dynamische Prüfmethode.

Bewertet wurde die Schichthaftung über die Anzahl an Messstellen pro Probe, die delaminiert sind. Dabei werden mit „guter Haftung“ Proben bewertet, bei denen es an keiner Stelle innerhalb der Prüfzeit von 120 s zur Delamination kam. Mit „teilweise schlechter Haftung“ sind Proben bewertet, bei denen weniger als die Hälfte der Messstellen und mit „größtenteils schlechter Haftung“ Proben, bei denen die Hälfte oder mehr Messtellen innerhalb der Prüfzeit durch Partikelbestrahlung delaminierten.

Es wurde jeweils nur eine Probe pro Charge getestet. Dies erlaubt keine statistisch auswertbare Aussage innerhalb einer Probencharge, zwischen den Probechargen sind aber Vergleiche möglich. Bei den Vierkantproben konnten nur drei Proben, nano auf DK120 geschliffen von Müller, mikro auf CTS20D geschliffen von Barth und nano auf CTS20D geschliffen von Barth jeweils beschichtet von CarbonCompentence mit „guter Haftung“ bewertet werden. Daraus lässt sich schließen, dass sowohl mit einer mikrokristallinen, als auch mit einer nanokristallinen Diamantschicht eine gute Schichthaftung erzielen lässt und dies sowohl auf DK120 als auch auf CTS20D möglich ist. Nur für die Hartmetallsorte EMT100 konnte über den Partikelstrahlversuch nicht nachgewiesen werden, dass für eine Probe an allen Messstellen eine gute Schichthaftung erzielt werden kann, wobei an einzelnen Messstellen auch auf EMT100 über den Partikelstrahlversuch innerhalb der Prüfzeit kein Verschleiß hervorgerufen werden konnte, siehe vorbelastete Probe EMT100 geschliffen von Müller beschichtet von CarbonCompetence mit der Schicht „mikro“.

Bei den meisten Vierkantproben konnte Delaminationsverschleiß bei weniger als der Hälfte der Messstellen hervorgerufen werden, womit diese als mit „teilweise schlechter Haftung“ bewertet sind.

Auffällig ist, dass bei Einzelproben aus EMT100, sowohl bei als Rund- als auch bei Vierkantproben, relativ häufig die Schichthaftung als größtenteils schlecht bewertet ist.

Degradation tritt nur bei Messstellen mit großem oder mittlerem Abstand zur Probenoberkante auf, wobei diese bei Messstellen mit großem Abstand zur Oberkante häufiger sind. Dies kann darüber erklärt werden, dass die Schichtdicke mit zunehmendem Abstand zur Probenoberkante abnimmt und dünnere Schichten schneller degradieren als dicke.

5.2.2.2 Abscherversuche

In Abschnitt 4.2.3 sind der Aufbau und die Durchführung sowie die Ergebnisse der Abscherversuche an aus der Diamantschicht präparierten Diamantfelder auf den Hartmetallsubstraten beschrieben. Bei diesen Experimenten hat sich gezeigt, dass die Diamantfelder vollständig am Stück in der Grenzfläche abgeschert werden konnten und dass es damit möglich ist, die Schichthaftung in der Grenzfläche mit Hilfe dieser Methode zu bestimmen.

Mit dem hier vorgestellten Aufbau kann jedoch nicht zweifelsfrei sichergestellt werden, dass der Abschermeißel parallel zur Vorderkante des Diamantfeldes steht und diese somit gleichmäßig belastet wird. Zwar wird bei der Beurteilung, ob ein Abscherversuch i.O. oder zu geringe oder zu hohe Werte für den Kraftverlauf ausgibt, darauf geachtet, dass das Diamantfeld am Stück abschert und Außenkanten nicht separat brechen. Dies ist jedoch kein ausreichender Nachweis für eine gleichmäßige Belastung, da auch bei vollständiger Delamination des Diamantfeldes am Stück eine ungleichmäßige Belastung vorliegen kann, diese aber nur nicht ausreichend ungleichmäßig war, um einen Bruch im Diamant bei der Delamination zu erzeugen. Bei der hier verwendeten Probenpräparation mit Hilfe der Femtosekundenlaserung war es nicht möglich, die Flanken des Diamantfeldes exakt lotrecht zur Grenzfläche stehende Flanken des Diamantfeldes herzustellen. Dies sorgt beim Abscheren immer für zusätzlich auftretende Normalkräfte die in der Grenzfläche, was neben der Schubbelastung in der Grenzfläche auch zu einer Normalbelastung führt und damit keine uniaxiale Belastung vorliegt.

Es wurde ein Vergleich der über die Abscherversuche ermittelten technischen Schubspannung mit einer über FEM-Simulationen bestimmten Schubspannung in der Grenzfläche nach einer quasistatischen und rein elastischen Simulation von drei unterschiedlichen Geometrien durchgeführt. Dabei unterscheiden sich die Geometrien hauptsächlich in der Länge des Diamantfeldes, aber auch in der Schichtdicke und der Höhe des Hartmetallsubstratsockels. Dies erschwert bei einem Vergleich der Schubspannungen den Einfluss einzelner geometrischer Eigenschaften. Die technische Schubspannung ist in allen Fällen um ein Vielfaches geringer als die simulierte maximale Schubspannung. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der Berechnung der technischen Schubspannung die gesamte Fläche der Grenzfläche verwendet wird und bei der Simulation nur die Bereiche in der Nähe der Kontaktzone zum Meißel, bei der die Belastung zum Substrat hin abgebaut wird. Es ist davon auszugehen, dass die Belastung im realen Bauteil in der Nähe des Kontaktes hin zur Lagerung des Substrates abgebaut wird und damit die technischen Spannungen zu niedrig sind. Sie eigenen sich jedoch, um Vergleiche zwischen den einzelnen Versuchen durchzuführen.

Wird bei der Simulation von einem punktförmigen Kontakt zwischen Meißel und Diamantfeld ausgegangen, so liegen die maximalen Schubspannungen, bei denen sich der Diamant vom Substrat löst, zwischen 1,4 GPa und 2,3 GPa. Diese Werte werden jedoch als viel zu hoch angesehen, da wie oben beschrieben von einer gewissen Kontaktlänge zwischen Meißel und Diamant ausgegangen werden kann. Jedoch ist bei dem hier gezeigten Aufbau nicht genau nachvollziehbar, wie groß diese Kontaktlänge ist und ob auch an jeder Stelle des Kontaktes beim Versuch dieselbe Spannung anliegt. Somit kann die Schubspannung in der Grenzfläche beim Versagen der Diamantschicht mit diesem Aufbau auch nicht exakt ermittelt werden. Es kann nur sicher abgeschätzt werden, dass die Kontaktlänge im Experiment zwischen einem Punkt und der ganzen Auflagelänge liegt und sich damit laut der FEM-Simulation einer nanokristallinen Diamantschicht auf CTS20D bei einer Schichtdicke von 27,3 µm eine Schubspannung zwischen 474 MPa und 2,3 GPa vorliegt.

Ein Vergleich der ermittelten technischen Spannung der unterschiedlichen Proben lässt dennoch einige Aussagen zu: mit abnehmender Schichtdicke steigt tendenziell die Schichthaftung an. Bei

mikrokristallinen Diamantbeschichtungen ist die Schichthaftung auf DK120 höher als auf CTS20D, bei nanokristallinen Beschichtungen ist dies tendenziell umgekehrt. Der Einfluss der Morphologie auf die Schichthaftung konnte jedoch nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die Schichtdicke der im Experiment eingesetzten Diamantbeschichtungen unterschiedlich waren und dies tendenziell auch einen Einfluss auf die Schichthaftung hat. Zudem ist die Aussagekraft der erhaltenen Ergebnisse nur sehr eingeschränkt, da bisher die Abscherexperimente nur an einer Probe pro Charge durchgeführt wurden. Aufgrund einer nicht auszuschließenden starken Streuung der Schichthaftung innerhalb einer Probencharge und da auch nicht viele Abscherversuche zudem als i.O. bewertete bewertet werden konnten, ist eine statistische Bewertung der Ergebnisse nicht sinnvoll möglich.

Mögliche Verbesserung in der Krafteinleitung

Abscherversuche, bei denen die Schubkraft durch einen Meißel einseitig, wie bei den hier verwendeten Versuchen, eingeleitet wird, haben den Nachteil, dass bei diesen der Schubspannungsverlauf entlang der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat nicht homogen ist. Kann dagegen die Schubkraft flächig auf der Oberfläche der Diamantbeschichtung eingebracht werden, so ist die Schubspannung entlang des Bauteils homogen und es bedarf keiner aufwändigen und fehleranfälligen Analyse zu der zum Versagen führenden Schubspannung.

Flächige Krafteinleitungen mit ausreichend hoher Festigkeit sind in diesem Fall wohl nur über einen formschlüssigen Verbund möglich. Die Präparierung der Diamantschicht über Laserabtrag hat gezeigt, wie mit relativ wenig Aufwand auch feine Strukturen in die Diamantschicht eingebracht werden kann. Alternativ könnten derartige Strukturen auch über Plasmaätzen hergestellt werden. Eine Möglichkeit, eine flächige Schubspannungseinleitung in die Diamantschicht zu erzielen, kann daher in der Verzahnung mit einem passenden Gegenstück liegen. In **Abbildung 5.30** sind schematisch zwei ineinander verzahnte diamantbeschichtete Proben zu sehen, bei denen die untere fest gelagert ist während bei der oberen an der Oberkante die Scherkraft F_{Scher} definiert eingeleitet wird.

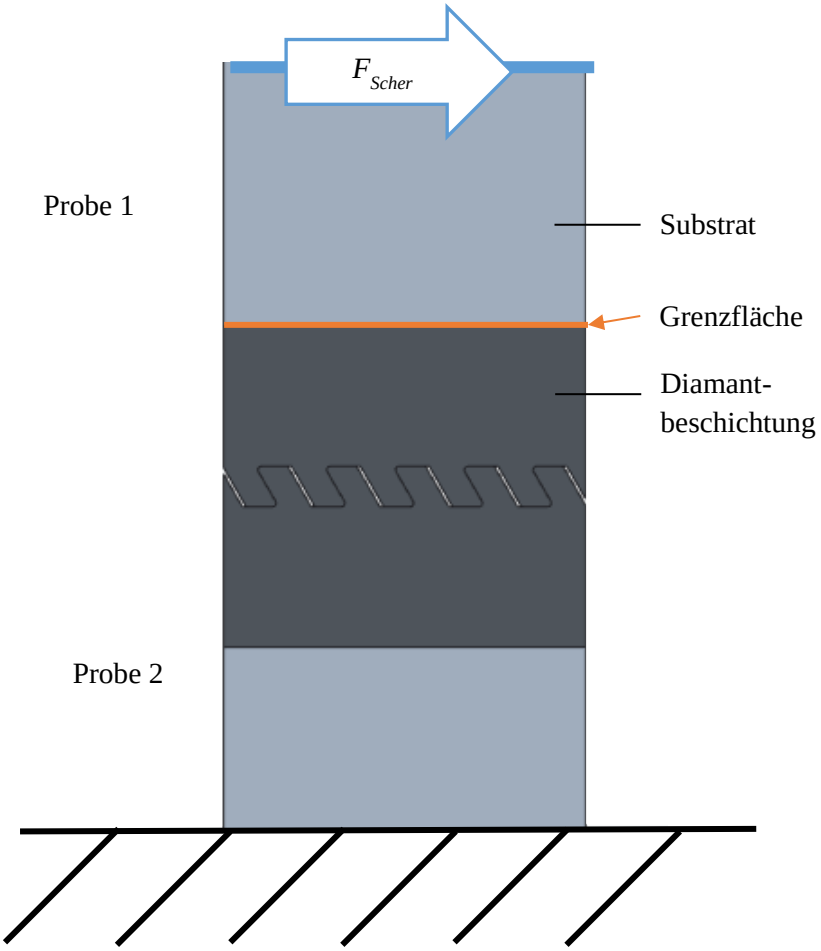


Abbildung 5.30: Schema eines Abscherversuchs mit zwei ineinander verzahnten Diamantproben zur flächigen Einleitung der Schubspannung.

Ein Nachteil dieser Umsetzung des Abscherversuches liegt darin, dass nur ausreichend dicke Beschichtungen geprüft werden können. Die größte Schwierigkeit wird allerdings darin bestehen, die Verzahnung in beide Proben genau genug zu fertigen, um eine gleichmäßige Spannungsübertragung über alle Zähne zu gewährleisten. Trotz allem ist der Präparationsaufwand wohl zu groß, um als standardisierte Schichthaftungsmethode Anwendung zu finden, könnte aber als Experiment in der Grundlagenforschung wichtige Erkenntnisse über die realen zum Versagen führenden Schubspannungen liefern.

5.2.2.3 Kantenbelastungsversuche

In Abschnitt 4.2.4 sind der Aufbau, die Durchführung und die Ergebnisse der Kantenbelastungsversuche beschrieben. Bei diesen soll anwendungsnah die Belastung auf das Schicht/Substrat-System beim Zerspanen imitiert werden. Sie stellen nur eine Vereinfachung der Belastung beim Zerspanen dar. Der Versuch weicht sowohl in der Geometrie von der Anwendung in der Zerspanung ab als auch bei den auftretenden Temperaturen und dem Belastungsverlauf. Im Gegensatz zu den hier verwendeten Vierkantproben können Schneidkanten komplexe Geometrien aufweisen, bei denen die Last meist nicht senkrecht auf den Schneidkantenradius wirkt. Prinzipiell ist es für weitere Kantenbelastungsversuche in der Zukunft auch möglich, den Versuchsaufbau näher an ausgewählte Schneidgeometrien anzupassen und so die maximale Belastung für anwendungsnäheren die Spannungszustände zu ermitteln.

Getestet wurde ausschließlich bei Raumtemperatur, wobei in der Zerspanung im belasteten Bereich der Schneide hunderte Grad Celsius auftreten können. Bei denn hier durchgeführten dynamischen Kantenbelastungsversuchen wurde die Probe zyklisch mit der gleichen Amplitude

und Frequenz belastet. Beim Zerspanen treten dazu noch schlagende Belastungen auf, die der hier durchgeführte Kantenbelastungsversuch nicht abdeckt. Ein Vergleich zwischen den Kantenbelastungsversuchen und einem Zerspanversuch, der die Anwendungstauglichkeit der Ergebnisse des Kantenbelastungsversuches widerspiegelt, steht noch aus.
Bei den Kantenbelastungsversuchen ist der Zeitpunkt des Trennens der Diamantschicht vom Bauteil durch das Abfallen der gemessenen Kraft und die sichtbare schlagartige Delamination eindeutig bestimmbar und somit auch die Last, die in diesem Moment auf das Bauteil eingewirkt hat. Es konnte bislang jedoch nicht nachgewiesen werden, ob andere Versagensmechanismen schon vor Bruch der Diamantschicht eintreten. Besonders bei dynamischer Belastung ist jedoch auch denkbar, dass sich in der Grenzfläche bereits vor Bruch der Diamantschicht Risse bilden.
Über REM-Aufnahmen in Draufsicht der Oberflächen der delaminierten Bereiche wird gezeigt, dass das beim Kantenbelastungsversuch kein Hartmetall ausbricht aber auch kein Diamant mehr auf den freigelegten Stellen vorhanden ist. Somit muss das Versagen entlang der Grenzfläche stattfinden und die Diamantschicht bricht nur an den Rändern der Einflusszone.

Quasistatische Versuche

Nach den quasistatischen Bruchlasten weisen die Diamantschichten in den meisten Fällen ein Versagensverhalten wie keramische Werkstoffe auf, bei dem sich die Versagenswahrscheinlichkeit in guter Näherung nach Weibull beschreiben lässt. Lediglich bei Schichten auf EMT100 weicht dieses Verhalten ab, da die zum Versagen führenden Kräfte bei höheren Schichtdicken im Vergleich zu Diamantbeschichtungen auf anderen Substraten stark abfallen. Durch die Partikelstrahlversuche konnte nachgewiesen werden, dass die Schichthaftung auf diesen Subtraten größtenteils schlecht ist. Dies legt den Schluss nahe, dass die maximale Belastung beim Kantenbelastungsversuch auch von der Schichthaftung in der Grenzfläche abhängt.
Der Vergleich der Kraft beim Kantenbelastungsversuch mit der Schichtdicke ergibt, dass bei Beschichtungen mit guter Schichthaftung die Kraft bei Delamination annähernd linear mit der Schichtdicke ansteigt unabhängig vom Substrat oder der Diamantmorphologie. FEM-Simulationen haben gezeigt, dass bei Bruchlast hohe Hauptnormalspannungen in der Diamantschicht nahe der Grenzfläche über dem Eckenradius des Substrates anliegen. Da diese für Proben aus DK120 und CTS20D, mit vermeintlich guter Schichthaftung, im Bereich von Literaturwerten für die Bruchspannung von CVD-Diamant, siehe Abschnitt 2.1.4 und Tabelle 2.1, liegen, wird davon ausgegangen, dass der Bruch der Diamantbeschichtung durch Überschreitung der kritischen Hauptnormalspannung der jeweiligen CVD-Diamantschicht hervorgerufen wird. Bei Proben aus EMT100 liegt die simulierte Hauptnormalspannung weit unter diesen Literaturwerten. Aufgrund der Ergebnisse der Partikelstrahlversuche wird davon ausgegangen, dass Beschichtungen auf EMT100 keine hohe Schichthaftung besitzen und deshalb die Annahme für das FEM-Modell nicht mehr gültig ist, bei dem davon ausgegangen wird, dass zwischen Schicht und Substrat während des gesamten Kantenbelastungsversuches eine feste Verbindung besteht. Daher werden die in der FEM-Simulation erhaltenen Simulationsergebnisse für Proben aus EMT100 nicht als realistisch angesehen.
Bei den Modellen mit festem Verbund zwischen Diamantschicht und Hartmetallsubstrat ergeben die Simulationen in der Grenzfläche sehr hohe Schubspannungen im Bereich von mehreren Gigapascal. Hohe Schubspannungen in der Grenzfläche werden in diesem Fall nicht als Ursache für den Bruch der Diamantschicht angesehen, da sich die Diamantschicht erst vom Substrat lösen und brechen wird, wenn auch deren zulässige Hauptnormalspannungen überschritten sind. Prinzipiell wird es als möglich angesehen, dass die Schicht mit zunehmender Last bereits vor Überschreiten der zulässigen Hauptnormalspannung in der Grenzfläche

aufgrund der hohen Schubbelastung zu delaminieren beginnt. Jedoch wird zum Risswachstum auch noch Energie benötigt, welche aufgrund der geringen Dehnungen, die beim quasistatischen Versuch vorherrschen, als dafür nicht ausreichend angesehen wird, um eine großflächige Delamination zu bewirken. Genauere Untersuchungen, beispielsweise über die Eigenspannungsmessung durch die Raman Spektroskopie im Randbereich einer vorbelasteten Probenkante, sind noch nötig, um diese These zu beweisen und somit das Verständnis zum Schichtversagen bei Kantenbelastung zu vertiefen.

Verwendet wurden FEM-Modelle mit einer zweidimensionalen Geometrie, bei der die Rauheit vernachlässigt wird. Betrachtet wird auch nur der Mittelwert der gemessenen Eckenradien des Substrates. Dies führt zu einer gewissen Unsicherheit der Simulationsergebnisse, da für den Eckenradius eine nicht unerhebliche Streuung ermittelt wurde. Im Berührpunkt zwischen Diamantschicht und Gegenkörper wird aktuell ein reibungsfreier Kontakt angekommen. In Realität wird zwischen diesen beiden Körpern eine gewisse Reibung auftreten, was zumindest für eine gewisse Diskrepanz zwischen den Ergebnissen der Simulation und den tatsächlich anliegenden Spannungen sorgt.

Beim Simulieren von Schichten des Typs „mikro“ kamen zwei Modelle der Probengeometrie Anwendung: beim ersten Modell besitzt die Diamantschicht in allen Bereichen dieselben mechanischen Eigenschaften und beim zweiten Modell wird die „*Seeding*-Phase“ im Wachstumsprozess durch eine 2 µm dicke Diamantschicht mit den mechanischen Eigenschaften einer nanokristallinen Diamantschicht, welche direkt an das Substrat anschließt, mitberücksichtigt. Beide Modelle liefern in den FEM-Simulationen unterschiedliche Ergebnisse für die Hauptnormalspannung. Da ein Modell mit homogener Diamantschicht mit den mechanischen Eigenschaften einer mikrokristallinen Diamantschicht steifer ist als ein Modell mit weicherer Zwischenschicht, ergeben sich für das homogene Modell bei gleicher Belastung höhere Spannungswerte. Zumindest bei dicken mikrokristallinen Diamantschichten wird das Modell mit nanokristalliner Zwischenschicht als realistischer angesehen, da bei Raman Querschnittsmessungen die Existenz einer diamantenen Zwischenschicht nanokristalliner Morphologie nachgewiesen werden konnte. Jedoch ist fraglich, ob bei dünnen Diamantschichten mit einer Gesamtdicke der Schicht von 2,4 µm es realistisch ist, dass bei dieser dann auch eine 2 µm dicke nanokristalline Schicht aus der „*Seeding*-Phase“ vorhanden ist. Aus diesen Simulationen zeigt sich aber deutlich, wie stark der Schichtaufbau die Simulationsergebnisse beeinflusst und dass der Schichtaufbau der Diamantschicht für eine sinnvolle Simulation der bei Belastung herrschenden Spannungen bekannt sein muss.

Beim hier verwendeten FEM-Modell wird die Eigenspannung nicht mitberücksichtigt. Diese kann bei CVD-Diamantschichten im mehrere 100 MPa Druckspannung betragen, was großen Einfluss auf die anliegende Hauptnormalspannung hat und deshalb auch die die maximal zulässige Bruchlast beeinflusst.

Damit kann davon ausgegangen werden, dass bei einer Mindestschichthaftung der Diamantschicht auf dem Substrat beim quasistatischen Kantenbelastungsversuch die zum Versagen führenden Hauptnormalspannung der CVD-Diamantschicht geprüft werden. Auch ohne eine Simulation können die normierten charakteristischen Bruchkräfte über eine Weibull-Auswertung ermittelt werden und diese neben dem Weibull-Modul als Merkmal für die auftretende Streuung der beobachteten Bruchkräfte als Vergleichswert für eine Qualifizierung der Belastbarkeit der Probe dienen.

Dauerversuche

Neben den quasistatischen Kantenbelastungsversuchen wurden auch dynamische Dauerversuche durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei allen dynamischen Versuchen der Bruch bei einer Belastung erfolgt, die geringer ist als die mittlere quasistatische Belastung die zum Bruch führt. Dabei weisen die Anzahl der Zyklen bei derselben Bruchlast eine hohe Streuung auf. Mit steigender Anzahl an Belastungszyklen nimmt die dynamische Bruchkraft annähernd logarithmisch ab. Die Steigung, die beschreibt wie schnell die zum Bruch führende Belastung mit zunehmender Anzahl an Zyklen abfällt, nimmt mit zunehmender Schichtdicke tendenziell zu. Das System Diamantschicht auf Hartmetall weist also bei dynamischer Kantenbelastung ein Zeitverhalten auf, welches mit von der Schichtdicke abhängt.

Wie im Abschnitt 2.1.4 aufgeführt, zeigt freistehender CVD-Diamant kein Zeitverhalten auf. Ermüdungsverhalten oder zeitabhängige mechanische Eigenschaften sind in der Regel Ergebnis von Versetzungsbewegungen [A. R. Davies et al., 2005]. Ein weiterer Grund für Ermüdung ist Spannungs-/Korrosionsrissbildung. Versetzungsbewegungen innerhalb von Diamanten finden nur bei extremen Bedingungen statt [Brookes, 1992], die bei den hier durchgeführten Versuchen bei Raumtemperatur mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden können. Ein Zeitverhalten bei mechanischer Belastung von CVD-Diamantschichten auf Hartmetall konnte auch schon in früheren Arbeiten erkannt werden, siehe Abschnitt 3.3.1.2.2.3.

Hartmetalle weisen ein Zeitverhalten auf. So messen Torres et al. das Ermüdungsverhalten von WC-Co-Hartmetallen und geben als Grund für das beobachtete Zeitverhalten ein unterkritisches Risswachstum an bereits vorhanden Defekten an [Torres et al., 2001]. Das Ermüden des Hartmetallsubstrates kann jedoch nicht die Zunahme der Steigung des Zeitverhaltens mit zunehmender Diamantschichtdicke erklären und somit die Ursache des Zeitverhaltens bei CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall nicht vollständig beschreiben.

Die Probe versagt bei dynamischer Belastung wie bei den quasistatischen Belastungen in der Grenzfläche und nicht im Hartmetallsubstrat. Deshalb wird davon ausgegangen, dass es noch mindestens einen weiteren Schadensmechanismus gibt, der zum dynamischen Versagen der Haftung in der Grenzfläche bei Lasten unterhalb der quasistatischen Bruchlast führt. Nach Untersuchungen von Kameoka et al. [Kameoka et al., 2003] beginnen auch bei CVD-diamantbeschichteten Werkzeugen aus Keramik das Schichtversagen an der Grenzfläche zum Substrat, bevor durch weitere Belastung der Riss anwächst und die Diamantschicht vom Substrat vollständig delaminiert. Sammler [Sammler, 2015] bestätigt in ihrer Arbeit dieses Modell zum Schichtversagen über Delamination beginnend an der Grenzfläche.

Mit zunehmender Schichtdicke ändert sich der Spannungs- und Dehnungsverlauf zum Abbau der im Kontakt zwischen Diamantschicht und Gegenkörper eingebrachten Kraft. Es ist vorstellbar, dass bei dicken Schichten proportional die Schubdehnung auf die Grenzfläche ansteigt und in dieser somit auch bei niedrigen Belastungen pro Belastungszyklus mehr Energie in die Grenzfläche einleitet und dort damit ein schnelleres Risswachstum stattfindet. Wie bei den quasistatischen Versuchen gezeigt, führt eine schlechte Schichthaftung in der Grenzfläche zu geringeren Bruchbelastungen und ein stärkeres Risswachstum somit zu einem ausgeprägterem Zeitverhalten. Im Gegensatz zu den quasistatischen Versuchen ist es auch möglich, dass durch die hohe Anzahl der Belastungszyklen genügend Energie für das Risswachstum bereit gestellt wird und sich ein zeitlicher Rissfortschritt in der Grenzfläche ergibt.

