



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6658

Einfluss des Gefüges auf mechanische Festigkeit und dielektrische Eigenschaften von CVD Diamant

R. Spörl
Institut für Materialforschung

Februar 2002

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6658

**Einfluss des Gefüges auf mechanische Festigkeit und
dielektrische Eigenschaften von CVD Diamant***

Rainer Spörl

Institut für Materialforschung

*Von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2002

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Einfluss des Gefüges auf mechanische Festigkeit und dielektrische Eigenschaften von CVD Diamant

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der Fakultät für Maschinenbau der
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Phys.

Rainer Spörl

aus Selb

Tag der mündlichen Prüfung:	12. Juli 2001
Hauptreferent:	Prof. Dr.-Ing. K.-H. Zum Gahr
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. M. Thumm

Kurzfassung

Diamant weist auf Grund seines einzigartigen strukturellen Aufbaus ein überragendes thermo-physikalisches Eigenschaftsspektrum auf. Durch den Fortschritt bei der synthetischen Herstellung über CVD Verfahren gewinnt Diamant als Hochleistungswerkstoff in einer Vielzahl technischer Anwendungen an Bedeutung. Insbesondere kann die derzeitige Leistungsbegrenzung bei Mikrowellenröhren (zum Beispiel bei Gyrotrons) mit dem Einsatz von CVD Diamant als Ausgangsfenster durch dessen hohen Widerstand gegen thermisch induzierte Rissbildung bei gleichzeitig niedrigen dielektrischen Verlusten überwunden werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden die mechanische Festigkeit und die dielektrischen Eigenschaften von (MPA-)CVD Diamantscheiben untersucht und die jeweiligen maßgeblichen gefügespezifischen Einflussfaktoren identifiziert. Ausgehend von der Prüfung der Biegefestigkeit mittels der Kugel-auf-Ring Methode unter Variation des Bearbeitungszustandes der Oberfläche, der Scheibendicke und der Prüforientierung wurde für unterschiedliche Diamantqualitäten eine Analyse nach Weibull zur Bestimmung der charakteristischen Festigkeitsparameter durchgeführt. Unter Verwendung offener Resonatoren mit hemisphärischer Spiegelgeometrie wurde der Einfluss der Temperatur und Frequenz auf die dielektrischen Eigenschaften von CVD Diamant untersucht sowie die Homogenität der dielektrischen Verluste analysiert und quantifiziert. Zur Erlangung einer Gefüge-Eigenschaften Korrelation wurden die Korngrößen aus Gefügebildungen und der Anteil an nicht-diamantartig (sp^2 -)gebundenem Kohlenstoff mit Hilfe der FT-IR-Ramanspektroskopie bestimmt.

Die charakteristische (Biege-)Festigkeit von CVD Diamant zeigte eine deutliche Abhängigkeit sowohl von der Scheibendicke und von der (Prüf-)Orientierung als auch von der Korngröße. Unter Berücksichtigung der Kornvergrößerung mit steigender Dicke stellt die laterale Korngröße der zugbelasteten Seite die maßgebliche Einflussgröße dar. Die gefundene Festigkeitsabnahme mit steigender Korngröße wurde mit der Griffith-Theorie interpretiert und eine hohe Risszähigkeit ($K_{Ic} \approx 5-6 \text{ MPa m}^{1/2}$) abgeleitet. Für den Weibull-Modul wurden hohe Werte mit $m \approx 20$ bestimmt.

Die Permittivität von CVD Diamant erwies sich als im Wesentlichen unabhängig von der Temperatur, der Frequenz und dem jeweiligen Wert des dielektrischen Verlusttangens. Die extremen Unterschiede in den dielektrischen Verlusten wurden quantitativ mit dem Anteil an nicht-diamantartig (sp^2 -)gebundenem Kohlenstoff korreliert. Der Volumenanteil beträgt bei Qualitäten mit niedrigen Verlusten ($\tan\delta \approx 10^{-5}$) nur etwa 10^{-5} . Dieser zweiten Phase konnten die charakteristische Temperatur- und Frequenzabhängigkeit zugeordnet werden. Diese vorherrschenden extrinsischen Verlustmechanismen können als dielektrische Relaxationen mit einer extremen Verbreiterung der charakteristischen Relaxationszeiten modelliert werden, vergleichbar zu Resultaten für Materialien mit ungeordnetem oder stark gestörtem Kristallaufbau. Als entscheidender Einflussparameter für die Anwendung als Transmissionsfenster wurde die laterale Verteilung der dielektrischen Verluste in einer CVD Diamantscheibe identifiziert.

Abstract

The influence of the microstructure on the mechanical strength and the dielectric properties of CVD diamond.

Due to its unique structure diamond exhibits outstanding thermo-physical properties. Its potential as a high performance material for wide-spread technical applications is substantiated by continuous advances in synthetic manufacturing particularly by CVD processes. Actually the power limitation of microwave tubes (for example gyrotrons) can be overcome using CVD diamond for the output window as it offers high resistance against thermal crack formation in combination with low dielectric losses

In this work the mechanical strength and the dielectric properties of (MPA-)CVD diamond discs were investigated and the microstructural features that determine the measured properties were identified. For bending strength data obtained with the ball-on-ring method under varied test conditions (surface finish, thickness, test orientation and grain size), Weibull analysis was carried out to determine the characteristic strength parameters for different diamond grades. Hemispherical open resonators were used to investigate the influence of temperature and frequency on the dielectric properties of CVD diamond and to assess and quantify the homogeneity of the dielectric losses. To attain a correlation between microstructure and properties the grain size was determined from images of the microstructure and the amount of non diamond-like (sp^2 -) carbon was calculated from FT-IR-raman spectroscopy.

The bending strength of CVD diamond showed a distinct dependence on sample thickness and test orientation as well as on grain size. Governed by the coarsening of the grains with increasing thickness, the most decisive factor is the lateral grain size given at the side subjected to tensile stress. The measured reduction of strength with increasing grain size was interpreted in terms of the Griffith-theory and a high fracture toughness ($K_{Ic} \approx 5\text{-}6 \text{ MPa m}^{1/2}$) was derived. The Weibull-modulus was found to be high with values $m \approx 20$.

The permittivity of CVD diamond was essentially independent of temperature, frequency and the individual dielectric loss value. The extreme differences in dielectric loss were quantitatively correlated with the amount of non diamond like (sp^2 -) carbon. Its volume fraction in diamond qualities with low dielectric losses ($\tan\delta \approx 10^{-5}$) amounted to about 10^{-5} . The characteristic temperature and frequency dependence of $\tan\delta$ was related to this second phase. The extrinsic loss mechanism could be modelled by relaxing dipoles having an extreme broadening of characteristic relaxation times, comparable to results for materials with a disordered or strongly disturbed crystal structure. The actual lateral distribution profile of the dielectric losses was identified as a critical parameter for the performance of a CVD diamond disc as transmission window.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung	1
1.1 Werkstoffkundliche Grundlagen	2
1.1.1 Die wichtigsten Modifikationen des Kohlenstoffs	2
1.1.2 Synthetische Herstellung und Anwendung von Diamant	4
1.2 Versagensverhalten von keramischen Werkstoffen	8
1.3 Grundlagen dielektrischer Eigenschaften	11
1.4 Transmissionsfenster für Hochleistungsmikrowellen	14
1.5 Mechanische Festigkeit und dielektrische Eigenschaften von CVD Diamant	18
1.6 Zielsetzung der Arbeit	22
2 Versuchsmaterial und experimentelle Methoden	23
2.1 Versuchsmaterial	23
2.2 Bestimmung der Probengeometrie und –topographie	26
2.3 Verfahren zur Gefügecharakterisierung	28
2.3.1 Mikroskopische Verfahren	28
2.3.2 Korngrößenanalyse	28
2.3.3 Röntgenographische Analyse	29
2.3.4 FT-IR-Ramanspektroskopie	29
2.4 Bestimmung der Biegefestigkeit	31
2.4.1 Kugel-auf-Ring Prüfstand und Versuchsdurchführung	31
2.4.2 Versuchsauswertung	32
2.5 Dielektrische Charakterisierung	35
2.5.1 Prinzipieller Messaufbau und Auswerteverfahren	35
2.5.2 Frequenzabhängige Untersuchungen	39
2.5.3 Temperaturabhängige Untersuchungen	40
2.5.4 Ortsaufgelöste Untersuchungen	41
2.5.4.1 Konzeption und Aufbau eines Resonatorsystems	41
2.5.4.2 Versuchsdurchführung und -auswertung	43
3 Experimentelle Ergebnisse	46
3.1 Probengeometrie und -topographie	46
3.1.1 Probengeometrie	46
3.1.2 Probendurchbiegung	48
3.1.3 Oberflächenrauheit	49

3.2	Gefügeeigenschaften	51
3.2.1	Gefügeanisotropie	51
3.2.2	Korngrößen	53
3.2.3	Zweite Phase	55
3.3	Mechanische Festigkeit	60
3.3.1	Fraktographie	60
3.3.2	Biegefestigkeit	62
3.3.2.1	Einfluss der Probenlage	62
3.3.2.2	Einfluss der Oberflächenbearbeitung	63
3.3.2.3	Variation der Probenorientierung und Scheibendicke	63
3.3.2.4	Variation der Korngröße	65
3.4	Dielektrische Eigenschaften	70
3.4.1	Integrale dielektrische Parameter	70
3.4.1.1	Variation der Probenorientierung	70
3.4.1.2	Variation der Frequenz	72
3.4.1.3	Variation der Temperatur	74
3.4.2	Ortsaufgelöste dielektrische Parameter	77
3.4.2.1	Homogenitätsanalyse von großflächigen Proben	77
3.4.2.2	Variation der Temperatur	84
4	Diskussion	86
4.1	Gefüge	86
4.2	Mechanische Festigkeit	90
4.2.1	Einflussfaktoren auf die mechanische Festigkeit	92
4.2.2	Kritischer Fehler	99
4.3	Dielektrische Eigenschaften	102
4.3.1	Einflussfaktoren auf die dielektrischen Eigenschaften	102
4.3.2	Modell für dielektrische Eigenschaften	111
4.4	Folgerungen für den Einsatz von CVD Diamant als Transmissionsfenster für Hochleistungsmillimeterwellen	115
5	Zusammenfassung	123
6	Literaturverzeichnis	128

Verwendete Formelzeichen

Symbol	Einheit	Erklärung
a_1, a_2	μm	Abmessung a_i eines ellipsoidförmigen Anrisses
A_{Diam}	-	Fläche der Ramanlinie von Diamant
A_{sp2}	-	Fläche der breiten Ramanbande
b_{korr}	-	Korrekturfaktor
c, c_0	ms^{-1}	Lichtgeschwindigkeit (im Vakuum)
c_i	-	Volumenanteil der Phase i
c_p	$\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$	spezifische Wärmekapazität
D	mm	Durchmesser der Probe
d	μm	Scheibendicke
\mathbf{D}	Cm^{-2}	Verschiebungsdichte
d_a	μm	mittlere Scheibendicke
$d_{\text{KS}}, d_{\text{WS}}$	μm	(Gesamt-)Materialabtrag von der Keimbildungs-/Wachstumsseite
$D_{\text{F,äq}}$	μm	Äquivalentdurchmesser
$D_{\text{F,Hertz}}$	μm	Durchmesser der Hertzschen Kontaktfläche
$d_{\text{KG,l}}, d_{\text{KG,k}}$	μm	mittlere kolumnare/laterale Korngröße
D_{Kugel}	mm	Durchmesser der Kugel
D_p, D_s	mm	Durchmesser planer/sphärischer Spiegel
D_{Ring}	mm	Durchmesser des Auflagerrings
\mathbf{E}	V/m	elektrische Feldstärke
E	GPa	E-Modul
$E_{\text{Diam}}, E_{\text{Kugel}}$	GPa	E-Modul der Probe/Kugel
F	N	Bruchwahrscheinlichkeit
f	GHz	Frequenz
F_0	GHz	Resonanzfrequenz des leeren Resonators
F_i	-	Versagenswahrscheinlichkeit für i -ten Rang
F_m	GHz	Resonanzfrequenz des beladenen Resonators
F_{max}	N	Höchstkraft bei Bruch
FWHM	cm^{-1}	Halbwertsbreite der Diamantlinie
h_d	μm	Mittendurchbiegung
i	-	Rang
K_{Ic}	$\text{MPa m}^{1/2}$	Risszähigkeit
K_{sym}	-	Symmetrieparameter der kumulativen Häufigkeitsverteilung
L	mm	Spiegelabstand
L_G	μm	Länge der Geraden
m	-	Weibull-Modul
m_{korr}	-	korrigierter Weibull-Modul
N	-	Probenanzahl
N_λ	-	Anzahl der halben Wellenlängen
n_K	-	Anzahl der Schnittpunkte mit Korngrenzen
P_0	MW	eingestrahlte Leistung der Millimeterwelle
P_{abs}	MW	absorbierte Leistung im Fenster
Q	-	Güte
q	-	Modenindex
Q_0	-	Güte des leeren Resonators

Q_D	-	Gütezahl
Q_m	-	Güte des beladenen Resonators
R	mm	radiale Position
R'	Wm^{-1}	Thermoschockparameter
r	μm	Radius des kritischen Fehlers
R_0	mm	Krümmungsradius sphärischer Spiegel
R_a	μm	arithmetischer Mittenrauwert
R_h	$m\Omega$	Zusatzwiderstand am sphärischen Spiegel
$R_{S,p}, R_{S,s}$	$m\Omega$	Oberflächenwiderstand des planen/sphärischen Spiegels
R_t	μm	Rautiefe
S	mm^2	(hochbelastete) Oberfläche
$\tan\delta$	-	dielektrischer Verlusttangens
$\tan\delta_i$	-	dielektrischer Verlusttangens der Phase i
$\tan\delta_{10}$	-	$\tan\delta$ -Startwert in kumulativer Häufigkeitsverteilung
$\tan\delta_{50}$	-	$\tan\delta$ -Mittelwert in kumulativer Häufigkeitsverteilung
$\tan\delta_{90}$	-	$\tan\delta$ -Endwert in kumulativer Häufigkeitsverteilung
V	mm^3	(hochbelastetes) Volumen
V_0	mm^3	Einheitsvolumen
V_V	-	Vergrößerungsfaktor
w_0	mm	Strahltaillenradius am planen Spiegel
Y_G	-	Geometriefaktor
z_G	-	Anzahl der Geraden
α	K^{-1}	thermischer Ausdehnungskoeffizient
ΔR	mm	radiale Schrittweite
$\Delta(\tan\delta)$	-	Verteilungsbreite des diel. Verlusttangens
$\Delta\phi$	$^\circ$	azimutale Schrittweite
ϵ_0	$CV^{-1}m^{-1}$	elektrische Feldkonstante
ϵ_G	eV	Bandlücke
ϵ_r	-	Permittivität
$\epsilon_{r,i}$	-	Permittivität der Phase i
ϵ''	-	Verlustfaktor
ϵ^*	-	komplexe Dielektrizitätszahl
ϕ	$^\circ$	azimutale Position
λ	$Wm^{-1}K^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
ρ	gcm^{-3}	Dichte
σ	MPa	Festigkeit
ν	-	Querkontraktionszahl
ν_{Diam}, ν_{Kugel}	-	Querkontraktionszahl der Probe/Kugel
σ_0	MPa	charakteristische Festigkeit
σ_c	MPa	Bruchfestigkeit
σ_{FE}	MPa	(Biege-)Festigkeit aus FE-Analyse
σ_j	MPa	Biegefestigkeit der j-ten Probe
σ_V	MPa	volumenunabhängige Festigkeit

Abkürzungsverzeichnis

CVD	Chemical Vapor Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
CW	„Continuous Wave“, (Dauerstrichbetrieb)
DB	De Beers Industrial Diamond Division, Großbritannien
ECRH	Electron Cyclotron Resonance Heating
FHG	Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot
GM	GEC Marconi Materials Technology, Großbritannien
KS	Keimbildungsseite
LM	Lichtmikroskop
LM _A	Lichtmikroskop im Auflichtbetrieb
LM _D	Lichtmikroskop im Durchlichtbetrieb
MPACVD	Microwave Plasma Assisted CVD
REM	Rasterelektronenmikroskop
WS	Wachstumsseite
XRD	Röntgendiffraktometer
-E	Entwicklungsqualität
-P	Produktionsqualität
-S	schwarze Diamantqualität
-W	weiße Diamantqualität

1 Einleitung

Die kontrollierte Kernfusion nach dem Vorbild der Sonne stellt eine nahezu unerschöpfliche Energiequelle für zukünftige Generationen dar. Die Energiegewinnung beruht dabei auf der exothermen Verschmelzung von Wasserstoffisotopen zu Helium. Im magnetisch eingeschlossenen Wasserstoffplasma liegen die Atomkerne und Elektronen getrennt voneinander vor. Die zur Zündung des Plasmas notwendige Energie der Atomkerne entspricht auf einer Temperaturskala etwa 100 Millionen Grad [1]. Für die Fusionsexperimente der nächsten Generation (ITER, Wendelstein7-X) sind deshalb Plasmaheizsysteme (Electron Cyclotron Resonance Heating, ERCH) notwendig, die im Dauerstrichbetrieb (Continuous Wave, CW) Millimeterwellenleistungen im Megawattbereich (10-50 MW) bei 110-170 GHz bereitstellen [2]. Die Kosten und die Komplexität des Gesamtsystems können durch Hochleistungszustromotoren - so genannte Gyrotrons - begrenzt werden, wenn diese mit 1-2 MW (CW) jeweils zur Gesamtleistung beitragen. Die Transmissionsfenster, durch die die Millimeterwellenleistung einerseits aus dem Gyrotron ausgekoppelt und andererseits durch die Toruswand in das Plasma eingekoppelt wird, stellen bis heute die leistungsbegrenzenden Komponenten dar. Die Ursache hierfür liegt in der anspruchsvollen Anforderung an die thermophysikalischen, mechanischen und dielektrischen Eigenschaften des Fenstermaterials, für das sehr niedrige dielektrische Verluste mit gleichzeitig hohem Widerstand gegen thermisch induzierte Rissbildung benötigt werden. In der Vergangenheit wurden Fensterkonzepte mit unterschiedlichen Materialien entwickelt, jedoch gelang nur für Saphir und hochresistives Silizium (Au dotiert) die Demonstration der prinzipiellen Realisierbarkeit für 1 MW (CW), aber nur in Verbindung mit einer aufwendigen Fensterkühlung bei tiefen Temperaturen.

Im Hinblick auf seinen Widerstand gegen thermisch induzierte Rissbildung weist Diamant ein überragendes Eigenschaftsspektrum auf [3,4]. Auf Grund seiner homöopolaren Struktur und der großen elektronischen Bandlücke sollte (perfekter) Diamant theoretisch nur extrem niedrige dielektrische Verluste aufweisen. Erstmals Mitte der neunziger Jahre konnte der Nachweis von zumindest mittleren dielektrischen Verlusten an kleinen synthetischen polykristallinen Diamantscheiben, die über das MPACVD (Microwave Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition) Verfahren hergestellt wurden, erbracht werden [5,6]. In den letzten fünf Jahren erfolgte dann eine Materialentwicklung hin zu niedrigen dielektrischen Verlusten begleitet von Untersuchungen zum Verständnis anderer relevanter Eigenschaften für das Fenster: die thermische Leitfähigkeit und die mechanische Festigkeit. Erst durch den kürzlich erzielten Fortschritt in der CVD Technologie und der damit verbundenen Verfügbarkeit von großflächigen (> 4 Zoll) Diamantscheiben mit Dicken im Millimeterbereich [7,8] eröffnete sich der Weg zu einem Hochleistungstransmissionsfenster, das den Durchtritt von 2 MW im Dauerstrichbetrieb unter Einsatz einer konventionellen Kühltechnik nahe Raumtemperatur (RT) erlaubt [9].

1.1 Werkstoffkundliche Grundlagen

Kohlenstoffatome können Bindungen untereinander eingehen, so dass im Idealfall Stoffe vorliegen, die ausschließlich aus Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Diese Werkstoffe des elementaren Kohlenstoffs weisen auf Grund ihrer Struktur und der Ausprägung des kovalenten Bindungsanteils stark unterschiedliche Eigenschaften auf. Die wichtigsten kristallinen Modifikationen des elementaren Kohlenstoffs sind Graphit und Diamant.

1.1.1 Die wichtigsten Modifikationen des Kohlenstoffs

Graphit ist bei Raumtemperatur und Normaldruck die thermodynamisch stabile Modifikation des Kohlenstoffs, in der die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert vorliegen. In **Bild 1.1 a** ist die Kristallstruktur des Graphits dargestellt. Innerhalb der parallelen Schichten aus hexagonal angeordneten Kohlenstoffatomen liegen starke kovalente σ -Bindungen mit einer Bindungslänge von 0,141 nm vor. Zwischen den Schichten, die alternierend versetzt mit einer Stapelfolge ABABAB angeordnet sind, besteht nur eine schwache delokalisierte π -Bindung (Van der Waals-Bindung) mit einer Bindungslänge von 0,335 nm [10] Aufgrund dieser Bindungsstrukturen unterscheiden sich die physikalischen Eigenschaften parallel und senkrecht zu den Schichtebenen deutlich.

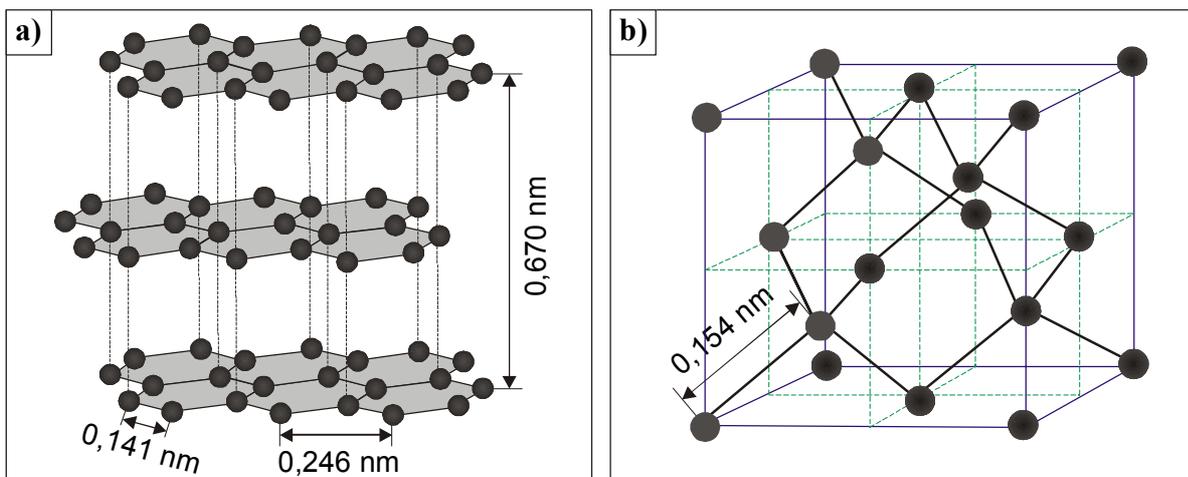


Bild 1.1 : Schichtgitterstruktur von Graphit (a) und kubische Kristallstruktur von Diamant (b) [11].

Diamant ist bei Raumtemperatur und Normaldruck die thermodynamisch metastabile Phase des Kohlenstoffs, jedoch ist eine sehr hohe Aktivierungsenergie zur Umwandlung in die stabile Modifikation notwendig [12] **Bild 1.1 b** zeigt die Kristallstruktur von Diamant, in der der Kohlenstoff immer sp^3 -hybridisiert vorliegt. Jedes Kohlenstoffatom wird jeweils von vier weiteren tetraedrisch koordiniert (Bindungswinkel $109^\circ 28'$). Die Bindungen sind alle gleichwertig mit einer Bindungslänge von 0,154 nm. Die Kristallstruktur ergibt sich aus zwei kubisch flächenzentrierten Untergittern, die entlang der Raumdiagonalen um ein Viertel der

Gitterlänge gegeneinander verschoben sind. Auf Grund der sehr kompakten, hochsymmetrischen Kristallstruktur mit rein kovalenten Bindungen weist Diamant eine Vielzahl überragender physikalischer Eigenschaften auf (**Tabelle 1.1**). Besonders bemerkenswert sind die höchste Härte und Wärmeleitfähigkeit (bei RT) von allen Festkörpermateriale, die guten elektrischen Isolatoreigenschaften mit großer Bandlücke, sowie die ausgezeichnete breitbandige Durchlässigkeit für elektromagnetische Wellen vom IR- bis hin zum UV-Bereich. In chemischer Hinsicht verhält sich Diamant äußerst inert gegenüber Säuren und Laugen. In Sauerstoffatmosphäre setzt eine Oxidation etwa bei 600°C ein, in Inertatmosphäre ist Diamant bis ca. 1500°C stabil.

Eigenschaft		
Dichte ρ , gcm^{-3}		3,52
Härte, GPa		> 80
E-Modul E, GPa		> 1000
Wärmeleitfähigkeit λ , $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	RT	2000
	500 °C	750
therm. Ausdehnungskoeffizient α , $10^{-6}\cdot\text{K}^{-1}$	RT	1
	500 °C	4
spezifische Wärmekapazität c_p , $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$	RT	0,52
Bandlücke ϵ_G , eV	RT	5,4

Tabelle 1.1: Eigenschaftsspektrum von Diamant [13-16].

Auf Grund dieses einzigartigen Eigenschaftsspektrums kann Diamant in vielfältigen Anwendungen Einsatzmöglichkeiten und -bedingungen anderer Werkstoffe bei weitem übertreffen. In einigen Anwendungen stellt Diamant gar den einzig verwendbaren Werkstoff dar. Demgegenüber steht die Verfügbarkeit dieses Stoffes. Naturdiamanten sind selten und teuer und nur auf kleine Abmessungen begrenzt. Der größte, nicht als Schmuckstein, sondern in einer technischen Anwendung eingesetzte Naturdiamant kam in der Raumfahrt (Venussonde Pioneer, 1979) zum Einsatz und war 18,2 mm x 2,8 mm groß [17]. Die meisten Naturdiamanten enthalten durch die geologische Entstehungsgeschichte Verunreinigungen, wobei sie anhand des Anteils und der Art der Stickstoffverunreinigung klassifiziert werden: Typ I mit Stickstoff (Typ Ia: Stickstoff in Form von Aggregaten eingebaut, 98 % aller Naturdiamanten; Typ Ib: Stickstoff substitutionell eingebaut) und Typ II mit kaum nachweisbarem Stickstoffanteil (Typ IIA: reinste Form von Diamant, Isolator; Typ IIB: Bor-Verunreinigungen dominieren, p-Leitfähigkeit). Naturdiamant kommt im technischen Bereich hauptsächlich in Schleif-, Bohr- und Schneidwerkzeugen zum Einsatz. Andere Anwendungsgebiete sind auf Grund der Verfügbarkeits- und Kostenproblematik schwer zugänglich. Allerdings wird das

Interesse an der künstlichen Synthese von Diamant heute sicherlich vorwiegend durch das technische Anwendungspotential getragen. Erstmals konnte Mitte dieses Jahrhunderts die synthetische Herstellung über ein aufwendiges Hochdruckverfahren realisiert werden [18]. Entscheidende Fortschritte Anfang der achtziger Jahre bei der Niederdrucksynthese von (polykristallinem) Diamant eröffneten durch die Weiterentwicklung dieses Syntheseverfahrens immer neue Anwendungsfelder für den Werkstoff Diamant.