Zum Simulieren des Zeitverhaltens kann ein Ansatz darin liegen, ein CZM zu verwenden mit dem das Risswachstum in der Grenzfläche beschrieben werden kann. Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Druckversuchen zu Schichthaftungsmessung, siehe Abschnitt 4.2.2, ist es möglich, die Parameter des CZM zu bestimmen.

Der Rauheitseinfluss ist bei dünneren Schichten höher als bei dickeren Schichten. Das Risswachstum beginnt an einzelnen Spannungsspitzen. Die Wahrscheinlichkeit, dass innerhalb der belasteten Zone eine sich durch die Rauheit ergebende Spitze liegt, steigt somit mit dünner werdender Schichtdicke an. Somit steigt die Streuung der Belastungszyklen, bei denen die Probe versagt, stark an.
Da bei der Zerspanung das Schicht/Substrat-System auch dynamisch belastet wird und die Delamination nach dynamischer Belastung oftmals zum Versagen der diamantbeschichteten Werkzeuge führt, wäre es von Bedeutung den Mechanismen des Ermüdens weiter nachzugehen und den zeitabhängigen Versagensmechanismus bei von CVD-Diamantschichten auf Hartmetall fundierter zu beschreiben.

5.2.2.4 Druckversuche

An Abschnitt 4.2.2 sind der Aufbau, die Durchführung und die Ergebnisse der Druckversuche zur Schichthaftungsmessung beschrieben. Dabei zeigte sich, dass sich die Diamantschicht an der Grenzfläche durch die Dehnung aufgrund der Druckbelastung vom Substrat löst und somit adhäsive Schichthaftungseigenschaften der Grenzfläche gemessen werden können. Es handelt sich damit um eine Methode, mit der bei anwendungsnahen Proben annähernd uniaxial auf Scherung in der Grenzfläche belastet werden können. Neben der axialen Dehnung wird die Probe auch zumindest mit einem geringen Anteil radial durch Querkontraktion verformt und neben den Schubspannungen liegen auch noch Druckspannungen in der Grenzfläche vor. Da die Diamantschichten bei den Druckversuchen sich durch Delamination mit axialem Rissfortschritt in der Grenzfläche lösen, wird davon ausgegangen, dass im Wesentlichen nur die parallel zur Grenzfläche wirkenden Schubspannungen das Delaminationsversagen verursachen.
Bei dem in dieser Arbeit gewählten Geometrieverhältnis der Druckversuchsproben zwischen Länge und Durchmesser ist es nicht auszuschließen, dass es zu einer Knickung der Probe kommt und somit keine gleichmäßige Druckbelastung innerhalb der Probe vorliegt. Bei zukünftigen Versuchen muss darauf geachtet werden, ein Verhältnis zwischen Durchmesser und Probenlänge zu wählen, bei dem Knickung ausgeschlossen werden kann.
Durchgeführt wurden diese Messungen an unterschiedlich präparierten Proben, wobei bei durch Laserpräparation präparierten einzelnen Diamantfelder direkt die Kraft gemessen wurde und indirekt die Dehnung, bei denen die Felder delaminiert sind. Bei einer Probe mit an der Mantelfläche vollständiger Diamantbeschichtung konnte neben der Kraft bei Anriss auch das kraftbezogene Risswachstum ermittelt werden. Für die einzelnen Diamantfelder wurde über eine FEM-Simulation die Schubspannung beim Versagen ermittelt.
Für die an der Mantelfläche vollständig mit Diamant beschichtete Probe sind Möglichkeiten aufgezeigt, wie analytisch und über eine FEM-Simulation mit CZM für ein System aus Beschichtung/Substrat die Energiefreisetzungsrate und die kritische Schubspannung bestimmt und wie diese Eigenschaften aus einem zweidimensionalen Diagramm bei gegebenen Messwerten ausgelesen werden können.

Allgemeine Probleme bei der Anwendung der FEM-Simulation

Die Druckversuche werden ausgewertet über FEM-Simulationen und analytischen Berechnung angelehnt an das „*shear lag*“-Modell. Sowohl die Simulation wie auch die analytische Berechnung Methoden wenden nur vereinfachte Modelle des im Experiment verwendeten Probenkörpers an.
Zwar konnte der E-Modul des Substrates über Ultraschall gemessen werden, für die Diamantbeschichtung standen jedoch nur Literaturwerte des E-Moduls zur Verfügung. Wie in **Abbildung 4.97** zur Bestimmung des E-Moduls der verwendeten Diamantmorphologien ersichtlich ist, kann der E-Modulwert für die Diamantbeschichtung in den Proben nur geschätzt

werden, da der E-Modul von CVD-Diamant von vielen Faktoren abhängig ist und die gemessenen Daten eine hohe Streuung aufweisen. Hinzu kommt die Inhomogenität der Zusammensetzung der Diamantbeschichtung entlang der Längsachse der beschichteten Hartmetallproben aufgrund des unterschiedlichen Abstandes zur Wärmeenergiequelle beim Abscheidungsprozess, der in den Modellen nicht berücksichtigt wird.
Die Einflüsse der Oberflächenrauigkeit auf das mechanische Verhalten werden bei diesen Modellen ebenfalls nicht mitberücksichtigt, obwohl die Bauteile der FEM-Simulation ebenfalls nur im Mikrometerbereich liegen. Damit ist beim Simulationsergebnis grundsätzlich ein gewisser Fehler vorhanden.
Die Eigenspannungen in der Diamantschicht sind beim verwendeten FEM-Modell nicht mit eingeflossen. Die bei den Diamantschichten auf Silizium über Röntgenbeugung ermittelten Eigenspannungen liegen bei bis zu 1,4 GPa, was darauf hindeutet, dass in den Diamantschichten abgeschieden auf Hartmetall ebenfalls erhebliche Eigenspannungen herrschen. Bei Berücksichtigung der Eigenspannungen können die ermittelten zum Versagen der Diamantschicht führenden Spannungen also noch stark verschoben werden.
Für die FEM-Simulation der Druckversuche ist die Annahme getroffen worden, dass die Diamantschicht schlagartig nach den Bedingungen des unkontrollierten Risswachstums delaminiert. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn für die Erzeugung neuer Oberflächen viel Energie zur Verfügung steht. Die Belastung über die Dehnung bringt jedoch in die Grenzfläche nur sehr begrenzte Energie ein. Deshalb ist es zu hinterfragen, ob ein rein elastische Simulationsmodell ohne Bruchmechanik den Druckversuch ausreichend realitätsnah widerspiegelt.
Bei einem Druckversuch, bei dem die Diamantbeschichtung nicht durch Präparation in einzelne Segmente unterteilt und noch vollständig auf der gesamten Mantelfläche des Substrates vor dem Versuch vorhanden ist, wurde beobachtet, dass die Diamantschicht auf einer Länge von ca. 13,3 mm bei einem Kraftanstieg von ca. 13,8 kN auf 51,7 kN innerhalb von 6 min 19 s segmentweise delaminiert und nicht auf einmal am Stück. Dies zeigt, dass eine rein elastische Simulation ohne Bruchmechanik die Delamination beim Druckversuch nicht vollständig beschreibt, sondern nur als erste Näherung zur Bestimmung der kritischen Schubspannung genutzt werden kann.
Für eine Simulation, die den Druckversuch realitätsnäher erfasst, wäre es deshalb sinnvoll, die Bruchmechanik beispielsweise über die Energiefreisetzungsrate näher zu beschreiben. Um dies umzusetzen bedarf es der Messung des Rissfortschrittes während der zunehmenden äußeren Belastung.
Es ist deshalb davon auszugehen, dass Schubspannungswerte in der Grenzfläche während der Delamination, die über eine Simulation ermittelt sind, die keine Bruchmechanik berücksichtig und die Spannungen nur über das elastische Verhalten der Bauteile berücksichtigt, höher sind als sie in der Realität tatsächlich anliegen. Daher sind die in dieser Arbeit simulierten Schubspannungen bei Delamination als zu hoch anzusehen.

Druckversuch mit auf der Mantelfläche vollständig diamantbeschichteter Hartmetallrundprobe

Bei den Modellen zum Beschreiben der Versagenskriterien wird von einfachen 2D-Modellen ausgegangen, bei denen ein rotationssymmetrisches Verhalten der Probe vorausgesetzt wird. Bei jedem Zeitpunkt muss also die Delamination entlang der Rotationsachse gleich weit fortgeschritten sein. Dies ist, wie in den Abbildungen zum Rissfortschritt zu betrachten ist, nicht vollständig der Fall, was zeigt, dass das hier verwendete Modell nur eine Vereinfachung ist und somit dessen Ergebnisse auch nur annähernd die Schichthaftung der Probe im Experiment widerspiegeln.

Bereiche mit hoher Schichtdicke versagen zuerst. Daraus kann aber nicht zwangsläufig geschlossen werden, dass Diamantschichten mit hohen Schichtdicken eine niedrigere kritische Schubspannung besitzen als solche mit geringeren Schichtdicken. Nach den analytischen Berechnungen und den FEM-Simulationen treten Schubspannungen bei auf Substratdehnung belasteten Beschichtungen nur im Randbereich, wo die Beschichtung oder der Kontakt zum Substrat endet, auf. Deswegen ist davon auszugehen, dass durch diesen Kanteneffekt die Schicht am äußeren Rand zu delaminieren beginnt und dann nur zuerst den Bereich der Beschichtung mit der höheren Schichtdicke ablöst, weil sich dieser am oberen Randbereich befindet.

Nach den Druckversuchen zur Schichthaftungsermittlung benötigen Diamantbeschichtungen mit geringen Schichtdicken eine höhere Energie, um abgelöst zu werden. Es ist dabei aber auch möglich, dass in dünneren Schichten weniger Energie aus Eigenspannungen gespeichert sind und somit mehr extern eingebrachte Energie aus der Dehnung notwendig ist, um diese dünneren Bereiche zur Delamination zu bringen.

Bei der Umsetzung der FEM hat sich gezeigt, dass es sich als große Herausforderung darstellt, passende Parameter zum Durchführen der Simulation zu finden, bei denen die eingestellten CZM-Parameter eine der Risswachstumsmessung nahekommenden Lösung zu ergeben. So ist es in dieser Arbeit nicht gelungen, eine konvergierende Lösung des FEM-Modells zu finden, dessen Ergebnisse nahe am gemessenen Versuchsergebnis liegen. Es konnte nur eine Abschätzung für CZM-Parameter, bei denen die Lösung des FEM-Modells näher am Messergebnis liegt, durchgeführt werden, siehe **Abbildung 4.129**.

Probleme bei der analytischen Berechnung

Zur analytischen Berechnung der Schubspannung wurde das „shear lag"-Modell verwendet mit einem Ansatz von Handge, bei dem ein Stück Beschichtung mit einer definierten Länge auf einem Substrat unter Zugbelastung betrachtet wird. Prinzipiell sind beide Belastungsrichtungen, Zug- oder Druckbelastung, bei dem aus der Kontinuumsmechanik hergeleiteten Modell gleich zu behandeln. Jedoch stellt sich beim Abscherversuch, im Gegensatz zum Druckversuch, kein definierter Rissabstand in der Beschichtung ein. Die hier verwendete Fragmentlänge spiegelt daher in diesem Fall daher nicht die zur Berechnung der Schubspannungen notwendige Länge wider.

Nur im Randbereich kommt es zu Schubspannungen in der Grenzfläche. Es wird davon ausgegangen, dass nur die Steifigkeit gegen die Verschiebung der Beschichtung, die sich aus dem E-Modul der Beschichtung und deren Schichtdicke bestimmen lässt, den Bereich festlegen, in dem diese Schubspannungen herrschen. Es wird angenommen, dass Dehnungsdifferenz zum Substrat in dieser Randzone, die die Schubspannungen verursachen, über den Abstand zum Randbereich sich vergleichbar zur Kettenlinie in einem Verlauf nach der Cosinus-hyperbolicus-Funktion verringert. Für eine genauere Berechnung ist es daher sinnvoll, die analytische Berechnung für Druckbelastungen, wie sie in den hier beschriebenen Druckversuchen auftreten, weiterzuentwickeln und eine Formel über die Kontinuumsmechanik zu entwickeln, bei der die oben genannten Ansätze genutzt werden.

Es ist nicht möglich, bei Annahme einer in allen Bereichen konstanten Steifigkeit der Grenzfläche G und konstanter zum Versagen führender maximalen Schubspannung τ_{max}, nur aus der Messung der Druckkraft/Risslängen-Kurve das System vollständig analytisch zu beschreiben. In dieser Arbeit wurde ein Ansatz gewählt, bei dem die Steifigkeit der Grenzfläche G sich über die Position auf der Grenzfläche verändert. Dies ist damit begründet, da die Probe beim Beschichten im oberen Bereich höheren thermischen Belastungen ausgesetzt ist. Es somit aber möglich, dass ebenfalls die zum Versagen führende maximale Schubspannung τ_{max} an der

Grenzfläche inhomogen ist, was aktuell bei der analytischen Berechnung nicht mitberücksichtigt wird.

Detektion des Rissfortschrittes

Bei der Videoauswertung des Rissfortschrittes wurde zwar darauf geachtet, dass Zeitpunkte ausgewählt wurden, als gerade einzelne Diamantfragmente von der Probe abgeplatzt sind. Dies deutet darauf hin, dass der Riss in der Grenzfläche bis zu dieser Stelle angewachsen ist. Dies kann aber nicht zweifelsfrei sichergestellt werden. Das exakte Detektieren des Rissfortschrittes mit der hier durchgeführten Methode der optischen Betrachtung über ein Video ist nicht sicher gewährleistet. Es besteht die Möglichkeit, dass der Riss sich schon weiter gewachsen ist, die Diamantschicht an dieser Stelle aber noch nicht abgeplatzt ist.

Ultraschallmessungen könnten dazu verwendet werden, um in situ das Risswachstum in der Grenzfläche zu monitoren. Ebenso ist es möglich über in situ Spannungsmessungen, beispielsweise über Raman Spektroskopie oder XRD die Eigenspannungen im Diamanten zu messen. Ahmed konnte nachweisen, dass sich die Eigenspannung in der Diamantschicht bei Delamination schlagartig ändert [F. Ahmed, 2012] .

Eine mögliche Vorrichtung mit gefederten Prüfstiften die diese Fehlerquelle umgeht, relativ wenig Aufwand benötigt und auch in der Industrie zur Qualitätskontrolle und quantitativen Messung der Versagenskriterien bei Schubbelastung eingesetzt werden kann, ist in **Abbildung 5.31** dargestellt.

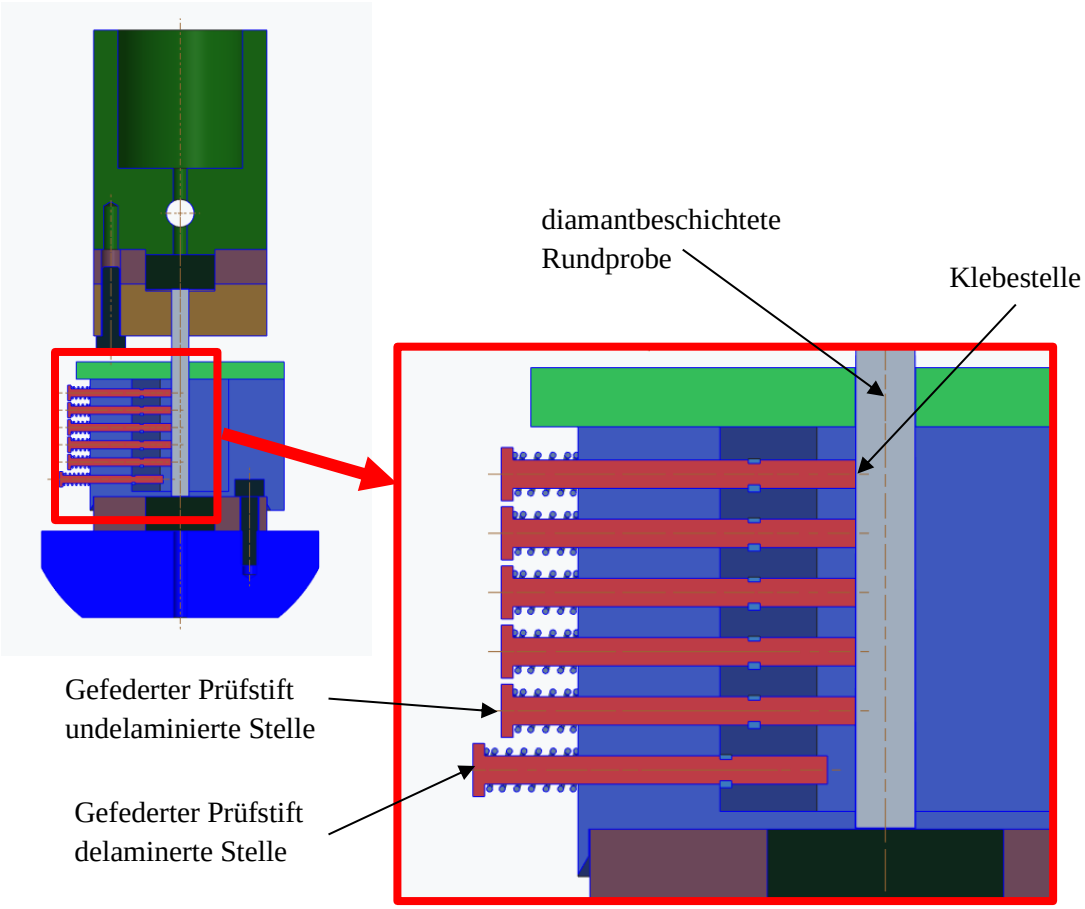


Abbildung 5.31: Vorschlag für eine verbesserte Vorrichtung zum Druckversuch von diamantbeschichteten Druckstäben mit überfederten Prüfstiften zur Delaminationsfortschrittsmessung

Diese wird zusammen mit der in dieser Arbeit umgesetzten Vorrichtung für den Druckversuch für diamantbeschichtete Hartmetallstäbe aus **Abbildung 4.106** eingesetzt. Dabei werden die gefederten Prüfstifte auf die Diamantschicht geklebt und die Federn dabei gespannt. Es befinden sich mehrere Prüfstifte übereinander. Löst sich die Diamantschicht im Bereich der Klebestelle

in Folge der Druckdehnung beim Druckversuch vom Substrat, so entspannt sich die Feder, der Prüfstift bewegt sich nach außen und der genaue Zeitpunkt des Lösens der Diamantschicht kann eindeutig bestimmt werden. Wie weit der Riss fortgeschritten ist kann durch die Lage der bereits rückgefederten Prüfstifte ermittelt werden, was Delaminationsfortschrittsmessungen zulässt.

5.2.2.5 Fazit zu den Schichthaftungsmessmethoden

Für eine zusammenfassende Übersicht sind in Tabelle 5.2 die vier hier verwendeten Schichthaftungsmessmethoden mit deren zu messenden Schichthaftungseigenschaft sowie deren Vor- und Nachteile zusammengestellt.

Tabelle 5.2: Zusammenfassung der eingesetzten Schichthaftungsmessmethoden

Schichthaftungs-messmethode		**Schichthaftungs-eigenschaft**	**Vorteil**	**Nachteil**
Parikelstrahlversuch		Degradation; Delamination	relativ nahe an der Belastung beim Zerspanen; keine Proben-präparation notwendig; für Vergleiche keine Auswertung notwendig	Kein unabhängiges Messen einer Schichthaftungs-eigenschaft möglich; Keine Versagens-spannungen ermittelbar
Abscherversuch		"technische" Schubspannungen in Grenzfläche	Intuitiver Spannungsaufbau	Aufwändige Probenpräparation; Schubspannungen nicht eindeutig bestimmbar
Druck-versuch	separierte Diamant-felder	Schubspannung in Grenzfläche quasistatisch aus FEM	einfache quasistatische FEM-Simulation	Simulations-aufwand bei FEM-Analyse; Aufwändige Probenpräparation
	vollständige Mantel-fläche	Schubspannung und Energiefreisetzungsrate in Grenzfläche	keine Proben-präparation notwendig; analytische Berechnung möglich	Simulations-aufwand bei FEM-Analyse; analytische Berechnung benötigt Kenntnis über Grenzflächen-steifigkeit
Kantenbelastungsversuch		Hauptnormalspannung in der Diamantschicht; Indirekt auch Mindestschichthaftung in Grenzfläche	keine Proben-präparation notwendig; relativ einfach auch dynamisch umsetzbar; auch mit für die Zerspanung anwendungsnaher Geometrie möglich	Simulations-aufwand bei FEM-Analyse; keine uniaxiale Belastung der Zugspannung

Mit den im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Messverfahren werden unterschiedliche Schichthaftungseigenschaften untersucht. Alle hier verwendeten Methoden haben den Nachteil, dass es sich um zerstörende Messmethoden handelt. Während beim Druck- und beim Abscherversuch die Schichthaftung in tangentiale Richtung zur Grenzfläche geprüft wird, die durch die Schubspannung bzw. „technische“ Schubspannung angegeben wird, so wird beim Kantenbelastungsversuch in erster Linie die kritische Zugbelastung in der Diamantschicht gemessen und beim Partikelstrahlversuch die Delamination bei dynamischer Aufprallbelastung und als einzige Methode auch die Degradation.

Bei der Durchführung unterscheiden sich die vier Methoden wesentlich im Präparations- und Auswertungsaufwand. Während beim Abscherversuch und dem Druckversuch mit segmentierten Diamantfeldern ein hoher Präparationsaufwand durch Femtosekundenlaserung notwendig sind, so ist für die Umsetzung der anderen Verfahren kein Präparationsaufwand notwendig. Um Schichthaftungsergebnisse zwischen verschiedenen Proben vergleichen zu können, ist bei den Partikelstrahlversuchen keine weitere Auswertung notwendig. Bei den Kantenbelastungsversuchen wird die Bruchlast zunächst nach Weibull ausgewertet. Zum Vergleich der normierten charakteristischen Bruchlast muss noch die Schichtdicke bekannt sein und deswegen bestimmt werden. Soll dagegen auch noch die Hauptnormalspannung ermittelt werden, so sind aufwändige FEM-Simulationen und die Kenntnisse der mechanischen Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe erforderlich. Der Druckversuch mit vollständig auf der Mantelfläche beschichteten Proben bietet den Vorteil, dass die kritische Schubspannung auch analytisch berechnet werden kann, wenn die Schichtdicke und die theoretische Steifigkeit der Grenzfläche sowie die mechanischen Eigenschaften des Substrates und der Schicht bekannt sind. Zur Ermittlung kann auch eine FEM-Simulation eingesetzt werden, bei denen ebenfalls die für die Berechnung notwendigen Daten wie Schichtdicke und mechanische Eigenschaften der eingesetzten Werkstoffe bekannt sein müssen. Wie sich gezeigt hat, ist es beim Abscherversuch prinzipiell möglich, die kritischen Schubspannungen in der Grenzfläche über eine FEM zu simulieren. Dafür müssen aber die geometrischen Gegebenheiten genau genug bekannt sein, was in dieser Arbeit nicht der Fall ist. Dafür ist es möglich, die „technische“ Schubspannung zu bestimmen, indem die bei jedem Abscherversuch ermittelte maximale Abscherkraft durch die relativ aufwändig im REM bestimmte Fläche der Grenzfläche dividiert wird.

Soll die kritische Schubspannung in der Grenzfläche gemessen werden, so stellt sich der Druckversuch mit Proben mit an der Mantelfläche vollständiger Diamantbeschichtung als besonders vielversprechen heraus. Die weitere Bewertung der Ergebnisse kann analytisch erfolgen und bei vermehrter Anwendung wird davon ausgegangen, dass die Steifigkeit in der Grenzfläche aus Erfahrungswerten abgeschätzt werden kann. Bei diesem Versuch ist auch keine weitere Probenpräparation notwendig und für die Durchführung ist lediglich eine Aufnahme der Probe und eine Kraftmessdose sowie ein Linearantrieb erforderlich. Deswegen kann der Versuch an einer Universalprüfmaschine oder auch an digitalisierten Härtemessgeräten durchgeführt werden, was ihn prädestiniert, nicht nur in Forschungslaboren, sondern auch in der Industrie Anwendung zu finden. Jedoch wurde in dieser Arbeit nur ein solcher Druckversuch durchgeführt und eine Eignung in der breiten Anwendung muss sich noch zeigen.

5.2.3 Vergleich zwischen den Schichthaftungsmessungen

Die Partikelstrahlversuche wurden jeweils nur an einer Probe pro Charge durchgeführt, die Kantenbelastungsversuche an zwei Proben pro Charge und die Abscher- sowie Druckversuche ebenfalls nur an einer Probe pro Charge. Die Streuung der Schichthaftung bei verschiedenen Proben einer Charge kann mit einer solchen Anzahl an Messungen nicht angegeben werden. Es ist nicht auszuschließen, das von Probe zu Probe innerhalb einer Charge Unterschiede zwischen den Schichthaftungswerten vorhanden sind. Ein Vergleich der gemessenen

Schichthaftungswerte der verschiedenen Messungen ist daher bei dieser Arbeit mit einer hohen Unsicherheit zu betrachten.

5.2.3.1 Vergleich der ermittelten Schubspannung

Über die Druckversuche mit segmentierter Diamantbeschichtung und die Abscherversuche wurde die bei Delamination herrschende Spannung ermittelt. In **Abbildung 5.32** ist von diesen Ergebnissen der Vergleich zwischen den Abscherversuchen von Proben aus CTS20D beschichtet mit dem Schichttyp „nano“ und den aus den Druckversuchen an von CarbonCompetence auf DK120 und CTS20D Schichten „mikro“ und „nano“ über der Schichtdicke dargestellt.