Auf einigen Anwendungsgebieten – beispielsweise bei Verschleißschutzschichten – konnte durch die zielgerichtete Abscheidung diamantartiger Kohlenstoffschichten (Diamond-Like Carbon, DLC) ein Werkstoff mit diamantähnlichen Eigenschaften hergestellt werden [19]. Durch die Anwendung von Verfahren der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase (Physical Vapor Deposition, PVD) und ionenstrahlgestützter Abscheideverfahren wurden Dünnschichten erzeugt, die sich durch hohe Härtewerte, hohe Verschleißwiderstände und niedrige Reibungskoeffizienten sowie eine gute chemische Beständigkeit auszeichneten [20-22].

1.1.2 Synthetische Herstellung und Anwendung von Diamant

Das Phasendiagramm von Kohlenstoff zeigt, dass Diamant erst bei hohem Druck und hoher Temperatur die stabile Modifikation von Kohlenstoff ist [23]. Dementsprechend gelang im Jahre 1955 die erstmalige künstliche Synthese von Diamant über das **Hochdruck-Hochtemperatur-Verfahren** (High Pressure High Temperature, HPHT). Normalerweise werden mit diesem Verfahren bei typischerweise ca. 1600°C und 5-6 GPa nur wenige hundert Mikrometer große Diamanteinkristalle synthetisiert, die hauptsächlich für Schleif-, Bohr- und Schneidzwecke Anwendung finden. Die Synthese großer Diamanteinkristalle ist auf Grund des hohen technologischen Aufwands, des langwierigen Prozesses und der geringen Ausbeute extrem teuer. Beispielsweise dauerte die Herstellung eines sehr großen, 14 Karat (= 2,8 g) schweren Diamanten über 500 Stunden [12].

Eine Alternative zur Herstellung von großflächigen synthetischen, jedoch polykristallinen Diamanten stellt die chemische Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition, CVD) dar, über die erstmals 1969 berichtet wurde. Speziell in den letzten 15 Jahren wurden hier große Fortschritte hinsichtlich der Diamantqualität und Abscheiderate erzielt [24]. Bei CVD Verfahren wird üblicherweise bei niedrigem Druck (< 1 bar) in einer Atmosphäre aus vorwiegend Wasserstoff (bis zu einem Anteil von 99 %), einem kohlenstoffhaltigem Gas (z.B. Kohlenwasserstoffe CH₄, C₂H₄) und eventuell weiterer gasförmiger Additive auf einem heißen Substrat Kohlenstoff abgeschieden. Unter diesen Bedingungen wäre Graphit die stabile Modifikation des Kohlenstoffs, jedoch wird auf Grund der Prozessgaschemie der Diamant gegenüber dem Graphit stabilisiert (metastabile Abscheidung). Hierfür muss das Prozessgas durch die Dissoziation des Wasserstoffs und durch die Bildung von Kohlenstoff-

radikalen aktiviert werden. Im Hinblick auf die Art der Prozessgasaktivierung können die Syntheseverfahren grob in zwei Gruppen eingeteilt werden: thermische CVD Verfahren und Plasma-CVD Verfahren. Bei den thermischen Verfahren sind am verbreitetsten die Hot Filament CVD (HFCVD) und die Flammensynthese (Combustion Flame Deposition, CFT). Zu den wichtigsten Plasma-CVD Verfahren gehören die DC Arc Jet CVD (DC-AJCVD) und vor allem die Microwave Plasma Assisted CVD (MPACVD) [25,26]. Ein ausführlicher Überblick über die spezifischen Charakteristika dieser und weiterer CVD Verfahren ist in [27] gegeben.

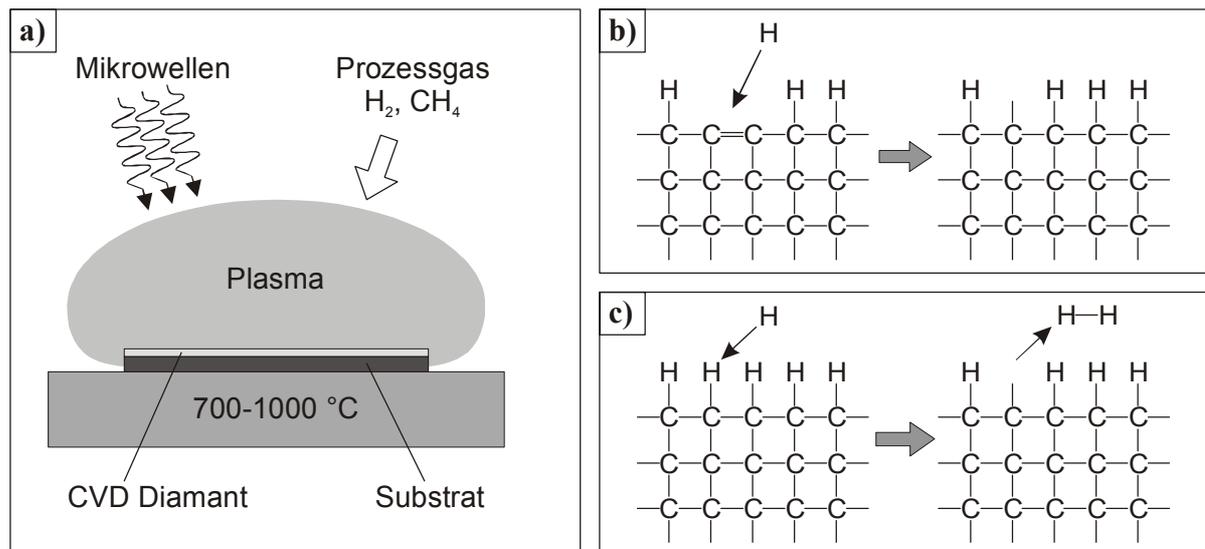


Bild 1.2: Prinzip des MPACVD Verfahrens (a) und Wirkungsmechanismen des atomaren Wasserstoffs bei der Abscheidung: Umwandlung der Hybridisierung von sp^2 nach sp^3 (b) und Erzeugung von ungesättigten sp^3 -Bindungsplätzen (c) [26,28,29].

Für die vorliegende Arbeit war das MPACVD Verfahren von speziellem Interesse. Zum einen kann mit diesem Syntheseverfahren eine Diamantqualität abgeschieden werden, die vergleichbare Eigenschaften (z. B. breitbandige optische Transparenz und Wärmeleitfähigkeit) aufweist, wie die von natürlichem einkristallinem Diamant des Typs IIa. [5]. Zum anderen wurden nur an Probenmaterial, das über dieses Verfahren hergestellt wurde, niedrige dielektrische Verluste ($\tan\delta < 10^{-4}$) nachgewiesen [5,6]. Für das MPACVD Verfahren wurde eine Reihe von Reaktortypen entwickelt, die sich hinsichtlich ihres Designs und folglich des verwendeten Modentyps unterscheiden. Die bekanntesten sind tubulare Reaktoren (mit der TE_{10} -Mode für Rechteckhohlleiter) und TM_{01} -Plasmareaktoren (mit der TM_{01} -Mode im zylindrischen Hohlleiter). Die neueste Entwicklung auf diesem Gebiet stellt ein kommerziell erhältlicher, ellipsoidförmiger (Multimoden-)Reaktor dar, mit dem eine großflächige Diamantabscheidung auf Substraten mit einem Durchmesser bis zu 6 Zoll möglich ist [30,31].

Diese MPACVD Reaktortypen basieren alle auf dem gleichen Grundprinzip, das in **Bild 1.2 a** schematisch dargestellt ist.

Die in den Reaktor eingekoppelte Mikrowellenleistung (typischerweise bei den ISM-Frequenzen 915 MHz oder 2,45 GHz) bringt das Prozessgas in den Plasmazustand. Die auf der Substratoberfläche auftreffenden aktivierten Gasteilchen können dort, je nach den gewählten Abscheidebedingungen (Gaszusammensetzung, Temperatur, Druck, Substrat) zu einer Diamantabscheidung führen. Auf einer Vielzahl von unterschiedlichen Substratmaterialien gelang die Abscheidung von Diamant; typische Substratmaterialien sind Si, Mo, Ta, SiC.

Für die bevorzugte Abscheidung von Diamant gegenüber Graphit spielt der atomare Wasserstoff eine entscheidende Rolle. Neben der Erzeugung freier Kohlenwasserstoffradikale in der Gasphase bewirkt der atomare Wasserstoff eine selektive Ätzung des sp^2 -gebundenen Kohlenstoffs. Wie in **Bild 1.2 b** dargestellt, bricht atomarer Wasserstoff eine Doppelbindung auf, das heißt die Hybridisierung wird von sp^2 nach sp^3 überführt. Bei diesem Vorgang entsteht eine ungesättigte sp^3 -Bindung („dangling bonds“), die durch die Möglichkeit der weiteren Anlagerung von neuen Kohlenstoffradikalen für das Diamantwachstum von entscheidender Bedeutung ist. Entsprechende nicht gesättigte sp^3 -Bindungsplätze können auch durch die Rekombination von atomar gebundenem Wasserstoff mit einem freien Wasserstoffatom erzeugt werden (**Bild 1.2 c**).

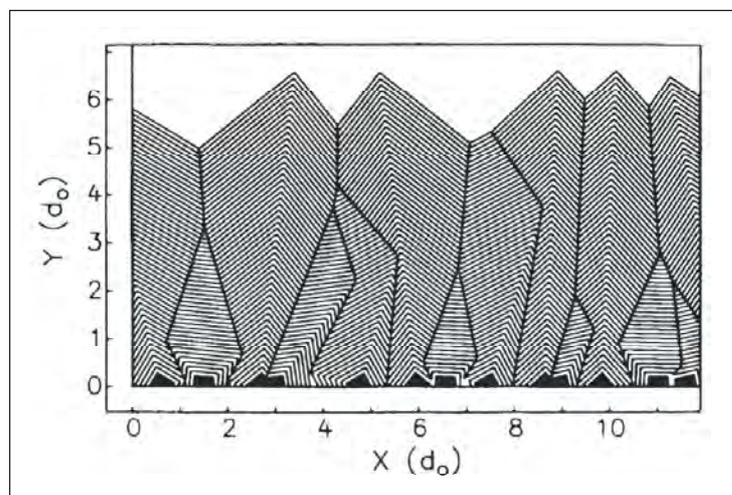


Bild 1.3: Simulation des selektiven Wachstums eines polykristallinen Diamantfilms [32,34]. (Koordinaten X und Y auf den mittleren Keimabstand d_0 normiert)

Auf Fremdsubstraten abgeschiedener CVD Diamant ist durch eine säulenartige polykristalline Struktur gekennzeichnet, die durch einen (Keim-)Auslesemechanismus beim Aufwachsen der Schicht erklärt werden kann [32,34]. In der Keimbildungsphase (heterogene Keimbildung) entstehen auf dem Substrat einzelne freistehende, willkürlich orientierte Nukleationskeime (**Bild 1.3**). Insbesondere durch eine mechanische Substratvorbehandlung (Politur) mit Diamantpulver konnten hohe Keimdichten erzielt werden. Die Nukleationskeime wachsen zu

kleinen Kristallen heran, wobei die Form dieser Kristalle durch die relative Wachstumsgeschwindigkeit auf $\{100\}$ und $\{111\}$ Flächen bestimmt wird [33,34]. Aus den relativen Wachstumsgeschwindigkeiten, die von den jeweiligen Abscheidebedingungen bestimmt werden, ergibt sich die Richtung des schnellsten Wachstums. Die Kristalle wachsen solange weiter bis sich eine geschlossene Schicht auf dem Substrat gebildet hat. Von diesem Zeitpunkt an werden die Kristalle mit der geringsten Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zur Substratoberfläche von ihren Nachbarn überwachsen (Bild 1.3). Mit steigender Dicke ‚überleben‘ so nur die Kristalle bzw. Körner, die bei den gegebenen Abscheidebedingungen die höchste Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zum Substrat aufweisen. Durch diesen (Keim-)Ausleseprozess kommt es mit steigender Dicke der Diamantschichten zu einer allmählichen Vergrößerung der Körner an der Wachstumsoberfläche (Bild 1.3). Die Topographie der Wachstumsoberfläche wird ebenfalls durch diesen Ausleseprozess bestimmt. Hierbei sind sowohl sehr raue Oberflächen (beispielsweise bestehend aus spitzen Pyramiden) bis hin zu relativ glatten $\{100\}$ facettierten Oberflächen möglich [35].

Entwicklungsstand	elastische Eigenschaften (Härte)	thermische Leitfähigkeit	breitbandige Transparenz	elektronische Eigenschaften
kommerzialisiert	Schneid- bzw. Abrichtwerkzeug, Lautsprecher-membran	Wärmesenke		
in naher Zukunft kommerziell erhältlich	Oberflächenwellenfilter (SAW)		Fenster	
zukünftige Möglichkeiten	Mikroelektromechanische Systeme (MEMS)		Lithographiemaske	Halbleiterapplikationen, Feldemitter

Tabelle 1.2: Anwendungen von CVD Diamant und deren Entwicklungsstand, geordnet nach den zugrundeliegenden Eigenschaften [37-40].

Um freistehende Diamantscheiben zu erhalten, müssen die abgeschiedenen Schichten von dem Substrat abgelöst werden. Hierbei wird die chemische Inertheit von Diamant ausgenutzt und das Substrat mit geeigneten aggressiven Medien zersetzt. Die jetzt freistehenden Diamantscheiben weisen auf der Keimbildungsseite eine relativ glatte Oberfläche auf, entsprechend der Oberflächenqualität des Substrats. Die Wachstumsseite dagegen muss für viele Anwendungen nachbearbeitet werden. Typische Verfahren sind hier mechanisches Schleifen und Polieren mit Diamantsuspensionen, Laserglätten [36] und die chemische Glättung

(Oxidation durch Kaliumnitrat). Zur abschließenden Formgebung für spezifische Anwendungen wird Laserschneiden verwendet.

Einen Überblick über Anwendungen von CVD Diamant, geordnet nach den zugrundeliegenden Eigenschaften und deren Entwicklungsstand, ist in **Tabelle 1.2** gegeben. Speziell die Entwicklung von Produkten, bei denen die hohe Härte bzw. Steifigkeit und die hohe Wärmeleitfähigkeit von Diamant genutzt werden, sind weit fortgeschritten.

1.2 Versagensverhalten von keramischen Werkstoffen

Auf Grund seines Werkstoffverhaltens unter mechanischer Belastung kann polykristalliner CVD Diamant der Gruppe der keramischen Werkstoffe zugeordnet werden. Hier verhält sich CVD Diamant, hauptsächlich bedingt durch seine stark kovalente Bindungsstruktur und den polykristallinen Gefügebau, wie eine typische Keramik. Die wichtigsten Versagensarten von Keramiken im interessierenden Temperaturbereich nahe RT sind: Sprödbbruchversagen, unterkritisches Risswachstum unter statischer Belastung und zyklische Ermüdung [41]. Für diese Arbeit war das spontane Werkstoffversagen durch Sprödbbruch von Interesse, das in **Bild 1.4 a** in einem charakteristischen Spannungs-Dehnungs-Diagramm dargestellt ist. Die Sprödigkeit keramischer Werkstoffe ist durch ihren geringen Widerstand gegen Rissausbreitung bedingt. Typischerweise zeigen keramische Werkstoffe eine wesentlich höhere Empfindlichkeit gegen Zugbelastungen im Vergleich zu Druckbelastungen.

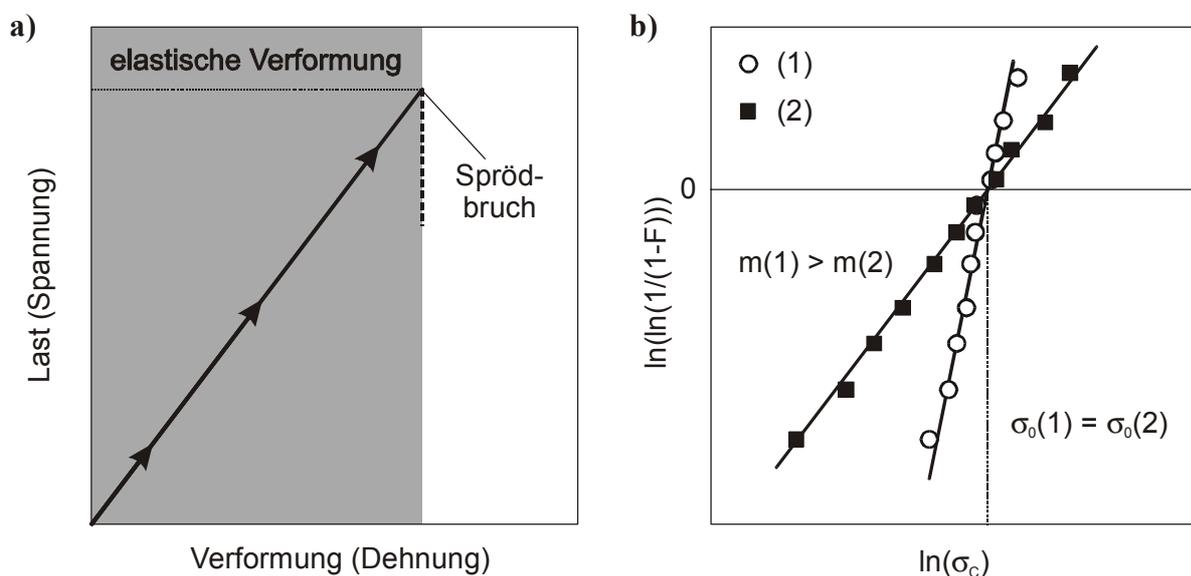


Bild 1.4: Charakteristisches Last-Verformungs-Diagramm (Spannungs-Dehnungs-Diagramm) für ein Werkstoffversagen durch Sprödbbruch (a) und schematische Darstellung des Weibull-Diagramms für zwei unterschiedliche Festigkeitsverteilungen (b).

Charakteristisch für ein sprödes Verhalten ist, dass sich an den Bereich der elastischen Verformung direkt das Werkstoffversagen durch Bruch anschließt, ohne dass zuvor plastische Verformung eintritt. Prinzipiell setzt sich der Spröbruch aus der Risseinleitung an einem Anriss im Werkstoff und der anschließenden Rissausbreitung zusammen. Große, im Gefüge vorhandene Fehler, wie zum Beispiel Einschlüsse, Poren, (Mikro-)Risse oder Oberflächen-defekte (z. B. Riefen), stellen den Ausgangspunkt der Risseinleitung dar. Die Rissausbreitung kann mit sehr hoher Geschwindigkeit und in polykristallinen Materialien entweder interkristallin oder transkristallin erfolgen. Dabei ist unter einem interkristallinen Bruch, die Rissausbreitung entlang von Korngrenzen(-flächen) zu verstehen, wogegen beim transkristallinen Bruch die Ausbreitung durch die Körner hindurch auf Spaltflächen verläuft.

Im Gegensatz zu den meisten Metallen, bei denen die mechanische Festigkeit durch plastische Formänderungen dominiert wird, wird die Festigkeit von keramischen Werkstoffen durch die im Werkstoff vorhandene Fehlerverteilung bestimmt. Keramisches Werkstoffversagen (und damit auch Bauteilversagen) geht von einem einzelnen, unter der gegebenen Belastung kritischen Fehler im Gefüge aus. Die Streuung bzw. die Verteilung dieser Fehler im Werkstoff bewirkt deshalb auch eine wesentlich stärkere Streuung der Festigkeitswerte im Vergleich zu Metallen. In den meisten Fällen kann die Verteilung der Festigkeit von keramischen Werkstoffen mit einer zwei-parametrischen Weibull-Verteilung nach Gleichung 1.1 beschrieben werden [42].

$$F(\sigma_c) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_c}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad 1.1$$

mit: F = Bruchwahrscheinlichkeit
 σ_c = Bruchfestigkeit
 σ_0 = charakteristische Festigkeit
 m = Weibull-Modul

Hierbei bezeichnet $F(\sigma_c)$ die Wahrscheinlichkeit, dass eine Probe oberhalb von σ_c spontan versagt. Die Weibull-Parameter, die charakteristische Festigkeit σ_0 und der Weibull-Modul m , beschreiben dabei vollständig die Streuung der Festigkeit eines Werkstoffs. Die anschauliche Darstellung dieser Parameter erfolgt in einem so genannten Weibull-Diagramm wie in **Bild 1.4 b** gezeigt. Zur Erlangung eines Weibull-Diagramms müssen die ermittelten Bruchfestigkeiten (für eine genügend große Anzahl von Proben) in aufsteigender Reihenfolge sortiert und je nach Rang mit einer Bruchwahrscheinlichkeit belegt werden (vgl. hierzu auch Kapitel 2.4.2). Im Weibull-Diagramm ist die Bruchwahrscheinlichkeit $\ln(\ln(1/(1-F)))$ in Abhängigkeit von der Bruchfestigkeit $\ln \sigma_c$ aufgetragen. Die charakteristische Festigkeit σ_0 ist

bei $\ln(\ln(1/(1-F))) = 0$ gegeben und der Weibull-Modul entspricht der Steigung der Ausgleichsgeraden. Nach der Norm ist für die Bestimmung der Weibull-Parameter das numerische Maximum-Likelihood-Verfahren zu verwenden [43].

Exemplarisch sind in **Bild 1.4 b** zwei Verteilungen gezeigt, denen zwar die gleiche charakteristische Festigkeit σ_0 zuzuweisen ist. Jedoch unterscheiden sie sich deutlich in der Steigung der Ausgleichsgeraden, gegeben durch den jeweiligen Weibull-Modul. Ein Werkstoff mit einem hohen Weibull-Modul, was einer großen Steigung der Geraden in der Weibull-Darstellung entspricht, zeichnet sich durch eine geringe Streuung der Festigkeitswerte aus. Typische Werte für den Weibull-Modul keramischer Werkstoffe von guter Qualität liegen bei $m > 10$. Die charakteristische Festigkeit σ_0 weist eine systematische Abhängigkeit von der Größe des (hochbelasteten) Probenvolumens auf, da die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von kritischen Gefügefehlern mit steigendem Proben- bzw. Bauteilvolumen zunimmt. Um diese Volumenabhängigkeit explizit zu berücksichtigen, kann Gleichung 1.1 umgeschrieben werden zu [42]:

$$F = 1 - \exp \left[- \frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_v} \right)^m \right] \quad 1.2$$

mit: V = (Proben-)Volumen
 V_0 = Einheitsvolumen
 σ_v = volumenunabhängige Festigkeit

Sind anstelle von Volumenfehlern Oberflächenfehler für die Risseinleitung verantwortlich, so müssen in Gleichung 1.2 die Volumengrößen durch Oberflächengrößen ersetzt werden. Liegt eine inhomogene Spannungsverteilung vor, müsste ein effektives Volumen anstelle des (Proben-)Volumens V bzw. eine effektive Oberfläche berücksichtigt werden. Durch diese Volumen- bzw. Oberflächenabhängigkeit der Festigkeit wird die Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus verschiedenen Untersuchungsverfahren erschwert. Für die Auslegung von keramischen Bauteilen anhand von Festigkeitsuntersuchungen müssen neben der erwähnten Skalierung bezüglich des Volumens bzw. der Oberfläche auch das individuelle Belastungsprofil des Bauteils sowie ein gewisser Sicherheitsfaktor in die Berechnung eingehen.

Für die Festigkeitsuntersuchungen keramischer Werkstoffe hat sich der 4-Punkt-Biegeversuch als günstig erwiesen und wurde in einer entsprechenden Norm definiert [44]. Die in dieser Norm vorgeschriebenen Werkstoffproben sind stäbchenförmig mit den Abmessungen $3 \times 4 \times 45 \text{ mm}^3$. Bei neuartigen Herstellungsverfahren für Hochleistungswerkstoffe sind diese geforderten Probenabmessungen teilweise überhaupt nicht oder nur sehr schwer erreichbar. Zudem muss auch die Entwicklung hin zu einer Miniaturisierung von Bauteilen beachtet werden, wie sie beispielsweise in der Mikrosystemtechnik oder Medizintechnik gefordert ist.

Die notwendigerweise erfolgte Entwicklung von miniaturisierten Verfahren zur Festigkeitsmessung orientiert sich meistens an den Prüfverfahren auf makroskopischer Ebene. So entstanden unter anderem der miniaturisierte 3- und 4-Punkt Biegeversuch und Kugel-auf-Ring Versuch. Erst durch solche Verfahren wurden mechanische Festigkeitsuntersuchungen an einigen Werkstoffen überhaupt möglich. Außerdem erlaubten diese Verfahren Werkstoffe in anwendungsrelevanten Abmessungen zu testen und somit den Einfluss der Miniaturisierung zu quantifizieren. Prinzipiell wäre durch die deutlich kleineren belasteten Volumina eine merkliche Festigkeitssteigerung zu erwarten, sofern die kritische Fehlerverteilung, die zum Materialversagen führt, unverändert bleibt. Jedoch fällt die erwartete relative Festigkeits-erhöhung durch die Miniaturisierung wesentlich geringer aus, da hauptsächlich durch das formgebende Bearbeitungsverfahren zusätzliche kritische Oberflächenfehler in den Werkstoff eingebracht werden [45]. Bis heute liegen noch keine genormten Bedingungen für diesen Mikrobereich bezüglich der zu verwendenden Prüfverfahren oder Probenabmessungen vor. Die jeweils gewählten Bedingungen werden deshalb hauptsächlich von der späteren Anwendung und von der Verfügbarkeit des Probenmaterials, sowohl hinsichtlich der Form, den Abmessungen und auch der Anzahl, bestimmt.

1.3 Grundlagen dielektrischer Eigenschaften

Unter einem idealen Dielektrikum ist ein Material zu verstehen, in dem eine elektromagnetische Welle unbegrenzt ausbreitungsfähig ist. Im Gegensatz hierzu sind ideale Leiter anzuführen, die ein Eindringen einer elektromagnetischen Welle verhindern und diese reflektieren. Im realen Dielektrikum breitet sich die elektromagnetische Welle mit einer vom Material abhängigen Geschwindigkeit, jedoch mit einer durch Absorption im Material gedämpften Feldstärke, aus. Von speziellem Interesse sind Dielektrika mit möglichst geringer Absorption bzw. niedrigen dielektrischen Verlusten im Höchstfrequenzbereich. Im interessierenden Frequenzbereich zwischen 10 GHz und 150 GHz liegen dabei die zugehörigen Wellenlängen im Bereich von ca. 30 mm bis 2 mm.

Bei der Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem Dielektrikum tritt diese grundsätzlich mit den geladenen Bestandteilen des Materials in Wechselwirkung. Durch das elektrische Feld werden die (orts-)gebundenen Ladungsträger ausgerichtet und das Material polariert. Die Kenngröße, die das dielektrische Materialverhalten beschreibt, ergibt sich aus dem Verhältnis der Verschiebungsdichte \mathbf{D} zur elektrischen Feldstärke \mathbf{E} und wird als komplexe Dielektrizitätszahl ϵ^* bezeichnet. Die komplexe Dielektrizitätszahl ist ein Tensor zweiter Stufe, der das anisotrope Ausbreitungsverhalten einer elektromagnetischen Welle im Material charakterisiert.

$$\frac{\mathbf{D}}{\varepsilon_0 \mathbf{E}} = \boldsymbol{\varepsilon}^* \quad 1.3$$

- mit: \mathbf{D} = Verschiebungsdichte
 \mathbf{E} = elektrische Feldstärke
 ε_0 = elektrische Feldkonstante
 $\boldsymbol{\varepsilon}^*$ = komplexe Dielektrizitätszahl

Für viele Materialien ist die Anzahl der drei unabhängigen Elemente im diagonalisierten Tensor auf Grund der Symmetrieeigenschaften ihrer Kristallgitter reduziert. Beispielsweise haben Saphir und Quarz mit einer trigonalen Kristallstruktur nur zwei unabhängige Elemente. Diese beiden Tensorelemente können bei Messungen im ordentlichen bzw. im außerordentlichen Strahl getrennt voneinander bestimmt werden. Bei kubischer Symmetrie des Kristalls, wie beispielsweise in Silizium und Diamant, sind alle Elemente im diagonalisierten Tensor gleich, so dass Gleichung 1.3 in diesem Fall eine skalare Beziehung ist. Auch die komplexe Dielektrizitätszahl $\boldsymbol{\varepsilon}^*$ ist folglich ein Skalar und gegeben durch Gleichung 1.4. Entsprechendes gilt für isotrope polykristalline Materialien. Das Verhältnis des Verlustfaktors ε'' zur Permittivität ε_r in Gleichung 1.5 wird als dielektrischer Verlusttangens $\tan\delta$ bezeichnet und ist anschaulich das Verhältnis von dissipierter Energie im Dielektrikum pro Schwingungsintervall zur mittleren gespeicherten Energie. Mit den Parametern Permittivität ε_r und dielektrischer Verlusttangens $\tan\delta$ kann das dielektrische Materialverhalten makroskopisch vollständig beschrieben werden.

$$\boldsymbol{\varepsilon}^* = \varepsilon_r + i\varepsilon'' = \varepsilon_r (1 + i \tan \delta) \quad 1.4$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_r} \quad 1.5$$

- mit: ε_r = Permittivität
 ε'' = Verlustfaktor
 $\tan\delta$ = dielektrischer Verlusttangens

Die Permittivität ist über die Clausius-Mossotti-Beziehung mit der mikroskopischen Polarisierbarkeit des Kristalls verbunden und stellt eine materialspezifische Kenngröße dar, die grundsätzlich von der Frequenz und der Temperatur abhängig ist [46]. Bei Materialien mit niedrigen Verlusten ist die Frequenzabhängigkeit der Permittivität auf Grund prinzipieller physikalischer Beziehungen (Kramers-Kronig-Relation) generell klein und vernachlässigbar. Desweiteren kann die Permittivität durch die Anwesenheit weiterer Phasen beeinflusst werden. Meistens ist eine exakte quantitative Beschreibung der effektiven Permittivität des Materials nicht zugänglich, sondern kann nur über Näherungslösungen beschrieben werden, da neben den Eigenschaften und dem Volumenanteil der Phasen auch noch die Lage der

einzelnen Phasen zueinander berücksichtigt werden muss [47]. Beispielsweise lässt sich die effektive Permittivität polykristalliner Materialien mit einer Restporosität (Porosität als 2. Phase) über Mischungsregeln quantifizieren [48].

Zum dielektrischen Verlusttangens tragen immer die materialspezifischen (intrinsischen) Verluste bei und stellen somit die im günstigsten Fall erreichbare untere Verlustgrenze dar. Zu diesen gehören grundsätzlich die Polarisierbarkeit des Materials auf Grund kollektiver Gitterschwingungen (Mehrphononenprozesse). Zusätzlich können auch freie Ladungsträger über ohmsche Verluste dazu beitragen, die bei thermischer Aktivierung über die Bandlücke intrinsischer Natur sind. Dies ist besonders bei Halbleitern mit geringer Bandlücke, wie zum Beispiel Silizium, von Bedeutung. In der Regel treten auch prozess- bzw. defektspezifische (extrinsische) Beiträge auf und erhöhen den dielektrischen Verlusttangens weit über das intrinsische Niveau hinaus. Die auftretenden Verluste (bzw. die Absorption) im Material ergeben sich aus der Trägheit der vorhandenen (quasi-)freien und gebundenen Ladungsträger beim Ausrichten im elektrischen Feld (ohmsche, Relaxations- und Resonanzpolarisationsverluste). Der Temperatur- und Frequenzgang des dielektrischen Verlusttangens ist charakteristisch für den jeweiligen dominierenden Verlustmechanismus im Material.

Verlustmechanismus	Temperatur- und Frequenzgang	Beispiele
Ohmsche Verluste (Absorption durch freie Ladungsträger)	$\tan\delta \propto f^{-1}$ $\tan\delta \propto \exp(-E_a/k_B T)$ mit charakt. Aktivierungsenergie E_a	Silizium* [49-51]
Relaxationsverluste	Lokales Verlustmaximum $\tan\delta_{\max}$ bei Temperatur T_{\max} bzw. Frequenz f_{\max} : $f_{\max} \propto \exp(-E_a/k_B T_{\max})$	Aluminiumoxid [52], Cordierit [53]
Resonanzpolarisationsverluste (Phononenabsorption)	$\tan\delta \propto f$ $\tan\delta \propto T^m$ mit $m \approx 1 \dots 5$	Alkalihalogenide* [54], Erdalkalifluoride* [55,56], Saphir* [57]

Tabelle 1.3: Wichtige Verlustmechanismen mit charakteristischem Temperatur- und Frequenzgang nach [58]. (k_B = Boltzmannkonstante, * = Einkristalle)

In **Tabelle 1.3** sind die wichtigsten Verlustmechanismen zusammen mit dem zugehörigen charakteristischen Temperatur- und Frequenzgang aufgeführt. Es ist jedoch zu beachten, dass in unterschiedlichen Temperatur- und Frequenzbereichen verschiedene Verlustmechanismen dominieren können, wodurch sich auch der charakteristische Temperatur- und Frequenzgang

ändert. Prinzipiell ist deshalb eine Extrapolation der dielektrischen Verluste auf andere Temperatur- und Frequenzbereiche problematisch.

Durch die Identifikation des vorherrschenden Verlustmechanismus kann das Material gezielt hin zu niedrigeren dielektrischen Verlusten optimiert werden, jedoch maximal bis zur intrinsischen Verlustgrenze. Diese Optimierung ist immer auf den jeweiligen spezifischen Absorptionsmechanismus ausgerichtet. Beispielsweise können durch die gezielte Vermeidung des Dotierungselements Magnesium in polykristallinen Aluminiumoxidkeramiken die Dipolverluste reduziert werden, so dass fast das Verlustniveau von einkristallinem Material (Saphir) erreicht wird [4]. Dagegen können extrinsische Ladungsträger in Silizium durch die gezielte Dotierung mit Gold an diesen Haftstellen gebunden und ihr Beitrag über ohmsche Verluste zu den dielektrischen Verlusten deutlich reduziert werden [51,59]. Die Beschreibung des Einflusses der Phasenzusammensetzung auf den dielektrischen Verlusttangens ist ähnlich komplex wie für die Permittivität und kann nur über Näherungslösungen erfolgen [47].

1.4 Transmissionsfenster für Hochleistungsmikrowellen

Für die Entwicklung von Fusionsanlagen der nächsten Generation sind Plasmaheizsysteme notwendig, die im Dauerstrichbetrieb (Continuous Wave, CW) Millimeterwellenleistung im Megawattbereich bereitstellen. Auf internationaler Ebene befindet sich derzeit das Tokamak-Projekt ITER (International Thermonuclear Experimental Reaktor) in Planung, bei dem eine Gesamtleistung von 40 MW im CW-Betrieb bei einer Frequenz von 170 GHz erforderlich sein wird. Für das momentan in Greifswald entstehende deutsche Stellarator-Projekt Wendelstein 7X (W7-X) sind 10 MW (CW) bei 140 GHz beabsichtigt. Die für beide Projekte angestrebten Gyrotrons mit einer Ausgangsleistung von 1-2 MW (CW) sind bis heute nicht verfügbar [2]. Kommerziell erhältliche Gyrotrons erfüllen derzeit von der bereitgestellten Leistung und von der Pulslänge her diese Anforderungen für die Plasmaheizsysteme von Fusionsanlagen noch nicht [60]. Leistungsbegrenzende Komponente der Hochleistungsmikrowellenröhre ist das Ausgangsfenster zur Auskopplung der Millimeterwelle.

In **Bild 1.5** ist schematisch ein Gyrotron mit quasioptischem Wellentypwandler dargestellt. Bezüglich der Wirkungsweise eines Gyrotrons sowie der einzelnen Komponenten sei auf die Literatur verwiesen [62]. Die im Gyrotronresonator angeregte Hohlleitermode hoher Ordnung ist für den Transport der Mikrowellenenergie in einer Übertragungsleitung zum eigentlichen Verbraucher auf Grund der komplexen Struktur ungeeignet (vgl. **Bild 1.5**). Eine verlustarme Übertragung (geringe Wandverluste) kann in einer quasi-optischen Leitung mit Spiegeln oder in einem gerillten (korrugierten) Rundhohlleiter mit einer Gaußschen Grundmode realisiert werden. Deshalb wird die Hohlleitermode über einen quasi-optischen Wellentypwandler in eine transportfähige Mode mit Gaußschem Strahlprofil überführt und durch das Gyrotronfenster in die Übertragungsleitung ausgekoppelt. Am Ende der Übertragungsleitung wird die

Millimeterwelle dann durch das Torusfenster in die Fusionskammer zur Heizung des Plasmas eingekoppelt. Somit werden beide Transmissionsfenster - das Gyrotron- und das Torusfenster - unter Vernachlässigung der Übertragungsverluste mit der gleichen Millimeterwellenleistung belastet. Es sei jedoch angemerkt, dass das Torusfenster durch seine Nähe zum Fusionsplasma einer Strahlenbelastung durch Neutronen und Gammaquanten ausgesetzt ist. Die Untersuchung dieser Strahlenbelastung auf die mechanischen, thermophysikalischen und dielektrischen Eigenschaften verschiedener potentieller Fenstermaterialien ist Gegenstand der Forschungsarbeiten am Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Materialforschung [63].

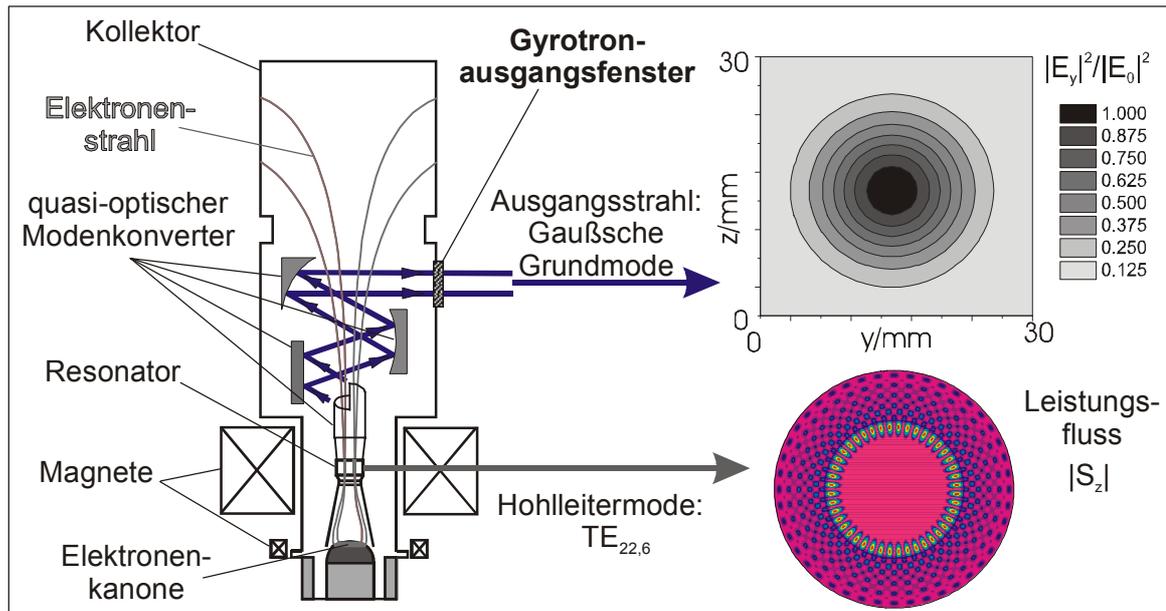


Bild 1.5: Schema eines Gyrotrons mit lateraler Auskopplung über einen quasioptischen Wellentypwandler (nach [61]).

Transmissionsfenster müssen zur Vermeidung störender Reflexionen der Millimeterwelle resonante Dicke aufweisen, das heißt, die Dicke ist ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge (Gleichung 2.23). Unter diesen Voraussetzungen ist die im Fenster absorbierte Leistung P_{abs} in der Näherung geringer Verluste gegeben durch Gleichung 1.6.

Die absorbierte Leistung wird folglich bei gegebener Frequenz und Leistung der eingestrahlten Millimeterwelle hauptsächlich von den dielektrischen Materialeigenschaften bestimmt. Da sich die Permittivität potentieller Fenstermaterialien nur in einem begrenzten Bereich ($\epsilon_r \approx 4-12$) unterscheidet (**Tabelle 1.4**) und im Allgemeinen nur schwer beeinflussbar ist, stellen die dielektrischen Verluste des Fenstermaterials, parametrisiert durch den dielektrischen Verlusttangens, die entscheidende Größe für die absorbierte Leistung dar. Die Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens können dabei für potentielle Fenstermaterialien mehrere Größenordnungen betragen, wie **Tabelle 1.4** deutlich macht.

$$P_{\text{abs}} = P_0 (1 + \epsilon_r) \pi \left(\frac{f}{c_0} \right)^2 d \tan \delta \quad 1.6$$

- mit: P_{abs} = absorbierte Leistung im Fenster
 P_0 = eingestrahelte Leistung der Millimeterwelle
 f = Frequenz (der Millimeterwelle)
 d = Scheibendicke (des Fensters)
 c_0 = Vakuumlichtgeschwindigkeit

Die im Fenster absorbierte Leistung führt zu einer Temperaturerhöhung. Das sich ergebende Temperaturprofil im Fenster wird prinzipiell von der Verteilung der eingestrahelten Leistung, der Wärmeleitfähigkeit des Fenstermaterials und des verwendeten Kühlsystems bestimmt. Die Temperaturgradienten im Fenster bewirken mechanische Spannungen, die zu einer thermisch induzierten Rissbildung und somit zum Versagen des Fensters führen können.

Material	struktureller Aufbau	Herstellungsverfahren	Permittivität ϵ_r	diel. Verlusttangens $\tan \delta$, 10^{-5}	R'-Parameter, R', Wmm^{-1}
CVD Diamant	polykristallin (gerichtet)	Gasphasenabscheidung (MPACVD)	5,67	1-100	2100
Saphir bei 80 K	einkristallin (diel. anisotrop, in opt. Achse orientiert)	aus Schmelze (Czochralski- bzw. Bridgman-Verfahren)	9,28	0,4-1	1400
Hochresist. Silizium	einkristallin (diel. isotrop)	aus Schmelze (Czochralski)	11,68	abhängig von Dotierung	300
h-BN	polykristallin (gerichtet)	pyrolytische Abscheidung	4,8-4,9	100	15
AlN	polykristallin (isotrop)	axial verdichtet + Flüssigphasensintern	8,4	> 50	15
Al ₂ O ₃	polykristallin (isotrop)	axial verdichtet drucklos gesintert	9,5-10	> 20	2-4

Tabelle 1.4: Charakteristisches Eigenschaftsspektrum potentieller Transmissionsfenstermaterialien für Hochleistungsmikrowellen [58].

Der Widerstand eines Materials gegen diese Versagensart wird durch den Thermoschockparameter R' in Gleichung 1.7 beschrieben. Je größer dieser Parameter ist, desto unempfindlicher ist das Material gegen thermisch induzierte Spannungen. Die potentiellen Fenster-

materialien sind in Tabelle 1.4 nach der Größe des Thermoschockparameters R' geordnet. CVD Diamant nimmt hierbei eine überragende Spitzenposition ein. Ein generalisiertes Kriterium für die Anwendbarkeit eines Materials als Transmissionsfenster für Hochleistungsmillimeterwellen wird durch die Kombination der dielektrischen Eigenschaften und dem Widerstand gegen thermisch induzierte Rissbildung zu einem Parameter erlangt (Gleichung 1.8). Dieser Parameter P_T wird als ‚Power Transmission Capacity‘ bezeichnet [2,64,65]. Für das Design eines Gyrotronausgangsfensters wird ein randgekühltes Einscheibenfenster bei RT bevorzugt. Eine Berechnung der Parameter R' und P_T unter diesen Bedingungen bei RT zeigt, dass nur CVD Diamant hierfür geeignet ist. Zwar wäre hochresistives Silizium prinzipiell auch bei RT einsatzfähig, jedoch ist die Gefahr eines ‚thermal runaway‘ durch den starken Anstieg der dielektrischen Verluste knapp oberhalb von RT zu groß [4].

$$R' = \frac{\sigma_c(1-\nu)\lambda}{E\alpha} \quad 1.7$$

$$P_T = \frac{R'\rho c_p}{(1+\epsilon_r)\tan\delta} = \frac{\sigma_c(1-\nu)\lambda\rho c_p}{E\alpha(1+\epsilon_r)\tan\delta} \quad 1.8$$

mit: R'	=	Thermoschockparameter
P_T	=	‚Power Transmission Capacity‘
σ_c	=	Bruchfestigkeit
λ	=	Wärmeleitfähigkeit
ν	=	Querkontraktionszahl
E	=	E-Modul
α	=	thermischer Ausdehnungskoeffizient
ρ	=	Dichte
c_p	=	spezifische Wärmekapazität

Durch das günstige Verhalten dielektrischer und thermophysikalischer Eigenschaften bei kryogenen Temperaturen könnten neben Diamant auch hochresistives Silizium und Saphir verwendet werden. Unter Verwendung der entsprechenden Materialdaten bei der Modellierung mittels Finite-Elemente-Methoden ergaben sich die in **Tabelle 1.5** aufgeführten Fensterkonzepte.

Aus den möglichen Fensterkonzepten ragen die zwei CVD Diamant Konzepte heraus, da neben der gewünschten Wasserkühlung am Rand sogar eine Leistungstransmission von 2 MW (CW) möglich ist. Die Auslegung des CVD Diamantfensters als Brewsterfenster eröffnet die Möglichkeit eines frequenzdurchstimmbaren Gyrotrons [61,140].

	Material	Fensterart	Querschnitt	Kühlung
1	Saphir/Metall	geteiltes Fenster	Rechteckig (100 x 100 mm ²)	intern wassergekühlt (RT) $\tan\delta = 2\cdot 5\cdot 10^{-4}$, $\lambda = 40 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
2 *	CVD Diamant	Einscheibenfenster	rund ($\varnothing = 80 \text{ mm}$)	wassergekühlt am Rand (RT) $\tan\delta = 2\cdot 10^{-5}$, $\lambda = 1900 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
3 *	CVD Diamant	Brewsterfenster	Elliptisch (152 x 63,5 mm ²)	wassergekühlt am Rand (RT) $\tan\delta = 2\cdot 10^{-5}$, $\lambda = 1900 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
4	Hochresistives Silizium	Einscheibenfenster	rund ($\varnothing = 80 \text{ mm}$)	gekühlt am Rand (230 K) $\tan\delta = 2,5\cdot 10^{-6}$, $\lambda = 230 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
5 *	Hochresistives Silizium	Einscheibenfenster	rund ($\varnothing = 80 \text{ mm}$)	LN ₂ gekühlt am Rand (77 K) $\tan\delta = 4\cdot 10^{-5}$, $\lambda = 1500 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
6	Saphir	Einscheibenfenster	Elliptisch (285 x 35 mm ²)	LN ₂ gekühlt am Rand (77 K) $\tan\delta = 6,7\cdot 10^{-5}$, $\lambda = 1000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
7 *	Saphir	Einscheibenfenster	rund ($\varnothing = 80 \text{ mm}$)	LNe/LHe gekühlt am Rand (77 K) $\tan\delta = 1,9\cdot 10^{-5}$, $\lambda = 2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

Tabelle 1.5: Fensterkonzepte für ein 1 MW (CW) Transmissionsfenster bei 170 GHz [66].

(* Konzepte auch für 2 MW geeignet)

1.5 Mechanische Festigkeit und dielektrische Eigenschaften von CVD Diamant

Durch den Fortschritt in der CVD Prozesstechnologie gelingt seit kurzem die Abscheidung mehrere hundert Mikrometer dicker, großflächiger und qualitativ hochwertiger CVD Diamantscheiben. Dieses Diamantmaterial hat im Hinblick auf eine Anwendung als Transmissionsfenster für Hochleistungsmillimeterwellen große Bedeutung erlangt. Zu den wichtigsten Einflussgrößen für ein Fenstermaterial – der Wärmeleitfähigkeit, der mechanischen Festigkeit und den dielektrischen Eigenschaften – liegen bei CVD Diamant zum Teil nur wenige systematische Untersuchungen vor. Lediglich zur Wärmeleitfähigkeit wurden bereits umfangreiche Grundlagenuntersuchungen durchgeführt, die entscheidend zum Verständnis des Gefügeeinflusses beigetragen haben [67-70].

Im Bereich der zerstörenden Werkstoffprüfung von CVD Diamantmaterialien wurden mehrfach in der Literatur (Biege-)Festigkeitswerte angegeben, jedoch unter Verwendung unterschiedlichster Prüfmethode: Berstversuch [5,71-77], Ring-auf-Ring Versuch [78,79], Kugelauf-Ring Versuch [78,80] und miniaturisierter 3-Punkt Biegeversuch [81-83]. Die hierbei ermittelten (Biege-)Festigkeitswerte weisen eine sehr große Bandbreite auf und differieren zwischen wenigen hundert Megapascal bis hin zu einigen Gigapascal (ca. 200 MPa bis 5 GPa). Speziell die extrem hohen Werte wurden vornehmlich für dünne Scheiben bzw. Filme im Mikrometerbereich ermittelt, die für diese Arbeit nur eine untergeordnete Bedeutung

haben [71,74,77]. Durch die Verwendung dieser vielfältigen Prüfmethode und Prüfgeometrien sind Absolutwerte für die Festigkeit von CVD Diamantmaterialien nicht direkt vergleichbar. Im Folgenden werden vornehmlich Abhängigkeiten bzw. Tendenzen für die **mechanische Festigkeit** von CVD Diamant dargestellt, die zudem mit einer ausreichenden Statistik belegt wurden.

Durch Biegeprüfmethode begünstigt wurden Festigkeitsunterschiede bezüglich der jeweils unter Zugbelastung stehenden Seite der Proben ermittelt. Typischerweise lagen die (Biege-)Festigkeitswerte für eine Prüfung mit zugbelasteter Keimbildungsseite oberhalb der Werte für die andere Orientierung (Wachstumsseite zugbelastet) [73,79,81-83]. In [82] wurde nahezu keine Orientierungsabhängigkeit des Weibull-Moduls festgestellt mit Werten um $m \approx 16$, wobei Probensätze mit gleicher Dicke geprüft wurden. Unter Verwendung von Proben unterschiedlicher Dicke wurden in [81,83] Werte für den Weibull-Modul zwischen $m = 6,5$ und 12 ermittelt, für die Prüforientierung mit zugbelasteter Wachstumsseite tendenziell die höheren Werte. Durch eine numerische Korrektur bezüglich der Dickenvariation wurde ein Weibull-Modul erlangt, der nur die materialinhärente Streuung der Festigkeit berücksichtigt. Die korrigierten Weibull-Moduln waren höher und erreichten Werte bis $m = 23$. Bei Untersuchungen zum Einfluss der Scheibendicke auf die (Biege-)Festigkeit muss bezüglich der (Prüf-)Orientierung unterschieden werden. Für eine Prüfung mit zugbelasteter Keimbildungsseite wurde generell eine Reduzierung der Festigkeit mit steigender Scheibendicke ermittelt [79,81,83]. Bei zugbelasteter Wachstumsseite wurde in [81,83] eine Abnahme der Festigkeit mit steigender Scheibendicke festgestellt und in [79] über nahezu konstante Festigkeitwerte auf niedrigem Niveau berichtet.

Durch eine Oberflächenbearbeitung der Wachstumsseite (Polierschritt) konnte in [79] eine Steigerung der Biegefestigkeit um fast 100 % erreicht werden. Keine signifikanten Unterschiede im Festigkeitsniveau wurden in [83] zwischen Proben mit unbearbeiteten und polierten Oberflächen gefunden, so dass von Volumenfehlern als vorherrschender kritischer Fehlerart ausgegangen wurde. Die Abmessung des kritischen Gefügefehlers in CVD Diamant wird auch im Vergleich zu der Scheibendicke als relativ groß eingestuft [75,76]. Sowohl Poren und Risse an den Korngrenzen [77,79] als auch Risse in Körnern [83] wurden als rissauslösende Gefügefehler interpretiert und die Korngröße als primär festigkeitsskalierend vermutet. Nach [72] können jedoch die Korngrenzen in CVD Diamant auf Grund der festgestellten sowohl trans- als auch interkristallinen Rissausbreitung nicht grundsätzlich als Schwachstelle angesehen werden.

Die Festigkeitseigenschaften von (natürlichem) einkristallinem Diamant unterscheiden sich von denen von polykristallinem CVD Diamant. Die Werte für die Festigkeit von mehrere hundert Mikrometer dickem CVD Diamant liegen deutlich unter dem Niveau von ein-

kristallinem Diamant mit einem Bruchfestigkeitswert von ca. 2,8 GPa [16]. Dieser Unterschied wurde vornehmlich mit dem Vorhandensein vergleichsweise großer Risse in CVD Diamant interpretiert. Die Risszähigkeit für CVD Diamant ist dagegen mit Werten von $K_{Ic} = 5,3-8,6 \text{ MPam}^{1/2}$ [5,76,78,80,84] um ca. den Faktor 2 größer als die von einkristallinem Diamant mit $K_{Ic} = 3,4 \text{ MPam}^{1/2}$ [16,78]. Für diesen höheren Widerstand gegen Rissausbreitung im polykristallinen Material werden die Korngrenzen verantwortlich gemacht [5].

Zu den **dielektrischen Eigenschaften** von CVD Diamant sind nur wenige Untersuchungsergebnisse veröffentlicht, insbesondere im interessierenden Frequenzbereich von ca. 1 GHz bis 200 GHz. Typischerweise wurden offene quasi-optische Resonatoren zur Bestimmung der dielektrischen Parameter (Permittivität ϵ_r , dielektrischer Verlusttangens $\tan\delta$) verwendet [5,6,63,85-87]. Am unteren Ende des Frequenzbereichs kamen auch geschlossene Resonatoren zum Einsatz [88]. Für die dielektrischen Verluste der CVD Diamantmaterialien wurden deutlich unterschiedliche Werte angegeben; der Bereich reicht von $\tan\delta \approx 10^{-2}$ bis $\tan\delta \approx 10^{-5}$ (RT). Der Nachweis von anwendungsnotwendigen niedrigen dielektrischen Verlusten ($\tan\delta \geq 10^{-4}$) gelang erstmals an CVD Diamantmaterial, das über ein MPACVD Verfahren hergestellt wurde [5,6]. Die dielektrischen Verluste von Materialien aus anderen Verfahren lagen bzw. liegen (bei derzeitigem Entwicklungsstand) deutlich über diesem Niveau [89,90]. Im Vergleich zu den dielektrischen Verlusten waren die Unterschiede für die Permittivität von CVD Diamantmaterialien unabhängig von dem jeweiligen Herstellungsverfahren mit Werten zwischen $\epsilon_r = 5,6$ und $5,8$ (RT) bzw. bis $\epsilon_r = 5,9$ [88] bei niedrigen Frequenzen im Hertzbereich vergleichsweise gering.