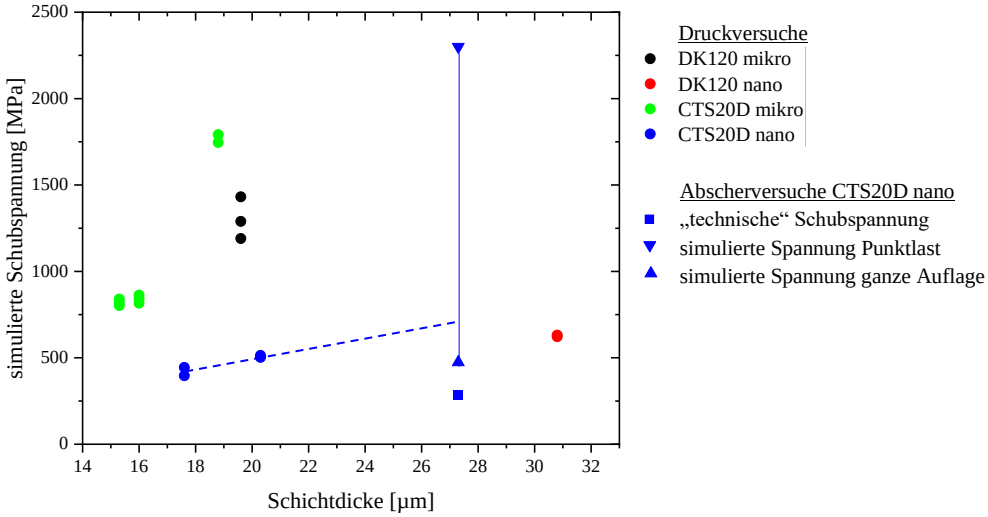


Abbildung 5.32: Vergleich der simulierten Schubspannung in der Grenzfläche bei der Delamination der Diamantschicht zwischen den Druckversuchen und einem Abscherversuch bei vier verschiedenen Probenarten. Runde Punkte symbolisieren die Druckversuche und eckige die Abscherversuche, während die verschiedenen Proben durch unterschiedliche Farben dargestellt sind.

Als runde Punkte sind dabei die ermittelten simulierten Schubspannungswerte aus dem Druckversuch eingetragen, wobei die blauen Punkte die Probe CTS20D mit der Schicht „nano“ symbolisieren. Diese liegen bei niedrigeren Spannungswerte als die Druckversuchsergebnisse zur Schubspannung der anderen Probentypen. Aus den Spannungswerten bei zwei unterschiedlichen Schichtdicken lässt sich eine lineare Annäherung des Verlaufs der Schubspannung über die Schichtdicke erstellen. Diese ist als gestichelte Linie eingetragen.

Als Quadrat ist die „technische Schubspannung“ beim Abscherversuch der Probe CTS20D eingetragen und als Dreiecke der aus der Simulation bestimmte minimal und maximal mögliche Schubspannungswert. Diese wurden über unterschiedliche Annahmen zum Kontakt der Diamantschicht mit dem Abschermeißel gewonnen, wobei bei der Annahme der Punktlast die maximale Spannung simuliert wurde und bei der Annahme, dass der Meißel die Diamantschicht über die gesamte Flanke berührt, also an der ganzen möglichen Auflagefläche, die minimale Schubspannung berechnet ist. Diese beiden Extremwerte sind über eine durchgezogene Linie miteinander verbunden.

Die simulierten Schubspannungen für die Druckversuche der Probe CTS20D liegen über der „technischen“ Schubspannung des Abscherversuchs. Dies entspricht auch der Erwartung, da die „technische“ Schubspannung einen gemittelten Wert über die gesamte Fläche angibt und somit geringer ist als der das Schubspannungsmaximum in der Nähe der Belastung, von dem der Riss für die Delamination ausgeht.

Der Schnittpunkt zwischen der gestrichelt dargestellten linearen Annäherung des Verlaufs der Schubspannung über der Schichtdicke mit der durchgezogenen Linie, die die Extremwerte der Simulation des Abscherversuchs miteinander verbindet, liegt zwischen den beiden

Extremwerten. Der ermittelte Wert der zum Bruch führenden Schubspannung wird als plausibel betrachtet, da dieser über unterschiedliche Messungen ermittelt wurde. Dies setzt aber voraus, dass bei der Probecharge bei jeder Probe die gleichen Schichthaftungseigenschaften vorliegen. Dies kann mit den wenigen Messungen nicht bestätigt werden. Die Lage des Schnittpunktes bei ca. 720 MPa liegt näher am simulierten minimalen Spannungswert, was darauf hindeutet, dass der Meißel beim Abscheren in Realität nicht punktuell die Diamantschicht berührt, sondern eine relativ große Auflagefläche hat.

Vergleich der unterschiedlichen Analysemethoden zur quantitativen Beurteilung der Schichthaftung bei nanokristallinem Diamant auf DK120

Beim Vergleich der Spannungsanalyse des Druckversuches der an der Mantelfläche vollständig mit Diamant beschichteten Hartmetallprobe benötigt die analytische Berechnung weitaus weniger Aufwand bei der Umsetzung als die FEM-Simulation. Es ist jedoch vorstellbar aus der FEM-Simulation für sich oft wiederholende Fälle von gleicher Schichtdicke und Materialkombination Diagramme zu erstellen, bei denen die Approximation des Risswachstums und der Kraft bei Rissbeginn über verschiedene Bereiche der maximalen Schubspannung und der Energiefreisetzungsrate aufgetragen sind, so dass diese Werte durch Berücksichtigung der im Druckversuch gemessenen Daten ausgelesen werden können. In **Abbildung 4.128** ist beispielhaft ein derartiges Diagramm dargestellt. Dafür ist es aber noch notwendig, Parameter für die FEM-Simulation zu finden, bei denen auch in extremeren Bereichen mit sehr geringem Gleitweg die FEM-Simulation stabil durchgeführt werden kann.

Die Schichthaftung von nanokristallinem Diamant auf DK120 Hartmetall ist mit verschiedenen Methoden bestimmt worden. Die Ergebnisse der Messungen werden im Folgenden in **Abbildung 5.33** verglichen:

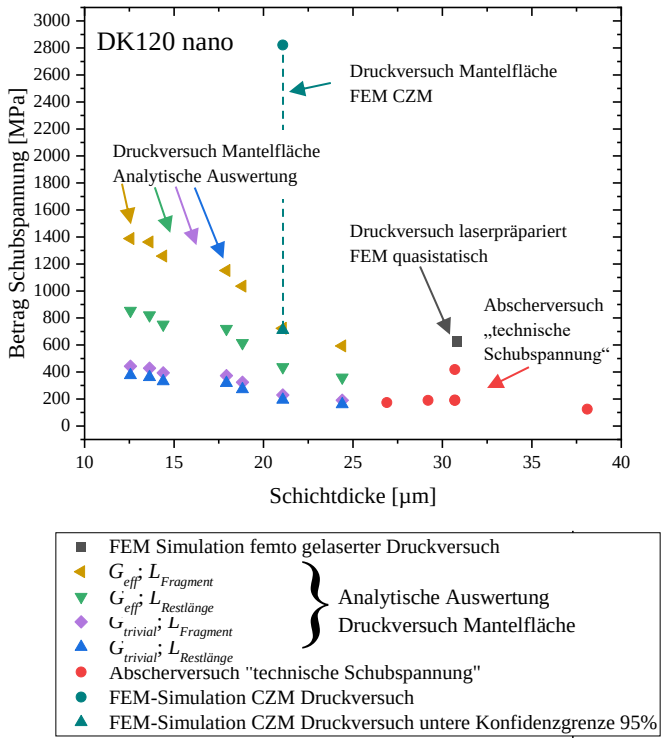


Abbildung 5.33: Vergleich unterschiedlicher Schichthaftungsmessmethoden bei nanokristallinen Diamantbeschichtungen auf dem Hartmetall DK120

Die cyanfarbenen Punkte zeigen das Ergebnis der FEM–Simulation des Druckversuches mit vollständig an der Mantelfläche beschichteter Hartmetallprobe an. Dabei wird über die CZM-Bruchmechanik das Ablösen der Diamantschicht simuliert. Es war jedoch nicht möglich eine

Simulation mit einem Parametersatz des CZM durchzuführen, die das Risswachstum und die Anrisskraft wie im Versuch widerspiegelt. Daher wird von den Parametersätzen, mit denen eine Simulation erfolgreich durchgeführt werden konnte, nach der beim Delaminieren herrschende Schubspannung approximiert. Die gestrichelte Linie zeigt dabei das Ergebnis für die Schubspannung innerhalb eines 95 % Konfidenzintervalls an.

Diskussion der Auswertung der Druckversuche an einer an der Mantelfläche vollständig mit Diamant beschichteten Hartmetallrundprobe

Bei der analytischen Berechnung steigt mit abnehmender Schichtdicke der Betrag der Schubspannung für alle betrachteten Fälle an. Dies kann im Fall von hoher Steifigkeit G_{eff} und kurzer Länge $L_{Fragment}$ zu unrealistisch hohen Werten für die Schubspannung führen. Allerdings wird bei dieser Analyse nicht berücksichtigt, dass sich die Eigenschaften der Diamantbeschichtung entlang der Längsachse der Proben verändert. Durch den größeren Abstand zur Wärmequelle beim Beschichtungsprozess ändert sich die Zusammensetzung der Diamantbeschichtung. Es ist davon auszugehen, dass durch die geringere Energie weniger sp^2-Bindungen durch den atomaren Wasserstoff im Prozessgas weggeätzt werden und somit deren Anteil in der Diamantschicht ansteigt. Durch den höheren sp^2-Anteil nimmt die Steifigkeit der Beschichtung ab und somit auch die Normalspannung in der Beschichtung bei gleichbleibender Dehnung der Beschichtung. Somit wäre auch die Schubspannung bei kleinen Schichtdicken geringer, als die analytisch berechneten Werte.

Wie oben gezeigt benötigt die analytische Berechnung Kalibrierungsexperimente, um die phänomenologische Steifigkeitskonstante G zu berechnen. Dabei muss bei dieser Kalibrierungsprobe die zum Versagen notwendige Schubspannung in der Grenzfläche bekannt sein. Die Messergebnisse des Abscherversuchs deuten aber darauf hin, dass die Schichthaftung der Diamantschicht auf den Proben sehr streut. Da die Schichthaftung nur zerstörend gemessen werden kann, kann nicht sichergestellt werden, welche Schubspannung bei einer Kalibrierungsprobe vorliegt. Für eine aussagekräftige Grundlage müsste daher von nicht nur einer Kalibrierungsprobe für eine Hartmetall/Diamantschicht-Kombination die Schichthaftung, sondern die Verteilung der zum Versagen führenden Schubspannung einer statistisch ausreichend großen Stichprobe bekannt sein.

Eine genauere quantitative Ermittlung der Schubspannung bei der Delamination der Diamantschicht ist bei den hier vorgestellten Abscherversuchen nicht möglich, da der Kontakt des Abschermeißels zum Diamanten nicht genau genug für ein FEM-Modell definierbar ist. Mikromechanische Präparationsmethoden, bei denen über FIB-Schnitte oder Plasmaätzverfahren die Probengeometrie definiert herausgearbeitet wird und diese mit Hilfe eines Nanoindenters bis zum Bruch belastet werden, ermöglichen es über FEM-Simulationen zumindest im mikroskopischen Bereich die zum Versagen führende Schubspannung zu ermitteln und können somit als die notwendigen Kalibrierungsmessungen verwendet werden. Gesllman et al [Gsellmann et al., 2021] messen beispielsweise mit dieser Methode die Schichthaftung von TiN-Beschichtungen auf den unterschiedlichen Phasen von Schnellarbeitsstahl. Diese Messmethodik ist jedoch relativ aufwändig und durch die Skalierung auf den mikroskopischen Maßstab werden Effekte, die auf makroskopischer Ebene stattfinden, nicht berücksichtigt. So erreichen Abscherversuche in mikroskopischen Messungen stets weitaus höhere Schubspannungen als bei Proben mit der Größe im Anwendungsbereich, da bei den mikroskopischen Geometrien Materialfehler, wie sie rein statistisch bei Betrachtung von größeren Probenvolumina häufiger vorkommen, nicht berücksichtigt werden.

Ohne eine solche aufwändige Kalibrierungsmessung sind zwar keine quantitativen Aussagen direkt über die zum Versagen führenden Schubspannung möglich, jedoch kann bei Proben der gleichen Kombination aus Hartmetall und Diamantschicht mit Hilfe des Druckversuches und

der analytischen Beschreibung der Schubspannung in der Grenzfläche Rückschlüsse über die quantitative Schichthaftung zwischen den Proben gezogen werden, da sie dieselbe Steifigkeit *G* besitzen.

Bei den konventionellen Partikelstrahlversuchen bei einer Vierkantprobe delaminiert die Schicht im oberen Bereich mit der höheren Schichtdicke vor Erreichen der maximalen Belastungszeit von 120 s. Im mittleren Bereich degradiert die Schicht mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % bei einer mittleren Strahlzeit von 87,5 s. Im unteren Bereich, mit der dünnsten Schichtdicke, degradiert die Diamantbeschichtung bei allen Probestellen bei einer kürzeren Bestrahlungszeit von im Mittel 71,3 s.

Bei dieser Probe ist somit die Schichthaftung im Bereich mit hoher Schichtdicke den Belastungen des Strahlversuchs über die gesamte Versuchsdauer nicht gewachsen, wobei es in Bereichen mit geringerer Schichtdicke zu abrasivem Verschleiß kommen kann. Somit kann bei dieser Probe zumindest für mittlere Schichten eine höhere Wahrscheinlichkeit zu hohem Widerstand gegen Delamination attestiert werden als bei hohen Schichtdicken. Dies entspricht den aus den Druckversuchen ermittelten Werten der zum Versagen führenden maximalen Schubspannung, die bei Schichten mit hoher Schichtdicke höher liegt als bei Schichten mit dünner Schichtdicke. Somit korrelieren das Ergebnis aus den dynamischen Partikelstrahlversuchen mit den quasistatischen Ergebnissen zur maximalen Schubspannung der Druckversuche.

5.2.3.2 Energiefreisetzungsrate

In **Abbildung 5.34** sind die Energiefreisetzungsraten für eine nanokristalline Diamantschicht auf DK120 ermittelt über unterschiedliche Methoden zusammengefasst. Daraus ist zu entnehmen, dass die unterschiedlichen hier genutzten Methoden zur Ermittlung der Energiefreisetzungsrate zu Ergebnissen derselben Größenordnung führen.

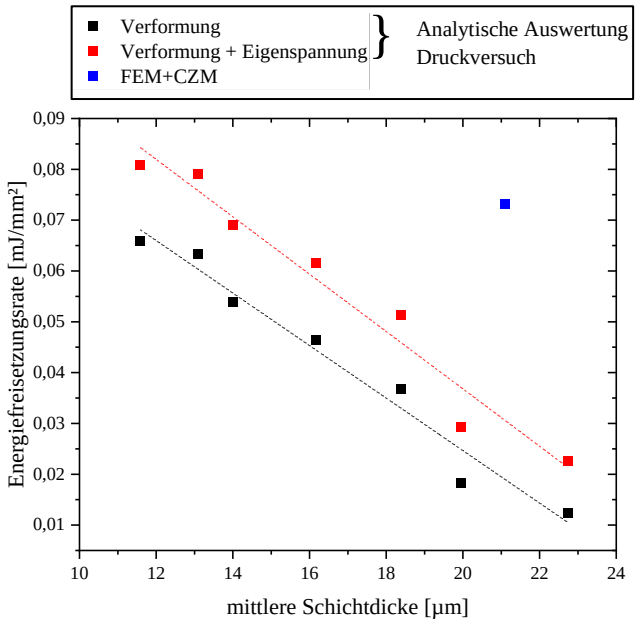


Abbildung 5.34: Vergleich der über unterschiedliche Methoden ermittelte Energiefreisetzungsrate beim Druckversuch an einem auf der Mantelfläche vollständig diamantbeschichten Hartmetallrundstab aus DK120 mit nanokristalliner Diamantschicht: in schwarz und rot analytische Berechnung ohne und mit Berücksichtigung der Eigenspannung und in blau über die FEM-Simulation mit CZM approximierte Wert.

Mit steigender Schichtdicke sinkt die für das Risswachstum notwendige Energiefreisetzungsrate. Dies entspricht auch dem Ergebnis aus den Partikelstrahlversuch zu dieser Probencharge, wonach dünnere Schichten eine höhere Wahrscheinlichkeit für einen hohen Widerstand gegen Delamination aufweisen als Schichten mit hoher Schichtdicke. Dieser Zusammenhang ist auch bezogen auf die aus den Druckversuchen ermittelte maximale

Schubspannung zu erkennen, wobei davon ausgegangen wird, dass die Ergebnisse des Druckversuches aufgrund der dynamischen Belastung stärker mit der Energiefreisetzungsrate zusammenhängen als mit der quasistatisch ermittelten maximalen Schubspannung.
Obwohl bei der FEM-Simulation mit CZM die Eigenspannung nicht berücksichtigt wird, wird hier der größte Wert für die Energiefreisetzungsrate bei einer Schichtdicke von 21,1 µm ermittelt. Über die FEM-Simulation mit CZM konnte keine Simulation mit einem passenden Parameterpaar des CZM durchgeführt werden, welches das Experiment mit passendem Risswachstum und Anrisskraft widerspiegelt. Bei dem eingezeichneten Punkt handelt es sich nur um eine Approximation der erfolgreich durchgeführten Simulationen. Somit kann dieser Punkt nur als Schätzung angesehen werden.

Vergleich mit Werten aus der Literatur
Xie et al. [Xie et al., 2000] ermittelt über einen Abschabversuch die Energiefreisetzungsrate zum Delaminieren von CVD-Diamant, welcher auf WC-Co Hartmetall abgeschieden ist. Dafür wird ein Abschabmeißel mit einer Normalkraft gegen die zu untersuchende Oberfläche gedrückt und dann entlang der Oberfläche bewegt. Dabei wird die Schabkraft gemessen. In der ersten Phase ist die Oberfläche noch nicht mit Diamant beschichtet. Die Messung in diesem Bereich dient der Bestimmung der Reibkräfte zwischen Abschabmeißel und Substratoberfläche, so dass dieser Untergrundwert von der eigentlichen Messung in Phase zwei, mit Diamant auf der Substratoberfläche, abgezogen werden kann. Dabei werden für die Haftung von CVD-Diamantbeschichtungen abgeschieden bei 1950°C bzw. 2200°C Filamenttemperatur beispielsweise Werte für die Energiefreisetzungsrate von 30 mJ/mm² und 53,4 mJ/mm² gemessen.
Die von Xie et al. gemessenen Werte für die Energiefreisetzung liegen weitaus höher als die aus den hier vorgestellten Messungen ermittelten Werte. Jedoch wird beim Abschabversuch die Diamantbeschichtung nicht nur vom Substrat delaminiert, sondern auch noch zermahlen. Daher ist neben der Energie zum Erzeugen neuer Oberflächen in der Grenzfläche auch noch Energie notwendig um die Diamantschicht in kleine Einzelteile zu zerlegen. Beim hier durchgeführten Druckversuch delaminiert die Diamantschicht großflächig. Deshalb ist weniger Energie für diesen Vorgang notwendig, was sich auch in der hier ermittelten Energiefreisetzungsrate widerspiegelt.

5.2.4 Einfluss der Probeneigenschaften auf das Schichtversagen

Partikelstrahlversuche
Nach den Partikelstrahlversuchen kann auf allen hier verwendeten Hartmetallen, zumindest an einzelnen Messstellen, mit einer Schicht mit ausreichender Beständigkeit eine ausreichende Schichthaftung erzielt werden, so dass es durch die Belastung beim Partikelstrahlversuch es weder zu Delamination von zu Degradation gekommen ist. Jedoch konnte bei keiner Probe auf dem Hartmetall EMT100 an allen Messstellen kein Verschleiß hervorgerufen werden und nur einzelne Proben aus DK120 oder CTS20D mit guter Haftung bewertet werden.
Vergleichbares gilt bei der Schichtmorphologie. Bei allen drei Schichtarten „mikro“, „nano“ und Gradientenschichten, konnten Proben mit guter als auch größtenteils schlechter Haftung über den Partikelstrahlversuch beobachtet werden.

Abscher- und Druckversuche
Bei den Abscher- und Druckversuchen wurden nur Proben aus CTS20D und DK120 mit den Beschichtungen „mikro“ und „nano“ beschichtet von CarbonCompetence untersucht. Bei beiden Messmethoden wird die Schichthaftung entlang der Grenzfläche parallel zur Grenzfläche bestimmt.

Bei den Abscherversuchen können die „technischen“ Schubspannungen miteinander verglichen werden. Diese weisen eine relativ große Streuung auf und können nur mit Anbetracht der in Abschnitt 5.2.2.2 beschriebenen Fehlerquellen verglichen werden. Demnach können beim Schichttyp „mikro“ beim Abscheiden auf DK120 höhere kritische „technische“ Schubspannungen erreicht werden als auf CTS20D. Beim Schichttyp „nano“ ist die Streuung prinzipiell sehr hoch und überdeckt dabei einen Bereich zwischen 100 MPa und 420 MPa. Damit können bei nanokristallinen Diamantschichten sehr hohe als auch sehr niedrige Schichthaftungswerte bei beiden hier getesteten Hartmetallsubstraten DK120 und CTS20D erzielt werden, wobei die Wahrscheinlichkeit für eine hohe Schichthaftung nach den hier durchgeführten Messungen bei CTS20D höher liegt.
Bei den Druckversuchen konnte bei Proben mit segmentierter Diamantschicht die beim Versagen herrschende Schubspannung über FEM simuliert werden. Demnach herrschen beim Schichttyp „mikro“ weitaus höhere Schubspannungen als beim Schichttyp „nano“ und innerhalb eines Schichttyps haben Schichten auf DK120 eine im geringen Maße höhere Haftung als auf CTS20D. Nach den Topologiemessungen aus Abschnitt 4.1.10 weisen Hartmetallproben aus DK120 im vorbehandelten Zustand eine höhere Rauheit auf als Proben aus CTS20D. Es ist denkbar, dass die maximal mögliche tangentiale Schichthaftung mit der Rauheit der Substratoberfläche im vorbehandelten Zustand korreliert, da einerseits bei höherer Rauheit für mehr physische Oberfläche auf dem gleichen Bereich sorgt und bei größerer Oberfläche eine höhere Anbindung durch chemische oder physikalische Bindungen ermöglicht und/oder andererseits eine rein mechanische Verklammerung der Beschichtung bei größerer Rauheit höher ausfällt.

Kantenbelastungsversuche

Bei den Kantenbelastungsversuchen kann, vergleichbar zu den Partikelstrahlversuchen, kein eindeutiger Einfluss der Hartmetallsorte oder der Diamantmorphologie auf die Schichthaftungseigenschaften beobachtet werden, auch wenn bei diesem Versuch andere Schichthaftungseigenschaften geprüft werden. Primär wird beim Kantenbelastungsversuch die Bruchkraft beim Versagen gemessen und diese Werte nach Weibull ausgewertet. Dabei gibt der Weibull-Modul den Grad der Streuung zwischen den einzelnen Messergebnissen an, wobei ein hoher Wert für den Weibull-Modul eine geringe Streuung widerspiegelt. Als Referenzwert wird ein Weibull-Modul von 10 angegeben, wie er auch bei der Bewertung der Streuung bei technischen Keramiken genutzt wird.
Bei einzelnen Proben, die sowohl mit der Schicht „mikro“ als auch der Schicht „nano“ beschichtet wurden, können Werte für den Weibull-Modul von weitaus größer als 10 als auch weitaus kleiner als 10 gemessen werden. Nur bei Gradientenschichten lagen alle Werte für den Weibull-Modul unter 10. Vergleichbar verhält es sich mit der Hartmetallsorte der jeweiligen Probe. Sowohl bei Proben aus DK120 als auch aus CTS20D konnten jeweils Werte für den Weibull-Modul gemessen werden, die weitaus größer als auch kleiner als 10 sind. Nur bei Proben aus EMT100 liegen bei den von CarbonCompetenz beschichteten Proben alle Werte des Weibull-Moduls unter 10 und nur bei sehr dünnen „mikro“-Schichten von Weber höher als 10.
Wird die normierte charakteristische Bruchlast als Vergleichskriterium für das Beständigkeitsverhalten gegen Schichtversagen herangezogen, so kann bei den relativ dünn abgeschiedenen Schichten von Weber Technologies keine eindeutige Tendenz erkannt werden, welche Schichtart, „nano“, „mikro“ oder Gradientenschicht, die höchste Belastung standhält. Bei den dickeren, von CarbonCompetence abgeschiedenen Schichten, haben Schichten des Typs „mikro“ eine tendenziell höhere Belastbarkeit gegen Krafteinwirkung auf die Kante als die des Typs „nano“.

Durch die Kantenbelastungsversuche ist es möglich, über FEM-Simulationen die Normalspannungen in der Diamantschicht zu simulieren die während der Kraft, die zum Bruch führt, auftreten. Für Proben aus DK120 und CTS20D, von denen ausgegangen wird, dass bei diesen eine hohe Schichthaftung vorliegt, kann für Diamantbeschichtungen des Typs „mikro“ mit dem als realistisch angesehen Modell mit 2 µm dicker nanokristalliner Diamantzwischenschicht eine beim Bruch wirkende Normalspannung zwischen 8 GPa und 11,3 GPa ermittelt werden. Dies liegt nahe unter dem Messwert für die Bruchspannung für mikrokristallinen CVD-Diamant mit 12,4 GPa ± 0,8 GPa [Meindlhumer et al., 2024]. Für Schichten des Typs „nano“ sind die über die FEM-Simulation berechneten Normalspannungen bei Bruch bei Werten zwischen 3,4 GPa und 4 GPa. Diese liegen, ebenso wie die für den Typ „mikro“, in der Nähe, aber unterhalb der Literaturwerte für Bruchspannung für CVD-Diamant der entsprechenden Morphologie, siehe Tabelle 2.1.
Da die ermittelten Werte nahe an den Literaturwerten für Bruchspannung liegen, werden diese als plausibel betrachtet. Es ist möglich, dass über die hier durchgeführten FEM-Simulationen niedrigere Werte ermittelt werden, als die, die in der im Experiment eingesetzten Proben vorliegen. Dies begründet sich aus dem für die FEM-Simulation vereinfachten Modell, das die Spitzen der Rauheit nicht mitberücksichtigt, an denen eine höhere Spannung anliegt und dort die real herrschende Spannung den Literaturwerten entspricht.
Über das in Abschnitt 5.1.3 vorgestellte Modell zur Abschätzung des Anteils an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome in der Diamantschicht nach der Interpretation der Raman Messungen, konnte für Proben mit von CarbonCompetence hergestellten mikrokristallinen Diamantschichten auf dem Hartmetallen DK120 geschliffen von Barth, CTS20D geschliffen von Barth und DK120 geschliffen von Müller der Diamantanteil in Form der Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen abgeschätzt werden. Dieser Wert ist in **Abbildung 5.35** verglichen mit den Hauptnormalspannungen aus den FEM-Simulationen bei einer Kantenbelastung mit 50 %-tiger Ausfallwahrscheinlichkeit, wobei das die „*Seeding*-Phase“ berücksichtigende FEM-Modell mit 2 µm nanokristalliner Zwischenschicht verwendet wurde.