Dielektrische Untersuchungen an CVD Diamantmaterial mit anwendungsrelevant niedrigen dielektrischen Verlusten wurden nur an einzelnen, relativ kleinen Proben(-scheiben) durchgeführt (typischerweise Durchmesser < 70 mm, Dicke < 1 mm). Im Tieftemperaturbereich zwischen 70 K bis 340 K wurde in 6 bei einer Messfrequenz von 145 GHz nahezu keine Temperaturabhängigkeit der Permittivität festgestellt. Unabhängig von der jeweiligen Scheibe wurde für die Permittivität $\epsilon_r = 5,70 \pm 0,05$ gefunden. Ebenfalls keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit wurde für die dielektrischen Verluste ermittelt. Zwischen den einzelnen Scheiben gab es jedoch deutliche Unterschiede im Verlustniveau, wobei für die beste Diamantscheibe $\tan\delta \approx 3 \cdot 10^{-5}$ angegeben wurde. Eine Ausnahme stellte eine spezielle CVD Diamantscheibe dar, bei der ab 250 K eine starke Zunahme der dielektrischen Verluste registriert wurde, die jedoch auf thermisch aktivierte Ladungsträgern von Verunreinigungen (Bor) zurückgeführt werden konnte [91]. Die Vermutung, dass für die hohen dielektrischen Verluste von $\tan\delta \approx 2 \cdot 10^{-3}$ in einer Probe graphitartige Phasen verantwortlich sind, konnte mittels Ramanspektroskopie nicht verifiziert werden. Als mögliche Ursachen für die Unter-

schiede in den dielektrischen Verlusten von CVD Diamantmaterialien wurden die Anzahl an dunklen Einschlüssen (nicht-diamantartige Kohlenstoffphasen) [5,85,86] oder elektrisch aktive Verunreinigungen [86] genannt; systematische Untersuchungen hierzu fehlen jedoch. Bei einer Messfrequenz von 15 GHz wurde in [88] zwischen 75 K und 450 K ebenfalls keine signifikante Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste festgestellt. Für die Permittivität wurde nur ein geringer Anstieg von weniger als 2% registriert. Im Temperaturbereich oberhalb von RT bis 500 °C (bei ca. 170 GHz) wurde in [86] an einer CVD Diamantscheibe die Zunahme der Permittivität von $\epsilon_r = 5,67$ auf $\epsilon_r = 5,75$ registriert. Gleichzeitig stiegen die dielektrischen Verluste von RT bis 400°C um ca. 50 %, über 400°C bis 500°C nochmals um ca. 100 %.

In [5,85] wurde bei Messfrequenzen von 36 GHz, 72 GHz und 144 GHz kein eindeutiger Frequenzgang der dielektrischen Verluste festgestellt. Als mögliche Ursachen hierfür wurden der unterschiedliche Einfluss von Oberflächenbeiträgen zu den dielektrischen Verlusten bei den einzelnen Messfrequenzen und eventuell Inhomogenitäten angeführt. Die Permittivitätswerte lagen zwischen $\epsilon_r = 5,66$ und 5,83, bei Messfrequenzen nahe des resonanten Falls (d.h. resonante Probendicke) jedoch nur zwischen $\epsilon_r = 5,66$ und 5,68. In [86] (bei Frequenzen von 85 GHz und 170 GHz) und in [87] (bei Frequenzen von 44 GHz, 50 GHz, 77 GHz und 140 GHz) wurde an jeweils einer Diamantscheibe die Abnahme der dielektrischen Verluste mit steigender Frequenz festgestellt, Permittivitätswerte wurden nicht angegeben. Der Frequenzgang der dielektrischen Verluste wurde jeweils als reziproke Abhängigkeit interpretiert und daraus als Verlustmechanismus in CVD Diamant freie Ladungsträger von Verunreinigungen abgeleitet. Bei Frequenzen unterhalb des Gigahertzbereiches bis hin zum Hertzbereich bleibt die generelle Tendenz von steigenden Verlusten mit abnehmender Frequenz erhalten, jedoch mit einer schwächeren Abhängigkeit. Gleichzeitig nimmt die Permittivität von $\epsilon_r = 5,7$ auf 5,9 zu [88].

Begünstigt durch die verwendeten (quasi-)hemisphärischen Resonatoren wurden in [5,6,63,85] Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens bezüglich der Orientierung der Scheiben im Messsystem beobachtet. Dies wurde auf unterschiedliche Oberflächenbeiträge zu den dielektrischen Verlusten zurückgeführt, wobei speziell in [5,85] der bearbeiteten Wachstumsseite (Keimbildungsseite unbearbeitet) ein höherer Oberflächenbeitrag zu den dielektrischen Verlusten zuzuordnen war. Durch optimierte Reinigungsschritte der bearbeiteten Oberfläche konnten diese Beiträge jedoch deutlich reduziert werden [5].

Auch in perfektem (CVD) Diamant existiert eine intrinsische Verlustgrenze, jedoch wurde ein Beitrag intrinsischer Ladungsträger bei RT zu den dielektrischen Verlusten auf Grund der großen Bandlücke von 5,4 eV als nicht relevant eingestuft [6,86]. Das Niveau intrinsischer Verluste durch Mehrphononenabsorption ist derzeit nur von theoretischen Betrachtungen her

zugänglich, wobei ein Verlustniveau von $\tan\delta \approx 10^{-8}$ (RT) abgeschätzt wurde [92,93]. Deutlich über diesem Niveau und sogar auch über Werten für gute CVD Diamantmaterialien liegen die angegebenen dielektrischen Verluste in [78] für einen Naturdiamanten (Typ IIa) mit $\tan\delta \approx 60 \cdot 10^{-5}$ (bei RT, 35 GHz). Nach [5] könnte dieser Wert für Naturdiamant jedoch durch ungünstige Messbedingungen - speziell nicht-ideale Probengeometrie - entscheidend beeinflusst worden sein. Die ermittelte Permittivität für Naturdiamant mit $\epsilon_r = 5,61$ lag im Bereich der Werte von CVD Diamant [78,89].

1.6 Zielsetzung der Arbeit

Dieser Arbeit war zum Ziel gesetzt, den Einfluss des Gefüges auf die mechanische Festigkeit und die dielektrischen Eigenschaften von polykristallinem CVD Diamant im Hinblick auf einen Einsatz als Hochleistungstransmissionsfenster für Millimeterwellen zu untersuchen. Dabei sollten fortgeschrittene Diamantqualitäten aus drei europäischen Quellen zum Einsatz kommen, die ausschließlich über das MPACVD Verfahren hergestellt waren. Probenmaterial stand vom Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg, sowie den Firmen GEC Marconi Materials Technology, England und DeBeers Industrial Diamond Division, England zur Verfügung. Die individuelle Probenauswahl für die Untersuchungen zur mechanischen Festigkeit und den dielektrischen Eigenschaften war von der Intension geleitet, die Korrelation des Gefüges mit den Eigenschaften aufzuzeigen. Dementsprechend sollten diese Untersuchungen von einer systematischen Charakterisierung des Gefüges begleitet werden.

Unter Verwendung des Kugel-auf-Ring Versuchs sollte der Einfluss unterschiedlicher Faktoren auf die Biegefestigkeit untersucht und hieraus die kritischen Gefügeparameter für die mechanische Festigkeit abgeleitet werden. Dabei sollte die Oberflächenbearbeitung, die Orientierung, die Dicke und die Korngröße sowie die Qualität der Proben variiert werden. Mit Hilfe von offenen Resonatoren sollte die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften quantifiziert, sowie der Einfluss der Probenorientierung ermittelt werden. Darüber hinaus sollte durch die Realisierung eines ortsauflösenden Messsystems die Homogenität, speziell der dielektrischen Verluste in großflächigen Proben, bestimmt werden. Anhand dieser Untersuchungen sollte die gefügespezifische Ursache für die dielektrischen Verluste in CVD Diamant identifiziert werden. Abschließend sollten dann Folgerungen für die bevorstehenden Anwendungen, insbesondere als Transmissionsfenster für Hochleistungsmillimeterwellen, gezogen werden. Unter Berücksichtigung des Belastungsprofils sollten Lösungsvorschläge zur besten Vereinbarkeit der gefundenen Abhängigkeiten für die mechanische Festigkeit und die dielektrischen Eigenschaften aufgezeigt werden.

2 Versuchsmaterial und experimentelle Methoden

2.1 Versuchsmaterial

Für die Untersuchungen zur mechanischen Festigkeit und zu den dielektrischen Eigenschaften wurde Material unterschiedlicher Qualität, das ausschließlich über die MPACVD Verfahren abgeschieden wurde, ausgewählt. Entsprechende Angaben über das Versuchsmaterial differenziert nach Hersteller und Qualität sind in **Tabelle 2.1** und **Tabelle 2.2** zusammengestellt und durch ausgewählte charakteristische Eigenschaften ergänzt.

Qualität	GM-S	GM-W	DB-S	DB-W
Scheibendurchmesser, mm	11,1 – 14,1	11,1 - 12,1	12,0	11,4 –12,0
Scheibendicke, μm	130 - 880	110 - 930	310	260-440
Hersteller	GEC Marconi (GM)	GEC Marconi (GM)	De Beers (DB)	De Beers (DB)
Durchmesser der Ausgangs-scheiben, (\cong Substrat-durchmesser), mm	50	50	> 120	> 120
Abscheiderate, $\mu\text{m h}^{-1}$	10 – 15	2 – 4	k. A.	k. A.
optischer Eindruck	licht-undurchlässig, „schwarz“	transparent, „weiß“	licht-undurchlässig, „schwarz“	transparent, „weiß“
Anteil ‚nicht-diamantartig gebundener Kohlenstoff‘	mittel bis gering *	sehr gering *	mittel bis gering *	sehr gering *
Wärmeleitfähigkeit λ (RT), $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	1000-1500	1800-2000	1000-1100	1900-2200

Tabelle 2.1: Versuchsmaterial für mechanische Festigkeitsuntersuchungen und ausgewählte charakteristische Eigenschaften der Qualitäten [94-96] (* keine quantitativen Angaben vorhanden).

Für die Festigkeitsuntersuchungen standen Probensätze zweier unterschiedlicher Qualitäten zur Verfügung, die von GEC Marconi Materials Technology, Großbritannien (**GM**) innerhalb eines BRITE-EURAM-Projekts („MIRIAD“) gefertigt wurden. Die Differenzierung zwischen diesen Qualitäten wurde anhand des optischen Eindrucks vorgenommen: für die schwarze Qualität (Hersteller: ‚mechanical grade‘) wurde als Abkürzung **GM-S** und für die weiße Qualität (Hersteller: ‚optical grade‘) **GM-W** verwendet. Festigkeitsproben konnten für jede dieser beiden Qualitäten über einen größeren Dickenbereich untersucht werden, wobei jeweils nur die Dauer des Abscheideprozesses zur Einstellung der Enddicke variiert wurde.

Weitere spezifische Qualitäten von fortgeschrittenem CVD Diamantmaterial wurden von der Firma De Beers Industrial Diamond Division, Großbritannien (**DB**) hergestellt. Diese Werk-

stoffe besitzen unter dem Handelsnamen DIAFILM™ kommerzielle Bedeutung und wurden auf der Basis bilateraler Vereinbarungen im Rahmen der Gyrotronentwicklung für die Kernfusion zugänglich. Auch bei diesem Hersteller wurden zwei Qualitäten für die Festigkeitsuntersuchungen hinsichtlich des optischen Eindrucks differenziert, dies waren ebenfalls eine schwarze Qualität (Herstellerbezeichnung: ‚mechanical grade‘ DIAFILM) **DB-S** und eine weiße Qualität (Herstellerbezeichnung ‚optical grade‘ DIAFILM) **DB-W**.

Qualität	FHG-E	DB-E	DB-P
Scheibendurchmesser, mm	50	50-119	106
Scheibendicke, μm	470 - 540	1170 – 2740	1810 - 1860
Hersteller	Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik (FHG)	De Beers (DB)	De Beers (DB)
Durchmesser der Ausgangscheiben (\cong Substratdurchmesser), mm	50	> 120	> 120
Abscheiderate, $\mu\text{m h}^{-1}$	< 10 μm	k. A.	k. A.
optischer Eindruck	transparent, „weiß“	transparent, „weiß“	transparent, „weiß“
Anteil ‚nicht-diamantartig‘-gebundener Kohlenstoff	sehr gering	sehr gering	sehr gering
Wärmeleitfähigkeit λ (RT), $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$	2000	1900-2200	1900-2200

Tabelle 2.2: Versuchsmaterial für dielektrische Untersuchungen und ausgewählte charakteristische Eigenschaften der Qualitäten [70,96,97] (* keine quantitativen Angaben vorhanden).

Wegen der hohen Mikrowellenabsorption schwarzer Qualitäten (vgl. Kapitel 0) wurde die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften fast ausschließlich an Material durchgeführt, das vom optischen Eindruck einer weißen Qualität zuzuordnen war. Dennoch ergaben sich für Material von De Beers zwei Qualitätsklassen: eine Entwicklungsqualität **DB-E** und eine Produktionsqualität **DB-P**. Die Entwicklungsqualität DB-E umfasst einen Satz von Scheiben, bei denen eine fortschreitende Materialentwicklung hinsichtlich günstiger dielektrischer Eigenschaften - insbesondere niedrige dielektrische Verluste - über eine gezielte Modifikation der Abscheideparameter verfolgt wurde. Die Zusammensetzung des Probensatzes orientierte sich ganz an der Bestimmung der dielektrischen Parameter und der Diskussion ihrer werkstoffspezifischen Ursachen. Die Prozess Erfahrung aus der Herstellung der Entwicklungsqualität DB-E wurde eingesetzt, um großflächige Scheiben mit reproduzierbaren Eigen-

schaften kostengünstig abzuscheiden, wobei reduzierte Anforderungen an die Höhe der dielektrischen Verluste (typisch $\tan\delta < 5 \cdot 10^{-5}$) akzeptiert wurden [97]. Dieser Satz von Proben wurde in der Produktionsqualität DB-P zusammengefasst.

Das Qualitätsspektrum für die Untersuchung dielektrischer Eigenschaften wurde durch weißes Probenmaterial ergänzt, das in einem neuartigen Reaktortyp, einem so genannten Ellipsoidreaktor, beim Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik, Freiburg (FHG), abgeschieden wurde [30,31]. Zwei exemplarische Scheiben aus entsprechender Entwicklungsqualität, bezeichnet als **FHG-E**, wurden in dieser Arbeit betrachtet.

Dem Abscheideprozess im Reaktor schlossen sich weitere Prozessschritte an, bis die endgültige Probenform vorlag, wobei die Reihenfolge dieser Prozessschritte je nach Hersteller verschieden war. Ein Schritt bestand immer darin, die primär abgeschiedenen Scheiben chemisch vom Substrat abzulösen, um freistehende Ausgangsscheiben zu erhalten. Andere Nachbearbeitungsschritte waren zum Teil Läpp- und Polierprozesse der Oberflächen, sowie die Probennahme mittels Laserschneiden aus den Ausgangsscheiben. Die Oberflächen des Probenmaterials für die Festigkeitsuntersuchungen waren standardmäßig unbearbeitet. Zum Studium des Einflusses spezifischer Nachbearbeitungsschritte (Läppen, Polieren) auf die mechanische Festigkeit wurden Scheiben mit entsprechend vom Hersteller bearbeiteten Oberflächen verwendet (Kapitel 3.3.2.2). Generell war für die dielektrischen Untersuchungen eine Nachbearbeitung der rauen Oberflächen auf der Wachstumsseite des Probenmaterials notwendig, um störende Streuverluste bei den Messungen auszuschließen. Deshalb wurden die Proben entweder mit polierten (FHG-E) oder mit geläpften Wachstumsseiten (DB-E und DB-P) geliefert. Die Oberflächen der Keimbildungsseiten waren für Proben der Qualität FHG-E unbearbeitet und bei Proben der Qualitäten DB-E und DB-P geläpft, wobei der Materialabtrag von der Keimbildungsseite typischerweise bei $d_{KS} \approx 75 \mu\text{m}$ lag. Bei einzelnen Proben wurde der Materialabtrag von der Keimbildungsseite zur Untersuchung des Einflusses auch individuell verschieden vorgenommen (Kapitel 3.4.1.1).

Für die Festigkeitsuntersuchungen erfolgte eine Probennahme aus den Ausgangsscheiben mittels Laserschneiden, die bei den Qualitäten GM-S und GM-W nach den in **Bild 2.1** dargestellten Schnittplänen durchgeführt wurden. Auf Grund der Ergebnisse der ersten Festigkeitsuntersuchungen an Proben, die nach Schnittplan 1 entnommen wurden, wurde Schnittplan 2 entwickelt um eine größere Anzahl an Proben zu erhalten. Bei einzelnen Ausgangsscheiben standen nicht alle herausgetrennten Proben zur Verfügung, da vom Hersteller Proben für eigene Studien benötigt wurden. Dies traf vor allem auf Scheibenmaterial mit großer Dicke zu, wobei hier neben Scheiben mit 11 mm auch Einzelne mit 12 mm Durchmesser geliefert wurden.

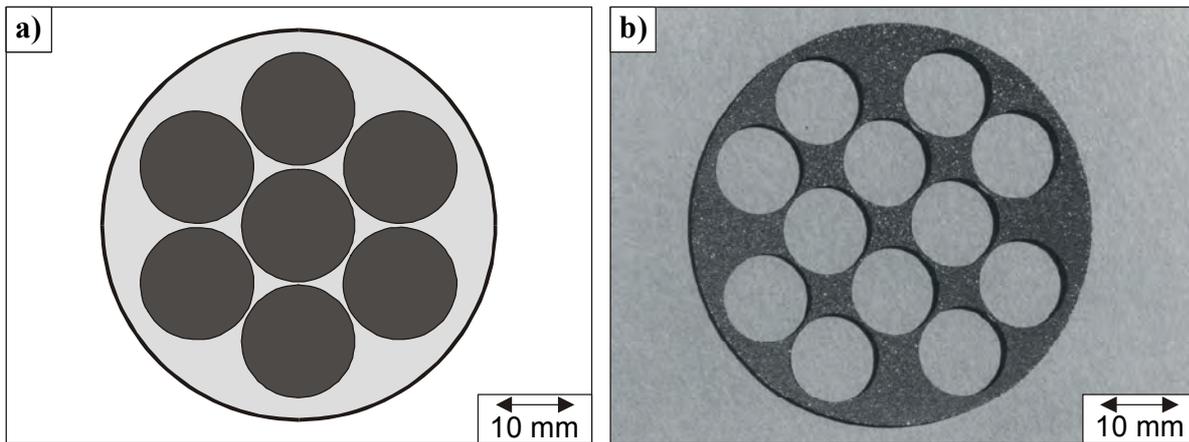


Bild 2.1: Schnittpläne für die Probennahme aus Ausgangsscheiben mit 50 mm Durchmesser (a) Schnittplan 1 (schematisch), 7 Scheiben mit ca. 14 mm Durchmesser und (b) Schnittplan 2 (LM_A -Aufnahme), 12 Scheiben mit ca. 11 mm Durchmesser.

Die Festigkeitsproben der Qualitäten DB-S und DB-W wurden aus den Ausgangsscheiben mit einem Durchmesser von mehr als 120 mm an nicht spezifizierten Positionen herausgeschnitten. Zur Benennung der betrachteten Scheiben verwendet diese Arbeit zwei spezifische Klassifikationen. Das Probenmaterial für die Festigkeitsuntersuchungen wird entsprechend der primär abgeschiedenen Scheibenqualität bezeichnet mit zusätzlicher Angabe der mittleren Scheibendicke d_a (Kapitel 3.1.1) in Einheiten von Mikrometern (z. B. GM-S-879, Scheibe schwarzer Qualität vom Hersteller GEC Marconi mit einer mittleren Scheibendicke von 879 μm). Der Probensatz für die dielektrischen Untersuchungen wurde mit fortlaufenden Nummern zu den jeweiligen Qualitäten versehen. (z. B. DB-E-7, Scheibe Nummer 7 der Entwicklungsqualität vom Hersteller De Beers).

2.2 Bestimmung der Probengeometrie und –topographie

Die Bestimmung der Scheibendicke d von Probenmaterial mit geläppter bzw. polierter Oberfläche auf der Wachstumsseite, das heißt unter anderem alle Proben für dielektrische Untersuchungen, wurde mittels einer Mikrometerschraube mit kugelförmigen Tastköpfen durchgeführt. Nur bei Probenmaterial mit unbearbeiteter Wachstumsseite für die Festigkeitsuntersuchungen wurde die Dickenbestimmung anhand von REM-Aufnahmen (Kapitel 2.3.1) der Bruchflächen durchgeführt. Als Scheibendicke d wurde der Abstand zwischen der Oberfläche auf der Keimbildungsseite und der Linie der Profiltäler auf der Wachstumsseite definiert. Diese Vorgehensweise, die in **Bild 2.2 a** schematisch dargestellt ist, war notwendig, da die Wahrscheinlichkeit des Versagens an der dünnsten Stelle am höchsten ist. Die mittlere Dicke d_a der Scheibe, aus der die einzelnen Proben für die Festigkeitsuntersuchungen mittels

Laserschneiden herausgetrennt wurden, wurde durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes der Einzelscheibendicken d ermittelt. Die Variation der Dicke über den gesamten Probenquerschnitt für dielektrisches Probenmaterial lag typischerweise unter $\pm 5 \mu\text{m}$ (Herstellerangabe und eigene Messungen), so dass die Angabe der Scheibendicke d (entspricht hier der mittleren Scheibendicke d_a) auf $10 \mu\text{m}$ -Einheiten gerundet erfolgte. Der Durchmesser des scheibenförmigen Probenmaterials wurde mittels einer Schieblehre ermittelt. Die Quantifizierung der Durchbiegung von Proben für die Festigkeitsuntersuchungen wurde mittels eines Laserprofilometers der Firma UBM (Typ Microfocus) berührungslos durchgeführt. Primär erfolgte eine Linienabtastung auf der Keimbildungsseite über dem Probendurchmesser. Die Mittendurchbiegung h_d einer scheibenförmigen Probe ergab sich aus der Höhendifferenz zwischen einer Ausgleichsgeraden durch die zwei Randpunkte und der Scheibenmitte (**Bild 2.2 b**). Betrag die Mittendurchbiegung weniger als das 10^{-4} -fache des Scheibendurchmessers (entspricht etwa $1 \mu\text{m}$ Mittendurchbiegung für die untersuchten Scheiben), so wurde die Durchbiegung der Proben als vernachlässigbar angesehen. Bei höheren Werten für die Mittendurchbiegung wurde ein dreidimensionales Oberflächenprofil der Keimbildungsseite mit ca. 65000 Einzelmesspunkten erstellt.

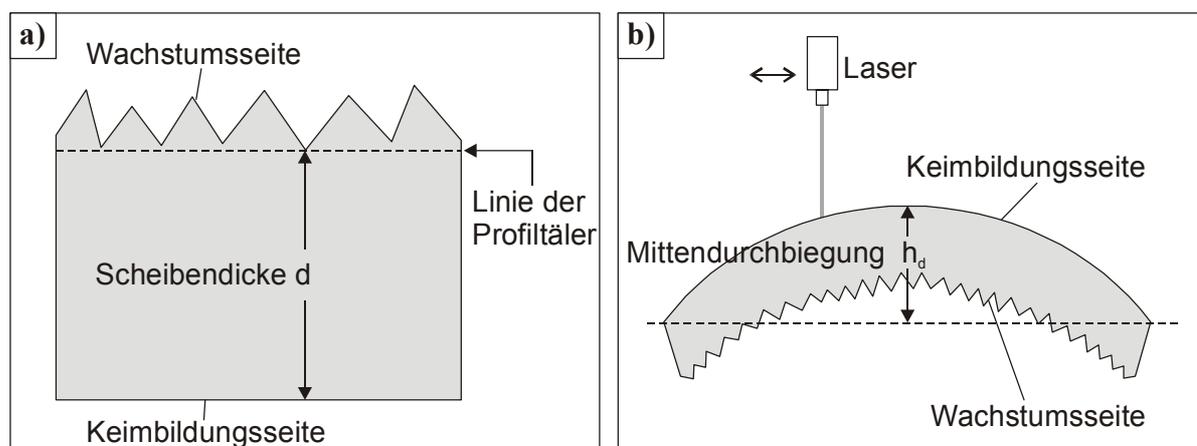


Bild 2.2: Schematische Darstellung (a) der Bestimmung der Dicke d von Proben mit unbearbeiteter Wachstumsseite und (b) der Mittendurchbiegung h_d von Proben.

Für die Bestimmung der Oberflächenrauheit des Probenmaterials stand ein elektrisches Tastschnittgerät der Firma Hommel am Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe (TH) zur Verfügung [98]. Als Kenngrößen für die Probenoberflächen wurden der arithmetische Mittenrauwert R_a und die Rautiefe R_t bestimmt, die als arithmetischer Mittelwert von 4 Einzelmessungen bestimmt wurden [99]. Für die Oberflächen der Keimbildungsseiten, sowie für geläppte bzw. polierte Wachstumsseiten von Proben wurde eine Messstrecke von $1,5 \text{ mm}$ mit einer Tastgeschwindigkeit von $0,15 \text{ mm s}^{-1}$ geprüft. Für Wachstumsseiten im

unbearbeiteten Zustand wurden die Rauheitskennwerte mit einer Tastgeschwindigkeit von $0,5 \text{ mm s}^{-1}$ auf einer Messstrecke von 4,8 mm bestimmt.

2.3 Verfahren zur Gefügecharakterisierung

2.3.1 Mikroskopische Verfahren

Für licht- und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen (LM, REM) wurden die Proben zum Teil einem Reinigungszyklus unterworfen, der eine sukzessive Behandlung der Proben in einer Tensidlösung, in kochendem Königswasser, in kochendem Wasser (dest.) und in Isopropanol im Ultraschallbad beinhaltete.

Für die Aufnahme von Sekundärelektronenbildern wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Firma Joel (Typ JSM-840) verwendet, das mit Beschleunigungsspannungen von 2 bis 15 kV betrieben wurde. Speziell bei hohen Beschleunigungsspannungen war eine Beschichtung der Proben mit einer wenige Nanometer dünnen Goldschicht notwendig, um Aufladungseffekte zu vermeiden. Für die Bestimmung der Korngröße und der Probendicke wurden die Flächennormalen der zu untersuchenden Oberfläche immer parallel zum einfallenden Elektronenstrahl ausgerichtet. Ansonsten wurden die Proben, teilweise zur Optimierung des Kontrastes, quer zu dieser Richtung gekippt.

Für die lichtmikroskopischen Untersuchungen stand ein Mikroskop der Firma Olympus (Typ BX60) am Institut für Werkstoffkunde II der Universität Karlsruhe (TH) zur Verfügung, das im Durchlichtmodus (LM_D) betrieben wurde. Außerdem wurde ein Auflichtmikroskop (LM_A) der Firma Reichert-Jung (Typ Polyvar2Met) verwendet.

2.3.2 Korngrößenanalyse

Für die geometrische Beschreibung der Körner im CVD Diamant wurden zwei charakteristische Kornabmessungen verwendet, um die ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der Gefügeausbildung mit lang gestreckten Körnern in Wachstumsrichtung, das heißt senkrecht zur Scheibenoberfläche, adäquat zu parametrisieren. Als kolumnare Korngröße wird die Kornabmessung parallel zur Wachstumsrichtung (entspricht der Länge der säulenartigen Körner) und als laterale Korngröße der Durchmesser der säulenartigen Körner bezeichnet. Von besonderem Interesse für diese Arbeit war die Veränderung der lateralen Korngröße mit steigender Scheibendicke.

Die Bestimmung der mittleren lateralen Korngröße $d_{KG,l}$ wurde über das Linienschnittverfahren anhand von Gefügeaufnahmen der Wachstums- und der Keimbildungsseiten der Proben durchgeführt. Bei Probenmaterial mit unbearbeiteter Wachstumsseite wurden anhand der Topographie der Oberfläche die einzelnen Körner bzw. Korngrenzen identifiziert. Bei bearbei-

teten Oberflächen konnte durch eine kurzzeitige thermische Ätzung bei 750°C an Luft die Sichtbarkeit der Korngrenzen teilweise verbessert werden.

$$d_{\text{KG},l} = \frac{z_G L_G}{(n_K - 1)V_V} \quad 2.1$$

mit: $d_{\text{KG},l}$ = mittlere laterale Korngröße
 z_G = Anzahl der Geraden
 L_G = Länge der Geraden
 n_K = Anzahl der Schnittpunkte mit Korngrenzen
 V_V = Vergrößerungsfaktor

Beim Linienschnittverfahren werden z_G parallele Geraden der Länge L_G eingezeichnet und die Anzahl der Schnittpunkte mit Korngrenzen n_K ermittelt. Unter Berücksichtigung der Vergrößerung der Aufnahme V_V ist die mittlere laterale Korngröße $d_{\text{KG},l}$ durch Gleichung 2.1 gegeben [100].

2.3.3 Röntgenographische Analyse

Zur Bestimmung der Phasenzusammensetzung und der Vorzugsorientierung von Probenmaterial wurde ein Röntgendiffraktometer (XRD) der Firma Siemens (Typ D500) mit einer Cu-Anode verwendet. Zur Erzeugung der Cu- $K_{\alpha 1}$ -Anregungsstrahlung wurde die Röntgenröhre mit einer Beschleunigungsspannung von 45 kV und einem Strom von 25 mA betrieben. Die XRD-Spektren wurden im Winkelbereich zwischen 40° und 95° mit Schrittweite von 0,005° und einer Messzeit von 3 s pro Schritt aufgenommen. Anschließend wurden die Spektren digital bezüglich des Untergrundes und der $K_{\alpha 2}$ -Strahlung korrigiert und auf den intensivsten Peak normiert. Unter Verwendung der Intensitäten und Gitterkonstanten gemäß JCPDS-Kartei (Joint Comitee on Powder Diffraction Standards) erfolgte die Phasenzuordnung, wobei speziell für Diamant die relative Intensitätsverteilung eines Diamantpulvers verwendet wurde [101]. Durch die Beugung der Cu- K_{β} -Strahlung, die durch den eingesetzten Ni-Filter nicht vollständig absorbiert werden konnte, traten zum Teil weitere Peaks auf, die jedoch im Spektrum explizit gekennzeichnet wurden.

2.3.4 FT-IR-Ramanspektroskopie

Die Bestimmung der Bindungszustände der Kohlenstoffatome wurde mittels Fourier-Transformations-Infrarot- (FT-IR-) Ramanspektroskopie durchgeführt. Hierfür wurde ein Spektrometer IFS 55 der Baureihe EQUINOX® mit einem FT-Raman-Modul FRA 106 der Firma Bruker am Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik in Freiburg verwendet. Die Ramanspektren wurden bei Raumtemperatur in Rückstreugeometrie im Wellenzahlbereich von 500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} aufgenommen. Zur Anregung der Ramanstreustrahlung

wurde ein Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von $1,064 \mu\text{m}$ gewählt, der im Vergleich zur Anregung mit kurzwelligerem Licht zu einer höheren Sensitivität gegenüber sp^2 -gebundenem Kohlenstoff führt [102,103]. Der Laserstrahl war auf die Wachstumsseite der Proben gerichtet mit einem Fokussdurchmesser von ca. $100 \mu\text{m}$ auf der Probenoberfläche. Zur Erhöhung der Intensität des Streulichts war eine Aluminiumfolie auf der Keimbildungsseite angebracht. Die spektroskopischen Untersuchungen wurden an ausgewählten Proben durchgeführt, wobei die Auswahl der Proben und der individuellen Messpositionen anhand der Ergebnisse ortsaufgelöster Messungen der dielektrischen Verluste getroffen wurde (vgl. Kapitel 3.4.2.1). Unterschiedliche Messpositionen in einer Probe wurden durch die laterale Verschiebung der Probe bezüglich des anregenden Laserstrahls eingestellt.

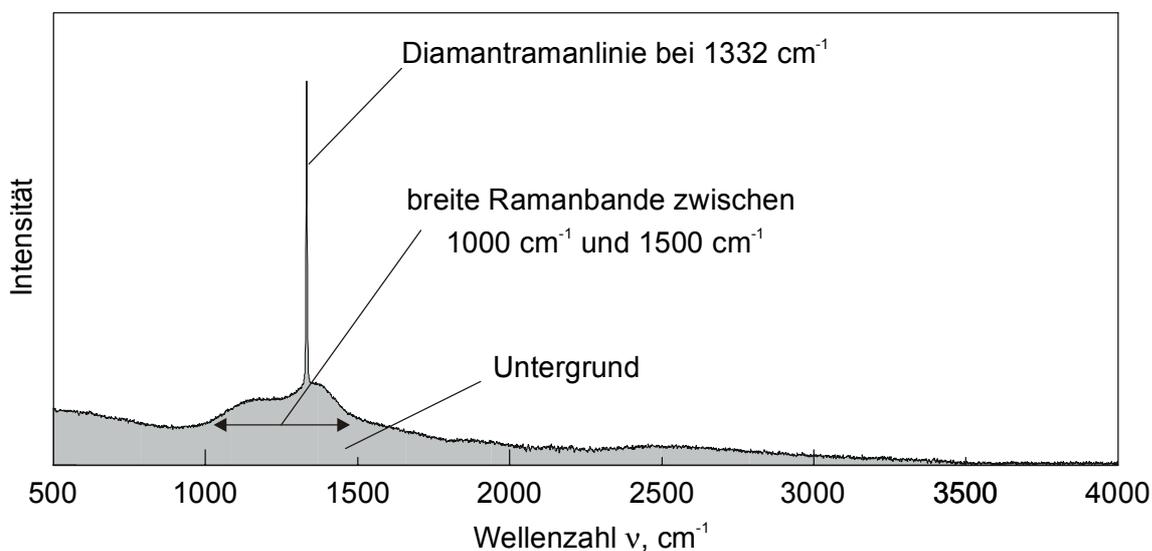


Bild 2.3: Typisches FT-IR-Ramanspektrum eines CVD Diamanten.

In **Bild 2.3** ist ein typisches FT-IR-Ramanspektrum von CVD Diamant dargestellt. Die Intensität im interessierenden Wellenzahlbereich setzt sich typischerweise aus drei Anteilen zusammen: Streustrahlung von diamantartig (sp^3 -)gebundenem Kohlenstoff, Streustrahlung von graphitisch (sp^2 -)gebundenem Kohlenstoff und einem Untergrund. Neben der scharfen Linie des Diamant bei ca. 1332 cm^{-1} tritt eine breite Ramanbande zwischen ca. 1000 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} auf, die in der Literatur (amorphen bzw. mikrokristallinen) sp^2 -gebundenen Kohlenstoff(-Phasen) zugeordnet wird [102]. Aus den aufgenommenen Spektren wurde digital die Peakposition und Halbwertsbreite der Diamantramanlinie FWHM sowie die Gütezahl Q_D nach Gleichung 2.2 für die untersuchte Probe bzw. Probenposition ermittelt. Zur Bestimmung der Gesamtfläche $A_{\text{Diam}} + A_{\text{sp}^2}$, die den Nenner in Gleichung 2.2 bildet, wurde der Untergrund der breiten Ramanbande über Stützpunkte oberhalb und unterhalb dieser breiten Ramanbande parabelförmig korrigiert und das Spektrum zwischen 1030 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} integriert. Die Fläche des Diamantpeaks A_{Diam} wurde im Wellenzahlbereich von

1320 cm^{-1} bis 1346 cm^{-1} bestimmt, wobei die Grundlinie des Diamantpeaks linear an das Spektrum oberhalb und unterhalb der Diamantlinie angepasst wurde.

$$Q_D = \frac{A_{\text{Diam}}}{A_{\text{Diam}} + A_{\text{sp2}}} \cdot 1000 \quad 2.2$$

mit: Q_D = Gütezahl
 A_{Diam} = Fläche der Ramanlinie von Diamant
 A_{sp2} = Fläche der breiten Ramanbande

Tritt die breite Ramanbande im Spektrum nicht auf, wird die Gütezahl maximal und nimmt den Wert $Q_D = 1000$ an. Die Gütezahl kann somit als Maß für die „Phasenreinheit“ von CVD Diamant verstanden werden.

2.4 Bestimmung der Biegefestigkeit

2.4.1 Kugel-auf-Ring Prüfstand und Versuchsdurchführung

Die Untersuchung der mechanischen Festigkeit wurde in einer Universalprüfmaschine der Firma UTS Testsysteme (Typ UTS2) im miniaturisierten Kugel-auf-Ring Versuch bei Raumtemperatur durchgeführt. Der schematische Aufbau des Prüfstandes, sowie die Kugel-auf-Ring Geometrie sind in **Bild 2.4** dargestellt.

Das Verhältnis der Durchmesser des Auflagerrings und der Kugel wurde für alle Versuche auf $D_{\text{Ring}}/D_{\text{Kugel}} = 2/1$ fixiert. In der optimierten Versuchsgeometrie war der Durchmesser des Auflagerrings standardmäßig $D_{\text{Ring}} = 10$ mm; nur für die einführenden Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenqualität betrug dieser $D_{\text{Ring}} = 8$ mm. Zu Beginn der Versuche wurde die Probe je nach gewählter (Prüf-)Orientierung WS bzw. KS mit der Wachstumsseite oder der Keimbildungsseite auf den Auflagerring gelegt und zentrisch positioniert. Über den Spindeltrieb wurde die Traverse kontinuierlich abgesenkt und so die Belastung über die Kugel auf die Probe aufgebracht. Zur Vermeidung von unterkritischem Risswachstum wurden die Versuche in Anlehnung an [104] mit Belastungsgeschwindigkeiten von ca. 200 – 500 MPa s^{-1} so durchgeführt, dass die ansteigende Prüfkraft innerhalb von wenigen Sekunden zum Bruch der Proben führte. Während der Versuche wurde die Prüfkraft F über die Kraftmessdose kontinuierlich registriert. Um die für die Variation der Scheibendicken notwendigen unterschiedlichen Prüfkraft sensitiv detektieren zu können, wurden je nach Probenabmessung Kraftmessdosen für einen Messbereich von 100 N, 500 N oder 2000 N verwendet. Die ermittelte Höchstkraft F_{max} beim Bruch, der Probendurchmesser D und die nach Versuchsende mit den in Kapitel 2.2 dargestellten Methoden bestimmte Scheibendicke d wurden bei der im folgenden Kapitel erläuterten Versuchsauswertung verwendet.

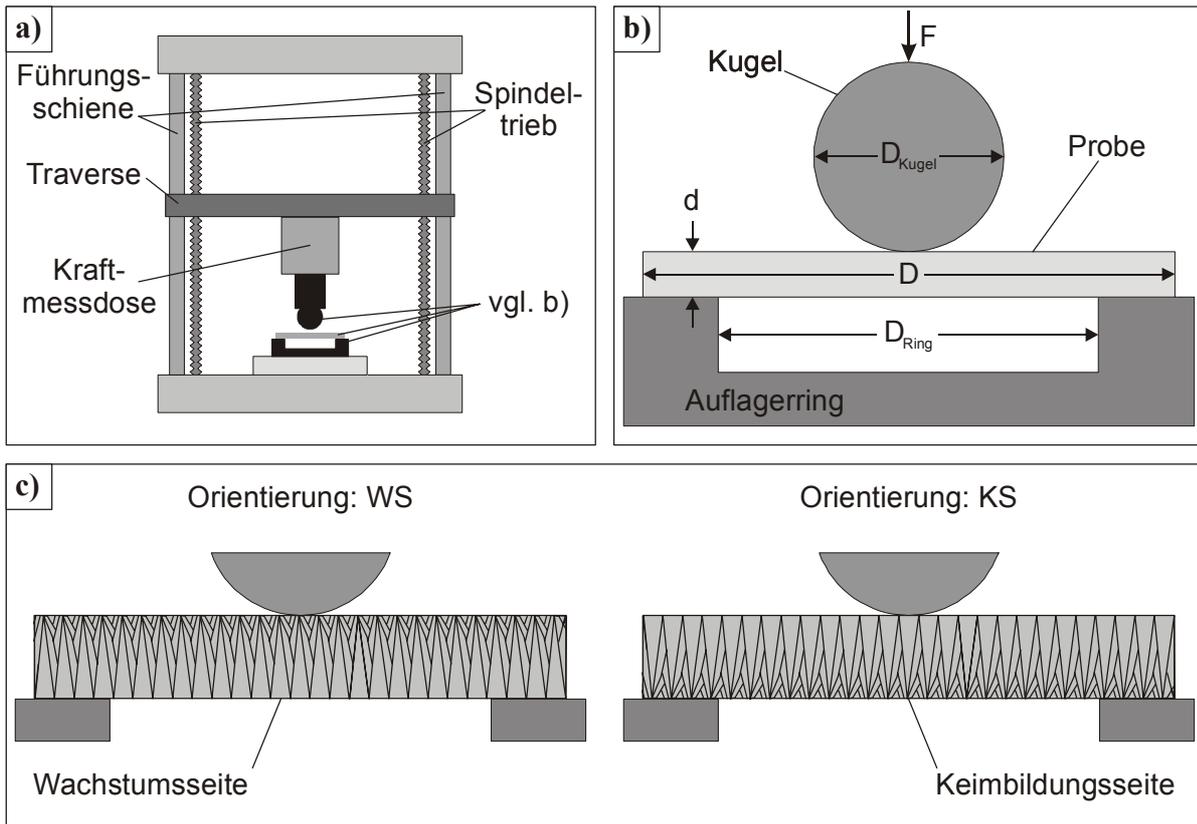


Bild 2.4: Schematische Darstellung des Gesamtprüfstandes (a), der Kugel-auf-Ring Geometrie (b) und der (Prüf-)Orientierung (c).

2.4.2 Versuchsauswertung

Die achsensymmetrische Biegung der scheibenförmigen Probe führte zu radialen und tangentialen Zugspannungen auf der dem Ring zugewandten Seite der Proben. Für eine homogen konzentrische Belastung sind die maximalen radialen und tangentialen Zugspannungen innerhalb dieses homogen belasteten Bereichs gleich.

$$\sigma = \frac{3F_{\max}(1 + \nu_{\text{Diam}})}{4\pi d^2} \left[1 + 2\ln\left(\frac{D_{\text{Ring}}}{D_{\text{F,äq}}}\right) + \frac{1 - \nu_{\text{Diam}}}{1 + \nu_{\text{Diam}}} \left(1 - \frac{D_{\text{F,äq}}^2}{2D_{\text{Ring}}^2} \right) \frac{D_{\text{Ring}}^2}{D^2} \right] \quad 2.3$$

- mit: F_{\max} = Höchstkraft beim Bruch
 d = Scheibendicke
 D = Durchmesser der Probe
 D_{Ring} = Durchmesser des Auflagerrings
 $D_{\text{F,äq}}$ = Äquivalentdurchmesser
 ν_{Diam} = Querkontraktionszahl der Probe

Außerhalb fallen sowohl die radialen als auch die tangentialen Spannungen mit zunehmendem Abstand vom Scheibenmittelpunkt stark ab ($\sigma \propto \ln[1/(\text{Abstand zum Scheibenmittelpunkt})]$),

so dass ein Versagen dort unwahrscheinlich ist. Die Biegefestigkeit einer Probe im Kugel-auf-Ring Versuch ergibt sich aus der maximalen Randfaserspannung (beim Versagen) im homogen belasteten Zentralbereich nach Gleichung 2.3 [105,106]. Der Bereich mit einem Äquivalentdurchmesser $D_{F,\ddot{a}q}$, für den die Belastung im Kugel-auf-Ring Versuch als homogen zu erachten ist, wurde näherungsweise aus dem Hertzschen Kontakt zwischen Kugel und Probe und der Scheibendicke ermittelt [105,107].

$$D_{F,\ddot{a}q} = 2 \cdot \sqrt{0,4 \cdot D_{F,Hertz}^2 + d^2} - 1,35 \cdot d \quad 2.4$$

$$D_{F,Hertz} = 2 \cdot \left[\frac{3\pi F_{\max}}{8} (k_{Kugel} + k_{Diam}) D_{Kugel} \right]^{\frac{1}{3}} \quad 2.5$$

$$k_{Kugel} = \frac{1 - \nu_{Kugel}^2}{\pi E_{Kugel}} \quad 2.6$$

$$k_{Diam} = \frac{1 - \nu_{Diam}^2}{\pi E_{Diam}} \quad 2.7$$

mit: $D_{F,Hertz}$ = Durchmesser der Hertzschen Kontaktfläche
 ν_{Kugel} = Querkontraktionszahl der Kugel
 E_{Kugel} = E-Modul der Kugel
 D_{Kugel} = Durchmesser der Kugel
 ν_{Diam} = Querkontraktionszahl der Probe
 E_{Diam} = E-Modul der Probe

Für die Auswertung wurden als Kenngrößen für die Stahlkugel (X45Cr10) $\nu_{Kugel} = 0,3$ und $E_{Kugel} = 216$ GPa [108] und für die Diamantproben $\nu_{Diam} = 0,1$ und $E_{Diam} = 1050$ GPa [16] verwendet. Speziell bei Proben mit unbearbeiteter Wachstumsseite wurde für die Prüforientierung KS in Gleichung 2.3 als charakteristische Scheibendicke nicht d sondern $d+R_t/2$ verwendet, um das teilweise Eindringen der Kugel in die Profiltäler zu berücksichtigen. Deshalb wurde auch nach jedem Einzelversuch mit der Orientierung KS die Kugel ausgetauscht, um reproduzierbare Ausgangsbedingungen zu schaffen. Zur Abschätzung der maximalen Fehlergrenzen bei dieser Berechnung wurde die Biegefestigkeit deshalb außerdem mit einer Dicke d (entspricht näherungsweise einem vollständigen Eindringen der Kugel bis in Profiltäler), sowie mit einer Dicke $d+R_t$ (entspricht näherungsweise einem vernachlässigbaren Eindringen der Kugel in die Profiltäler) ermittelt.

Durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes für N Proben, die unter identisch anzusehenden Wachstumsbedingungen hergestellt und bei gleicher Orientierung getestet wurden, konnte eine mittlere Biegefestigkeit $\sigma_{a,WS}$ bzw. $\sigma_{a,KS}$ berechnet werden. Nur bei einer genügend großen Probenanzahl ($N > 6$) wurde zusätzlich eine Auswertung der Festigkeit nach ENV 843-5

[43] in Form einer zweiparametrischen Weibull-Verteilung unter Verwendung der Maximum-Likelihood-Schätzung durchgeführt. Der Weibull-Modul m wurde numerisch mittels der Intervallhalbierungsmethode iterativ aus Gleichung 2.8 mit einer relativen Genauigkeit von mindestens 0,001 bestimmt. Unter Verwendung dieses Ergebnisses wurde die charakteristische Festigkeit σ_0 nach Gleichung 2.9 berechnet:

$$\frac{1}{m} = \frac{\sum_{j=1}^N \sigma_j^m \ln(\sigma_j)}{\sum_{j=1}^N \sigma_j^m} - \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \ln(\sigma_j) \quad 2.8$$

$$\sigma_0 = \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sigma_j^m \right)^{\frac{1}{m}} \quad 2.9$$

mit: m = Weibull-Modul
 σ_0 = charakteristische Festigkeit
 N = Probenanzahl
 σ_j = Biegefestigkeit der j -ten Probe

Der Weibull-Modul m musste noch bezüglich der Probenanzahl N korrigiert werden, wobei der Korrekturfaktor b_{korr} in Abhängigkeit von N in EVN 843-5 tabelliert ist. Für die charakteristische Festigkeit σ_0 war eine Korrektur vernachlässigbar [43].

$$m_{\text{korr}} = b_{\text{korr}} \cdot m \quad 2.10$$

mit: m_{korr} = korrigierter Weibull-Modul
 b_{korr} = Korrekturfaktor

Für die graphische Darstellung in Form eines Weibull-Diagramms wurden die Biegefestigkeitsdaten für N Proben in aufsteigender Reihenfolge geordnet und mit einer Rangzahl i belegt. Jedem Biegefestigkeitswert σ_i mit dem Rang i wurde ein Versagenswahrscheinlichkeitswert F_i zugeordnet.

$$F_i = \frac{i - 0,5}{N} \quad 2.11$$

mit: F_i = Versagenswahrscheinlichkeit für i -ten Rang
 i = Rang

In der Weibull-Darstellung für die ranggeordneten Messwerte wurde als Ordinate

$Y_i = \ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - F_i} \right) \right]$ und als Abszisse $X_i = \ln(\sigma_i)$ verwendet. Je nach Orientierung wurde

die ermittelte Biegefestigkeit mit σ_{WS} für die Orientierung WS und σ_{KS} für die Orientierung KS bezeichnet.

2.5 Dielektrische Charakterisierung

Für die integrale Charakterisierung dielektrischer Eigenschaften unter der Variation der Temperatur und der Frequenz sowie für die orts aufgelöste Charakterisierung der dielektrischen Eigenschaften wurden im Rahmen dieser Arbeit sieben individuelle Messsysteme eingesetzt. Der prinzipielle Messaufbau sowie das grundsätzliche Auswerteverfahren zur Quantifizierung der dielektrischen Parameter der Systeme gleichen sich und werden im ersten Teilkapitel dargestellt. In den darauf folgenden Kapiteln über die frequenzabhängigen (Kapitel 0), die temperaturabhängigen (Kapitel 0) und die orts aufgelösten Untersuchungen (Kapitel 2.5.4) wird auf die charakteristischen Besonderheiten bei den Messaufbauten und Auswerteverfahren sowie auf die jeweilige Versuchsdurchführung eingegangen.

2.5.1 Prinzipieller Messaufbau und Auswerteverfahren

Die dielektrische Materialcharakterisierung wurde unter Verwendung offener Resonatoren mit hemisphärischer Spiegelgeometrie durchgeführt. Für die Untersuchungen wurden die gaußförmigen Transversal- Elektro- Magnetischen Grundmoden (TEM_{00q}), für die die elektrischen und magnetischen Felder transversal polarisiert sind, das heißt keine Komponenten in Ausbreitungsrichtung besitzen, verwendet. Der Modenindex q gibt die Anzahl der halben Wellenlängen im Resonator an. Das Messprinzip beruht auf dem Vergleich der Messgrößen für den leeren Resonator (Resonanzfrequenz f_0 , Güte Q_0) mit den Messgrößen des mit einer Probe beladenen Resonators (f_m , Q_m). In **Bild 2.5** sind schematisch der prinzipielle Aufbau eines offenen Resonators in hemisphärischer Geometrie sowie die Messgrößen im leeren und mit einer Probe beladenen Zustand dargestellt.

Die jeweiligen Messgrößen, die Resonanzfrequenz f und die Güte Q der TEM_{00q} -Mode, wurden aus der in Abhängigkeit von der Frequenz durch den Resonator transmittierten Leistung ermittelt. Die Güte Q ist dabei der Quotient aus der Resonanzfrequenz f und der Halbwertsbreite der Resonanz Δf und stellt das Verhältnis der mittleren gespeicherten Energie im Resonator zur pro Schwingungsperiode dissipierten Energie dar. Für die Darstellung der Theorie offener Resonatoren [109] sowie die Ableitung der Bestimmungsgleichungen für die dielektrischen Parameter [110-112] sei auf die angegebenen Quellen verwiesen. Im Folgenden werden nur die wichtigsten Bestimmungsgleichungen zur Quantifizierung der dielektrischen Parameter aufgeführt. Der Spiegelabstand L wurde iterativ aus Gleichung 2.12 unter Verwendung der Resonanzfrequenz f_0 des leeren Resonators berechnet.