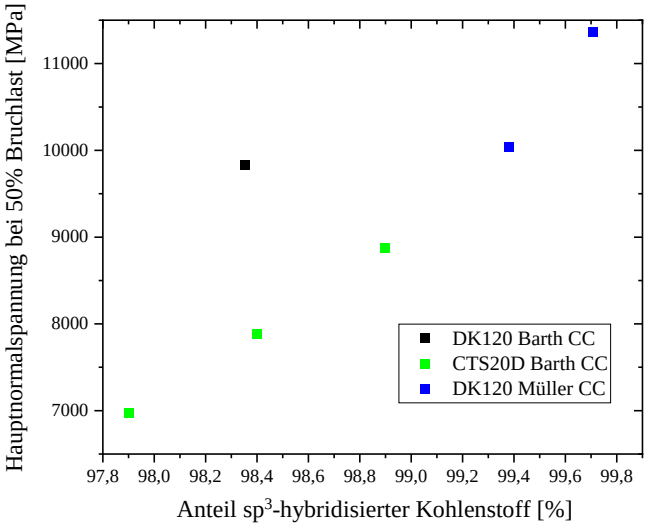


Abbildung 5.35: Vergleich zwischen dem Anteil an sp^3-hybridisierter Kohlenstoffatome ermittelt aus dem Anteil des Diamant-Raman-Signals und der über quasistatische FEM-Simulation der Kantenbelastungsversuche bei 50 % Versagenslast ermittelten Hauptnormalspannung unter Verwendung des FEM-Modells einer mikrokristallinen Diamantschichten mit 2 µm nanokristalliner Zwischenschicht

Es zeigt sich, dass bei den Proben CTS20D geschliffen von Barth und DK120 geschliffen von Müller die maximal belastbare Hauptnormalspannung nahezu linear mit dem Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen ansteigt. Die mit 50 %-tiger Wahrscheinlichkeit zum Bruch führende Hauptnormalspannung liegt bei der Probe DK120 geschliffen von Barth darüber.

Danach steigt mit zunehmendem Diamantanteil die zulässige Hauptnormalspannung. Dies stimmt auch mit Werten für die Bruchspannung in der Literatur überein, bei denen mikrokristalline CVD-Diamantschichten höhere Bruchspannungen aufweisen als nanokristalline CVD-Diamantschichten, die aufgrund ihrer unterschiedlichen Morphologie einen geringeren Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen aufweisen, siehe Tabelle 2.1. Daneben wird in der Literatur auch noch angegeben, dass die erreichten Bruchspannungen für CVD-Diamant abhängig von der Korngröße sind [Hess, 2012].
Bei dieser Auswertung wird jedoch nicht mit berücksichtigt, dass in dem inneren unteren Bereich, bei dem die maximale Hauptnormalspannung während des Kantenbelastungsversuches vorherrscht, eine zumindest leicht andere Morphologie vorherrscht, da aufgrund der evolutionären Wachstumsbedingungen sich die Morphologie über die Tiefe der Diamantschicht ändert, als jene an der Oberfläche, von der der Hauptteil der Information der zur Abschätzung des Anteils an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome verwendet ist. Aus diesem Grund muss die Auswertung in **Abbildung 5.35** mit einer gewissen Unsicherheit betrachtet werden.
Die Hartmetallsubstrate CTS20D und EMT100 weisen im Gegensatz zu DK120 nach der EDX-Analyse keine hohe Rückdiffussion von Co in den grenzflächennahen Bereich des Hartmetalls auf. Trotzdem zeigen die Diamantschichten bei Proben mit diesen beiden Substraten bei den Partikelstrahlversuchen ein gänzlich unterschiedliches Verhalten, da Proben aus CTS20D bei den meisten Messstellen eine tendenziell gute Schichthaftung aufweisen und Proben aus EMT100 eine größtenteils schlechte Schichthaftung.
Sowohl EMT100 als auch DK120 bestehen zu 6 % aus Co als Binder und CTS20D zu 10 %. Da sich die Schichthaftung bei CTS20D und DK120 sehr ähnlich verhalten und EMT100 mit größerer Wahrscheinlichkeit eine schlechtere Schichthaftung aufweist, kann bei den hier verwendeten Hartmetallsubstraten kein Einfluss des Co-Binderanteils auf die Schichthaftung festgestellt werden.

Fazit zu den Auswirkungen der Probeneigenschaften auf die Beständigkeit gegen Schichtversagen

Eine generelle Aussage von den Einflüssen der Probeneigenschaften auf die Beständigkeit gegen Schichtversagen ist über die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente nicht vollständig möglich, da die Anzahl an Proben pro Charge zu gering ist. Die Streuung insbesondere der Ergebnisse aus den Partikelstrahl- und Kantenbelastungsversuchen weisen aber darauf hin, dass es innerhalb einer Probencharge zu großen Schwankungen der Schichthaftung kommen kann. Diese These kann aber in dieser Arbeit nicht eindeutig bewiesen werden und müsste mit weiteren umfangreicheren Experimenten übergeprüft werden.
Dennoch kann gezeigt werden, dass sowohl auf DK120 als auch auf CTS20 Diamantschichten mit guter Haftung abgeschieden werden können. Auf EMT100 scheint dies auch möglich, nur sind zumindest bei den in dieser Arbeit geprüften Proben die Wahrscheinlichkeit bei diesem Hartmetall höher, dass die Schichthaftung in der Grenzfläche niedrig ausfallen wird.
Bei Beschichtungen des Typs „mikro“ sind tendenziell auf die beschichtete Kante höhere Kräfte ohne Schichtversagen einleitbar als auf Schichten des Typs „nano“. Bei Beschichtungen von Weber Technologies mit geringeren Schichtdicken konnte diesbezüglich keine Tendenz zwischen den Typen „mikro“, „nano“ und Grandientschicht beobachtet werden.

6 Zusammenfassung

Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit werden zwei unterschiedlichen Zielen verfolgt. Einerseits soll der Aufbau von CVD-Diamantschichten mit unterschiedlicher Morphologie bezüglich der Korngröße, des Anteils an amorph vorliegendem Korngrenzenmaterial im Vergleich zum Anteil an kristallinen Diamantkörnern und dem Anteil an sp^2- zu sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen im Korngrenzenmaterial und der Gesamtschicht über ein CVD-Diamantmodell ermittelt werden. Der Diamantanteil in der Schicht lässt sich dann entweder über den Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Gesamtschicht definieren oder aus dem Volumenanteil an kristallinem Diamantkörnern innerhalb der Schicht. Damit die Charakterisierung von CVD-Diamant industrienah umgesetzt werden kann, soll mit einer Analysemethode, die relativ einfach umsetzbar ist und bei der es somit keiner Probenpräparation bedarf, die kurze Messzeiten hat, bei Normalbedingungen stattfinden kann und weit verfügbar ist, der Diamantanteil nach Definition des Anteils an sp^3-hyridiserten Kohlenstoffatomen erfolgen. Die Raman Spektroskopie erfüllt diese Bedingungen und ist bei Kohlenstoffschichten dazu fähig, Aussagen über deren Schwingungszustände und Schichtaufbau zu treffen. Deshalb sollen Raman Spektren von CVD-Diamant bezüglich des Diamantanteils interpretiert werden. Dies soll es ermöglichen, quantitative Rückschlüsse auf den Diamantanteil in CVD-Diamantschichten aus Raman Spektren ziehen zu können und somit eine Qualitätssicherung bei der Fertigung von CVD-Diamant sicherzustellen.

Andererseits soll die Schichthaftung über das Messen der kritischen Versagenskriterien von auf WC-Co-Hartmetallen abgeschieden CVD-Diamantschichten erstmalig über in dieser Arbeit neu entwickelte Schichthaftungsmessmethoden quantitativ ermittelt werden. Dies soll es erlauben, die Anwendung von CVD-diamantbeschichteten Werkzeugen genauer simulieren zu können, damit die CVD-Diamantbeschichtungen optimiert an die jeweilige Anwendung angepasst werden können. Damit soll eine breitere Anwendung in der Zerspanung ermöglicht werden und dabei möglicherweise auch teurere Volldiamantwerkzeuge zu substituieren. Daneben soll der Einfluss von Eigenschaften des CVD-Diamant/Hartmetallsubstratschichtsystems auf die Schichthaftung spezifischer ermittelt werden können, so dass die Schichthaftung optimiert werden kann. Die Messmethode soll dabei im industriellen Umfeld umsetzbar sein und einen möglichst geringen Probenpräparationsaufwand benötigen.

Vorgehen in der Arbeit

Charakterisierung der CVD-Diamantschicht

Es wurden vier CVD-Diamantschichten unterschiedlicher Morphologie mit den Bezeichnungen „nano“, „hypernano“, „mikro fein“ und „mikro grob“[1] auf Silizium abgeschieden. An diesen Schichten wurden folgende physikalische Analysemethoden durchgeführt:

- REM- und He-Ionenmikroskopie-Aufnahmen
- Raman Spektroskopie bei Anregungen mit 325 nm, 514,5 nm, 532 nm und 633 nm
- IR-Spektroskopie in Transmission

[1] Hier gilt zur besseren Zuordnung im Fließtext dieser Arbeit: Nomen est Omen. Die Kristallitgröße nimmt von „nano“, über „hyper nano“ und „mikro fein“ hin zu „mikro grob“ zu.

- Röntgenbeugung
- Röntgenreflexion
- Elastische Rückstreudetektionsanalyse
- Elektronenstrahlangeregte Elektronenspektroskopie mit Auswertung des C KLL Signals
- Röntgenstrahlangeregte Elektronenspektroskopie mit Auswertung des C 1s-Signals

Um aus den Ergebnissen diesen Analysemethoden Aussagen über den Aufbau der CVD-Diamantschicht treffen zu können, wurde ein vereinfachtes Modell von CVD-Diamant angenommen, bei dem sich homogenes amorphes Korngrenzenmaterial aus a-C:H zwischen kubischen kristallinen Diamantkörnern befindet.

Mit Hilfe dieses vereinfachten CVD-Diamantmodels und den Messergebnissen der ERDA-Messungen, Raman Spektroskopie bei 514,5 nm und der lateralen Korngrößenmessung über REM-Aufnahmen wurde die Zusammensetzung und Morphologie der vier CVD-Diamantschichten bezüglich Korngröße, Anteil an amorphen Korngrenzenmaterial zum Anteil der kristallinen Diamantkörner, dem Verhältnis zwischen sp^2- zu sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen und dem Wasserstoffgehalt im Korngrenzenmaterial und der Gesamtschicht sowie der Dichte des Korngrenzenmaterials und der Gesamtschicht ermittelt. Dieses Ergebnis wurde dann durch Vergleiche mit den Ergebnissen der physikalischen Analysemethoden FTIR, XRR und XRD verifiziert.

Für die Schichten „mikro fein“ und „mikro grob“ konnte eine mikrokristalline Morphologie beobachtet werden mit mittleren lateralen Korngrößen von 0,9 µm und 1,7 µm mit einem Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Gesamtschicht von 98,6 % bzw. 99,7 %. Die Diamantkörner der Schicht „hypernano“ weisen bei hohen Vergrößerungen bereits leichte Facettierungen auf und haben somit keine reine nanokristalline Morphologie. Diese sind aber nicht stark ausgeprägt, so dass auch nicht von einer eindeutig mikrokristallinen Morphologie gesprochen werden kann. Die mittlere laterale Korngröße liegt bei dieser Schicht bei 136 nm mit einem ermittelten Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Gesamtschicht von 97,4 %. Für die Diamantkörner der Schicht „nano“ sind auch bei hohen Vergrößerungen in Mikroskopaufnahmen keine Facettierungen erkennbar, was dafür spricht, dass es sich hier um eine nanokristalline Morphologie handelt. Die mittlere laterale Korngröße wurde für diese Schicht mit 54 nm bestimmt und der Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Gesamtschicht mit 89,3 %.

Mit den aus dem CVD-Diamantmodell ermittelten Diamantanteil der vier verschiedenen CVD-Diamantschichten war es möglich, Rückschlüsse aus den Raman Spektren der Diamantbeschichtungen mit einem Diamant-Raman-Signal auf die Zusammensetzung der CVD-Diamantschicht bezogen auf dessen Diamantanteil in Form des Anteils der sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatome der Gesamtschicht zu ziehen. Der Verlauf zwischen dem Anteil an sp^3-hyridisierten Kohlenstoffatomen in der Diamantschicht und dem Verhältnis der Intensität zwischen dem Diamant-Raman-Signal geteilt durch die Summe aller Raman Signale, ohne Berücksichtigung der Untergrundsteigung, wurde mathematisch angepasst und mit der bisherigen Methode zur Bestimmung der Diamantqualität, der sogenannten Gütezahl, verglichen. Solche Raman Spektren mit Diamant-Raman Signal konnten bei einer Anregung mit 532 nm bei Diamantschichten mit einer Korngröße <135 nm und bei einer Anregung mit 325 nm für alle hier verwendeten CVD-Diamantschicht aufgenommen werden. Somit kann für Diamantschichten mit einer Korngröße <135 nm bei einer Anregung mit grünem Licht bei der Raman Messungen der Diamantanteil in der CVD-Schicht, bezogen auf den Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Gesamtschicht, direkt abgeschätzt werden. Bei einer Anregung im UV-Bereich mit 325 nm ist dies nun auch für nanokristalline Diamantschichten mit kleineren Korngrößen möglich.

Schichthaftungsmessung

Um quantitativ die kritischen Spannungen zum Versagen bestimmen zu können, ist es unabdingbar, definierte Probengeometrien zu verwenden, die mit definierter Last bis zum Versagen belastet werden. Nur dieses Vorgehen ermöglicht es, den Spannungszustand beim Bruch ermitteln zu können und war damit die Grundvoraussetzung beim Entwickeln der weiteren Messmethoden. Um die Schichthaftungsmessungen durchzuführen, wurden Diamantschichten des Typs „mikro“ und „nano“ sowie Gradientenschichten von den Diamantbeschichtern CarbonCompetence und Weber Technologies auf drei unterschiedlichen Hartmetallsubstraten DK120, CTS20D und EMT100 auf Rund- und Vierkantproben abgeschieden. Die drei Hartmetallsorten unterschieden sich dabei in der mittleren Korngröße der Hartmetallkörner sowie dem Co-Binderanteil.

Partikelstrahlversuch

Zur Validierung der in dieser Arbeit neu entwickelten Schichthaftungsmessmethoden wurde an den gleichen Proben konventionelle Partikelstrahlversuche durchgeführt, bei denen in einem Abstand von 10 mm mit einem Strahlmittel aus Edelkorund der Körnung F90 bei einem Druck von 3 bar maximal 120 s auf eine Stelle gestrahlt wurde. Erreicht die Messstelle diese maximale Messdauer wird die Schichthaftung als gut befunden. Kommt es während der Messzeit zur Delamination oder Degradation der Diamantschicht, wird die Messdauer bis zu diesem Schichtversagen als quantitative Vergleichsgröße für die Schichthaftung herangezogen.

Kantenbelastungsversuch

Um anwendungsnah die Belastung beim Zerspanvorgang nachzustellen, wurde erstmalig ein Kantenbelastungsversuch umgesetzt, bei dem die Kanten von Diamant-beschichteten Vierkantproben definiert durch einen harten Gegenkörper bis zum Bruch quasistatisch als auch dynamisch definiert belastet werden. Im quasistatischen Messverfahren bei gleichmäßig ansteigender Bruchlast versagt die Diamantschicht in der Grenzfläche spröde. Es hat sich dabei gezeigt, dass die zum Bruch führenden Lasten sich annähernd einer Weibull-Verteilung folgen, was darauf schließen lässt, dass sich diamantbeschichtete Hartmetallkörper ein gleiches Bruchverhalten wie technische Keramiken aufweisen. Es lässt sich daher über den Weibull-Modul und die charakteristische Bruchkraft die Versagenswahrscheinlichkeit bei einer gegebenen Bruchlast bestimmen. Bei dynamischen Kantenbelastungsversuchen, bei denen die Belastung zyklisch schwellend an der Kante anliegt, bricht die Diamantschicht ebenfalls in der Grenzfläche. Dabei ist aber eine geringere Kraft notwendig als bei quasistatischer Belastung. Somit setzt ein Schadensmechanismus auch bei niedrigeren als für den quasistatischen Bruch notwendigen Belastungen ein und CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall weisen damit ein Zeitverhalten auf. Dieses Zeitverhalten ist bei dickeren Schichten stärker ausgeprägt als bei dünneren Schichten, was bedeutet, dass bei dickeren Schichten mit steigender Anzahl an Zyklen relativ zur quasistatischen Belastung geringere zum Versagen führende Belastungen notwendig sind. Da ein Einfluss der Geometrie festgestellt werden kann und das Schichtversagen weiterhin in der Grenzfläche stattfindet, wird daraus geschlossen, dass die Spannungs- und somit Dehnungsverhältnisse in der Grenzfläche bei dickeren Schichten ungünstiger für Dauerbelastungen sind. Es wird als möglich betrachtet, dass in der Grenzfläche bereits vor Erreichen der quasistatischen Bruchlast ein Risswachstum stattfindet und dieses durch Energieeintrag beim dynamischen Belasten weiter ansteigt. Mit FEM-Simulationen mit aus dem Druckversuch ermittelten CZM-Daten kann diese These bei weiteren Untersuchungen der Schichthaftung von CVD-Diamant auf Hartmetall in der Zukunft bestätig werden

FEM-Simulationen der quasistatischen Kantenbelastungsversuche haben gezeigt, dass im CVD-Diamanten direkt oberhalb des Eckenradius der Grenzfläche hohe positive

Hauptnormalspannungen auftreten. Diese liegen nahe unterhalb der Literaturwerte für die Bruchspannung der jeweiligen Diamantmorphologie. Somit wird das Erreichen dieser Spannungen als Hauptversagensursache bei den quasistatischen Kantenbelastungsversuchen angesehen. Somit wird bei den Kantenbelastungsversuchen hauptsächlich die zulässige Hauptnormalspannung der CVD-Diamantschicht gemessen.
Einfachere Auswertungen der Bruchlast, bei der nur die zum Versagen führende Kraft verglichen wird und bei denen die Versagenswahrscheinlichkeit über der Schichtdicke ausgewertet wird, haben ergeben, dass bei guter Schichthaftung die zum Versagend führende Kraft linear mit der Schichtdicke einhergeht.

Abscherversuch
Neben Belastungsprüfungen, bei denen die Spannungen in der Grenzfläche aufgrund von Dehnungen des Bauteils hervorgerufen werden, ist es auch möglich diese Schubspannungen durch Einbringen einer Querkraft, die parallel zur Grenzfläche gerichtet ist, bei Abscherversuchen einzubringen. Dazu wurden mittels Laserpräparation einzelne Diamantfelder an ebenen Probenbereichen der Vierkantproben ausgelasert, an deren Flanke ein Abschermeißel die zum Abscheren des Diamantfeldes notwendige Abscherkraft einbringen kann. Es zeigte sich, dass sich die Diamantschicht in der Grenzfläche spröde vom Substrat löst und damit mit dieser Methode das Versagensverhalten der Grenzfläche geprüft wird. Mit der verwendeten Abschervorrichtung war es jedoch nicht möglich, die Position des Meißels an der Flanke genau genug zu bestimmen um diese Versuche dazu zu nutzen, die Spannungsverhältnisse bei der Schichtablösung mit Hilfe einer FEM-Simulation genau zu bestimmen. Lediglich eine Eingrenzung, in welchem Bereich die kritischen Schubspannungen liegen, konnte erfolgen. Es war aber möglich, die „technische“ Schubspannung als Vergleichswert zu ermitteln, bei der die zum Abscheren notwenige Kraft durch die Fläche der Grenzfläche der jeweiligen Probe dividiert wird. Auch dieser Abscherversuch wurde erstmalig innerhalb der Doktorandenzeit konzipiert, aufgebaut, getestet und erfolgreich für diamantbeschichtete Substrate eingesetzt.

Druckversuch
CVD-Diamant und Hartmetall haben eine unterschiedliche Steifigkeit. Wird ein Hartmetallbauteil mit einer Diamantbeschichtung gedehnt, so entstehen in der Grenzfläche aufgrund des Steifigkeitsunterschiedes Schubspannungen. Diese können bis zur Delamination der Diamantschicht gesteigert werden. Dies ermöglicht, quasi uniaxial die Schubspannungen in der Grenzfläche beim Schichtversagen zu bestimmten. Die klassischen Belastungsformen, um in eine Probe definiert Spannung einzubringen sind die Zug-, Druck-, Biege- und Torsionsprüfung. Hartmetalle lassen sich jedoch keinen hohen Zugspannungen aussetzten, da diese bei Zugbelastung zu Sprödbruch, von Rissen von der Oberfläche ausgehend, neigen. Daher können diamantbeschichtete Bauteile bei Zugbelastung keine ausreichend hohen Dehnungen erreichen, um eine Delamination der Diamantschicht hervorzurufen. Deswegen eignet sich der Zug- und der Biegeversuch nicht für eine Schubspannungsmessung bei CVD-Diamantschichten auf Hartmetall. Prinzipiell können auch Torsionsmessungen für die Schubspannungsmessung beim Schichtversagen von Beschichtungen verwendet werden. Diese konnten in dieser Arbeit nicht umgesetzt werden, werden aber als sinnvolle weitere Messmethode für die Schichthaftungsmessung von Diamantbeschichtungen betrachtet. Torsionsmessungen haben für eine breite, industrienahe Anwendung den Nachteil, dass Torsionsprüfstände nicht so weit verbreitet sind wie Universalprüfmaschinen und dass bei Torsionsproben eine Geometrie für die formschlüssige Übertragung des Drehmomentes eingearbeitet werden muss.

Es konnte in dieser Arbeit erstmalig gezeigt werden, dass sich der Druckversuch dazu eignet, die Diamantschicht auf Hartmetall bis zum Delaminationsversagen zu belasten und somit die Schubspannung in der Grenzfläche bei Schichtdelamination zu bestimmen. Dafür wurden zwei unterschiedlich präparierte Rundproben verwendet. Bei einer war die Diamantbeschichtung auf der Mantelfläche durch Laserpräparation in einzelne Felder mit einer Größe von ca. 1 mm x 1 mm segmentiert, bei denen einzeln von jedem Segment der Zeitpunkt der Delamination festgestellt werden konnte. Bei der anderen Rundprobe war die Diamantschicht an der Mantelfläche vollständig geschlossen. Durch eine Videoaufnahme des Druckversuches konnte ausgewertet werden, wie die Delamination bei steigender Druckbelastung anwächst. In der Videoaufnahme kann jedoch nicht zweifelsfrei festgestellt werden, an welchen Stellen die Diamantschicht bereits delaminiert ist. Daher wird eine Vorrichtung mit überfederten aufgeklebten Prüfstiften vorgeschlagen, mit der der Rissfortschritt eindeutiger gemessen werden kann. Über eine quasistatische FEM-Simulation konnten die Schubspannungen beim Versagen der separierten Diamantfelder bestimmen werden. Für das Ermitteln der Versagenskriterien Schubspannung und Energiefreisetzungsrate wird für die Proben mit einer an der Mantelfläche vollständigen Diamantbeschichtung ein analytisches Berechnungsverfahren vorgeschlagen, ebenso wie ein FEM-Modell, bei dem die Bruchmechanik für einen CZM-Ansatz berücksichtigt wird. Um für eine spätere einfachere Auswertung keine aufwändigen FEM-Simulationen durchführen zu müssen, wurde eine graphische Bestimmung über ein Diagramm entwickelt bei dem die über den Druckversuch ermittelten Werte der Kraft bei Anriss und dem Risswachstum die beim Versagen anliegende maximale Schubspannung und die für das Risswachstum notwendige Energiefreisetzungsrate ausgelesen werden kann. Dieses Diagramm muss allerdings zuvor für jede spezifische Probencharge durch FEM-Simulationen ermittelt werden, mit dem aber im Nachgang die Daten zur Schichthaftung aus den Druckversuchsergebnissen einfach ausgelesen werden können. Da bei den Druckversuchen keine Probenpräparation notwendig ist und für die Umsetzung nur eine definierte Druckkraft aufgebracht werden muss, eignet sich dieses Verfahren hervorragend für den industriellen Einsatz. Mit keiner anderen Messmethode ist es aktuell mit mesoskopischen Probengeometrien möglich, die kritische Schubspannung von CVD-Diamantbeschichtungen auf Hartmetall quantitativ zu ermitteln.

Die hier beschriebenen und neu entwickelten Schichthaftungsmessmethoden erlauben die Ermittlung spezifischer Schichthaftungskennwerte. In weiteren Arbeiten über Standzeitversuche bei Zerspanversuchen muss nachgeprüft werden, wie belastbar diese Kennwerte für das Verhalten der diamantbeschichteten Werkzeuge in der Anwendung sind.