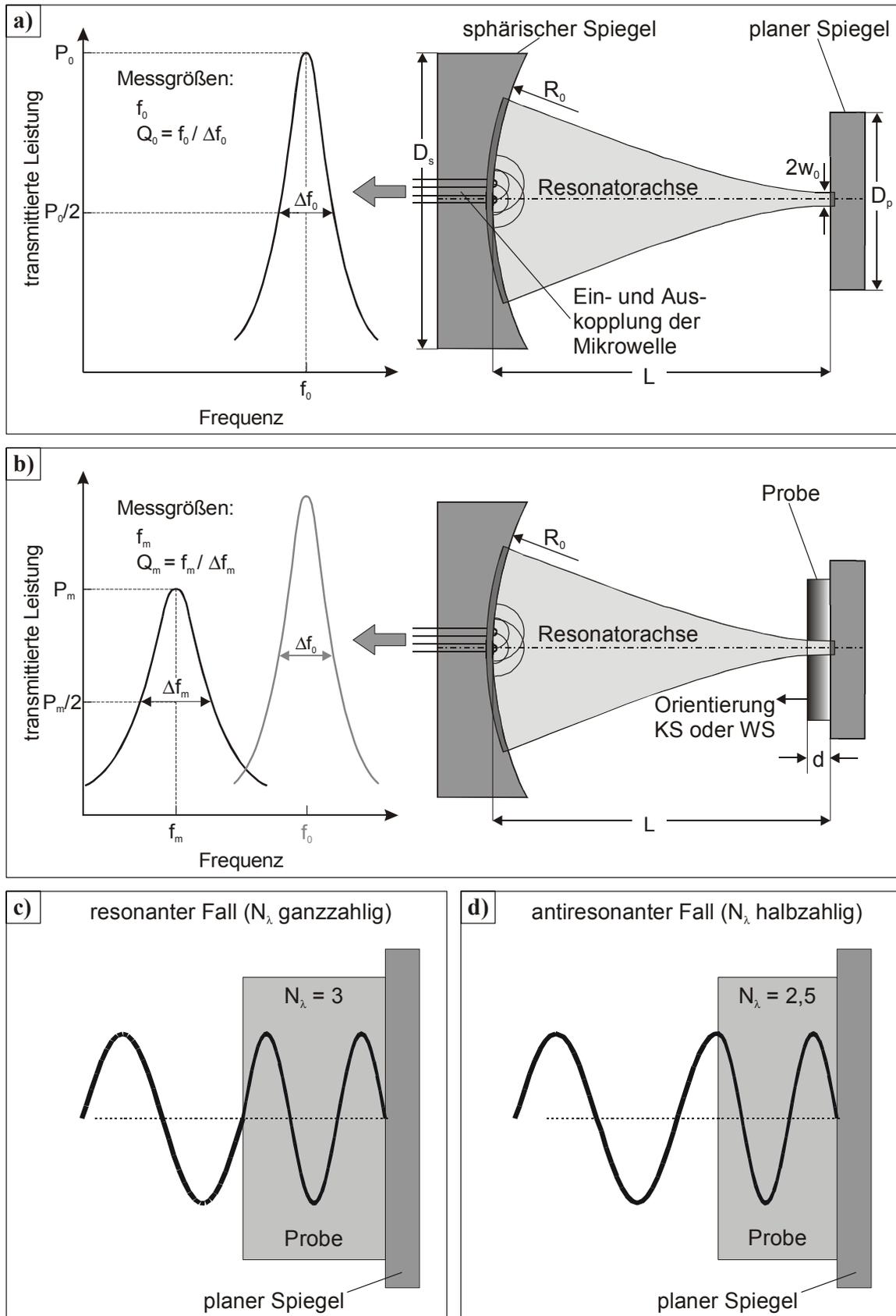


Bild 2.5: Schematische Darstellung eines offenen Resonators mit hemisphärischer Spiegelgeometrie und die Messgrößen (a) im leeren und (b) im beladenen Zustand sowie Proben mit resonanter (c) und antiresonanter Dicke (d).

$$f_0 = \frac{c}{2L} \left[(q+1) + \frac{1}{2\pi} \arccos \left(1 - \frac{2L}{R_0} \right) \right] \quad 2.12$$

- mit: L = Spiegelabstand
 R₀ = Krümmungsradius sphärischer Spiegel
 q = Modenindex
 c = Lichtgeschwindigkeit (= c₀ im Vakuum)

Nach dem Einbringen des Dielektrikums wurde eine verschobene Resonanzfrequenz f_m und eine durch die Energiedissipation im realen Dielektrikum reduzierte Güte Q_m des beladenen Resonators gemessen (Bild 2.5 b). Die Permittivität ε_r wurde aus der transzendenten Gleichung 2.13, die sich aus den Stetigkeitsbedingungen für die transversalen Felder an der Grenzfläche Probe/Luft für den beladenen Resonator ergibt, iterativ ermittelt. Die Mehrdeutigkeit der Lösung wurde durch Konsistenzbetrachtungen mit benachbarten Grundmoden eliminiert.

$$\frac{1}{\sqrt{\epsilon_r}} \tan \left(\frac{2\pi f_m}{c} \sqrt{\epsilon_r} d - \Phi_t \right) = -\tan \left(\frac{2\pi f_m}{c} b - \Phi_b \right) \quad 2.13$$

$$\Phi_b = \arctan \left(\frac{b''}{z_0} \right) - \arctan \left(\frac{d}{\epsilon_r z_0} \right) \quad 2.14$$

$$\Phi_t = \arctan \left(\frac{d}{\sqrt{\epsilon_r} z_0} \right) \quad 2.15$$

$$z_0 = \sqrt{b'' \cdot (R_0 - b'')} \quad 2.16$$

$$b'' = b + \frac{d}{\epsilon_r} \quad 2.17$$

$$b = L - d \quad 2.18$$

- mit: ε_r = Permittivität
 d = Scheibendicke
 f_m = Resonanzfrequenz des beladenen Resonators

Der dielektrische Verlusttangens tanδ wurde jeweils aus dem Vergleich der inversen Gütewerte im leeren (Q₀) und beladenen Zustand (Q_m) unter Berücksichtigung der Korrekturfaktoren F_F und F_L nach Gleichung 2.19 berechnet.

Der Füllfaktor F_F beschreibt dabei den effektiven Anteil der Probe im Resonator. Der Ladefaktor F_L ist das Verhältnis der Güte des leeren Resonators Q₀ zu der Güte des Resonators beladen mit einer verlustfreien Probe (tanδ = 0). Sie unterscheiden sich, wenn durch das Einbringen der Probe die elektromagnetischen Felder am ebenen Spiegel erhöht

werden. In die Berechnung dieser beiden Parameter geht die Permittivität ein. Sie bestimmt die Anzahl der halben Wellenlängen N_λ in der Probe und damit den Parameter Δ , der bei resonanter Probendicke (d. h. ganzzahligen Werten für N_λ) eins wird und bei antiresonanter Probendicke (d. h. halbzahligen Werten für N_λ) maximal den Wert ϵ_r annimmt (**Bild 2.5c+d**). Der Faktor M entspricht dem Verhältnis der Resonatorverluste, die jedem Spiegel zugeordnet werden können. Primär sind dies die ohmschen Verluste der Spiegel quantifiziert durch den Oberflächenwiderstand des sphärischen $R_{S,s}$ und des planen Spiegels $R_{S,p}$, wobei hier sowohl das verwendete Spiegelmaterial als auch die Frequenzabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes berücksichtigt wurden [113]. In der vorliegenden optimierten Resonatorconfiguration waren sekundäre dissipative Anteile bis auf Streuverluste an den Koppellöchern zu vernachlässigen, die in Gleichung 2.24 durch einen Zusatzwiderstand R_h am sphärischen Spiegel berücksichtigt wurden [109].

$$\tan\delta = F_F \left(\frac{1}{Q_m} - \frac{1}{Q_0} \cdot F_L \right) \quad 2.19$$

$$F_F = \frac{d \cdot \Delta + b}{d \cdot \Delta + \left(\frac{4\pi f_m}{c} \right)^{-1} \sin \left(2 \left(\frac{2\pi f_m}{c} b - \Phi_b \right) \right)} \quad 2.20$$

$$F_L = \frac{(M \cdot \Delta + 1)}{M + 1} \cdot \frac{L}{d \cdot \Delta + b} \quad 2.21$$

$$\Delta = \frac{\epsilon_r}{\epsilon_r \cos^2(N_\lambda \pi - \Phi_t) + \sin^2(N_\lambda \pi - \Phi_t)} \quad 2.22$$

$$N_\lambda = \frac{2d}{c} \sqrt{\epsilon_r} f_m \quad 2.23$$

$$M = \frac{R_{S,p}}{R_{S,s} + 2R_h} \quad 2.24$$

- mit: Q_0 = Güte des leeren Resonators
 Q_m = Güte des beladenen Resonators
 N_λ = Anzahl der halben Wellenlängen
 $R_{S,p}$ = Oberflächenwiderstand des planen Spiegels
 $R_{S,s}$ = Oberflächenwiderstand des sphärischen Spiegels
 R_h = Zusatzwiderstand am sphärischen Spiegel

Für die Messungen musste zwischen zwei Orientierungen der Proben im Resonator unterschieden werden, da sich die Verluste aus der Integration über die Probendicke, gewichtet nach der Feldstärkeverteilung ergeben. Als Orientierung KS der Probe wurde diejenige Orientierung bezeichnet, bei der die Flächennormale der Keimbildungsseite in Richtung des

sphärischen Spiegels gerichtet war (Bild 2.2 b). Mit Ausnahme der Versuche zur Probenorientierung wurden alle Messungen in der Orientierung WS durchgeführt, bei der die Flächennormale der Wachstumsseite in Richtung des sphärischen Spiegels gerichtet war.

2.5.2 Frequenzabhängige Untersuchungen

Für die integrale Charakterisierung der dielektrischen Parameter bei RT standen vier individuelle Resonatorsysteme zur Verfügung, die für die Frequenzbereiche 12-20 GHz (Ku-Band), 30-40 GHz (Ka-Band), 90-100 GHz (W-Band) und 144-146 GHz (D-Band) ausgelegt waren. Die Charakteristika dieser Messsysteme, die sich hinsichtlich ihrer geometrischen Abmessungen und der verwendeten Spiegelmaterialien unterschieden, sind in **Tabelle 2.3** aufgezeigt. Die Erzeugung des Hochfrequenzsignals sowie die Detektion des transmittierten Signals war für die verschiedenen Frequenzbereiche zum Teil unterschiedlich. Die entsprechenden Hochfrequenzkomponenten sind in [114] ausführlich dargestellt.

Messsystem		12 - 20 GHz	30 – 40 GHz	90 – 100 GHz	144 – 146 GHz
planer Spiegel	Material	Cu	Cu	Cu	Cu
	D_p , mm	70	70	70	50
sphärischer Spiegel	Material	Al	Cu	Cu	Cu
	D_s , mm	270	160	125	105
	R_0 , mm	150	120	120	120
Spiegelabstand L , mm		142	114	114	115
Einkopplung des HF-Signals		Koppelloch	Koppelloch	Koppelloch	Koppelloch
Auskopplung des HF-Signals		Koaxial-antenne	Koaxial-antenne	Koppelloch	Koppelloch
Strahltaile $2w_0$, mm		29 (bei 15 GHz)	17 (bei 35 GHz)	10 (bei 95 GHz)	8 (bei 145 GHz)

Tabelle 2.3: Charakteristika der offenen Resonatoren für integrale Messungen bei RT.

Für die einzelnen Messsysteme wurden jeweils für mehrere Grundmoden die Messgrößen des Resonators im leeren und im beladenen Zustand bestimmt, wobei die Proben mittig auf dem planen Spiegel mittels Teflonklemmen befestigt wurden. Die dielektrischen Parameter wurden für die verschiedenen Grundmoden nach den Gleichungen 2.13 und 2.19 bestimmt und der Mittelwert gebildet. Für die Darstellung der Frequenzabhängigkeit wurde dieser Mittelwert der dielektrischen Parameter dann einer charakteristischen Frequenz aus dem

jeweiligen Frequenzbereich zugeordnet. Dies waren 15 GHz für das Ku-Band, 35 GHz für das Ka-Band, 95 GHz für das W-Band und 145 GHz für das D-Band.

2.5.3 Temperaturabhängige Untersuchungen

Für integrale temperaturvariable Messungen bei 144 bis 146 GHz wurden zwei Messsysteme verwendet, die zum einen für den Tieftemperaturbereich von ca. 75 K bis 370 K und zum anderen für den Hochtemperaturbereich von RT bis ca. 750 K ausgelegt waren. Im unteren Temperaturbereich konnte auf einen bestehenden durchflussgekühlten Kryostaten mit integriertem offenem Resonatorsystem aus Kupfer zurückgegriffen werden [115]. Der Rezipient wurde vor jeder Messung auf ca. $1 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert und anschließend das gesamte Resonatorsystem bis auf ca. 75 K abgekühlt (flüssiger Stickstoff). Nach dem Abschalten des Stickstoffdurchflusses erwärmte sich der Kryostat langsam. Durch eine zusätzliche, leistungsgeregelte elektrische Heizung wurde ab 190 K der Erwärmungsprozess unterstützt und bis 370 K weitergeführt. Die Temperaturkontrolle mittels Thermowiderständen und die Leistungsregelung der Heizung sowie die kontinuierliche Messwertaufnahme während des Aufwärmvorgangs wurden rechnergesteuert durchgeführt. Aus dem Vergleich zweier aufeinanderfolgender temperaturabhängiger Messungen des leeren und des beladenen Resonators wurden die dielektrischen Parameter für jede Temperatur T nach den Gleichungen 2.13 und 2.19 einzeln berechnet, wobei für das Spiegelmaterial Kupfer die Temperaturabhängigkeit des Oberflächenwiderstandes berücksichtigt wurde [109,113]. Proben konnten in diesem Tieftemperatursystem in eingeschränktem Maße ortsaufgelöst untersucht werden, indem sie hinsichtlich des Spiegelmittelpunktes verschoben befestigt wurden.

Zur integralen Quantifizierung der dielektrischen Materialparameter im Hochtemperaturbereich wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Resonatorsystem mit einem elektrisch beheizbaren Planspiegel realisiert. Besonderheit dieses Systems war, dass nur der plane Spiegel auf hohe Temperaturen geheizt und die übrigen Resonatorelemente mittels einer Wassenumlaufkühlung auf RT thermostatisiert wurden. Die Temperaturkontrolle mittels Thermowiderständen und die Leistungsregelung der Heizung sowie die kontinuierliche Messwertaufnahme während der temperaturvariablen Messungen wurden rechnergesteuert durchgeführt. Neben den Versuchen in einem Vakuumbehälter mit einem typischen Arbeitsdruck von unter $5 \cdot 10^{-4}$ mbar wurden auch Messungen in einem Aufbau in Laborluft durchgeführt. Hierbei musste ein Planspiegel aus Aluminium anstelle von Kupfer verwendet werden, um einer einsetzenden Resonatordegradation durch Oxidation vorzubeugen. Kalibrationsmessungen für den Aufbau in Laborluft zeigten, dass bei hohen Temperaturen auf Grund der Konvektionsbewegung der Luft die Gütewerte Q stark variierten. Deshalb wurden alle Gütemessungen für

die Bestimmung des dielektrischen Verlusttangens in dem Vakuumsystem durchgeführt. Dabei konnten bei quasi-kontinuierlicher Temperaturvariation sowohl im Aufheiz- als auch Abkühlzyklus, die Gütwerte reproduzierbar aufgenommen werden.

Die für die Bestimmung des dielektrischen Verlusttangens nach Gleichung 2.19 notwendigen Permittivitätsdaten, die aus Resonanzfrequenzmessungen des leeren und beladenen Resonators ermittelt wurden, zeigten eine systematische Verschiebung bei quasi-kontinuierlicher Temperaturvariation. Diese war speziell bei Messungen im Abkühlzyklus besonders stark ausgeprägt, so dass Permittivitätsmessungen nur im Aufheizzyklus durchgeführt wurden. Aber auch bei dieser Versuchsführung traten beim Vergleich des leeren und des beladenen Resonators bezogen auf gegebene feste Temperaturen merkliche Unterschiede im Temperaturprofil des Resonators und damit auch in der Resonatorlänge auf.

Die Möglichkeit bei nahezu gleichartigem Temperaturprofil im Resonator zu messen, wurde im Aufbau in Laborluft durch Einzelpunktmessungen bei ausgewählten Temperaturen (RT, 475 K und 675 K) realisiert. Dabei wurden speziell kleine Proben (mit geringer thermischer Masse) verwendet. Nach der Messung der Resonanzfrequenz des beladenen Resonators wurde die Probe schnell vom Planspiegel abgenommen und sofort anschließend die Resonanzfrequenz des jetzt leeren Resonators bestimmt. Die Permittivität ergab sich dann nach der Gleichung 2.18. Auf Grund der Ergebnisse dieser Festtemperaturmessungen und der beschriebenen Problematik bei den quasikontinuierlichen Messungen im Hochtemperaturbereich wurde der dielektrische Verlusttangens deshalb vorzugsweise unter Verwendung der Annahme einer konstanten Permittivität von $\epsilon_r = 5,67$ berechnet. Der Einfluss dieser Annahme wird im Kapitel 4 ausführlich diskutiert.

2.5.4 Ortsaufgelöste Untersuchungen

2.5.4.1 Konzeption und Aufbau eines Resonatorsystems

Voraussetzung für die Homogenitätsanalyse der dielektrischen Parameter - insbesondere des dielektrischen Verlusttangens - in großflächigen Proben war die Konzipierung und der Aufbau eines geeigneten ortsauflösenden Messsystems im Rahmen dieser Arbeit. Eine Messmethode ist als ortsauflösend zu bezeichnen, wenn die Messgrößen einem Probenbereich zuzuordnen sind, der als klein gegenüber der Gesamtprobe zu erachten ist. Außerdem muss die Position des untersuchten Probenbereiches innerhalb der Gesamtprobe exakt definiert sein, um die Zuordnung der Eigenschaften zu den individuellen Probenbereichen zu gewährleisten. Im Gegensatz dazu ist eine Messmethode als integral zu werten, wenn diese Anforderungen nicht bzw. nur zum Teil erfüllt sind.

Dielektrische Untersuchungen mit dem hemisphärischen Resonator unter Verwendung der gaußförmigen TEM_{00q}-Moden basieren auf Transmissionsmessungen, bei denen ein bestimmter Bereich im Probenvolumen, der in guter Näherung als zylinderförmig beschrieben werden kann, charakterisiert wird. Die Höhe des Zylinders ist immer eindeutig durch die Scheibendicke d gegeben, wobei jedoch für die Bestimmung der dielektrischen Parameter die Feldverteilung in der Probe parallel zu der Resonatorachse (stehende Welle) berücksichtigt werden muss. Die Grundfläche des Zylinders ist wegen des gaußförmigen Strahlprofils nicht eindeutig definiert, kann jedoch mit der Fläche der Strahltaile πw_0^2 am planen Spiegel gut genähert werden, da ca. 87 % der Leistung im Resonator durch diese Fläche der Strahltaile treten [116]. Dabei ist der Strahltaillenradius allgemein definiert als der senkrechte Abstand von der Resonatorachse, bei dem die elektrische Feldstärke (bei gaußförmigem Strahlprofil) bezüglich ihres Maximums auf $1/e$ abgefallen ist. Der Strahltaillenradius w_0 ist am planen Spiegel minimal (Bild 2.5) und gegeben durch:

$$w_0 = \sqrt{\frac{c}{\pi f_0}} \cdot [L(R_0 - L)]^{\frac{1}{4}} \quad 2.25$$

mit: w_0 = Strahltaillenradius am planen Spiegel

Um die Strahltaile möglichst klein zu halten wurde ihre reziproke Abhängigkeit von der Frequenz in Gleichung 2.25 ausgenutzt und als Frequenzbereich 144-146 GHz gewählt. Unter Berücksichtigung der optimalen Fokussierung des Resonators, bei einem Krümmungsradius des sphärischen Spiegels von $R_0 = 120$ mm und mit einem Spiegelabstand $L = 117,5$ mm ergab sich eine Strahltaile am ebenen Spiegel nach Gleichung 2.25 von $2w_0 = 6,5$ mm [117]. Dieser Wert ist klein gegenüber dem Durchmesser der untersuchten Proben von 50 mm bis zu 120 mm. Prinzipiell basiert die orts aufgelöste Quantifizierung der dielektrischen Parameter auf einer Verschiebung der Strahltaile des Hochfrequenzstrahls lateral an eine andere Position in der Probe. Dies wird durch eine Bewegung des ebenen Spiegels senkrecht zur Resonatorachse erreicht. Die systematische Verschiebung des ebenen Spiegels mit der Probe und die Bestimmung der Messgrößen (f , Q) an jeder einzelnen Position ergeben dann eine Kartierung der Messgrößen für die Probe.

In einer ersten Ausbaustufe wurde die Verschiebung des ebenen Spiegels mit manuell zu bedienenden Stellelementen realisiert. Mit dieser Anordnung wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit die ersten orts aufgelösten Messungen an großflächigen Diamantproben durchgeführt sowie die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse demonstriert [118]. Durch die manuelle Probenverschiebung war jedoch nur eine Kartierung mit geringer Messpunktdichte möglich.

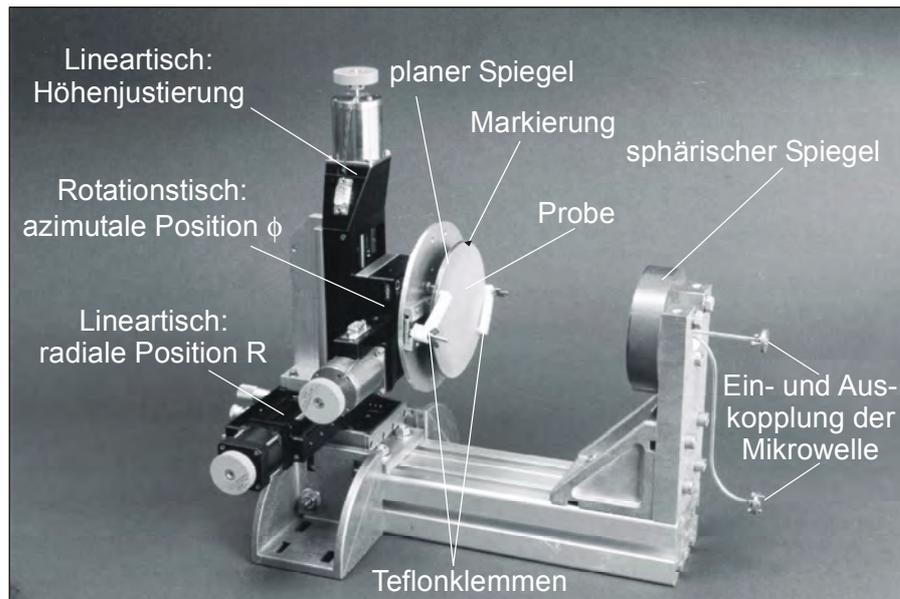


Bild 2.6: Hemisphärischer Resonator mit positionierbarem planem Spiegel für die ortsaufgelöste Quantifizierung der dielektrischen Eigenschaften bei 145 GHz.

Deshalb wurden in einer zweiten Ausbaustufe die manuellen Verschiebeeinrichtungen durch elektrische Stellische ersetzt, um sowohl die Positionierung des planen Spiegels in Polarkoordinaten (radiale Position R , azimutale Position ϕ) als auch die Aufnahme der Messgrößen rechnergesteuert durchführen zu können. Mit einem zusätzlichen Lineartisch für die Höhenjustierung konnte die Strahltaile auf die Ursprungsposition des planen Spiegels justiert werden. **Bild 2.6** zeigt das Resonatorsystem zur Homogenitätsanalyse der dielektrischen Eigenschaften von Proben mit einem Durchmesser von bis zu 120 mm.

2.5.4.2 Versuchsdurchführung und -auswertung

Nach einer Justierung der Strahltaile auf den Mittelpunkt des ebenen Spiegels über eine Eichstruktur wurde die Probe mittig auf dem Spiegel mittels zweier Teflonklemmen befestigt. Die Probe wurde mit einer Markierung (▼) an der Oberkante auf der Wachstumsseite versehen (vgl. Bild 2.6). Da die Messungen immer mit der Orientierung WS durchgeführt wurden, war deshalb jede Probenposition eindeutig identifiziert. Die Kartierung der Messgrößen (f_m , Q_m) erfolgte sternförmig von der Probenmitte aus mit einer Schrittweite ΔR in radialer Richtung und mit einer Winkelschrittweite $\Delta\phi$. Typische Werte waren $\Delta R = 1,5$ mm und $\Delta\phi = 15^\circ$, so dass sich ca. 800 Messpunkte für eine Probe mit 100 mm Durchmesser ergaben. Auf Grund von ortsaufgelösten Kalibrationsmessungen des leeren Resonators, die nur eine geringe Variation ($< 2\%$) der Gütewerte zeigten, und den Ergebnissen aus Kapitel 3.4 wurde die Güte des leeren Resonators Q_0 sowie die Permittivität mit $\epsilon_r = 5,67$ für die Auswertung als konstant

angenommen. Deshalb konnte auf die orts aufgelöste Bestimmung der Vergleichsmessgrößen für den leeren Resonator verzichtet werden.

Die Darstellung der orts aufgelösten Ergebnisse für eine Probe erfolgte zum einen direkt in Form einer Graustufenkarte für den dielektrischen Verlusttangens. Zum anderen wurde die Homogenität der Verteilung des dielektrischen Verlusttangens in einer Probe über eine Häufigkeitsverteilung in Form eines Histogramms quantifiziert. In der Graustufenkarte wurde die Markierung durch ein auf der Spitze stehendes Dreieck (▼) realisiert und zusätzlich die Orientierung WS angegeben. Somit war jede Position auch im Hinblick auf den Vergleich mit anderen orts auflösenden Messmethoden eindeutig identifizierbar. Für die Bestimmung der Häufigkeitsverteilung musste die Messpunktdichte, die sich auf Grund der Durchführung der Ortsauflösung in Polarkoordinaten ergab, berücksichtigt werden. Jedem einzelnen Messpunkt wurde deshalb ein Volumenelement V_E zugeordnet, welches dieser mit seinem Messwert repräsentiert, wobei das jeweils zugeordnete Volumen V_E von der radialen und azimutalen Schrittweite ΔR bzw. $\Delta\phi$ sowie von der radialen Position R des Messpunktes abhängig war. Die dritte Dimension des Volumenelements war immer die Scheibendicke d . Die einzelnen Messwerte wurden deshalb entsprechend ihrem Volumenanteil gewichtet, wobei die Gewichtungsfunktion g auf das insgesamt untersuchte Volumen V_G normiert war.

$$g = \frac{V_E}{V_G} = \frac{2\pi}{360^\circ} \frac{R \cdot \Delta R \cdot \Delta\phi \cdot d}{V_G} \quad 2.26$$

Die relative Häufigkeitsverteilung H gibt demnach den Volumenanteil einer Probe an, der einen bestimmten dielektrischen Verlusttangenswert aufweist. Die Intervallbreiten im Histogramm wurden jeweils individuell je nach dem dielektrischen Verlusttangensniveau der untersuchten Probe gewählt. Durch die sukzessive Summation der relativen Häufigkeiten H ergab sich die kummulative Häufigkeit K . Als mittlerer dielektrischer Verlusttangens $\tan\delta_{50}$ wurde der Wert bei $K = 50\%$ identifiziert, bei dem genau die Hälfte des untersuchten Probenvolumens einen dielektrischen Verlusttangens von $\tan\delta \leq \tan\delta_{50}$ aufweist.

Zur Beschreibung der Verteilung des dielektrischen Verlusttangens wurden zwei weitere charakteristische Werte ermittelt, nämlich der Startwert $\tan\delta_{10}$ und der Endwert der Verteilung $\tan\delta_{90}$ bei $K = 10\%$ bzw. $K = 90\%$. Die Breite der Verteilung des dielektrischen Verlusttangens $\Delta(\tan\delta)$ ergab sich aus der Differenz zwischen dem Endwert $\tan\delta_{90}$ und dem Startwert $\tan\delta_{10}$ der Verteilung. Der Symmetriefaktor K_{sym} stellt ein quantitatives Maß für die Symmetrie der Verteilung dar und ist gegeben durch Gleichung 2.27, wobei eine symmetrische Verteilung durch $K_{\text{sym}} = 1$ gekennzeichnet ist.

$$K_{\text{sym}} = \frac{\tan \delta_{90} - \tan \delta_{50}}{\tan \delta_{50} - \tan \delta_{10}} \quad 2.27$$

mit: K_{sym} = Symmetriefaktor

$\tan \delta_{10}$ = $\tan \delta$ -Startwert in kumulativer Häufigkeitsverteilung

$\tan \delta_{50}$ = $\tan \delta$ -Mittelwert in kumulativer Häufigkeitsverteilung

$\tan \delta_{90}$ = $\tan \delta$ -Endwert in kumulativer Häufigkeitsverteilung

Der mittlere dielektrische Verlusttangens $\tan \delta_{50}$, der Start- und Endwert der Verteilung $\tan \delta_{10}$ und $\tan \delta_{90}$, sowie die Verteilungsbreite $\Delta(\tan \delta)$ und der Symmetrieparameter K_{sym} stellen einen Parametersatz zur Bewertung der Homogenität dar, die es erlaubten Proben auch mit unterschiedlicher Abmessung objektiv zu vergleichen.

3 Experimentelle Ergebnisse

3.1 Probengeometrie und -topographie

3.1.1 Probengeometrie

Für die Ausgangsscheiben von GEC Marconi (GM) und De Beers (DB), aus denen die Proben für die Festigkeitsuntersuchungen herausgetrennt wurden, sind die mittlere Scheibendicke d_a und der Bearbeitungszustand in **Tabelle 3.1** zusammengestellt. Der angegebene Scheibendurchmesser D bezieht sich dabei auf die aus den Ausgangsscheiben herausgetrennten Scheiben.