Über Raman Messungen konnte durch die in dieser Arbeit ermittelten Zusammenhänge zwischen dem Diamant-Raman-Signal und dem Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen der Diamantanteil in mikrokristallinen CVD-Diamantbeschichtungen auf den Hartmetallproben bestimmt werden. Dabei zeigt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen den über quasistatische Kantenbelastungsversuche mit anschließender FEM-Simulation ermittelten Hauptnormalspannungen beim Bruch und dem Diamantanteil in der CVD-Diamantschicht, bezogen auf den Anteil an sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen in der Gesamt-CVD-Diamantschicht Somit steigert der Diamantanteil die zum Bruch führende Spannung bei Belastung der Schneidkante.

Für statistisch belegbare Aussagen des Einflusses der Probeneigenschaften der einzelnen Probechargen auf die Schichthaftung wurden in dieser Arbeit erste Versuche erfolgreich durchgeführt. Es hat sich bei den Partikelstrahlversuchen gezeigt, dass in dieser Arbeit bei Proben, die aus der Hartmetallsorte EMT100 gefertigt wurden, die Wahrscheinlichkeit sehr hoch war, dass eine niedrige Schichthaftung vorliegt, so dass deren Einsatz mit der in dieser Arbeit verwendeten Vorbehandlung nicht weiter verfolgt werden sollte. Dies hat sich auch bei

den Kantenbelastungsversuchen insofern geäußert, dass der Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der Diamantschicht und der Kraft bei gleichbleibender Ausfallwahrscheinlichkeit nicht mehr linear ist. Da sowohl DK120 als auch EMT100 den gleichen 6 %-tigen Anteil an Co-Binder haben, kann ausgeschlossen werden, dass der Co-Binderanteil bei Proben aus EMT100 die schlechtere Schichthaftung verursacht, da bei DK120 ein anderes Schichthaftungsverhalten festgestellt werden konnte. Bei Proben aus CTS20D und DK120 konnte, unabhängig von der Morphologie der Diamantbeschichtung, größtenteils hohe Schichthaftungen ermittelt werden. Diese Hartmetallsorten wurden als Favoriten für die Diamantbeschichtung identifiziert. Eine Ursache auf für die Minderung der Schichthaftung bei einzelnen Proben in den verschiedenen Probenchargen konnte bisher noch nicht ermittelt werden. Jedoch wurden in dieser Arbeit Vorgehensweisen zur Diamantschichtcharakterisierung und Methoden zur quantitativen Ermittlung der Schichthaftung vorgestellt, um auch diesen Effekten auf den Grund zu gehen.

„Stell dir vor, es geht, und keiner kriegt‘s hin“

Wolfgang Neuß

Literaturverzeichnis

A. van der Drift. (1967). Evolutionary selction, a principle governing growth orientation in vapour-deposited layers. In Eindhoven Philips Research Laboratories (Hrsg.), *Philips Research Reports* (22. Aufl., S. 267–288).

Achatz, P., Garrido, J. A., Stutzmann, M., Williams, O. A., Gruen, D. M., Kromka, A., & Steinmüller, D. (2006). Optical properties of nanocrystalline diamond thin films. *Applied Physics Letters*, *88*(10). https://doi.org/10.1063/1.2183366

Agrawal, D. C., & Raj, R. (1989). Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface. *Acta Metallurgica*, *37*(4), 1265–1270. https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90120-X

Ahmed, F. (2012). *Deformation and damaging mechanisms in diamond thin films donded to ductile substrates*.

Ahmed, W., Sein, H., Ali, N., Gracio, J., & Woodwards, R. (2003). Diamond films grown on cemented WC–Co dental burs using an improved CVD method. *Diamond and Related Materials*, *12*(8), 1300–1306. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00074-8

Als-Nielsen, J., & McMorrow, D. (2017). *Elements of modern X-ray physics* (Second edition, reprinted with revisions and corrections). Wiley, a John Wiley & Sons, Ltd Publication.

Anderson, T. L., & Anderson, T. L. (2005). *Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, Third Edition* (0 Aufl.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/9781420058215

Angus, J. C., & Hayman, C. C. (1988). Low-pressure, metastable growth of diamond and „diamondlike“ phases. *Science (New York, N.Y.)*, *241*(4868), 913–921. https://doi.org/10.1126/science.241.4868.913

Angus, J. C., & Jansen, F. (1988). Dense ‘‘diamondlike’’ hydrocarbons as random covalent networks. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *6*(3), 1778–1782. https://doi.org/10.1116/1.575296

Ashcroft, N. W., & Mermin, N. D. (1976). *Solid state physics*. Saunders college publ.

ASTM C1624. (2022). *Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing* (Nr. C1624-22). ASTM International. https://doi.org/10.1520/C1624-22

ASTM G32. (2021). *Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus*. ASTM International. https://doi.org/10.1520/G0032-16R21E01

Bachmann, P. K. (Hrsg.). (1995). *Diamond Films ’94: Proceedings of the 5th European Conference on Diamond, Diamond-Like and Related Materials; [Il Ciocco, Italy, September 25 - 30, 1994]: Bd. 4.1995,5/6*. Elsevier.

Bauch, J., & Rosenkranz, R. (2017). *Physikalische Werkstoffdiagnostik*. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-53952-1

Bauer, T. (2007). *Homoepitaktische Abscheidung von Diamant auf off-axis Substraten*.

Bewilogua, K., & Hofmann, D. (2014). History of diamond-like carbon films — From first experiments to worldwide applications. *Surface & coatings technology*, *242*, 214–225. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.031

Bhattacharyya, S., Auciello, O., Birrell, J., Carlisle, J. A., Curtiss, L. A., Goyette, A. N., Gruen, D. M., Krauss, A. R., Schlueter, J., Sumant, A., & Zapol, P. (2001). Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films. *Applied Physics Letters*, *79*(10), 1441–1443. https://doi.org/10.1063/1.1400761

Biermann, H., & Krüger, L. (Hrsg.). (2015). *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W. M., Gerson, A. R., & Smart, R. St. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, *257*(7), 2717–2730. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051

Birrell, J., Gerbi, J. E., Auciello, O., Gibson, J. M., Johnson, J., & Carlisle, J. A. (2005). Interpretation of the Raman spectra of ultrananocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, *14*(1), 86–92. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.07.012

Bitter, J. G. A. (1963). A study of erosion phenomena part I. *Wear*, *6*(1), 5–21. https://doi.org/10.1016/0043-1648(63)90003-6

Blaudeck, P., Frauenheim, Th., Jungnickel, G., & Stephan, U. (1993). Stability and structure of amorphous hydrogenated carbons: a molecular dynamic investigation. *Solid State Communications*, *85*(12), 997–1000. https://doi.org/10.1016/0038-1098(93)90153-E

Bouzakis, K.-D., Skordaris, G., Bouzakis, E., Charalampous, P., Kotsanis, T., Tasoulas, D., Kombogiannis, S., & Lemmer, O. (2015). Effect of the interface fatigue strength of NCD coated hardmetal inserts on their cutting performance in milling. *Diamond and Related Materials*, *59*, 80–89. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.09.008

Bouzakis, K.-D., Skordaris, G., Bouzakis, E., Makrimallakis, S., Kombogiannis, S., & Lemmer, O. (2013). Fatigue strength of diamond coatings' interface assessed by inclined impact test. *Surface and Coatings Technology*, *237*, 135–141. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.09.030

Brookes, C. A. (1992). In J. E. Field (Hrsg.), *The Properties of natural and synthetic diamond* (S. 515–547). Academic Press.

Brümmer, O., Heydenreich, J., Krebs, K. H., & Schneider, H. G. (Hrsg.). (1980). *Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*. Vieweg+Teubner Verlag. https://doi.org/10.1007/978-3-322-83622-9

Bruno, L., Pagnotta, L., & Poggialini, A. (2006). Elastic characterization of CVD diamond by static and dynamic measurements. *Journal of the European Ceramic Society*, *26*(12), 2419–2425. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.04.008

Butler, J. E., & Woodin, R. L. (1993). Thin film diamond growth mechanisms. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, *342*(1664), 209–224. https://doi.org/10.1098/rsta.1993.0015

Cappelli, E., Pinzari, F., Ascarelli, P., & Righini, G. (1996). Diamond nucleation and growth on different cutting tool materials: influence of substrate pre-treatments. *Diamond and Related Materials*, *5*, 292–298.

Casiraghi, C., Piazza, F., Ferrari, A. C., Grambole, D., & Robertson, J. (2005). Bonding in hydrogenated diamond-like carbon by Raman spectroscopy. *Diamond and Related Materials*, *14*(3–7), 1098–1102. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.10.030

Castle, J. E. (1984). Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy. D. Briggs and M. P. Seah (Editors). John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 1983, 533 pp., £44.50. *Surface and Interface Analysis*, *6*(6), 302–302. https://doi.org/10.1002/sia.740060611

CERATIZIT. (2020, Januar 1). *P-LINE innovative Exchangeable Head System*. https://cdn.plansee-group.com/is/content/planseemedia/ceratizit/downloads/pdf/p-line-wechselkopfsystem/EN.pdf

Chase, D. B., & Rabolt, J. F. (1994). *Fourier transform Raman spectroscopy: from concept to experiment*. Academic press.

Chen, X., & Narayan, J. (1993). Effect of the chemical nature of transition-metal substrates on chemical-vapor deposition of diamond. *Journal of Applied Physics*, *74*(6), 4168–4173. https://doi.org/10.1063/1.354420

Clark, J. H., Braithwaite, M. J., & Jones, C. W. (1999). *Applications of Hydrogen Peroxide and Derivates*.

Cox, H. L. (1952). The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, *3*(3), 72–79. https://doi.org/10.1088/0508-3443/3/3/302

Cummings, R. H., & Peters, M. G. (1993). *Methods for coating adherent diamond films on cemented tungsten carbide substrates*.

Das, D., Singh, R. N., Barney, I. T., Jackson, A. G., & Mukhopadhyay, S. M. (2008). Effect of oxygen on growth and properties of diamond thin film deposited at low surface temperature. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *26*(6), 1487–1496. https://doi.org/10.1116/1.2998807

David G. Goodwin & James E. Butler. (1997). Theory of diamond chemical vapor deposition. In M. Prelas (Hrsg.), *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films* (First edition, S. 527–581). Taylor and Francis.

Davies, A. R., Field, J. E., Takahashi, K., & Hada, K. (2005). Tensile and fatigue strength of free-standing CVD diamond. *Diamond and Related Materials*, *14*(1), 6–10. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.06.015

Davies, G. (1994). *Properties and growth of diamond*. INSPEC, the Institution of Electrical Engineers.

DeBeers. (2020). *PCD grade: CMX850*. https://e6-prd-cdn-01.azureedge.net/mediacontainer/medialibraries/element6/documents/datasheet/cmx850_datasheet.pdf?ext=.pdf

DIN 50103-1. (1984). *Prüfung metallischer Werkstoffe; Härteprüfung nach Rockwell; Verfahren C, A, B, F*. DIN Media GmbH. https://www.dinmedia.de/de/norm/din-50103-1/2768361

DIN EN ISO 20502:2016-11,. (2016). *DIN EN ISO 20502:2016-11, Hochleistungskeramik_-Bestimmung der Haftung von keramischen Schichten mit dem Ritztest (ISO_20502:2005 einschließlich Cor_1:2009); Deutsche Fassung EN_ISO_20502:2016*. DIN Media GmbH. https://doi.org/10.31030/2475545

DIN ISO 513:2014-05. (2014).

DirectIndustry. (2024). *What is Raman Spectroscopy?* https://trends.directindustry.de/edinburgh-instruments/project-25178-1113568.html

Dischler, B., Bubenzer, A., & Koidl, P. (1983). Bonding in hydrogenated hard carbon studied by optical spectroscopy. *Solid State Communications*, *48*(2), 105–108. https://doi.org/10.1016/0038-1098(83)90936-5

Dumpala, R., Kumar, N., Kumaran, C. R., Dash, S., Ramamoorthy, B., & Ramachandra Rao, M. S. (2014). Adhesion characteristics of nano- and micro-crystalline diamond coatings: Raman stress mapping of the scratch tracks. *Diamond and Related Materials*, *44*, 71–77. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2014.02.007

Eggert, F. (2005). *Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse: mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop ; ein Handbuch für die Praxis*. Books on Demand.

EXTRAMET. (2022, Januar 1). *Sortenblätter_202208.indd*. https://www.extramet.ch/wp-content/uploads/2022/09/Technische-Angaben-EMT-100_2022.pdf

Fabisiak, K., Banaszak, A., Kaczmarski, M., & Kozanecki, M. (2006). Structural characterization of CVD diamond films using Raman and ESR spectroscopy methods. *Optical Materials*, *28*(1–2), 106–110. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.057

Fan, Q. H., Fernandes, A., Pereira, E., & Grácio, J. (1999). Evaluation of adherence of diamond coating by indentation method. *Vacuum*, *52*(1–2), 163–167. https://doi.org/10.1016/S0042-207X(98)00202-4

Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000a). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, *61*(20), 14095–14107. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095

Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2000b). Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, *61*(20), 14095–14107. https://doi.org/10.1103/physrevb.61.14095

Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2001). Origin of the1150−cm−1Raman mode in nanocrystalline diamond. *Physical Review B*, *63*(12). https://doi.org/10.1103/physrevb.63.121405

Ferrari, A. C., & Robertson, J. (2004). Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, *362*(1824), 2477–2512. https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1452

Ferrari, A. C., Robertson, J., Castiglioni, C., Tommasini, M., & Zerbi, G. (2004). Raman spectroscopy of polyconjugated molecules and materials: confinement effect in one and two dimensions. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *362*(1824), 2425–2459. https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1448

Field, J. E. (1993). The Properties of Natural and Synthetic Diamond. Academic Press, London 1992. £ 90.00. ISBN 0-12-255352-7. *Crystal Research and Technology*, *28*(5), 602–602. https://doi.org/10.1002/crat.2170280504

Fischer, M. (2013). *Heteroepitaxie von Diamant auf Iridium/YSZ/Silizium: Untersuchung zu Keimbildung, Wachstum und Schichteigenschaften*.

Fraga, M. A., Contin, A., Rodríguez, L. A. A., Vieira, J., Campos, R. A., Corat, E. J., & Airoldi, V. J. T. (2016). Nano- and microcrystalline diamond deposition on pretreated WC–Co substrates: structural properties and adhesion. *Materials Research Express*, *3*(2), 025601. https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/2/025601

Franck, A. (2006). *Kunststoff-Kompendium: Herstellung, Aufbau, Verarbeitung, Anwendung, Umweltverhalten und Eigenschaften der Thermoplaste, Polymerlegierungen, Elastomere und Duroplaste* (6. Aufl). Vogel-Buchverl.

Frank, S., Handge, U. A., Olliges, S., & Spolenak, R. (2009). The relationship between thin film fragmentation and buckle formation: Synchrotron-based in situ studies and two-dimensional stress analysis. *Acta Materialia*, *57*(5), 1442–1453. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.11.023

Funk, S., & Gawehn, W. (2017). *Finite Element Methode*. https://opus.hs-osnabrueck.de/frontdoor/deliver/index/docId/427/file/fem.pdf

Gebhardt, C. (2014). *Praxisbuch FEM mit ANSYS Workbench: Einführung in die lineare und nichtlineare Mechanik* (2., überarb. Aufl., [elektronische Ressource]). Hanser. https://doi.org/10.3139/9783446439566

Gildenblat, G. S., Grot, S. A., & Badzian, A. (1991). The electrical properties and device applications of homoepitaxial and polycrystalline diamond films. *Proceedings of the IEEE*, *79*(5), 647–668. https://doi.org/10.1109/5.90130

Goss, J. P., Jones, R., Heggie, M. I., Ewels, C. P., Briddon, P. R., & Öberg, S. (2002). Theory of hydrogen in diamond. *Physical Review B*, *65*(11). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.115207

Grams, J. (2004). *Untersuchungen zum Fräsen mit CVD-diamantbeschichteten Werkzeugen: Bd. 2004,5*. Techn. Univ; Shaker. http://sylvester.bth.rwth-aachen.de/dissertationen/2004/033/04033.pdf

Grasselli, J. G., & Bulkin, B. J. (1991). *Analytical Raman spectroscopy*. J. Wiley & sons.

Griffith, A. A. (1921). VI. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, *221*(582–593), 163–198. https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006

Grill, A., Meyerson, B. S., Patel, V. V., Reimer, J. A., & Petrich, M. A. (1987). Inhomogeneous carbon bonding in hydrogenated amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics*, *61*(8), 2874–2877. https://doi.org/10.1063/1.337883

Gruber, D. P., Todt, J., Wöhrl, N., Zalesak, J., Tkadletz, M., Kubec, A., Niese, S., Burghammer, M., Rosenthal, M., Sternschulte, H., Pfeifenberger, M. J., Sartory, B., & Keckes, J. (2019). Gradients of microstructure, stresses and mechanical properties in a multi-layered diamond thin film revealed by correlative cross-sectional nano-analytics. *Carbon*, *144*, 666–674. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.093

Gruen, D. M. (1999). Nanocrystalline Diamond Films. *Annual Review of Materials Science*, *29*(1), 211–259. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.211

Gsellmann, M., Klünsner, T., Mitterer, C., Krobath, M., Wurmshuber, M., Leitner, H., Ecker, W., Marsoner, S., Maier-Kiener, V., Kiener, D., & Ressel, G. (2021). Strength ranking for interfaces between a TiN hard coating and microstructural constituents of high speed steel determined by micromechanical testing. *Materials & Design*, *204*, 109690. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109690

GÜHRING KG. (2024, Januar 1). *Gühring Carbide Hauptkatalog*. https://guehring.com/wp-content/downloads/DE/Hartmetall/GC_hauptkatalog_DE.pdf

Guo, Z., Guo, B., Zhang, J., Wu, G., Zhao, H., Jia, J., Meng, Q., & Zhao, Q. (2025). CVD diamond processing tools: A review. *Journal of Advanced Research*, *74*, 333–358. https://doi.org/10.1016/j.jare.2024.09.013

H. Crane, V. Krongelb, M. Ahn, O. MacQueen, F. Croll, K. Good, U. Hirota, M. Hitch, L. Ewell, & S. Ingham. (1978). *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings*. ASTM International.

Handge, U. A. (2000). *Statistische Aspekte der Fragmentierung von Oberflächenschichten*. Universität Freiburg.

Handge, U. A. (2002). Analysis of a shear-lag model with nonlinear elastic stress transfer for sequential cracking of polymer coatings. *Journal of Materials Science*, *37*(22), 4775–4782. https://doi.org/10.1023/A:1020814314019

Handge, U. A., Sokolov, I. M., & Blumen, A. (1999). Modeling coatings under substrate compression. *Physical Review B*, *59*(13), 8541–8550. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.8541

Hans Kolaska. (1992). Beschichten und Verbinden in Pulvermetallurgie und Keramik. In *Pulvermetallurgie der Hartmetalle*.

Hargreaves, J. S. J. (2016). Some considerations related to the use of the Scherrer equation in powder X-ray diffraction as applied to heterogeneous catalysts. *Catalysis, Structure & Reactivity*, *2*(1–4), 33–37. https://doi.org/10.1080/2055074X.2016.1252548

Haubner, R., & Kalss, W. (2010). Diamond deposition on hardmetal substrates – Comparison of substrate pre-treatments and industrial applications. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *28*(4), 475–483. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.03.004

Haubner, R., Kubelka, S., Lux, B., Griesser, M., & Grasserbauer, M. (1995). Murakami and H2SO4 /H2O2 Pretreatment of WC-Co Hard Metal Substrates to Increase the Adhesion of CVD Diamond Coatings. *Le Journal de Physique IV*, *05*(C5), 5-753-5–760. https://doi.org/10.1051/jphyscol:1995589

Haubner, R., & Lux, B. (1996). On the formation of diamond coatings on WC/Co hard metal tools. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *14*(1–3), 111–118. https://doi.org/10.1016/0263-4368(96)83424-X

Haubner, R., & Lux, B. (2002). Deposition of ballas diamond and nano-crystalline diamond. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *20*(2), 93–100. https://doi.org/10.1016/S0263-4368(02)00006-9

Hering, E., & Martin, R. (Hrsg.). (2017). *Optik für Ingenieure und Naturwissenschaftler: Grundlagen und Anwendungen: mit zahlreichen Bildern, Tabellen, Beispielen*. Fachbuchverlag Leipzig im Carl Hanser Verlag.

Hernández Guillén, F. J., Janischowsky, K., Ebert, W., & Kohn, E. (2004). Nanocrystalline diamond films for mechanical applications. *physica status solidi (a)*, *201*(11), 2553–2557. https://doi.org/10.1002/pssa.200405173

Hernández Guillén, F. J., Janischowsky, K., Kusterer, J., Ebert, W., & Kohn, E. (2005). Mechanical characterization and stress engineering of nanocrystalline diamonds films for MEMS applications. *Diamond and Related Materials*, *14*(3–7), 411–415. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.12.061

Hess, P. (2012). The mechanical properties of various chemical vapor deposition diamond structures compared to the ideal single crystal. *Journal of Applied Physics*, *111*(5), 051101. https://doi.org/10.1063/1.3683544

Hetherington, A. V., Wort, C. J. H., & Southworth, P. (1990). Crystalline perfection of chemical vapor deposited diamond films. *Journal of Materials Research*, *5*(8), 1591–1594. https://doi.org/10.1557/JMR.1990.1591

Hollas, J. M. (1995). *Moderne Methoden der Spektroskopie* (2. Aufl.). Vieweg.

Hudson, L. (2003). *X-ray Transition Energies, NIST Standard Reference Database 128* [Data set]. National Institute of Standards and Technology. https://doi.org/10.18434/T4859Z

Hüfner, S. (2003). *Photoelectron Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-09280-4

Inspektor, A., Liou, Y., McKenna, T., & Messier, R. (1989). Plasma CVD diamond deposition in C-H-O systems. *Surface & coatings technology*, *39–40*, 211–221. https://doi.org/10.1016/0257-8972(89)90055-8

Instituto de Fisika - Universidade de São Paulo. (2025). *Laboratory of Material Analysis with Ion Beams*. https://portal.if.usp.br/lamfi/en/node/391

Jiang, X., & Jia, C. L. (2002). Structure and defects of vapor-phase-grown diamond nanocrystals. *Applied Physics Letters*, *80*(13), 2269–2271. https://doi.org/10.1063/1.1458071

Jindal, P. C., Quinto, D. T., & Wolfe, G. J. (1987). Adhesion measurements of chemically vapor deposited and physically vapor deposited hard coatings on WC□Co substrates. *Thin Solid Films*, *154*(1–2), 361–375. https://doi.org/10.1016/0040-6090(87)90379-8

Jörgensen, G. (2001). *Methoden zur Haftfestigkeitsprüfung diamantbeschichteter Hartmetall-Wendeschneidplatten*. Tectum-Verl.

Joy, D. C. (2013). *Helium Ion Microscopy: Principles and Applications* (1st ed). Springer New York.

Julin, J., & Sajavaara, T. (2017). Conceptual study of a heavy-ion-ERDA spectrometer for energies below 6 MeV. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section*

B: Beam Interactions with Materials and Atoms, *406*, 61–65. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2017.02.039

K. M. McNamara & K. K. Gleason. (1996). Hydrogen in CVD Diamond Films. *Chemical Vapor Deposition*, *2*(2), 37–43. https://doi.org/10.1002/cvde.19960020203

Kachel, M. (2018). *Der Einfluss des Mikro- und Nassstrahlens auf die Haftung und die tribologischen Eigenschaften von diamantähnlichen Kohlenstoffschichten (a-C:H) auf Stahl (100Cr6)* [Karlsruhe]. https://doi.org/10.5445/IR/1000086029

Kameoka, S., Motonishi, S., & Uchida, H. (2003). Damage processes and substrate surface design for CVD diamond films. *Surface and Coatings Technology*, *169–170*, 316–320. https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00125-7

Kaneko, J., Yonezawa, C., Kasugai, Y., Sumiya, H., & Nishitani, T. (2000). Determination of metallic impurities in high-purity type IIa diamond grown by high-pressure and high-temperature synthesis using neutron activation analysis. *Diamond and Related Materials*, *9*(12), 2019–2023. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(00)00357-5

Kaplan, S., Jansen, F., & Machonkin, M. (1985). Characterization of amorphous carbon-hydrogen films by solid-state nuclear magnetic resonance. *Applied Physics Letters*, *47*(7), 750–753. https://doi.org/10.1063/1.96027

Kawato, T., & Kondo, K. (1987). Effects of Oxygen on CVD Diamond Synthesis. *Japanese Journal of Applied Physics*, *26*(9R), 1429. https://doi.org/10.1143/JJAP.26.1429

Kivekäs, M., Mizohata, K., Julin, J., Kainlauri, M., Prunnila, M., Keränen, L., Putkonen, M., Korkiamäki, T., & Laitinen, M. (2024). Elastic recoil and scattering yields measured in low energy heavy ion ERD. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *557*, 165542. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2024.165542

Klaus, M. (2009). *Röntgendiffraktometrische Ermittlung tiefenabhängiger Eigenspannungsverteilungen in Dünnschichtsystemen mit komplexem Aufbau*. Univ.-Verl. der TU Berlin.

Klauser, F., Steinmüller-Nethl, D., Kaindl, R., Bertel, E., & Memmel, N. (2010). Raman Studies of Nano- and Ultra-nanocrystalline Diamond Films Grown by Hot-Filament CVD. *Chemical Vapor Deposition*, *16*(4–6), 127–135. https://doi.org/10.1002/cvde.200906827

Kleber, R., Jung, K., Ehrhardt, H., Mühling, I., Breuer, K., Metz, H., & Engelke, F. (1991). Characterization of the sp2 bonds network in a-C:H layers with nuclear magnetic resonance, electron energy loss spectroscopy and electron spin resonance. *Thin Solid Films*, *205*(2), 274–278. https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90314-N

Klocke, F., & König, W. (2008). *Fertigungsverfahren 1: Drehen, Fräsen, Bohren* (8 Aufl.). Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/978-3-540-35834-3

Kobashi, K., Nishimura, K., Miyata, K., Kumagai, K., & Nakaue, A. (1990). (110)-oriented diamond films synthesized by microwave chemical-vapor deposition. *Journal of Materials Research*, *5*(11), 2469–2482. https://doi.org/10.1557/JMR.1990.2469

Koizumi, S., Nebel, C. E., & Nesladek, M. (2008). *Physics and applications of CVD diamond*. Wiley-VCH. https://doi.org/10.1002/9783527623174

König, J. (2009). *Herstellung und Einsatz CVD-diamantbeschichteter Bohrgewindefräser*. Fraunhofer-Verl.