Scheibenbezeichnung	Bearbeitungszustand		mittlere Scheibendicke d_a , μm	Scheibendurchmesser D , mm
	Keimbildungsseite	Wachstumsseite		
GM-S-128	unbearbeitet	unbearbeitet	128 ± 8	11,1
GM-S-258	unbearbeitet	unbearbeitet	258 ± 31	11,1
GM-S-265	unbearbeitet	unbearbeitet	265 ± 21	11,1
GM-S-274	unbearbeitet	unbearbeitet	274 ± 14	11,1
GM-S-309	unbearbeitet	geläppt	309 ± 12	14,1
GM-S-307	unbearbeitet	poliert	307 ± 3	14,1
GM-S-413	unbearbeitet	unbearbeitet	413 ± 26	11,1
GM-S-879	unbearbeitet	geläppt	879 ± 11	11,1 (12,1)
GM-W-114	unbearbeitet	unbearbeitet	114 ± 10	11,1
GM-W-492	unbearbeitet	unbearbeitet	492 ± 13	11,1
GM-W-925	geläppt	poliert	925 ± 4	11,1 (12,1)
DB-S-308	unbearbeitet	unbearbeitet	308 ± 11	12,0
DB-W-264	unbearbeitet	unbearbeitet	264 ± 6	12,0
DB-W-437	geläppt	geläppt	436 ± 5	11,4

Tabelle 3.1: Mittlere Scheibendicken und Bearbeitungszustand der Ausgangsscheiben von GM und DB für die Festigkeitsuntersuchungen sowie der Durchmesser der lasergeschnittenen Scheiben.

Für die Scheiben mit unbearbeiteter Wachstumsseite („wie gewachsen“) lag die Abweichung von der mittleren Scheibendicke höher im Vergleich zu Proben mit bearbeiteter Wachstumsseite. Die typische Abweichung betrug für dieses unbearbeitete Probenmaterial unter 10 %. Nachbearbeitete Proben wiesen eine deutlich reduzierte Dickenvariation auf, typische Werte

lagen um ca. 1 %. Eine charakteristische Tendenz der Dickenvariation mit steigender Scheibendicke speziell für unbearbeitete Proben wurde nicht festgestellt.

Für die Proben von De Beers (DB) und dem Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperphysik (FHG) für die dielektrischen Untersuchungen sind in **Tabelle 3.2** die Scheibendicke d und der Durchmesser D aufgeführt. Die Proben DB-E-1 und DB-E-2 wurden in zwei unterschiedlichen Anlieferungszuständen (A und B) untersucht (vgl. Kapitel 3.4.1.1). Exemplarische Messungen an Scheiben von De Beers bestätigten die Angaben des Herstellers, dass die typische Dickenabweichung deutlich unter 1% betrug. Speziell für ausgewählte Scheiben der Produktionsqualität DB-P wurde eine maximale Dickenabweichung unter $\pm 5 \mu\text{m}$ über den gesamten Durchmesser von 106 mm festgestellt. Deshalb erfolgt die Angabe der Scheibendicke d in Tabelle 3.2 jeweils auf 10 μm genau.

Scheibenbezeichnung	Scheibendurchmesser D , mm	Scheibendicke d , μm
DB-S-1	40	470
DB-S-2	40	470
DB-E-1	96	2410 (A) / 2240 (B)
DB-E-2	105	2740 (A) / 2150 (B)
DB-E-3	85	1660
DB-E-4	106	1720
DB-E-5	119	2280
DB-E-6	119	1170
DB-E-7	100	1630
DB-E-8	50	1800
DB-E-9	70	1750
DB-P-1	106	1810
DB-P-2	106	1860
DB-P-3	106	1810
DB-P-4	106	1810
FHG-E-1	50	540
FHG-E-2	50	470

Tabelle 3.2: Scheibendurchmesser D und Scheibendicke d der Proben von DB und FHG für die dielektrischen Untersuchungen (A und B kennzeichnen verschiedene Anlieferungszustände).

3.1.2 Probendurchbiegung

Für Proben aus Scheiben der Qualitäten DB-S, DB-W und GM-W wurden bei Linienabtastungen auf der Keimbildungsseite Mittendurchbiegungen von $h_d < 1 \mu\text{m}$ festgestellt. Bei Linienabtastungen von Proben der Diamantqualität GM-S wurden Mittendurchbiegungen h_d von deutlich größer als $1 \mu\text{m}$ ermittelt. Die dreidimensionalen Oberflächenprofile von Proben aus Scheiben der Diamantqualität GM-S mit unterschiedlicher mittlerer Dicke d_a sind in **Bild 3.1** dargestellt. Die Proben zeigten alle eine konvexe Krümmung der Keimbildungsseite.

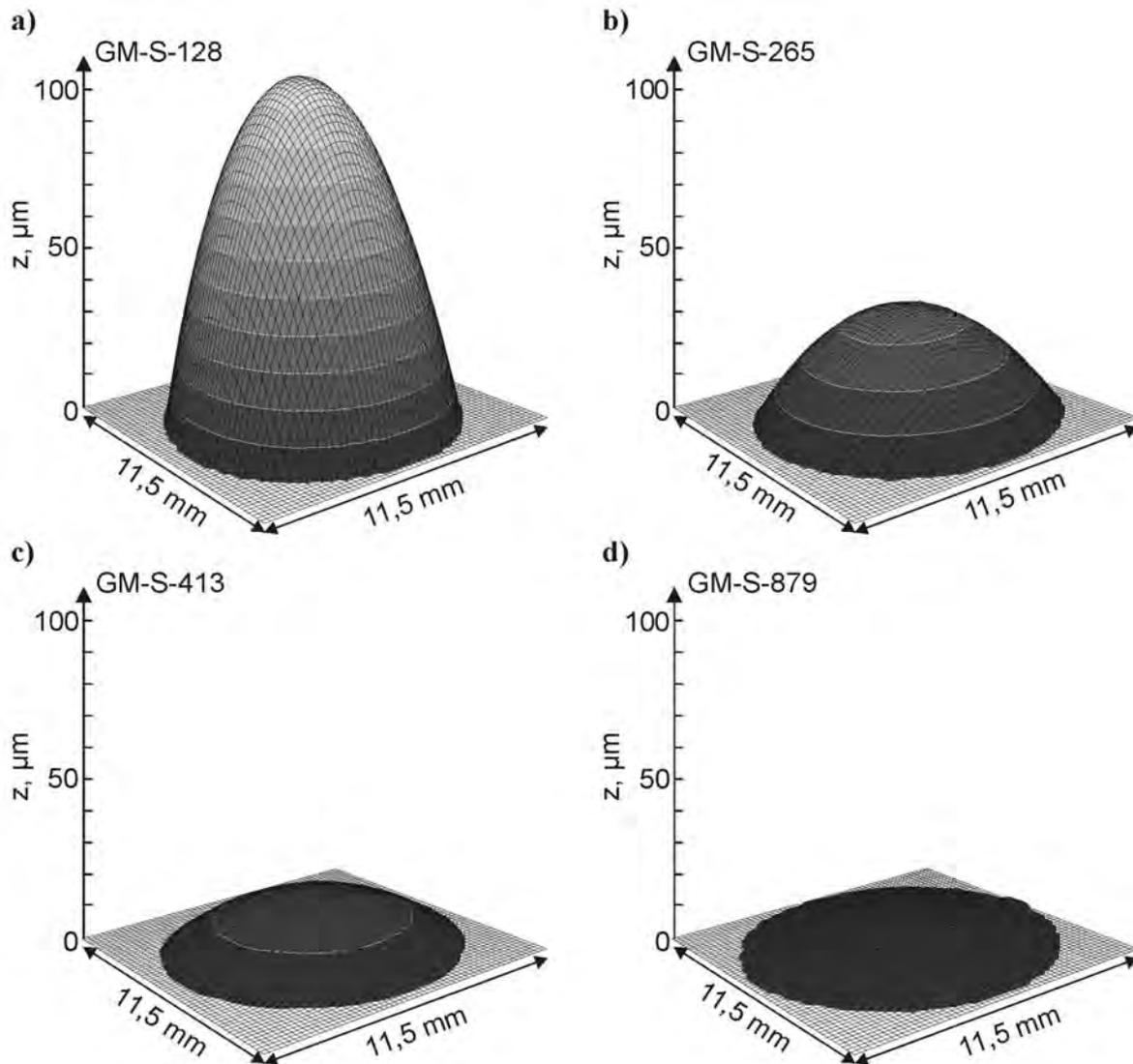


Bild 3.1: Oberflächenprofil der Keimbildungsseite von Proben aus den Scheiben GM-S-128 (a), GM-S-265 (b), GM-S-413 (c), GM-S-879 (d).

Die Mittendurchbiegung der Proben nahm mit steigender mittlerer Scheibendicke d_a von $h_d = 105 \mu\text{m}$ (GM-S-128) bis hin zu $h_d = 3,4 \mu\text{m}$ (GM-S-879) ab. Ergänzend wurde exemplarisch die Probe aus Scheibe GM-S-128 (Bild 3.1 a) um $7 \pm 2 \mu\text{m}$ mittels eines Sauerstoffplasmas gedünnt, wobei der Materialabtrag selektiv nur von der Keimbildungsseite erfolgte.

Diese Plasmabehandlung wurde im Rahmen des MIRIAD-Projektes am CNRS, Université de Paris-Nord, Paris durchgeführt. Nach diesem einseitigen Materialabtrag wurde immer noch eine konvexe Krümmung der Keimbildungsseite festgestellt, jedoch war die Mittendurchbiegung auf $h_d = 85 \mu\text{m}$ im Vergleich zum Ausgangszustand mit $h_d = 105 \mu\text{m}$ reduziert.

3.1.3 Oberflächenrauheit

In **Tabelle 3.3** sind typische Werte des Mittenrauwerts R_a und der Rautiefe R_t für die Keimbildungs- und Wachstumsseiten von Probenmaterial in unterschiedlichen Bearbeitungszuständen zusammengestellt. Proben, deren Keimbildungsseite unbearbeitet war, zeigten ähnlich niedrige Kennwerte mit $R_a < 0,05 \mu\text{m}$ und $R_t < 0,7 \mu\text{m}$ wie polierte Wachstumsseiten, da sie in guter Näherung die Oberflächentopographie des chemisch abgelösten Substrats widerspiegelten. Die nach Herstellerangaben unbearbeiteten Keimbildungsseiten von Proben der Qualitäten DB-S und DB-W zeigten erhöhte Rauheitskennwerte, die mehr dem typischen Bereich von geläpften Probenoberflächen zuzuordnen waren. Diese Zuordnung wurde durch REM-Aufnahmen der Keimbildungsseiten gestützt, die (Schleif-) Riefen zeigten. Proben mit polierter Keimbildungsseite lagen nicht vor. Nahezu keine Unterschiede in den Rauheitskennwerten R_a und R_t wurden zwischen Keimbildungs- und Wachstumsseite im geläpften Bearbeitungszustand festgestellt.

		arithm. Mittenrauwert R_a , μm	Rautiefe R_t , μm
Keimbildungsseite	unbearbeitet	< 0,05	< 0,7
	geläpft	0,1-0,3	2-3
	poliert	-	-
Wachstumsseite	unbearbeitet	2,4-6,5	18-43
	geläpft	0,2-0,4	2-4
	poliert	< 0,05	< 0,7

Tabelle 3.3: Typische arithmetische Mittenrauwerte R_a und Rautiefen R_t für die Oberflächen von Proben der Qualitäten GM-S, GM-W, DB-S, DB-W, DB-E und FHG-E in unterschiedlichen Bearbeitungszuständen.

Signifikante Unterschiede zwischen weißen und schwarzen Qualitäten wurden nur für die Wachstumsseite von Proben im unbearbeiteten Zustand beobachtet. In **Bild 3.2** sind der arithmetische Mittenrauwert R_a und die Rautiefe R_t für Wachstumsseiten im unbearbeiteten Zustand von schwarzen und weißen Qualitäten in Abhängigkeit von der mittleren Scheibendicke d_a dargestellt.

Die große Bandbreite der R_a - und R_t -Werte für Wachstumsseiten im unbearbeiteten Zustand war hauptsächlich auf eine Abhängigkeit von der Scheibendicke zurückzuführen, die in **Bild 3.2** aufgezeigt ist. Sowohl der arithmetische Mittenrauwert R_a als auch die Rautiefe R_t nahmen mit steigender mittleren Scheibendicke d_a zu, wobei jedoch der Anstieg für die Qualität GM-W nicht so stark ausgeprägt war wie für die Qualität GM-S. Für die Qualität GM-W stieg der arithmetische Mittenrauwert von $R_a = 3,1 \mu\text{m}$ für GM-W-114 auf $R_a = 3,8 \mu\text{m}$ für GM-W-492 und die Rautiefe von $R_t = 24 \mu\text{m}$ auf $30 \mu\text{m}$ an, wobei die Rauheitskennwerte für die Qualität DB-W sich jeweils gut in den Anstieg mit der Scheibendicke einpassten.

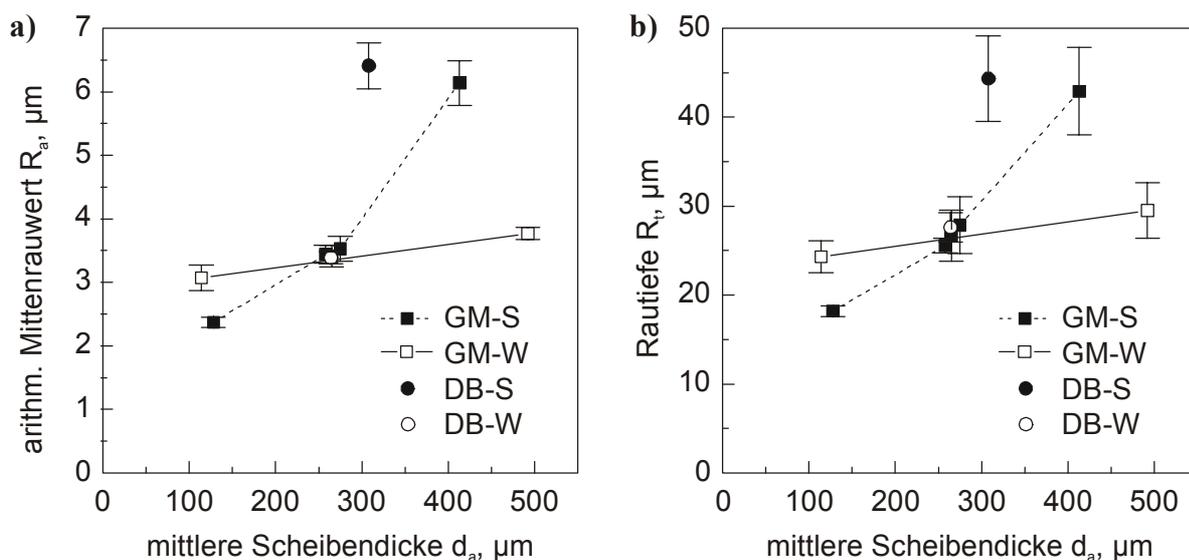


Bild 3.2: Arithmetischer Mittenrauwert R_a (a) und Rautiefe R_t (b) der unbearbeiteten Wachstumsseiten von GM-S, GM-W, DB-S und DB-W in Abhängigkeit von der mittleren Scheibendicke d_a .

Im Gegensatz dazu lagen die Rauheitskennwerte für die Qualität DB-S jeweils oberhalb der sich für die Qualität GM-S ergebenden Abhängigkeit von der Scheibendicke. Der R_a -Wert nahm dabei von $2,4 \mu\text{m}$ für GM-S-128 auf $6,1 \mu\text{m}$ für GM-S-413 und der R_t -Wert von $18 \mu\text{m}$ auf $43 \mu\text{m}$ zu.

In einzelnen Proben bzw. Probenbereichen der weißen Diamantqualität wurden speziell für die bearbeitete Wachstumsseite arithmetische Mittenrauwerte R_a und Rautiefen R_t gefunden, die die typischen Werte in Tabelle 3.3 wesentlich überstiegen. Die Profillinien solcher bearbeiteten Oberflächen zeigten dabei Abschnitte mit Bereichen typischer Rauheit, die jedoch von tiefen Einschnitten in nahezu gleichmäßigen Abständen getrennt waren. Die LM_D -Aufnahme einer solchen Oberfläche ist exemplarisch in **Bild 3.3** dargestellt.



Bild 3.3: LM_D-Aufnahme der polierten Wachstumsseite der Scheibe GM-W-925.

Für diese Oberfläche (polierte Wachstumsseite der Scheibe GM-W-925) wurde ein arithmetischer Mittenrauwert von $R_a = 0,13 \mu\text{m}$ und eine Rautiefe von $R_t = 2,6 \mu\text{m}$ ermittelt. Neben zweiten Phasen, hauptsächlich an den Korngrenzen (Kapitel 3.2.3), war eine Vielzahl von Rissen vornehmlich in den Körnern zu beobachten. Diese Risse zeichnen sich an der Oberfläche als Linien ab. Die Ausdehnung der Risse ins Material hinein konnte im LM_D durch das Verschieben der Fokussierungsebene beobachtet werden.

3.2 Gefügeeigenschaften

3.2.1 Gefügeanisotropie

In **Bild 3.4** sind rasterelektronenmikroskopische Gefügaufnahmen von polykristallinem CVD Diamant dargestellt, wobei exemplarisch hierfür die Qualität GM-S ausgewählt wurde. Das Bild 3.4 a von der Querschnittsfläche (Bruchfläche) und Bild 3.4 b von der Wachstumsseite wurden an der gleichen Scheibe aufgenommen. Die Bild 3.4 c+d stammen von Scheiben der gleichen Qualität, die jedoch zu geringeren Dicken abgeschieden wurden. Durchgängig von der Keimbildungs- zur Wachstumsseite war das Material porenfrei aufgewachsen und wies eine ausgeprägte Richtungsabhängigkeit in der Gefügeausbildung (Bild 3.4 a) auf, die durch lang gestreckte Körner gekennzeichnet war. Die lange Achse dieser säulenartigen Körner war in Wachstumsrichtung orientiert. Mit steigender Scheibendicke wurde an der Oberfläche der Wachstumsseite eine Vergrößerung des Gefüges beobachtet, die sich in der Abnahme der Anzahl der Körner dokumentiert (Bild 3.4 b-d). Für das dielektrische Probenmaterial, das nur zerstörungsfrei untersucht wurde, wurde diese ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der Gefügeausbildung in Wachstumsrichtung ebenfalls durch die geringere Anzahl an

Körnern pro Flächeneinheit auf der Wachstumsseite im Vergleich zur (bearbeiteten) Keimbildungsseite bestätigt.

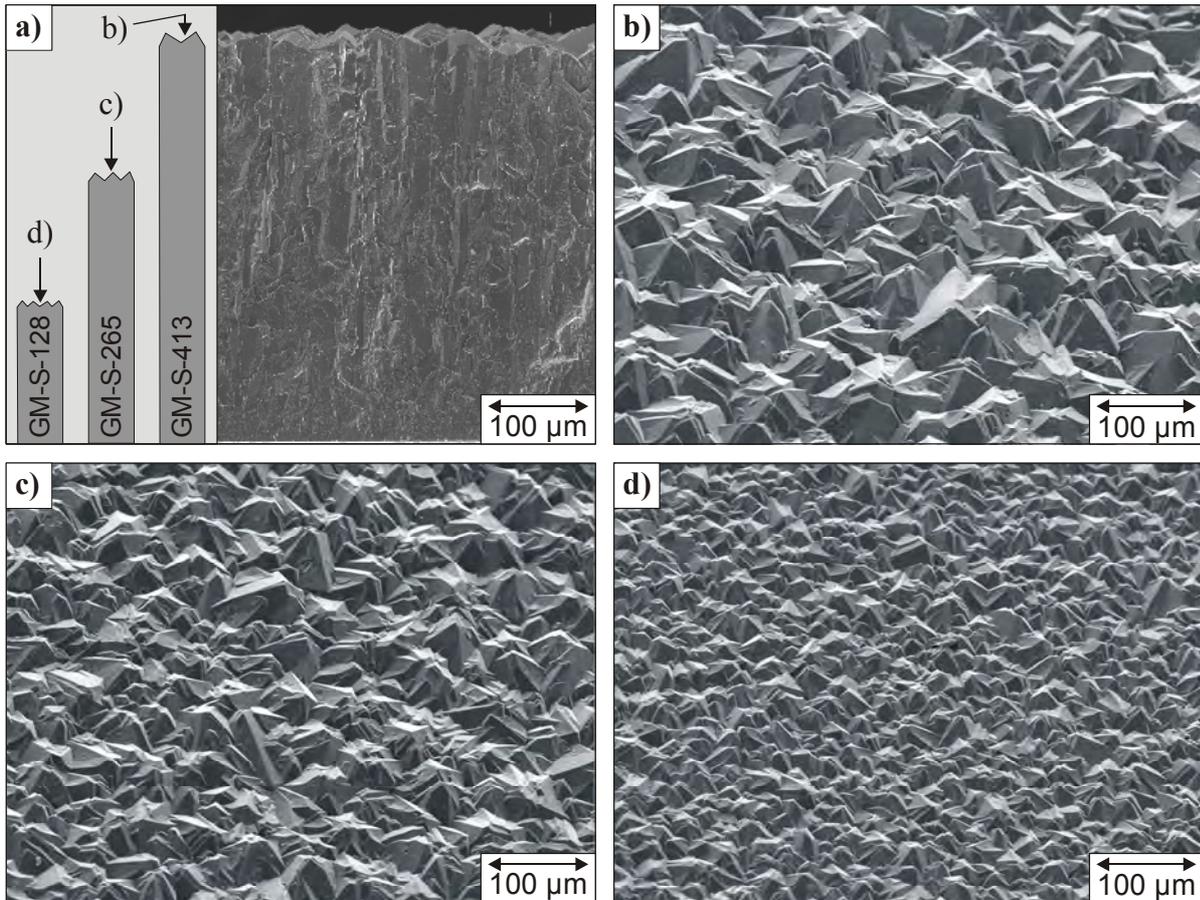


Bild 3.4: Gefügeaufnahmen der (a) Querschnittsfläche (Bruchfläche) und der Wachstumsseite für unterschiedliche Dicken (b, c, d) exemplarisch für die Qualität GM-S.

Bei den röntgenographischen Untersuchungen traten in den registrierten Spektren nur Peaks bei Beugungswinkeln auf, die nach der JCPDS-Kartei Diamant zuzuordnen waren. Im Vergleich zu den relativen Intensitäten der Peaks für Diamantpulver (JCPDS-Kartei) zeigten sich für die untersuchten Proben immer Abweichungen von dieser Intensitätsverteilung. Das Vorliegen einer $\langle 110 \rangle$ Orientierung parallel zur Wachstumsrichtung wurde speziell für schwarze Qualitäten (GM-S und DB-S) beobachtet. **Bild 3.5** zeigt ein typisches XRD-Spektrum für eine schwarze Qualität mit hoher Intensität der (220) Ebene, sowie zum Vergleich die relativen Intensitäten der Peaks für ein isotropes Diamantpulver.

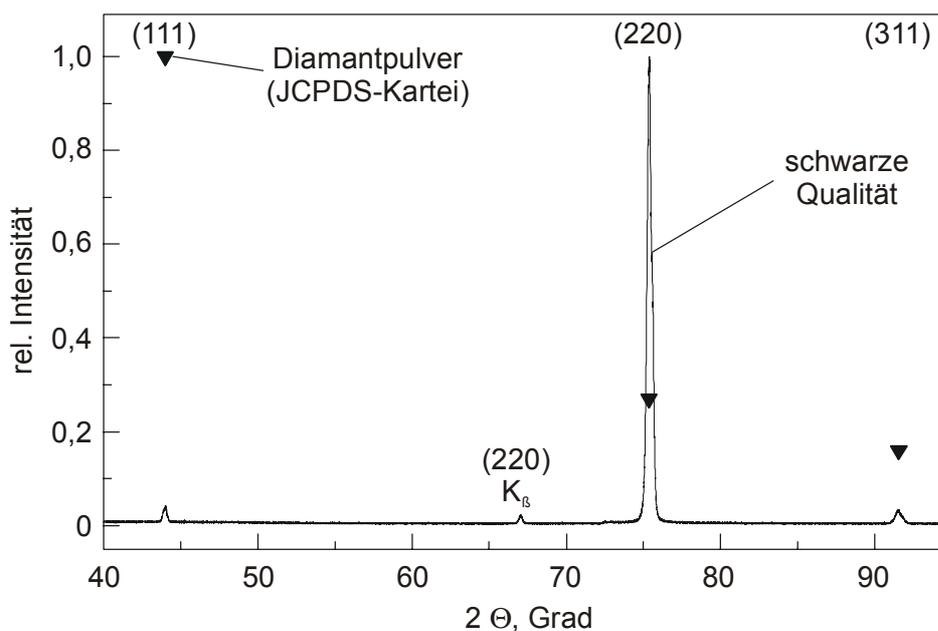


Bild 3.5: Typisches XRD-Spektrum einer schwarzen Qualität im Vergleich mit Diamantpulver (JCPDS-Karte).

3.2.2 Korngrößen

Die mittlere laterale Korngröße $d_{KG,l}$ auf der Wachstumsseite speziell für Probenmaterial der mechanischen Festigkeitsuntersuchungen ist in **Bild 3.6** in Abhängigkeit von der mittleren Scheibendicke d_a dargestellt.

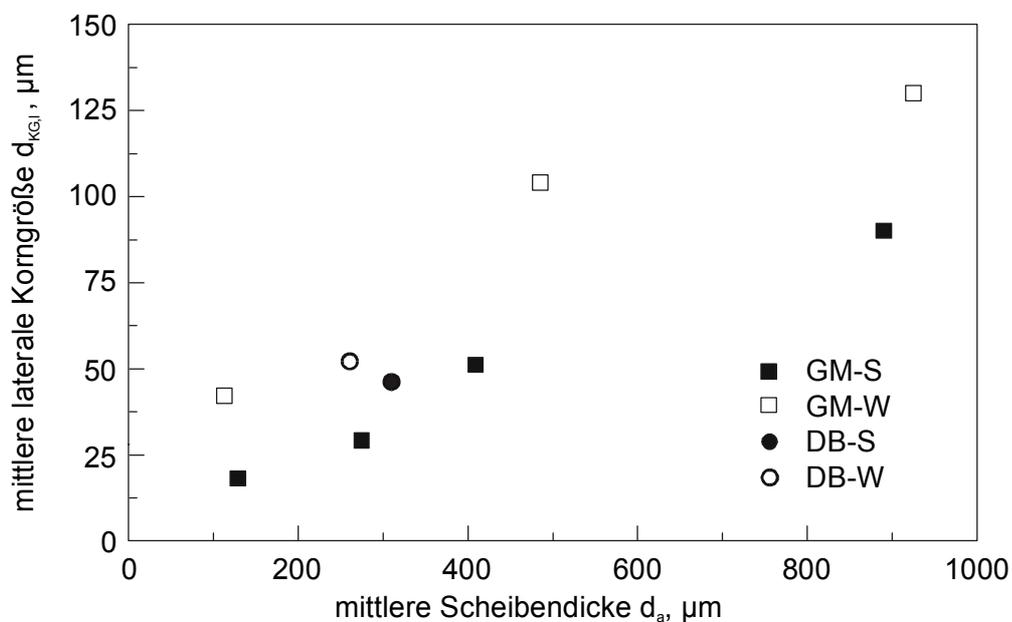


Bild 3.6: Mittlere laterale Korngröße $d_{KG,l}$ der Wachstumsseite in Abhängigkeit von der mittleren Scheibendicke d_a für die Qualitäten GM-S, GM-W, DB-S und DB-W.