Konov, V. I., Smolin, A. A., Ralchenko, V. G., Pimenov, S. M., Obraztsova, E. D., Loubnin, E. N., Metev, S. M., & Sepold, G. (1995). D.c. arc plasma deposition of smooth nanocrystalline diamond films. *Diamond and Related Materials*, *4*(8), 1073–1078. https://doi.org/10.1016/0925-9635(95)00283-9

Kott, R. (2007). *Eigenschaften und Einsatzverhalten CVD-diamantbeschichteter Hartmetallwerkzeuge*. Fraunhofer IRB Verl.

Krause, A., Fuhrmann, A., Graham, J., Kaltenbach, M., & Rogalla, S. (2011). *Diamantwerkzeuge mit geometrisch bestimmter Schneide: Herstellungsprozesse, Eigenschaften und Anwendungsgebiete: Bd. Bd. 338* (1. Aufl.). Verl. Moderne Industrie.

Krauss, A. R., Gruen, D. M., Zhou, D., Mccauley, T. G., Qin, L. C., Corrigan, T., Auciello, O., & Chang, R. P. H. (1997). Morphology and Electron Emission Properties of Nanocrystalline CVD Diamond Thin Films. *MRS Proceedings*, *495*, 299. https://doi.org/10.1557/PROC-495-299

Kriele, A., Williams, O. A., Wolfer, M., Brink, D., Müller-Sebert, W., & Nebel, C. E. (2009). Tuneable optical lenses from diamond thin films. *Applied Physics Letters*, *95*(3). https://doi.org/10.1063/1.3183534

Kulisch, W., & Popov, C. (2006a). Deposition, characterization and application of nanocrystalline diamond films. In R. Kassing (Hrsg.), *Functional properties of nanostructured materials: [proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Functional Properties of Nanostructured Materials, Sozopol, Bulgaria, 3 - 15 June 2005]* (Bd. 223). Springer. http://dx.doi.org/10.1007/1-4020-4594-8

Kulisch, W., & Popov, C. (2006b). On the growth mechanisms of nanocrystalline diamond films. *Physica Status Solidi (a)*, *203*(2), 203–219. https://doi.org/10.1002/pssa.200521123

Kulisch, W., Popov, C., Boycheva, S., Buforn, L., Favaro, G., & Conte, N. (2004). Mechanical properties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films prepared by microwave plasma chemical vapour deposition. *Diamond and Related Materials*, *13*(11–12), 1997–2002. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.04.002

Kulisch, W., Popov, C., Boycheva, S., Jelinek, M., Gibson, P. N., & Vorlicek, V. (2006). Influence of the substrate temperature on the properties of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films. *Surface and Coatings Technology*, *200*(16–17), 4731–4736. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.04.007

Kuzmany, H. (1990). *Festkörperspektroskopie: eine Einführung*. Springer.

Kuzmany, H., Pfeiffer, R., Salk, N., & Günther, B. (2004). The mystery of the 1140 cm−1 Raman line in nanocrystalline diamond films. *Carbon*, *42*(5–6), 911–917. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.12.045

Lanford, W. A. (1992). Analysis for hydrogen by nuclear reaction and energy recoil detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, *66*(1–2), 65–82. https://doi.org/10.1016/0168-583X(92)96142-L

Lang, A. R., Moore, M., Makepeace, A. P. W., Mierzchowski W., & Welbourn C. M. (1991). On the dilatation of synthetic type Ib diamond by substitutional nitrogen impurity. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Physical and Engineering Sciences*, *337*(1648), 497–520. https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0135

Lascovich, J. C., Giorgi, R., & Scaglione, S. (1991). Evaluation of the sp2/sp3 ratio in amorphous carbon structure by XPS and XAES. *Applied Surface Science*, *47*(1), 17–21. https://doi.org/10.1016/0169-4332(91)90098-5

Lei, X., Shen, B., Cheng, L., Sun, F., & Chen, M. (2014). Influence of pretreatment and deposition parameters on the properties and cutting performance of NCD coated PCB micro drills. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *43*, 30–41. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.10.016

Linnemann, A., Kühl, S., Ilsinger, B., Lenz, S., & Thaler, M. (Hrsg.). (2018). *Grundlagen der Licht- und Elektronenmikroskopie*. Verlag Eugen Ulmer. https://doi.org/10.36198/9783838548647

Liu, X., Klauser, F., Memmel, N., Bertel, E., Pichler, T., Knupfer, M., Kromka, A., & Steinmüller-Nethl, D. (2007). Spectroscopic studies of nanocrystalline diamond materials. *Diamond and Related Materials*, *16*(8), 1463–1470. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2006.12.015

Lodes, M. A. (2013). *Nanokristalline Diamantfolie: Herstellung und Eigenschaften*.

Loginov, P. A., Zaitsev, A. A., Sidorenko, D. A., & Levashov, E. A. (2022). Effect of self-assembling WC film upon diamond on adhesion strength with Fe-Co-Ni binder: In situ TEM tensile tests. *Scripta Materialia*, *208*, 114331. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114331

Lu, P. (2013). *An investigation into interface behavior and delamination wear for diamond-coated cutting tools*.

Mahan, A. I. (1952). An Early Exact Solution for the Reflectance of Reflection-Increasing and Reflection-Reducing Films. *Journal of the Optical Society of America*, *42*(4), 259. https://doi.org/10.1364/JOSA.42.000259

Mang, H. A., & Hofstetter, G. (2018). *Festigkeitslehre*. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-57564-2

Matsumoto, S., Sato, Y., Kamo, M., & Setaka, N. (1982). Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane. *Japanese Journal of Applied Physics*, *21*(4A), L183. https://doi.org/10.1143/JJAP.21.L183

May, P. W. (2000). Diamond thin films: a 21st-century material. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *358*(1766), 473–495. https://doi.org/10.1098/rsta.2000.0542

McMaster, M. C., Hsu, W. L., Coltrin, M. E., Dandy, D. S., & Fox, C. (1995). Dependence of the gas composition in a microwave plasma-assisted diamond chemical vapor deposition reactor on the inlet carbon source: CH4 versus C2H2. *Diamond and Related Materials*, *4*(7), 1000–1008. https://doi.org/10.1016/0925-9635(95)00270-7

McNamara, K. M., Williams, B. E., Gleason, K. K., & Scruggs, B. E. (1994). Identification of defects and impurities in chemical-vapor-deposited diamond through infrared spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, *76*(4), 2466–2472. https://doi.org/10.1063/1.357598

Mee, M. (2017). *Mikrowellenplasmagestützte Prozessentwicklung zur Herstellung von Funktionsgradientenhartmetallen für die CVD-Diamantbeschichtung* (1. Auflage). Shaker Verlag.

Meindlhumer, M., Ziegelwanger, T., Grau, J., Sternschulte, H., Sztucki, M., Steinmüller-Nethl, D., & Keckes, J. (2024). Micromechanical properties of micro- and nanocrystalline CVD diamond thin films with gradient microstructures and stresses. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *42*(2), 023401. https://doi.org/10.1116/6.0003235

Merkel, M., & Öchsner, A. (2020). *Eindimensionale Finite Elemente: Ein Einstieg in die Methode*. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-57994-7

Mezzi, A., & Kaciulis, S. (2010). Surface investigation of carbon films: from diamond to graphite. *Surface and Interface Analysis*, *42*(6–7), 1082–1084. https://doi.org/10.1002/sia.3348

Michaelson, Sh., Stacey, A., Orwa, J., Cimmino, A., Prawer, S., Cowie, B. C. C., Williams, O. A., Gruen, D. M., & Hoffman, A. (2010). Bulk and surface thermal stability of ultra nanocrystalline diamond films with 10–30 nm grain size prepared by chemical vapor

deposition. *Journal of Applied Physics*, *107*(9), 093521. https://doi.org/10.1063/1.3359714

Michaelson, Sh., Ternyak, O., Akhvlediani, R., Hoffman, A., Lafosse, A., Azria, R., Williams, O. A., & Gruen, D. M. (2007). Hydrogen concentration and bonding configuration in polycrystalline diamond films: From micro-to nanometric grain size. *Journal of Applied Physics*, *102*(11), 113516. https://doi.org/10.1063/1.2818372

Michaelson, Sh., Ternyak, O., Akhvlediani, R., Williams, O. A., Gruen, D., & Hoffman, A. (2007). Hydrogen concentration and bonding in nano-diamond films of varying grain sizes grown by different chemical vapor deposition methods. *Physica Status Solidi (a)*, *204*(9), 2860–2867. https://doi.org/10.1002/pssa.200776302

Miho Yasaka. (2010). *X-ray thin-film measurement techniques_V_X-ray reflectivity measurement_1_ocred*.

Mizokawa, Y., Miyasato, T., Nakamura, S., Geib, K. M., & Wilmsen, C. W. (1987). Comparison of the CKLL first-derivative auger spectra from XPS and AES using diamond, graphite, SiC and diamond-like-carbon films. *Surface Science*, *182*(3), 431–438. https://doi.org/10.1016/0039-6028(87)90011-2

Mohr, M. (2017). *Neuartige nanostrukturierte Diamantschichten mit optimierten mechanischen, elektrischen und thermischen Eigenschaften* (1. Auflage). VDI Verlag. https://doi.org/10.51202/9783186761057

Mohr, M., Caron, A., Herbeck-Engel, P., Bennewitz, R., Gluche, P., Brühne, K., & Fecht, H.-J. (2014). Young's modulus, fracture strength, and Poisson's ratio of nanocrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*, *116*(12), 124308. https://doi.org/10.1063/1.4896729

Munz, D., & Fett, T. (1989). *Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe: Versagensablauf, Werkstoffauswahl, Dimensionierung*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-51710-5

Murakawa, M., & Takeuchi, S. (1989). Quantitative adhesion strength measurement of diamond coatings. *Thin Solid Films*, *181*(1–2), 443–450. https://doi.org/10.1016/0040-6090(89)90513-0

National Bureau of Standards Circular 539. (1953). *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*. *2*(5), Reference code: 00-006-0675.

Nemanich, R. J., Glass, J. T., Lucovsky, G., & Shroder, R. E. (1988). Raman scattering characterization of carbon bonding in diamond and diamondlike thin films. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *6*(3), 1783–1787. https://doi.org/10.1116/1.575297

Nicolas Wöhrl. (2010). *Synthesis and Characterization of Nancrystalline Diamond Films* [Universität Duisburg-Essen]. http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn:nbn:de:hbz:464-20101213-102225-2

NIST. (2022). *classical electron radius*. https://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/Value?re

Nistor, L. C., Van Landuyt, J., Ralchenko, V. G., Obraztsova, E. D., & Smolin, A. A. (1997). Nanocrystalline diamond films: transmission electron microscopy and Raman spectroscopy characterization. *Diamond and Related Materials*, *6*(1), 159–168. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(96)00743-1

Noordin, M. Y., Noor Adila, A. S., Izman, S., & Kurniawan, D. (2012). Acid Pretreatment of WC-Co Prior to CVD Diamond Coating. *Advanced Materials Research*, *576*, 626–629. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.576.626

Osswald, S., Mochalin, V. N., Havel, M., Yushin, G., & Gogotsi, Y. (2009). Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond. *Physical Review B*, *80*(7). https://doi.org/10.1103/physrevb.80.075419

Otto, M. (2006). *Analytische Chemie* (3., vollst. überarb. und erw. Aufl). Wiley-VCH-Verl.

Paprocki, K., Dittmar-Wituski, A., Trzciński, M., Szybowicz, M., Fabisiak, K., & Dychalska, A. (2019). The comparative studies of HF CVD diamond films by Raman and XPS spectroscopies. *Optical Materials*, *95*, 109251. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109251

Park, K., & Paulino, G. H. (2011). Cohesive Zone Models: A Critical Review of Traction-Separation Relationships Across Fracture Surfaces. *Applied Mechanics Reviews*, *64*(6), 060802. https://doi.org/10.1115/1.4023110

Pelletier, M. J. (Hrsg.). (2001). *Analytical applications of Raman spectroscopy* (Repr). Blackwell Science.

Pfeiffer, R., Kuzmany, H., Salk, N., & Günther, B. (2003). Evidence for *trans* -polyacetylene in nanocrystalline diamond films from H–D isotropic substitution experiments. *Applied Physics Letters*, *82*(23), 4149–4150. https://doi.org/10.1063/1.1582352

Phillips, J. C. (1979). Topology of covalent non-crystalline solids I: Short-range order in chalcogenide alloys. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *34*(2), 153–181. https://doi.org/10.1016/0022-3093(79)90033-4

Pietsch, U., Holý, V., & Baumbach, T. (2004). *High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures* (Second Edition). Springer. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4050-9

Popov, C., Kulisch, W., Boycheva, S., Yamamoto, K., Ceccone, G., & Koga, Y. (2004). Structural investigation of nanocrystalline diamond/amorphous carbon composite films. *Diamond and Related Materials*, *13*(11–12), 2071–2075. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.04.001

Poulon-Quintin, A., Faure, C., Teulé-Gay, L., & Manaud, J. P. (2015). A multilayer innovative solution to improve the adhesion of nanocrystalline diamond coatings. *Applied Surface Science*, *331*, 27–34. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.050

Prawer, S., & Nemanich, R. J. (2004). Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *362*(1824), 2537–2565. https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1451

Prawer, S., Nugent, K. W., Jamieson, D. N., Orwa, J. O., Bursill, L. A., & Peng, J. L. (2000). The Raman spectrum of nanocrystalline diamond. *Chemical Physics Letters*, *332*(1–2), 93–97. https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)01236-7

Prelas, M. A., Popovici, G., Bigelow, L. K., & Dekker, M. (Hrsg.). (1997). *Handbook of Industrial Diamonds and Diamond Films* (First edition). Taylor and Francis.

Quantitative Elementanalytik an Diamantschichten mittels elastischer Vorwärtsstreuung (ERD) hochenergetischer schwerer Ionen. (2000). Shaker.

Ramakrishnan, R., Lodes, M. A., Rosiwal, S. M., & Singer, R. F. (2011). Self-supporting nanocrystalline diamond foils: Influence of template morphologies on the mechanical properties measured by ball on three balls testing. *Acta Materialia*, *59*(9), 3343–3351. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.02.009

Rasche, M. (2007). Herausforderung Haftungsmessung: Benetzbarkeit von Oberflächen. *JOT Journal für Oberflächentechnik*, *47*(9), 46–49. https://doi.org/10.1007/BF03241723

Rehman, H. U., Ahmed, F., Schmid, C., Schaufler, J., & Durst, K. (2012). Study on the deformation mechanics of hard brittle coatings on ductile substrates using in-situ tensile testing and cohesive zone FEM modeling. *Surface and Coatings Technology*, *207*, 163–169. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.06.049

Reichart, P., Datzmann, G., Hauptner, A., Hertenberger, R., Wild, C., & Dollinger, G. (2004). Three-Dimensional Hydrogen Microscopy in Diamond. *Science*, *306*(5701), 1537–1540. https://doi.org/10.1126/science.1102910

Reimer, L. (1977). *Raster-Elektronenmikroskopie* (2nd ed). Springer Berlin / Heidelberg.

Ristein, J., Stief, R. T., Ley, L., & Beyer, W. (1998). A comparative analysis of a-C:H by infrared spectroscopy and mass selected thermal effusion. *Journal of Applied Physics*, *84*(7), 3836–3847. https://doi.org/10.1063/1.368563

Robertson, J. (2008). Comparison of diamond-like carbon to diamond for applications. *Physica Status Solidi (a)*, *205*(9), 2233–2244. https://doi.org/10.1002/pssa.200879720

Rozbicki, R., Rabinovich, V. L., & Sarin, V. K. (1995). A compression test for adhesion evaluation of diamond coatings. *Journal of Adhesion Science and Technology*, *9*(6), 737–751. https://doi.org/10.1163/156856195X00644

Saada, S., Arnault, J. C., Rocha, L., Bazin, B., & Bergonzo, P. (2008). Synthesis and characterisation of NCD films on 10 × 10 mm^2 and deposition on 2 inch wafer using rotating substrate-holder set-up. *Physica Status Solidi (a)*, *205*(9), 2121–2125. https://doi.org/10.1002/pssa.200879732

Sahoo, B., & Chattopadhyay, A. K. (2002). On effectiveness of various surface treatments on adhesion of HF-CVD diamond coating to tungsten carbide inserts. *Diamond and Related Materials*, *11*(9), 1660–1669. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(02)00137-1

Sails, S. R., Gardiner, D. J., Bowden, M., Savage, J., & Rodway, D. (1996). Monitoring the quality of diamond films using Raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm. *Diamond and Related Materials*, *5*(6–8), 589–591. https://doi.org/10.1016/0925-9635(96)90031-X

Sammler, F. (2015). *Steigerung der Nutzungspotenziale von CVD-diamantbeschichteten Werkzeugen*. Fraunhofer-Verl.

Sarangi, S. K., Chattopadhyay, A., & Chattopadhyay, A. K. (2008). Effect of pretreatment methods and chamber pressure on morphology, quality and adhesion of HFCVD diamond coating on cemented carbide inserts. *Applied Surface Science*, *254*(13), 3721–3733. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.10.104

Schatt, W. (2007). *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe* (K.-P. Wieters & B. Kieback, Hrsg.; 2., bearbeitete und erweiterte Auflage). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-540-68112-0

Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Grösse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften*, *2*, 98–100.

Schoeppner, R. L., Putz, B., Taylor, A. A., Pethö, L., Thomas, K., Antonin, O., Nelis, T., & Michler, J. (2021). Combinatorial Materials Design Approach to Investigate Adhesion Layer Chemistry for Optimal Interfacial Adhesion Strength. *Crystals*, *11*(4), 357. https://doi.org/10.3390/cryst11040357

Schrader, B. (1995). *Infrared and raman spectroscopy: methods and applications*. VCH.

Schreck, M., Gsell, S., Brescia, R., & Fischer, M. (2017). Ion bombardment induced buried lateral growth: the key mechanism for the synthesis of single crystal diamond wafers. *Scientific Reports*, *7*(1), 44462. https://doi.org/10.1038/srep44462

Schwarzbach, D., Haubner, R., & Lux, B. (1994). Internal stresses in CVD diamond layers. *Diamond and Related Materials*, *3*(4–6), 757–764. https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90264-X

Sein, H., Ahmed, W., Jackson, M., Woodwards, R., & Polini, R. (2004). Performance and characterisation of CVD diamond coated, sintered diamond and WC–Co cutting tools

for dental and micromachining applications. *Thin Solid Films*, *447–448*, 455–461. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.08.044

Seo, S.-H., Lee, T.-H., & Park, J.-S. (2003). Roughness control of polycrystalline diamond films grown by bias-enhanced microwave plasma-assisted CVD. *Diamond and Related Materials*, *12*(10–11), 1670–1674. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00191-2

Shroder, R. E., Nemanich, R. J., & Glass, J. T. (1990). Analysis of the composite structures in diamond thin films by Raman spectroscopy. *Physical Review B*, *41*(6), 3738–3745. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.3738

Silva, F., Bénédic, F., Bruno, P., & Gicquel, A. (2005). Formation of 〈110〉 texture during nanocrystalline diamond growth: an X-ray diffraction study. *Diamond and Related Materials*, *14*(3–7), 398–403. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.11.019

Silva, F., Gicquel, A., Tardieu, A., Cledat, P., & Chauveau, Th. (1996). Control of an MPACVD reactor for polycrystalline textured diamond films synthesis: role of microwave power density. *Diamond and Related Materials*, *5*(3–5), 338–344. https://doi.org/10.1016/0925-9635(95)00428-9

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). *Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen* (R. Nießner, Hrsg.; B. Föllner & H.-J. Möhring, Übers.; 6., vollständig überarbeitete erweiterte Auflage). Springer Spektrum.

Skordaris, G. (2014). Fatigue Strength of Diamond Coating-Substrate Interface Quantified by a Dynamic Simulation of the Inclined Impact Test. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *23*(10), 3497–3504. https://doi.org/10.1007/s11665-014-1163-9

Skordaris, G., Bouzakis, K.-D., Charalampous, P., Kotsanis, T., Bouzakis, E., & Lemmer, O. (2016). Effect of structure and residual stresses of diamond coated cemented carbide tools on the film adhesion and developed wear mechanisms in milling. *CIRP Annals*, *65*(1), 101–104. https://doi.org/10.1016/j.cirp.2016.04.007

Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H., & Genzel, C. (2019). *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Springer Fachmedien Wiesbaden. https://doi.org/10.1007/978-3-8348-8232-5

Spörl, R. (2002). *Einfluss des Gefüges auf mechanische Festigkeit und dielektrische Eigenschaften*. Universität Karlsruhe (TH).

Steinke, P. (2015). *Finite-Elemente-Methode: Rechnergestützte Einführung*. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-53937-4

Subramanian, K., Kang, W. P., Davidson, J. L., & Hofmeister, W. H. (2005). Growth aspects of nanocrystalline diamond films and their effects on electron field emissions. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, *23*(2), 786–792. https://doi.org/10.1116/1.1880112

Takeuchi, S., Kojima, M., Takano, S., Kanda, K., & Murakawa, M. (2004). Adhesion strength of multi-layered diamond films on WC–Co alloy substrate. *Thin Solid Films*, *469–470*, 190–193. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.08.098

Tang, C. J., Neto, M. A., Soares, M. J., Fernandes, A. J. S., Neves, A. J., & Grácio, J. (2007). A comparison study of hydrogen incorporation among nanocrystalline, microcrystalline and polycrystalline diamond films grown by chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, *515*(7–8), 3539–3546. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.10.132

Telling, R. H., Pickard, C. J., Payne, M. C., & Field, J. E. (2000). Theoretical Strength and Cleavage of Diamond. *Physical Review Letters*, *84*(22), 5160–5163. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5160

Theodosiou, A., Spencer, B. F., Counsell, J., & Jones, A. N. (2020). An XPS/UPS study of the surface/near-surface bonding in nuclear grade graphites: A comparison of monatomic and cluster depth-profiling techniques. *Applied Surface Science*, *508*, 144764. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144764

Torres, Y., Anglada, M., & Llanes, L. (2001). Fatigue mechanics of WC–Co cemented carbides. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, *19*(4–6), 341–348. https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00032-4

Tran, D. T., Huang, W.-S., Asmussen, J., Grotjohn, T. A., & Reinhard, D. K. (2006). *Synthesis of Ultrananocrystalline Diamond Films by Microwave Plasma-Assisted Chemical Vapor Deposition*. *16*, 281–294. https://myukk.xsrv.jp/free_journal/download.php?fn=NDFCT524_full.pdf

Tsugawa, K., Ishihara, M., Kim, J., Hasegawa, M., & Koga, Y. (2006). *Large-Area and Low-Temperature Nanodiamond Coating by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition*. *16*(6), 337–346. https://www.researchgate.net/profile/Kazuo-Tsugawa/publication/236737100_Large_Area_and_Low_Temperature_Nanodiamond_Coating_by_Microwave_Plasma_Chemical_Vapor_Deposition/links/53d9a9480cf2e38c633637dc/Large-Area-and-Low-Temperature-Nanodiamond-Coating-by-Microwave-Plasma-Chemical-Vapor-Deposition.pdf

Tsugawa, K., Ishihara, M., Kim, J., Koga, Y., & Hasegawa, M. (2010). Nanocrystalline diamond film growth on plastic substrates at temperatures below 100 ° C from low-temperature plasma. *Physical Review B*, *82*(12), 125460. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125460

Uhlmann, E., & Brücher, M. (2002). *Untersuchungen zum abrasiven Verschleiß von*. *36*, 232–241.

Uhlmann, E., & König, J. (2010). Tribologisches Verhalten von CVD-diamantbeschichteten Schaftwerkzeugen. *Diamant Hochleistungswerkzeuge 2*, 38–43. https://d-nb.info/1003235050/34

Uhlmann, E., Reimers, W., Byrne, F., & Klaus, M. (2010). Analysis of tool wear and residual stress of CVD diamond coated cemented carbide tools in the machining of aluminium silicon alloys. *Production Engineering*, *4*(2–3), 203–209. https://doi.org/10.1007/s11740-010-0213-x

University of Jyväskylä. (2024). *Potku*. https://www.jyu.fi/science/en/physics/research/infrastructures/accelerator-laboratory/pelletron/potku

VDI 2840_Kohlenstoffschichten: Grundlagen, Schichttypen und Eigenschaften. (o. J.).

VDI 2841 CVD-Diamantwerkzeuge - Systematik, Herstellung und Charakterisierung (Nummer 2841). (2012).

VDI 3198. (1992). *VDI 3198 - Beschichten von Werkzeugen der Kaltmassivumformung* (VDI 3198; Version 3). Beuth Verlag GmbH.

VDI 3824_Blatt 4 (3824:2001). (2001).

Volkmann, H. (Hrsg.). (1972). *Handbuch der Infrarot-Spektroskopie*. Verl. Chemie.

Wada, N., Gaczi, P. J., & Solin, S. A. (1980). "Diamond-like" 3-fold coordinated amorphous carbon. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *35–36*, 543–548. https://doi.org/10.1016/0022-3093(80)90651-1

Wang, Q., Zhang, Q., Wang, S. G., Yoon, S. F., Ahn, J., Zhao, B., Tang, W. Z., Miao, J. Q., & Lu, F. X. (2003). Effects of pretreatment on the performance of diamond-coated cemented carbide cutting tools. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *21*(6), 1939–1942. https://doi.org/10.1116/1.1619419

Westphal, M. (2025). *Abbildung und Modifikation im Heliumionenmikroskop* [Universität Bielefeld]. https://pub.uni-bielefeld.de/download/3005188/3005189/Dissertation_MW_final.pdf

Wikipedia. (2024, November 23). *Auger-Meitner-Effekt*. https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Auger-Meitner-Effekt&oldid=250611215

Wild, C., Kohl, R., Herres, N., Müller-Sebert, W., & Koidl, P. (1994). Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology. *Diamond and Related Materials*, *3*(4–6), 373–381. https://doi.org/10.1016/0925-9635(94)90188-0

Wild, C., Koidl, P., Müller-Sebert, W., Walcher, H., Kohl, R., Herres, N., Locher, R., Samlenski, R., & Brenn, R. (1993). Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films. *Diamond and Related Materials*, *2*(2–4), 158–168. https://doi.org/10.1016/0925-9635(93)90047-6

Wild, Ch., Herres, N., & Koidl, P. (1990). Texture formation in polycrystalline diamond films. *Journal of Applied Physics*, *68*(3), 973–978. https://doi.org/10.1063/1.346663

Williams, B. E., & Glass, J. T. (1989). Characterization of diamond thin films: Diamond phase identification, surface morphology, and defect structures. *Journal of Materials Research*, *4*(2), 373–384. https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0373

Williams, O. A. (2006). Ultrananocrystalline diamond for electronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, *21*(8), R49–R56. https://doi.org/10.1088/0268-1242/21/8/R01

Williams, O. A. (2011). Nanocrystalline diamond. *Diamond and Related Materials*, *20*(5–6), 621–640. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.02.015

Williams, O. A., Kriele, A., Hees, J., Wolfer, M., Müller-Sebert, W., & Nebel, C. E. (2010). High Young's modulus in ultra thin nanocrystalline diamond. *Chemical Physics Letters*, *495*(1–3), 84–89. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2010.06.054

Williams, O. A., & Nesládek, M. (2006). Growth and properties of nanocrystalline diamond films. *Physica Status Solidi (a)*, *203*(13), 3375–3386. https://doi.org/10.1002/pssa.200671406

Williams, O. A., Nesladek, M., Daenen, M., Michaelson, S., Hoffman, A., Osawa, E., Haenen, K., & Jackman, R. B. (2008). Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. *Diamond and Related Materials*, *17*(7–10), 1080–1088. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.01.103

Wiora, M., Brühne, K., Flöter, A., Gluche, P., Willey, T. M., Kucheyev, S. O., Van Buuren, A. W., Hamza, A. V., Biener, J., & Fecht, H.-J. (2009). Grain size dependent mechanical properties of nanocrystalline diamond films grown by hot-filament CVD. *Diamond and Related Materials*, *18*(5–8), 927–930. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.11.026

Xie, Z., Zhu, J., & Guo, W. (2000). The Scraping Test and Adhesion Measurements of Diamond and Nickel Electroless Coatings. *Materials Characterization*, *44*(4–5), 347–352. https://doi.org/10.1016/S1044-5803(00)00063-2

Yang, J., Odén, M., Johansson-Jõesaar, M. P., & Llanes, L. (2014). Grinding Effects on Surface Integrity and Mechanical Strength of WC-Co Cemented Carbides. *Procedia CIRP*, *13*, 257–263. https://doi.org/10.1016/j.procir.2014.04.044

Yarbrough, W. A., & Messier, R. (1990). Current Issues and Problems in the Chemical Vapor Deposition of Diamond. *Science*, *247*(4943), 688–696. https://doi.org/10.1126/science.247.4943.688

Yeh, J. J., & Lindau, I. (1985). Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters: $1 \leqslant Z \leqslant 103$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, *32*(1), 1–155. https://doi.org/10.1016/0092-640X(85)90016-6

Yoder, M. N. (1987). Synthetic Diamond, Its Properties and Synthesis. *MRS Proceedings*, *97*, 315. https://doi.org/10.1557/PROC-97-315

Zaitsev, A. M. (2001). *Optical properties of diamond: a data handbook*. Springer.

Zhang, W., Wang, Z., Wang, Y., Yuan, S., Zhang, L., & Qi, F. (2021). Diamond quantum dots: Room-temperature synthesis, concurrent multiband luminescence, and origins of surface defects. *Physica B: Condensed Matter*, *610*, 412781. https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412781

Zhang, Y. F., Zhang, F., Gao, Q. J., Peng, X. F., & Lin, Z. D. (2001). The roles of argon addition in the hot filament chemical vapor deposition system. *Diamond and Related Materials*, *10*(8), 1523–1527. https://doi.org/10.1016/S0925-9635(01)00383-1

Liste wissenschaftliche Veröffentlichungen

Grau, J., Svetly, J., Sternschulte, H., Steinmüller-Nethl, D., Ulrich, S., Seemann, K., Kornmann, M., Backes-Eckert, B. (2026). Edge loading tests on square samples for the application-oriented measurement of failure criteria in CVD Diamond deposited WC-Co cemented carbide [Manuskript in Vorbereitung].

Meindlhumer, M., Ziegelwanger, T., Grau, J., Sternschulte, H., Sztucki, M., Steinmüller-Nethl, D., & Keckes, J. (2024). Micromechanical properties of micro- and nanocrystalline CVD diamond thin films with gradient microstructures and stresses. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, *42*(2), 023401. https://doi.org/10.1116/6.000323

Meindlhumer, M., Grau, J., Sternschulte, H., Halahovets, Y., Siffalovic, P., Burghammer, M., Steinmüller-Nethl, D., & Keckes, J. (2024). Multimethod cross-sectional characterization approaching the limits of diamond monophase multilayers. *Materials Characterization*, *212*, 113973. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.113973

Meindlhumer, M., Todt, J., Alfreider, M., Medjahed, A. A., Grau, J., Zitek, M., Dollmann, A., Uzun, F., Daniel, R., Steinmüller-Nethl, D., Sternschulte, H., Burghammer, M., Zeman, P., Maier-Kiener, V., Korsunsky, A. M., & Keckes, J. (2026). How interfaces limit nanoscale stress concentrations and prevent catastrophic failure in single-asperity contacts. *Communications Materials*. https://doi.org/10.1038/s43246-026-01239-1

Poster

DPG Frühjahrstagung 2019 Regensburg

Grau, J., Sternschulte, H., Gholar, D., Backes-Eckert, B., Rösiger, A., Goller, R., Wöhrl, N., Oing, D., Ulrich, S., Steinmüller-Nethl, D. (2019). Ability of hard metal tools coated with nanocrystalline CVD diamond films to machine ceramic materials. Poster on DPG-Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie

PSE Erfurt 2020

Grau, J., Sternschulte, H., Ulrich, S., Backes-Eckert, B., Rösiger, A., Goller, R., Krause, B., Rinke, M., Steinmüller-Nethl, D. (2020). Analysis of CVD diamond coatings on tungsten carbide tools and their ability to machine ceramic materials. Poster on 17th International Conference on Plasma and Surface Engineering

Diamond Lisbon 2022

Grau, J., Svetly, A., Sternschulte, H., Ulrich, S., Steinmüller-Nethl, D., Seemann, K. (2022). Quantitative determination of the permissible shear stress of CVD-Diamond films deposited on cemented tungsten carbide. Poster on 32nd international Conference on Diamond and Carbon Materials Lisbon, Portugal

Danksagung

Eine umfangreiche Arbeit wie diese wäre nicht möglich ohne die freundliche Beihilfe zahlreicher Unterstützer. Ich will die Gelegenheit dazu nutzen, mich für diese Unterstützung zu bedanken. Auch wenn an dieser Stelle nicht jede und jeder einzeln aufgeführt ist, mit dessen bzw. deren Beteiligung mir bei der Umsetzung dieser Arbeit geholfen wurde, so hoffe ich doch, dass diese Personen sich auch an dieser Stelle bedankt fühlen.

Ein Großteil der Arbeiten für die Dissertation wurden an der Technischen Hochschule Augsburg umgesetzt. Ich bedanke mich für die Möglichkeit der Probenpräparation beim Labor für Probenpräparation der Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik bei Prof. Dr. mont. Helmut Wieser und Marcus Wimmer. Für den Zugang zur deren Metallwerkstatt bedanke ich mich bei der Fakultät für Elektrotechnik und für die Unterstützung dort bei Ralf Seitz. Ebenfalls bedanke ich mich beim Leiter Metallverarbeitende Werkstatt Andreas Sturm für dessen Hilfe. Für die Rauheitsmessungen im TZA bedanke ich mich bei Maximilian Oks und Dr.-Ing. Achim Rösiger. Vielen Dank auch an den Support vom Rechenzentrum besonders in Personen von Alfred Schneider und Peter Tkotz.

Die Umsetzung der FEM-Simulationen wurde möglich durch die Bereitstellung der „Ansys“-Software und dem Zugang zum Server der Fakultät Maschinenbau und Verfahrenstechnik. Bedanken möchte ich mich hierfür bei Prof. Dr.-Ing. Matthias Schlägel und bei der Hilfe der Umsetzung bei Thorsten Vahlsing. Als die Verzweiflung beim Simulieren sehr groß war, war Matthias „Finsch“ Kornmann immer bereit, sich diesen Problemen zu widmen. Zudem hat er die Ultraschallmessungen zur E-Modul Bestimmung durchgeführt. Ich bin ihm sehr dankbar dafür und hoffe dies bei vielen weiteren Theaterabenden in Löpsingen wenigstens ansatzweise wieder ausgleichen zu können.

Die Festigkeitsuntersuchungen und ein Großteil der REM-Analysen wurden im Labor für REMikroskopie und Werkstofftechnik der Fakultät für Elektrotechnik durchgeführt. Für die Unterstützung dort bedanke ich mich bei Christian Hund und besonders bei Arthur Svetly. Für den Zugang dazu, die Aufnahme in das Büro dieses Labors und die hilfreichen kritischen fachlichen Diskussionen gilt mein besonderer Dank Prof. Dr.-Ing. Björn Backes Eckert.

Für die ERDA-Messungen bei der University of Jyväskyla bedanke ich mich bei Prof. Ph.D. Timo Sajavaara, Ph.D. Mikko Laitinen und Jaakko Julin und für die He-Ionenmikroskopie Aufnahmen von dort bei Ph.D. Sami Kinnunen.

Wichtige Beiträge zum Umsetzten der Arbeit wurden am KIT IAM durchgeführt. Dafür bedanke ich mich für die Raman Messungen durchgeführt am Horiba LabRAM Odyssey bei Prof. Dr. Theo Scherrer und Andreas Meier. Für das Lasern von Proben bedanke ich mich bei Prof. Dr. Wilhelm Pfleging und Marek Kapitz.

Für den freundlichen Umgang und den guten Kaffee bedanke ich mich bei der Arbeitsgruppe Stoffverbunde am KIT IAM AWP, auch wenn ich es nicht mit ins Lotto-Team geschafft habe. Abgesehen davon gilt mein Dank Dr. Monika Rinke und Steffen Mumbauer für die Hilfe bei den Raman Messungen mit dem Renishaw System 1000, Beate Rabsch für Tipps und Tricks mit REM und EDX, Stefan Zils und Steffen Schweiger für das Beschichten von WC-Zwischenschichten, auch wenn diese leider nicht mehr für die Dissertation Verwendung finden konnten, Tobias Weingärtner für die umfangreichen AES-Untersuchungen sowie Dr. Vincent Ott und Dr. Klaus Seemann für die XRR- und XRD-Messungen.

Die FTIR-Messungen wurden durchgeführt bei der Universität Tübingen. Dafür bedanke ich mich bei Prof. Dr. Heiko Peisert und Dr. Sven Bölke.

Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Ulrich A. Handge der TU Dortmund für die sehr hilfreiche Unterstützung bei den analytischen Berechnungen der Spannungen in den Schichten bedanken.
Bedanken will ich mich auch bei Dr. Nicolas Wöhrl und Dr. Ulrich Hagemann von CENIDE der Universität Duisburg-Essen für die Raman Messungen am Renishaw inVia und die zahlreichen XPS-Messungen sowie der sachlichen Diskussion rund um die Auswertung der Analysen über die CVD-Diamantschichten.
Mein Dank geht auch in das schöne Tirol an Jakob Arnold von CarbonCompetence für das Durchführen der Partikelstrahlversuche. Daneben bedanke ich mich noch für die Hilfe beim Umsetzen von Vorrichtungen für die Festigkeitsmessungen bei Peter „33ger“ Kohnle und der Lehrwerkstatt von MAPAL. Ferner danke ich dem erfahrenen Meister im Mechaniker-Handwerk Anton „Finkenschneider‘s Done“ Egetemeir, der gerne seine praktischen Erfahrungen rund um Hartstoffe mit mir geteilt hat. Für das Lasern mit dem Femtosekundenlaser für die Probenpräparation bedanke ich mich beim LZA und Dr. Max-Jonathan Kleefoot. Ein Dank geht an Dr. rer. nat. Markus Wohlschlögel für das kurzfristige Lektorat. Das einmalige Cover der gedruckten Version gestaltete Felicitas Katharina Merz ganz wundervoll, vielen Dank dafür. Zahlreiche 3D-Drucke machten mir das Leben leichter. Dafür bedanke ich mich bei meinem Bruder Andreas Grau.
Ich bedanke mich bei Prof. Dr. rer. nat. Astrid Pundt für die hilfsbereite und wissenschaftliche Betreuung als Zweitgutachterin.
Ein besonderer Dank gilt den folgenden vier Beteiligten, ohne deren Unterstützung ein Umsetzen dieser Arbeit prinzipiell nicht möglich gewesen wäre.
Bedanken will ich mich bei der Firma CarbonCompetence GmbH und im Speziellen deren Geschäftsführerin Frau Dr. Doris Steinmüller-Nethl. Von Doris stammt, die wie schon im Vorwort beschrieben, die Grundidee für diese Dissertation. Die enge und vertrauensvolle Zusammenarbeit hat es ermöglicht, viele Diskussionen rund um das Thema CVD-Diamantbeschichtung tiefgründig und vor allem auch anwendungsnah zu führen. Außerdem will ich mich noch für das zur Verfügung stellen von zahlreichen Proben und die Diamantschichtungen bedanken.
Dr. Hadwig Sternschulte bin ich zu Dank verpflichtet. Deine Hilfe hat es mir ermöglicht, eine Stelle als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der TH Augsburg anzutreten und somit die Promotion zu beginnen. Über deine Kontakte nach Karlsruhe, Wattens und Duisburg konnte das Forschen über CVD-Diamant beginnen. Mit deinem organisatorischen Einsatz konnten die Mittel zum Umsetzten dieser Arbeit überhaupt generiert werden.
Ich bedanke mich sehr bei apl. Prof. Dr. rer. nat. Sven Ulrich für die Übernahme der Doktorvaterschaft und die damit verbundenen Mühen auch bei der Organisation rund um die Promotion sowie der fachlichen Betreuung. Vielen Dank auch für die Gastfreundschaft bei meinen Besuchen in Stutensee.
Ohne die große Hilfe von Arthur Svetly beim Durchführen der zahlreichen verschiedenen Messungen wäre die Umsetzung dieser Arbeit so nicht möglich gewesen. Für diese Unterstützung, oft auch zu bereits weit fortgeschrittener Abendstunde, sowie den manchmal nötigen seelischen Beistand und den freundschaftlichen Umgang bin ich dir sehr dankbar.
Ich danke meinen Eltern Irmi und Josef. Meiner Verlobten, Andrea Werner, will ich die letzten Worte dieser Dissertation widmen. Vielen Dank für deine moralische Unterstützung und dafür, dass es dich gibt. Ganz im Sinne von Bertha von Suttner erfüllst du beides:

„Nach „lieben“ ist „helfen“ das schönste Zeitwort der Welt.“

Anhang

Anhangsverzeichnis

A. Raman Messung der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall III

A.1. Verlauf einzelner Raman Spektren der Diamantbeschichtung auf Hartmetall III

A.1.1. Beschichtungen von CarbonCompetence III

A.1.1.1. DK120 geschliffen von Barth III

A.1.1.2. CTS20D geschliffen von Barth V

A.1.1.3. DK120 geschliffen von Müller VII

A.1.1.4. EMT100 geschliffen von Müller VIII

A.1.2. Beschichtungen von Weber Technologies X

A.1.2.1. EMT100 geschliffen von Müller X

A.1.2.2. DK120 geschliffen von Müller XIII

A.2. Approximation der Verläufe der Raman Signaleigenschaften über den Abstand zur Oberkante XVI

B. Verlauf Wasserstoffanteil nach ERDA Messung XVIII

Abbildungsverzeichnis Anhang

Abbildung A.1: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer DK120 Rundprobe III

Abbildung A.2: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer DK120 Vierkantprobe geschliffen von Barth III

Abbildung A.3: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer DK120 Rundprobe IV

Abbildung A.4: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer DK120 Vierkantprobe geschliffen von Barth IV

Abbildung A.5: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer CTS20D Vierkantprobe geschliffen von Barth V

Abbildung A.6: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer CTS20D Rundprobe V

Abbildung A.7: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von

CarbonCompetence auf einer CTS20D Vierkantprobe geschliffen von Barth VI

Abbildung A.8: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer CTS20D Rundprobe VI

Abbildung A.9: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf DK120 VII

Abbildung A.10: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf DK120 geschliffen von Müller VII

Abbildung A.11: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf EMT100 VIII

Abbildung A.12: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer EMT100 Rundprobe IX

Abbildung A.13: Raman Spektren in Draufsicht mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer Gradientenschicht beschichtet von Weber Technologies auf EMT100 geschliffen von Müller X

Abbildung A.14: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von Weber Technologies auf EMT100 geschliffen von Müller XI

Abbildung A.15: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von Weber Technologies auf EMT100 geschliffen von Müller XII

Abbildung A.16: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer Gradientenschicht beschichtet von Weber Technologies auf DK120 geschliffen von Müller XIII

Abbildung A.17: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von Weber Technologies auf DK120 geschliffen von Müller XIV

Abbildung A.18: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen XV

A. Raman Messung der Diamantbeschichtungen auf Hartmetall

A.1. Verlauf einzelner Raman Spektren der Diamantbeschichtung auf Hartmetall

A.1.1. Beschichtungen von CarbonCompetence

A.1.1.1. DK120 geschliffen von Barth

A.1.1.1.1. Mikro Rund

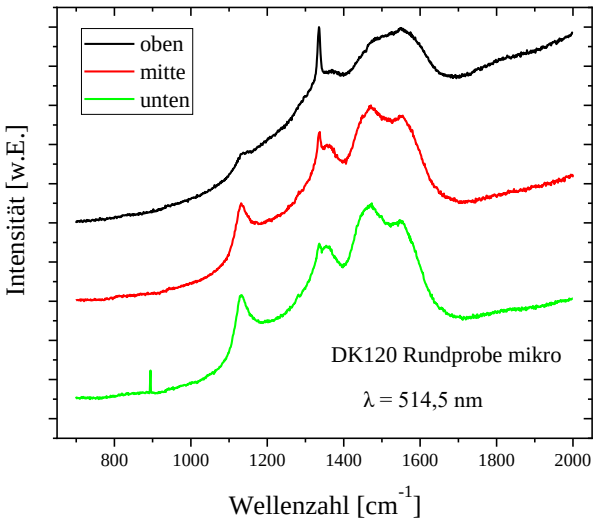


Abbildung A.1: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer DK120 Rundprobe

A.1.1.1.2 Mikro Vierkant

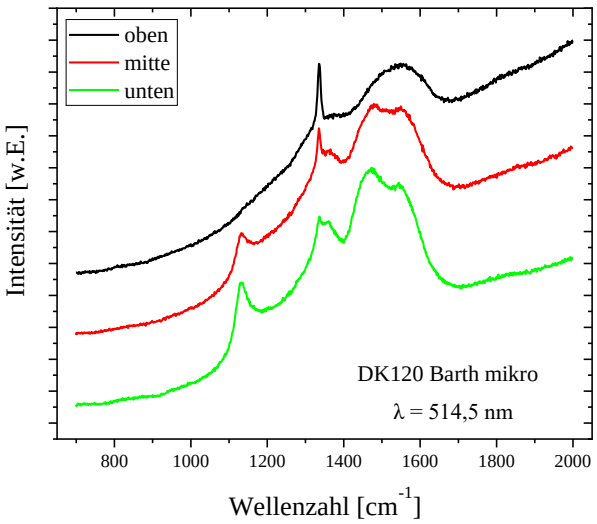


Abbildung A.2: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer DK120 Vierkantprobe geschliffen von Barth

A.1.1.1.3 Nano Rund

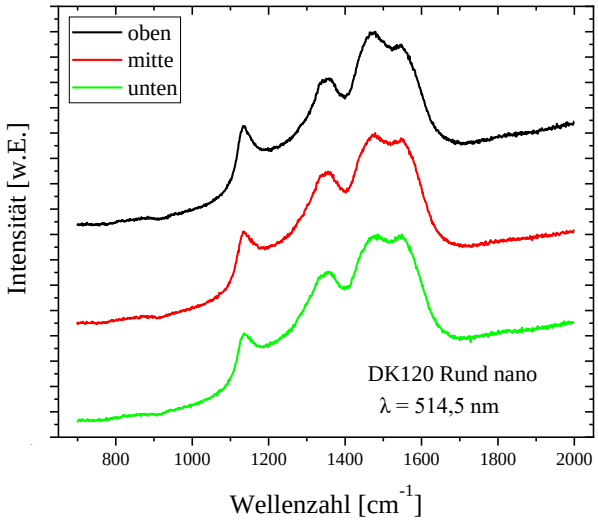


Abbildung A.3: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer DK120 Rundprobe

A.1.1.1.4 Nano Vierkant

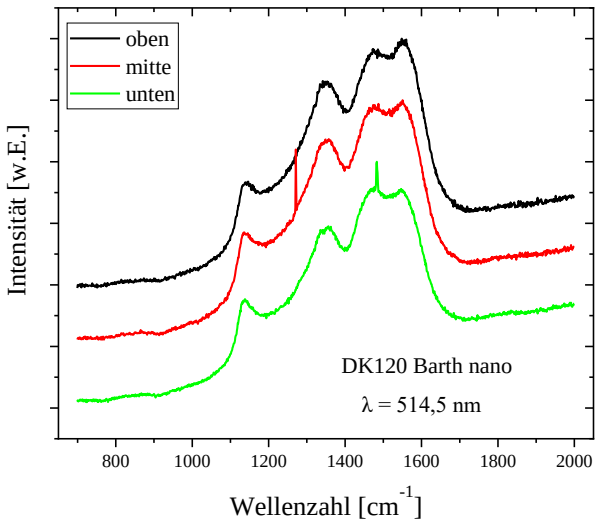


Abbildung A.4: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer DK120 Vierkantprobe geschliffen von Barth

A.1.1.2. CTS20D geschliffen von Barth

A.1.1.2.1. Mikro Vierkant

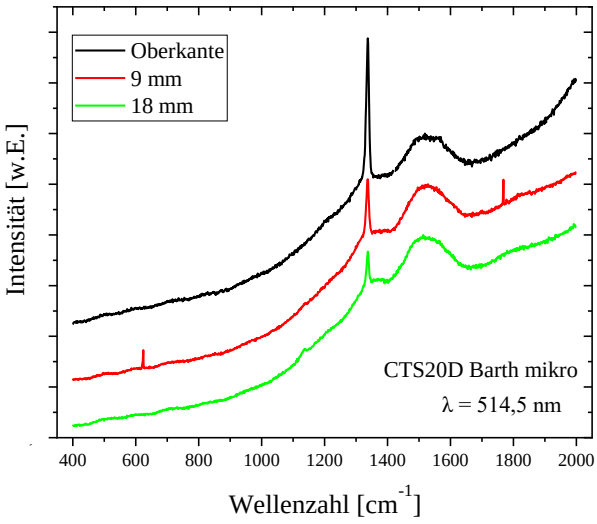


Abbildung A.5: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer CTS20D Vierkantprobe geschliffen von Barth

A.1.1.2.2. Mikro Rund

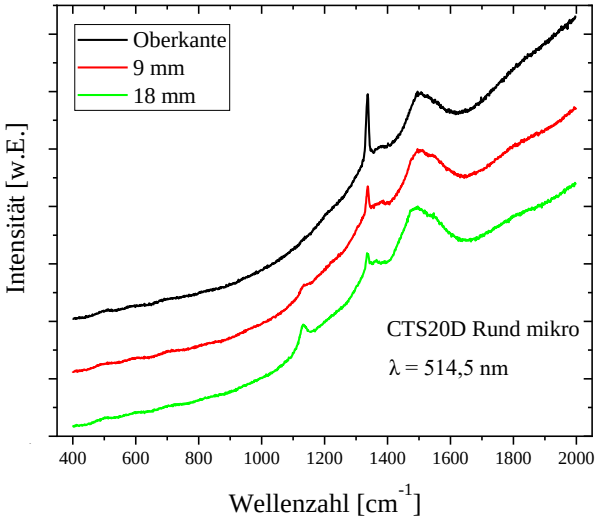


Abbildung A.6: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer CTS20D Rundprobe

A.1.1.2.3. Nano Vierkant

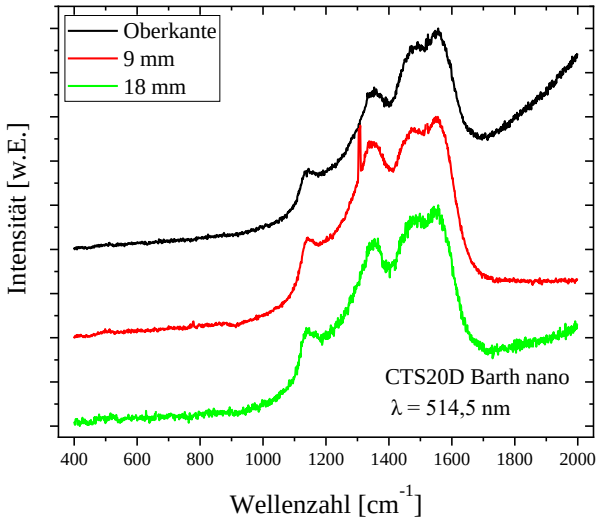


Abbildung A.7: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer CTS20D Vierkantprobe geschliffen von Barth

A.1.1.2.4. Nano Rund

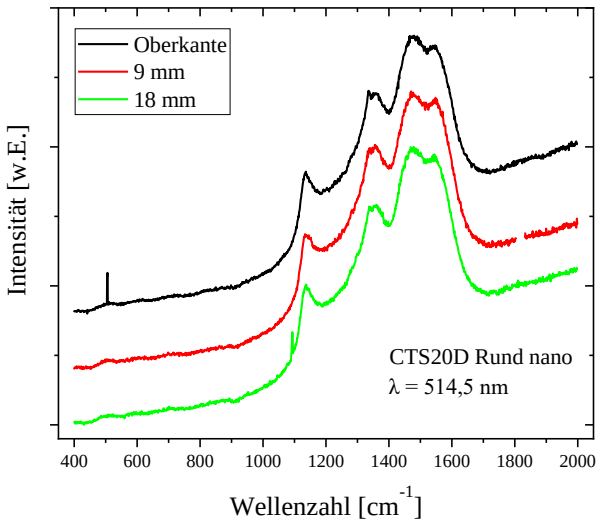


Abbildung A.8: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer CTS20D Rundprobe

A.1.1.3. DK120 geschliffen von Müller

A.1.1.3.1 Nano Vierkant

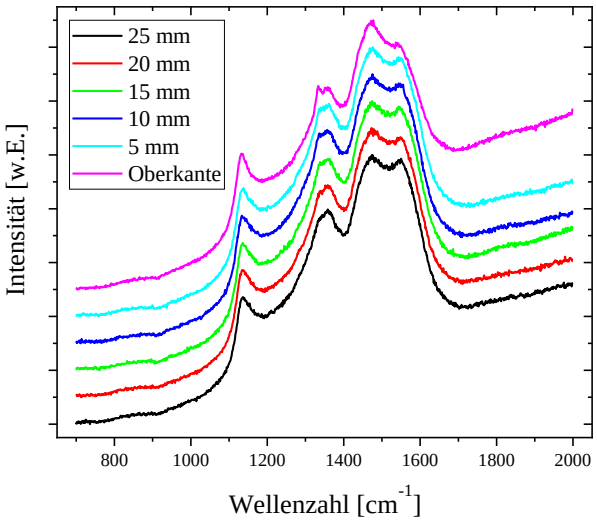


Abbildung A.9: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf DK120

A.1.1.3.2. Mikro Vierkant

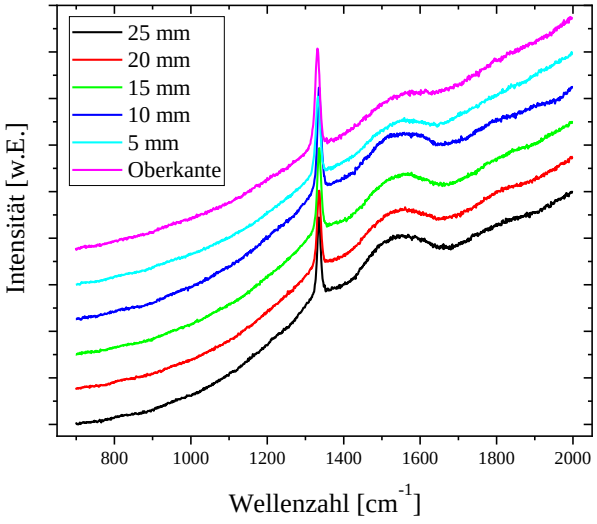


Abbildung A.10: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf DK120 geschliffen von Müller

A.1.1.4. EMT100 geschliffen von Müller

A.1.1.4.1 Nano Vierkantprobe

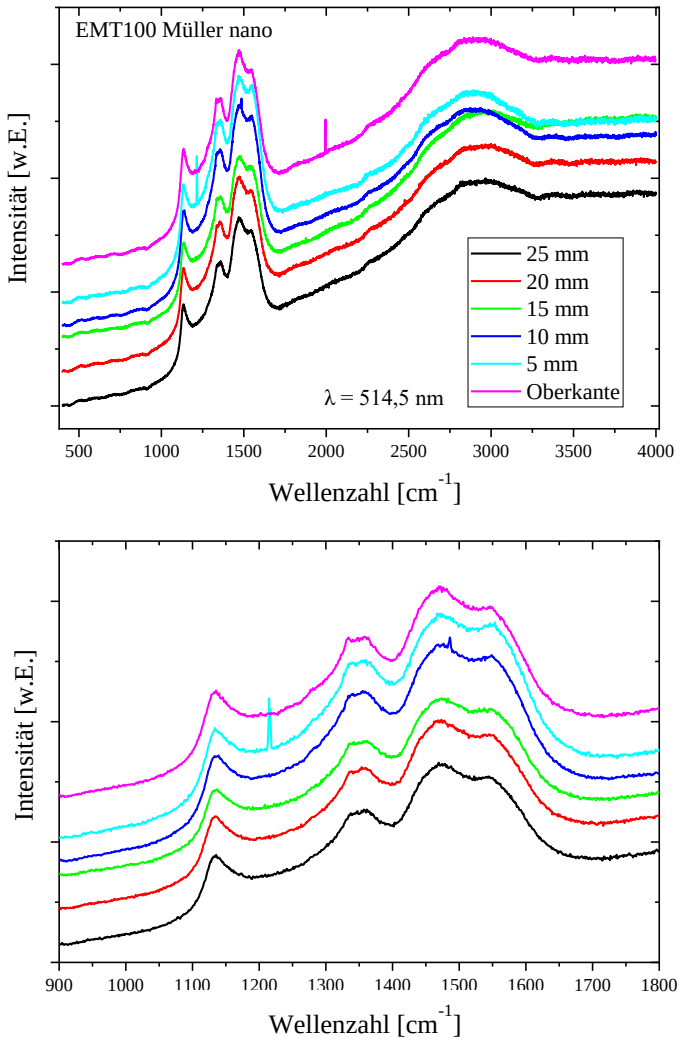


Abbildung A.11: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf EMT100

A.1.1.4.2. Mikro Rund

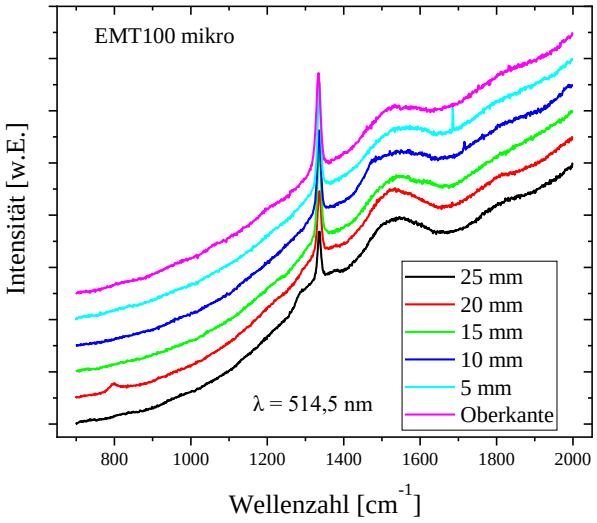


Abbildung A.12: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von CarbonCompetence auf einer EMT100 Rundprobe

A.1.2. Beschichtungen von Weber Technologies

A.1.2.1. EMT100 geschliffen von Müller

A.1.2.1.1. Gradient

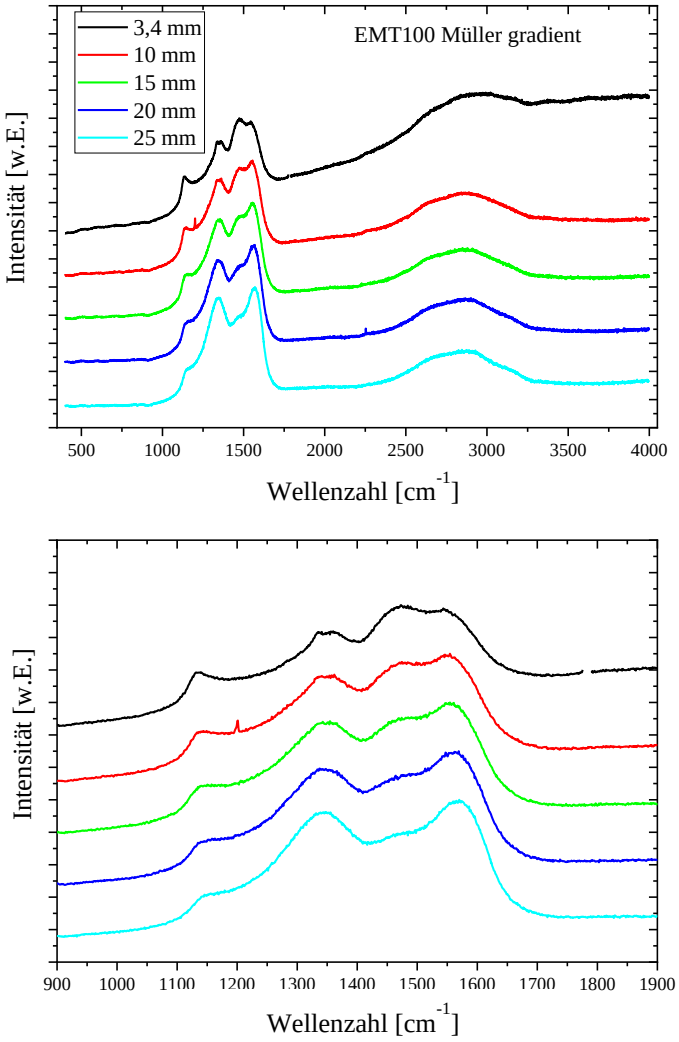


Abbildung A.13: Raman Spektren in Draufsicht mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer Gradientenschicht beschichtet von Weber Technologies auf EMT100 geschliffen von Müller

A.1.2.1.2 Mikro

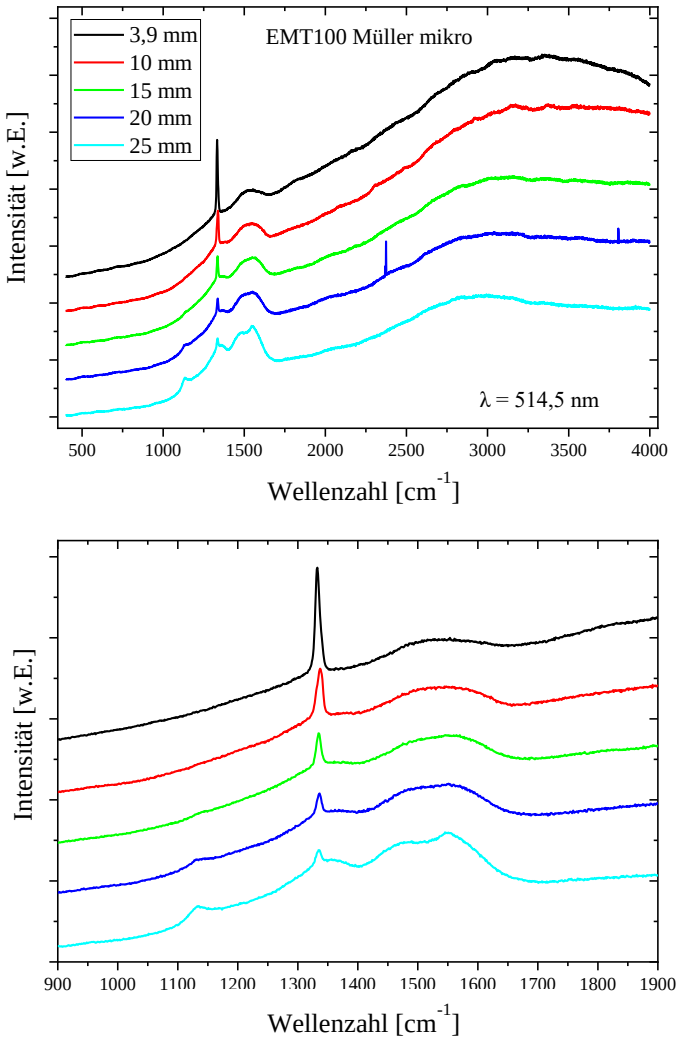


Abbildung A.14: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von Weber Technologies auf EMT100 geschliffen von Müller

A.1.2.1.3. Nano

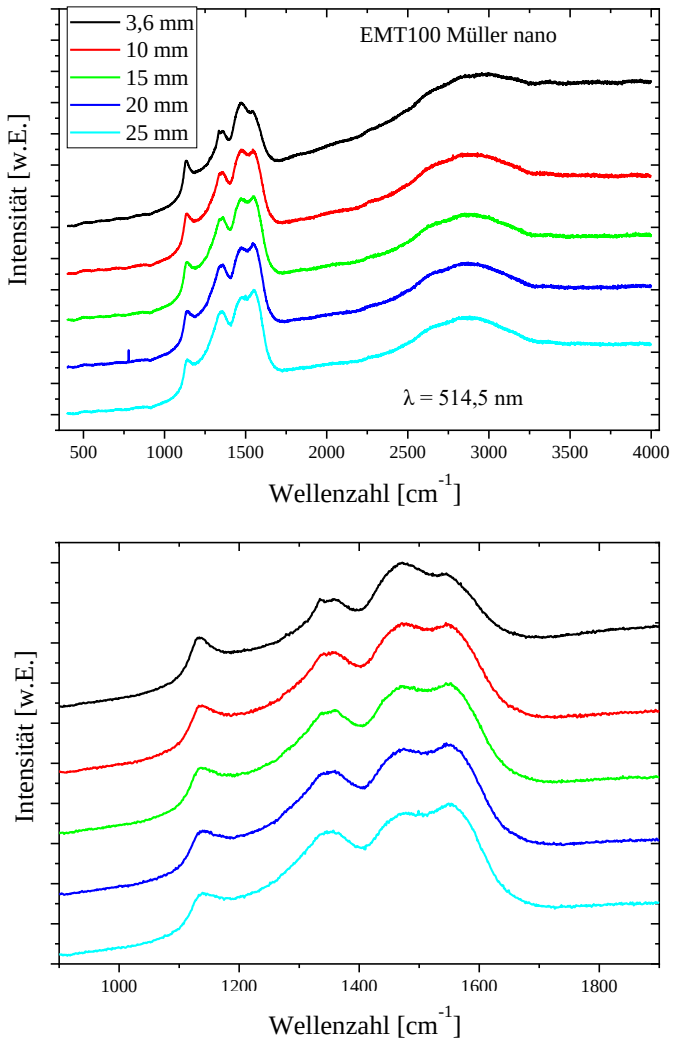


Abbildung A.15: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von Weber Technologies auf EMT100 geschliffen von Müller

A.1.2.2. DK120 geschliffen von Müller

A.1.2.2.1 Gradient

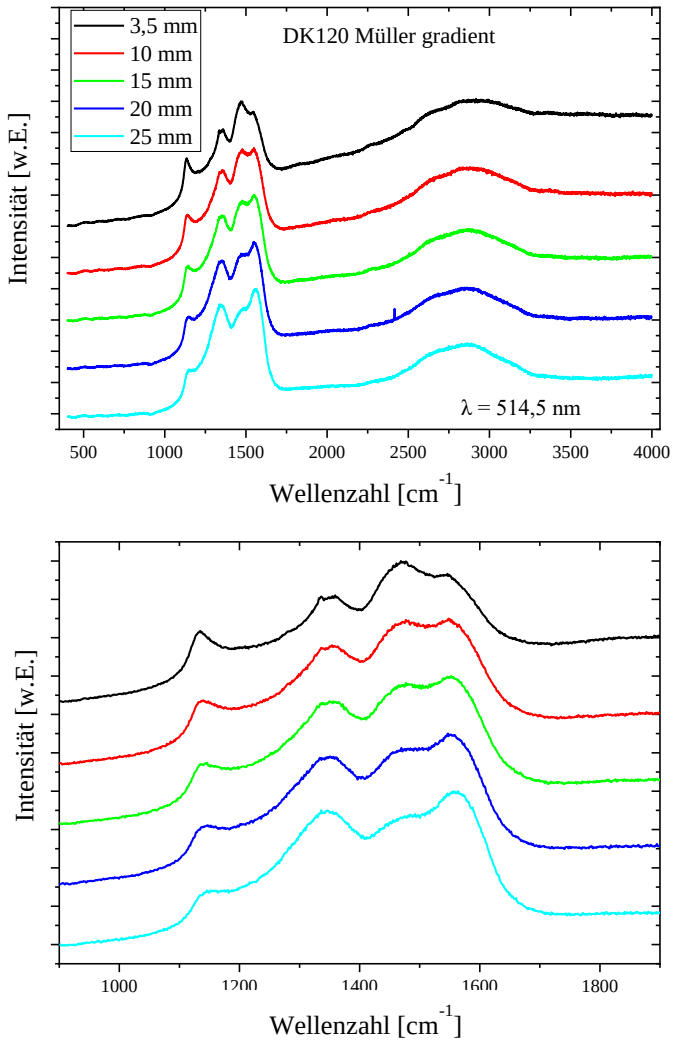


Abbildung A.16: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer Gradientenschicht beschichtet von Weber Technologies auf DK120 geschliffen von Müller

A.1.2.2.2. Mikro

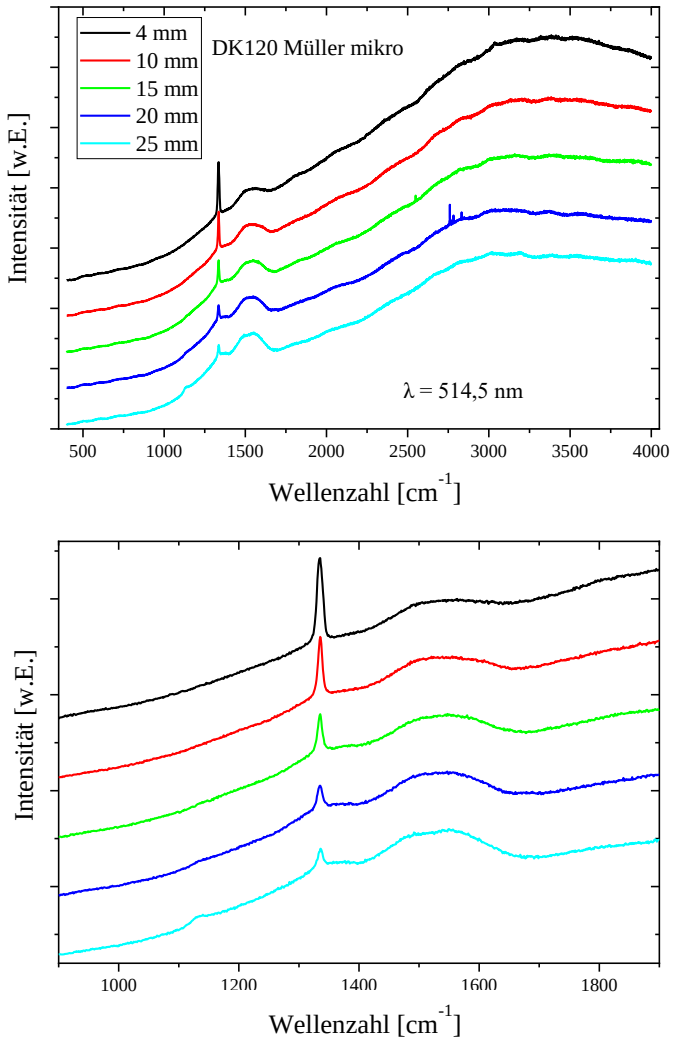


Abbildung A.17: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer mikrokristallinen Diamantschicht beschichtet von Weber Technologies auf DK120 geschliffen von Müller

A.1.2.2.3. Nano

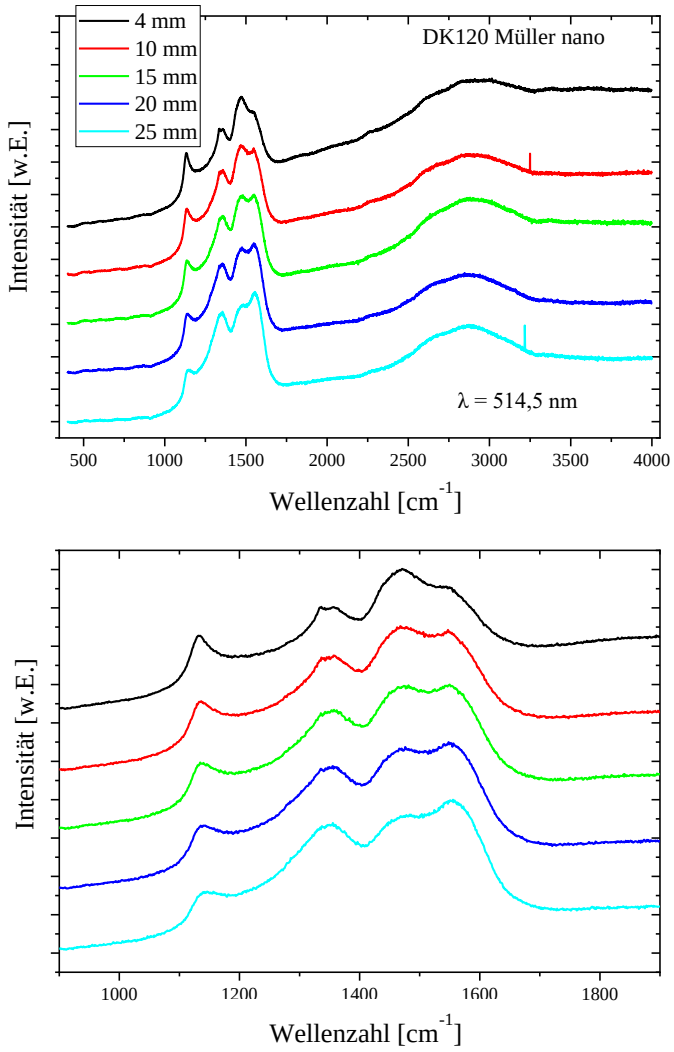


Abbildung A.18: Raman Spektren mit unterschiedlichem Abstand zur Oberkante von einer nanokristallinen Diamantschicht beschichtet von Weber Technologies auf DK120 geschliffen von Müller

A.2. Approximation der Verläufe der Raman Signaleigenschaften über den Abstand zur Oberkante

Mikrokristalline Diamantschichten auf Hartmetall
Anpassung Untergrundsteigung
DK120 Barth CC Vierkant

$$m = 33{,}013 - 0{,}561 * d \quad \text{(A.1)}$$

Wobei:

- *m*: normierte Untergrundsteigung [µm]
- *d*: Abstand Oberkante [mml]

DK120 CC Rund

$$m = 31{,}677 - 0{,}685 * d \quad \text{(A.2)}$$

CTS20D Barth Vierkant

$$m = 36{,}08 - 0{,}415 * d \quad \text{(A.3)}$$

DK120 Müller CC Vierkant

$$m = 91{,}113 - 2{,}09 * d \quad \text{(A.4)}$$

EMT100 Müller CC Vierkant

$$m = 69{,}486 - 1{,}004 * d \quad \text{(A.5)}$$

DK120 Müller WT Vierkant

$$m = 65{,}526 - 1{,}601 * d \quad \text{(A.6)}$$

Nanokristalline Diamantbeschichtungen auf Hartmetall
DK120 Barth CC Vierkant

$$m = 5{,}564 + 0{,}0721 * d \quad \text{(A.7)}$$

Wobei:

- *m*: normierte Untergrundsteigung [µm]
- *d*: Abstand Oberkante [mml]

DK120 CC Rund

$$m = 11{,}436 - 0{,}185 * d + 0{,}00469 * d^2 \quad \text{(A.8)}$$

CTS20D CC Rund

$$m = 12{,}606 - 0{,}126 * d \quad \text{(A.9)}$$

DK120 Müller CC Vierkant

$$m = 9{,}508 + 0{,}0287 * d \quad \text{(A.10)}$$

EMT100 Müller CC Vierkant

$$\mathrm{m} = 6{,}992 + 0{,}305 * \mathrm{d} \quad \text{(A.11)}$$

DK120 Müller WT Vierkant

$$m = 0{,}206 + \frac{195{,}591}{1+(\frac{d}{0{,}0774})^{0{,}633}} \quad \text{(A.12)}$$

EMT100 Müller WT Vierkant

$$m = 5{,}761 + \frac{185{,}8}{1+(\frac{d}{0{,}438})^{1{,}363}} \quad \text{(A.13)}$$

Gradientenschichten auf Hartmetall

DK120 Müller WT Vierkant

$$m = -4{,}232 + \frac{92{,}085}{1+(\frac{d}{0{,}091})^{0{,}424}} \quad \text{(A.14)}$$

Wobei:

- *m*: normierte Untergrundsteigung [µm]
- *d*: Abstand Oberkante [mml]

EMT100 Müller WT Vierkant

$$m = -1{,}01 + \frac{151{,}302}{1+(\frac{d}{0{,}0865})^{0{,}671}} \quad \text{(A.15)}$$

B. Verlauf Wasserstoffanteil nach ERDA Messung

Verlauf des Wasserstoffanteils in der Diamantbeschichtung von diamantbeschichteten Hartmetallstäben nach ERDA Messung Absatz 4.1.6.2, siehe **Abbildung 4.75**.

DK120 Barth CC mikro

$$A_H = 0{,}944 - 0{,}00178 * \mathrm{d} + 0{,}00244 * d^2 \quad \text{(B.1)}$$

Wobei:

- A_H: Wasserstoffanteil [at.-%]
- d: Abstand zur Oberkante [mm]

DK120 Müller WT mikro

$$A_H = 0{,}442 - 0{,}0165 * \mathrm{d} + 0{,}00281 * d^2 \quad \text{(B.2)}$$

DK120 Barth CC nano

$$A_H = 4{,}511 + 0{,}04231 * \mathrm{d} + 0{,}00102 * d^2 \quad \text{(B.3)}$$

DK120 Müller WT nano

$$A_H = 3{,}9 - 0{,}0201 * \mathrm{d} + 0{,}00101 * d^2 \quad \text{(B.4)}$$

EMT100 Müller WT gradient

$$A_H = 3{,}79 + 0{,}0449 * \mathrm{d} + 0{,}00509 * d^2 \quad \text{(B.5)}$$