Sowohl die weiße als auch die schwarze Qualität wiesen eine charakteristische Zunahme des Wertes von $d_{KG,l}$ mit steigender mittlerer Scheibendicke auf. Die mittlere laterale Korngröße

lag bei vergleichbarer mittlerer Scheibendicke jedoch für die weißen Qualitäten jeweils oberhalb des Wertes der schwarzen Qualitäten. Diese Verhältnisse spiegeln sich auch in den REM-Aufnahmen der Wachstumsseiten von Scheiben mit unterschiedlicher mittlerer Scheibendicke d_a der Qualitäten GM-S und GM-W wieder, die in **Bild 3.7** exemplarisch dargestellt sind.

Die mittlere laterale Korngröße $d_{KG,l}$ stieg mit zunehmender mittlerer Scheibendicke für die schwarzen Qualitäten von ca. 20 μm auf ca. 90 μm und für die weißen Qualitäten von 40 μm auf ca. 130 μm , wobei die Streuung der Messwerte typischerweise unter $\pm 10\%$ lag (vgl. auch Bild 4.1 b). Für die jeweils dicksten Scheiben der beiden Qualitäten konnte auf Grund des Auftretens von zweiten Phasen und Rissen die laterale Korngröße nur abgeschätzt werden. Für die Proben GM-S-256, GM-S-264 und GM-S-274 mit annähernd gleichen Dicken zeigte sich auch eine sehr gute Übereinstimmung der mittleren lateralen Korngrößen $d_{KG,l}$.

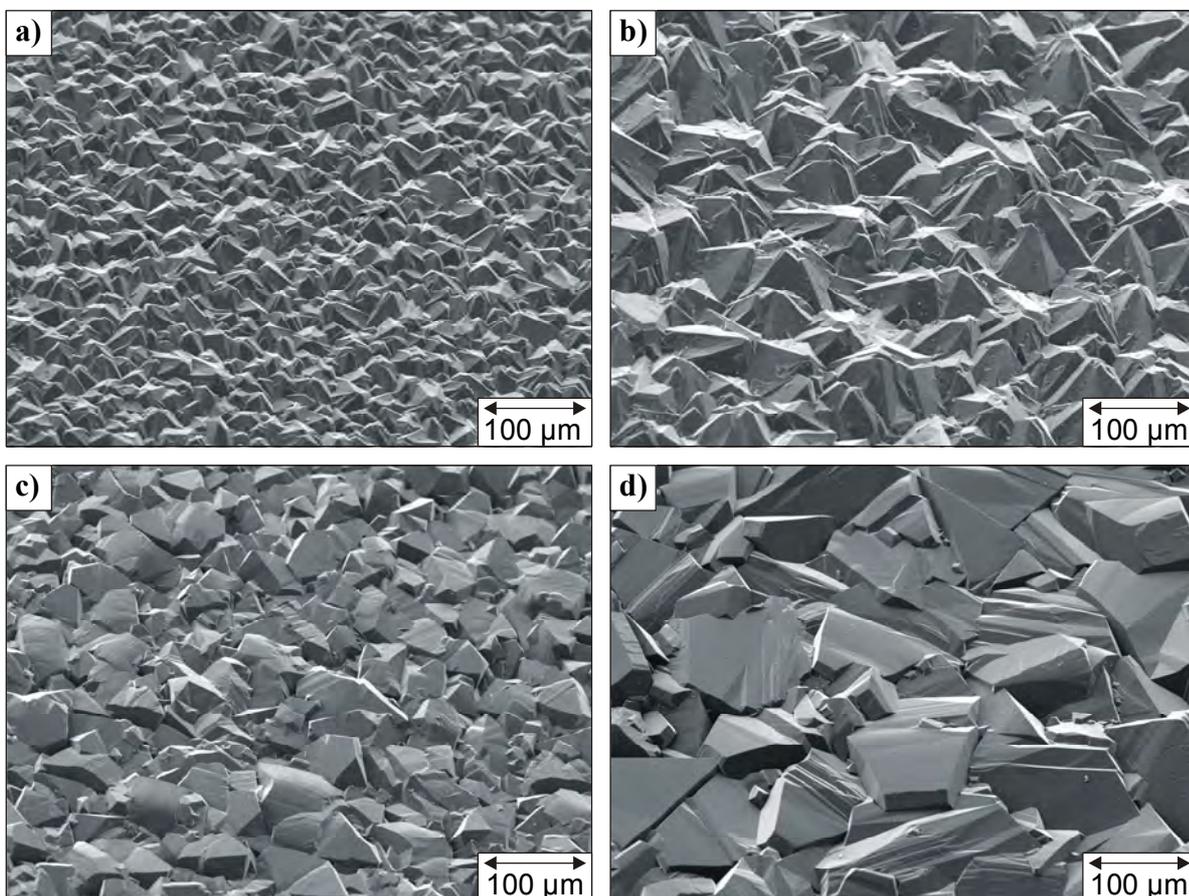


Bild 3.7: REM-Aufnahme der Wachstumsseite von Scheiben der schwarzen Qualität GM-S (a, b) und der weißen Qualität GM-W (c, d) mit unterschiedlicher mittlerer Dicke d_a .

Die explizite quantitative Bestimmung der mittleren lateralen Korngröße auf unbearbeiteten Keimbildungsseiten von Proben war mit der verwendeten Methode nicht zugänglich. Die thermisch geätzte Querschnittsfläche (Bruchfläche) einer Probe in **Bild 3.8** deutet darauf hin,

dass die laterale Korngröße auf der Keimbildungsseite nur wenige Mikrometer beträgt und bestätigt somit Angaben der Hersteller. Für die beidseitig geläppte Scheibe DB-W-437 konnte die mittlere laterale Korngröße sowohl auf der Keimbildungsseite als auch auf der Wachstumsseite mit $d_{KG,l} = 26 \mu\text{m}$ bzw. $d_{KG,l} = 108 \mu\text{m}$ ermittelt werden. Diese Ergebnisse konnten nicht direkt in Bild 3.6 eingeordnet werden, da die Keimbildungsseite bearbeitet und somit die Scheibendicke nicht mit dem Abstand zwischen Substratoberfläche und Wachstumsseite übereinstimmt. Tendenziell passen sich diese Ergebnisse in die charakteristische Abhängigkeit in Bild 3.6 ein.

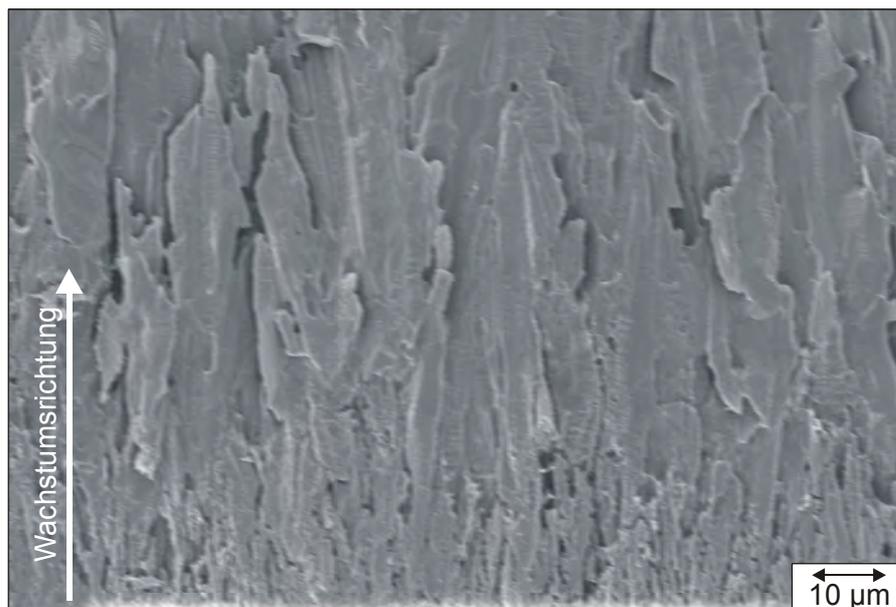


Bild 3.8: Gefüge einer thermisch geätzten Bruchfläche.

Gefügeaufnahmen von Querschnittsflächen, wie zum Beispiel Bild 3.4 a, zeigten, dass typischerweise zwischen Keimbildungs- und Wachstumsseite jeweils nur wenige Körner übereinander lagen. Die mittlere kolumnare Korngröße lag somit jeweils in der Größenordnung der Scheibendicke, so dass eine sinnvolle quantitative Bestimmung der mittleren kolumnaren Korngröße $d_{KG,k}$ nicht zugänglich war.

3.2.3 Zweite Phase

Wie bereits im Kapitel 3.2.1 erwähnt, wurden bei den röntgenographischen Untersuchungen in den XRD-Spektren, neben den eindeutig Diamant zuzuordnenden Reflexen, keine weiteren Beugungsmaxima für andere kristalline Phasen gefunden.

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse aus der FT-IR-Spektroskopie wurden unter Berücksichtigung der Resultate aus Kapitel 3.4.2.1 an ausgewählten Proben und Probenpositionen durchgeführt. Auf die Darstellung von Wellenzahlen oberhalb von $\nu = 2500 \text{ cm}^{-1}$ (bis 4000 cm^{-1}) wurde verzichtet, da in den Spektren der untersuchten Proben in diesem Bereich keine Ramanlinien registriert wurden. **Bild 3.9** zeigt die FT-IR-Ramanspektren für ausge-

wählten Positionen in der Probe DB-E-6 sowie die den Positionen zugehörigen Gefügeaufnahmen (LM_D) der Wachstumsseite. Die Lage der jeweiligen Messposition (⊗) in der Probe ist schematisch aufgezeigt.

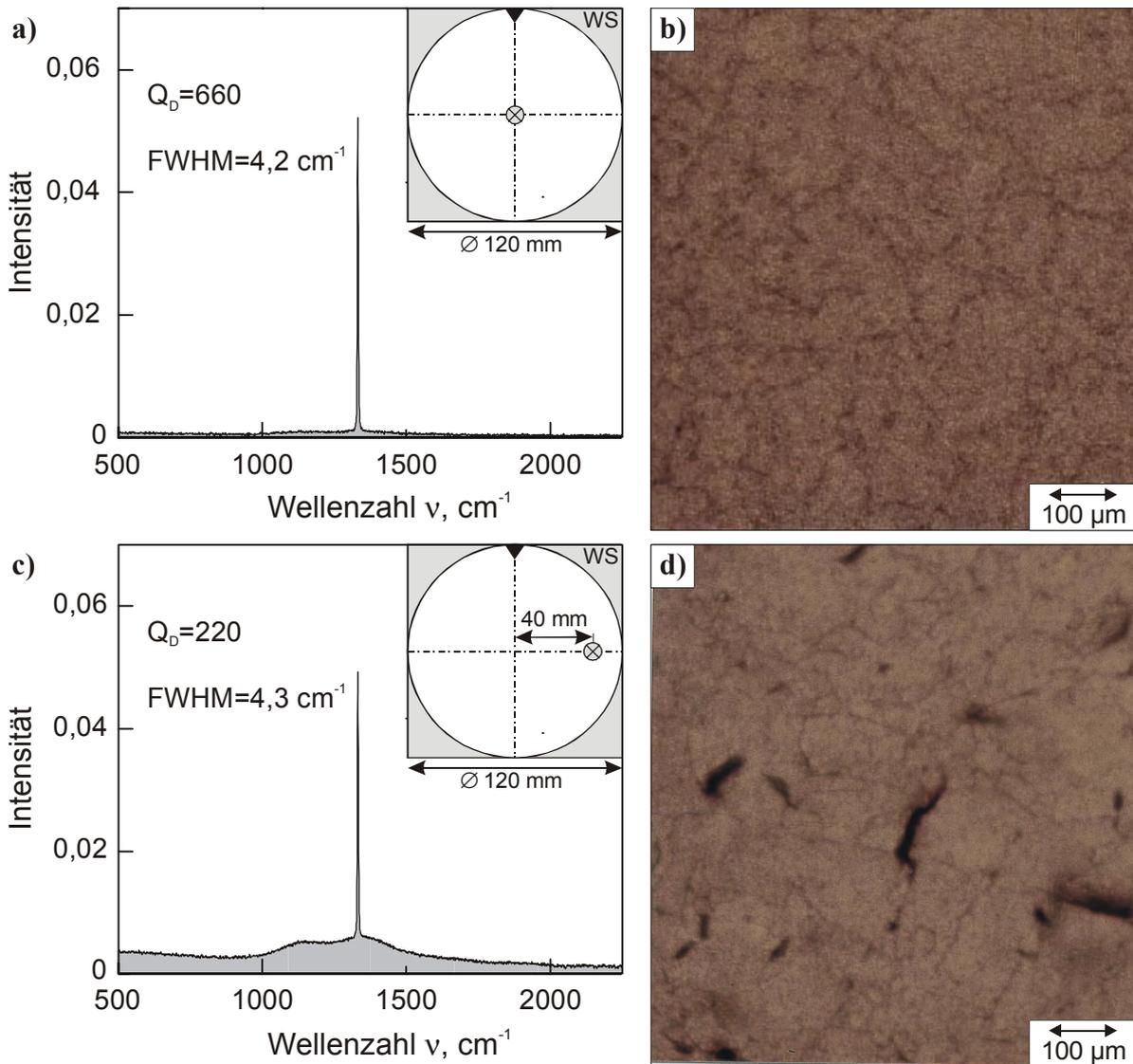


Bild 3.9: FT-IR-Ramanspektren (a, c) an ausgewählten Positionen der Probe DB-E-6 sowie die zugehörigen Gefügeaufnahmen (LM_D) der Wachstumsseite (b, d).

In beiden Spektren wurde die charakteristische Ramanlinie von Diamant bei 1332 cm^{-1} gefunden mit ähnlichen Werten für die Halbwertsbreite ($FWHM = 4,2 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $4,3 \text{ cm}^{-1}$). Im Vergleich zur Position in der Mitte der Scheibe wurde für die 40 mm radial nach außen verschobene Messposition die breite Ramanbande mit hoher Intensität beobachtet (Bild 3.9 c). Zwar deutete sich das breite Ramanband auch für die Messposition in der Probenmitte an, jedoch mit wesentlich niedriger Intensität (Bild 3.9 a). Entsprechend wurde auch eine reduzierte Gütezahl von $Q_D = 220$ gegenüber 660 ermittelt. Es sei hier angemerkt, dass durch eine geringfügige laterale Verschiebung des Strahlfokus bei den FT-IR-Messungen um ca. 1 mm die Gütezahlen jeweils auf ca. 10 % genau reproduzierbar waren.

Deutliche Unterschiede waren auch in den zugehörigen Gefügeaufnahmen (LM_D) erkennbar. Für die randnahe Position waren schwarze, längliche, hauptsächlich an den Korngrenzen liegende Bereiche erkennbar. Diese schwarzen Bereiche, im Folgenden als zweite Phase bezeichnet, wiesen keine scharfen Konturen auf, sondern waren von grauen Bereichen unregelmäßig umgeben. Das Verschieben der Fokusebene im LM_D von der Wachstumsseite in Richtung Keimbildungsseite zeigte, dass sich die zweiten Phasen an den Korngrenzen in die Probe hinein fortsetzten. Dies bedeutet, dass die tieferliegenden Bereiche der zweiten Phasen als Streuzentren wirkten und sich als graue Bereiche abbildeten. Für die Position im Zentralbereich der Probe wurden keine schwarzen Bereiche festgestellt. Durch das kontinuierliche Verschieben der Fokusebene im LM_D von der Wachstumsseite hin zur Keimbildungsseite wurde eine Abnahme des Anteils und auch der Größe dieser, hauptsächlich an den Korngrenzen zu findenden, zweiten Phase festgestellt. Auf der Keimbildungsseite selbst waren an beiden ausgewählten Positionen keine dunklen Bereiche zu finden. Die Gefüge auf der Keimbildungsseite waren vergleichbar mit Bild 3.9 b, jedoch mit geringerer lateraler Korngröße.

Für ausgewählte Positionen der Probe DB-P-2 sind in Bild 3.10 die FT-IR-Ramanspektren sowie die zugehörigen Gefügeaufnahmen (LM_D) der Wachstumsseite dargestellt. In beiden Spektren wurde die charakteristische Ramanlinie von Diamant mit nahezu gleichen Werten für FWHM von $4,3 \text{ cm}^{-1}$ bzw. $4,4 \text{ cm}^{-1}$ gefunden. Für beide Positionen wurde die breite Ramanbande identifiziert jedoch in unterschiedlicher Intensität. Dieser Befund zeigte sich auch in den zugehörigen Gütezahlen mit $Q_D = 121$ bzw. 71 . Beide Gefügeaufnahmen wiesen zweite Phasen an den Korngrenzen auf. Jedoch war die Häufigkeit bzw. der Anteil bei der randnahen Messposition (Bild 3.10 d) im Vergleich zu der im Zentralbereich der Probe (Bild 3.10 b) höher. Auf der Wachstumsseite von DB-P-2 wurden neben den Zweitphasen an den Korngrenzen Risse unterschiedlicher Länge in einzelnen Körnern identifiziert. Von der Wachstumsseite hin zur Keimbildungsseite nahm der Anteil und die Größe dieser zweiten Phasen für beide Positionen ab. Auf der Keimbildungsseite waren keine Zweitphasen an den Korngrenzen erkennbar. Im Gefüge der Wachstumsseite der Probe DB-E-4 wurden ähnliche Gegebenheiten bezüglich Abnahme des Anteils und der Größe der zweiten Phasen von der Wachstums- zur Keimbildungsseite hin wie für DB-P-2 gefunden. Es wurde jedoch bei DB-E-4 in der Mitte der Probe der höhere Anteil bzw. die größere Häufigkeit der Zweitphasen an den Korngrenzen im Vergleich zur randnahen Messposition beobachtet. Die Lage der untersuchten Positionen in DB-E-4 war identisch mit denen aus Kapitel 3.4.2.2 (vgl. Bild 3.35 a).

Bild 3.11 zeigt die FT-IR-Ramanspektren für drei ausgewählte Positionen der Probe FHG-E-1 sowie die zugehörigen Gefügeaufnahmen (LM_D) der Wachstumsseite. Für die Diamantlinie bei 1332 cm^{-1} wurde eine Zunahme der FWHM von $4,1 \text{ cm}^{-1}$ auf $4,8 \text{ cm}^{-1}$ mit steigender radialer Messposition ermittelt, die Gütezahl fiel zum Rand hin von $Q_D = 118$ auf 63 ab.

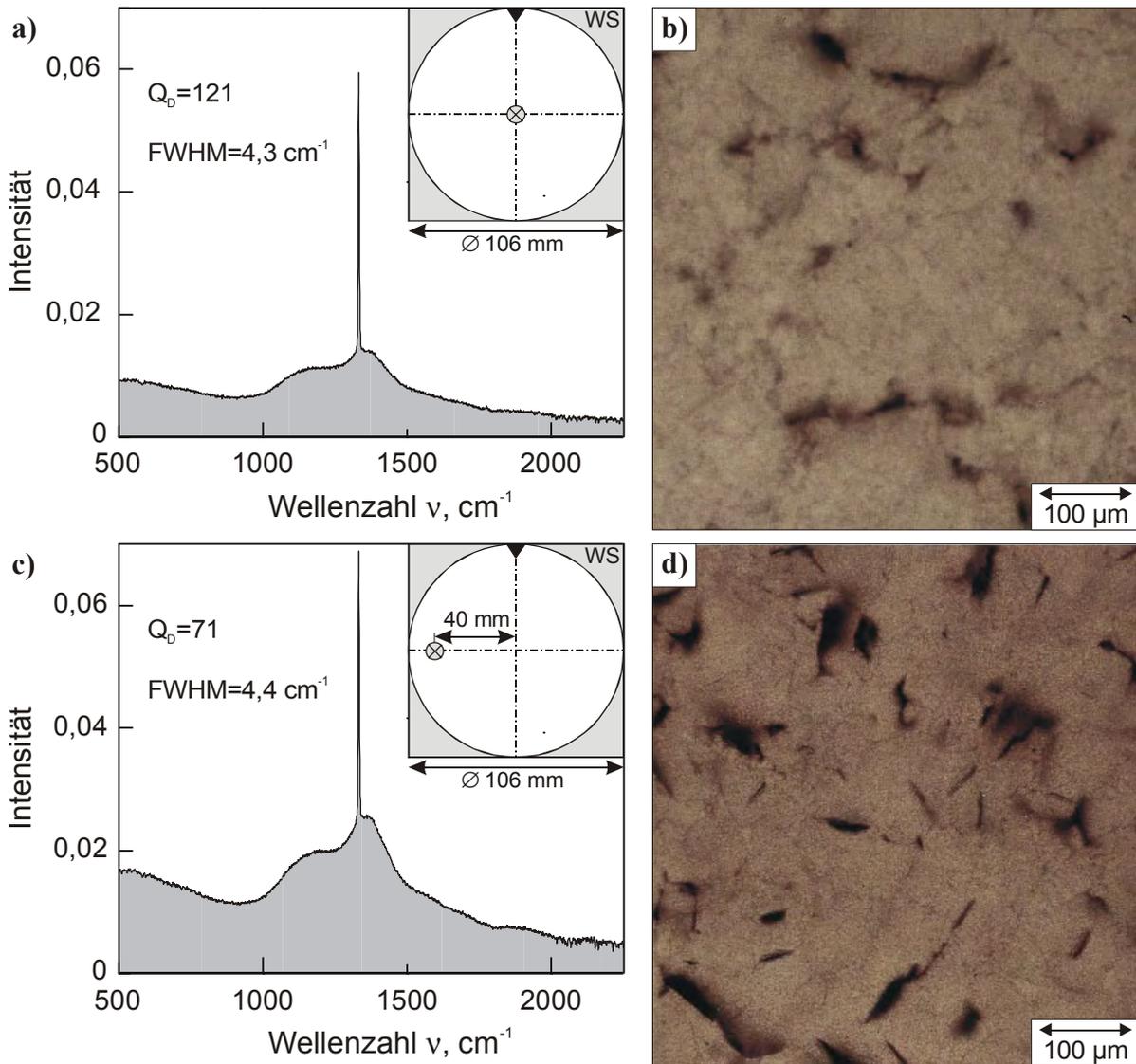


Bild 3.10: FT-IR-Ramanspektren (a, c) an ausgewählten Positionen der Probe DB-P-2 sowie die zugehörigen Gefügaufnahmen (LM_D) der Wachstumsseite (b, d).

Die Gefügaufnahmen (LM_D) der Wachstumsseite an den drei Messpositionen, zeigten eine Zunahme des Anteils bzw. der Häufigkeit der zweiten Phasen an den Korngrenzen von der Probenmitte zum Rand hin. Außerdem stieg mit der radialen Position auch die Häufigkeit der Risse in den Körnern, wobei besonders für die äußerste Messposition (15 mm von der Mitte entfernt) ein Netzwerk an Rissen in den Körnern beobachtet wurde. Diese Risse lagen dabei vor allem in Körnern, an deren Grenzen die zweite Phase gehäuft auftrat. Von der Wachstumsseite hin zur Keimbildungsseite verringerte sich die Anzahl und die Größe der Zweitphasen sowie die Häufigkeit der Risse. Auf der Keimbildungsseite waren keine Zweitphasen an den Korngrenzen erkennbar.

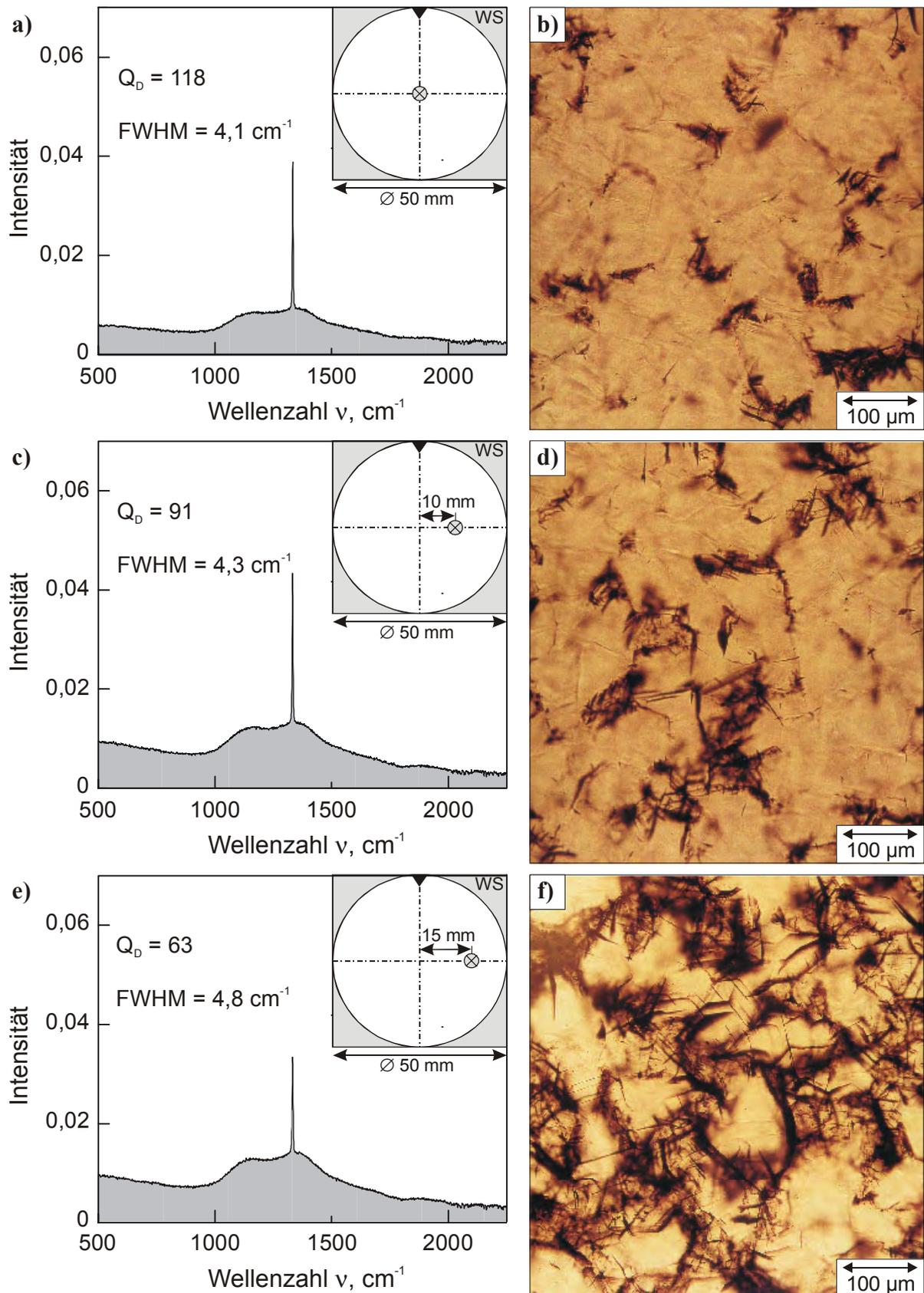


Bild 3.11: FT-IR-Ramanspektren (a, c, e) an ausgewählten Positionen von der Probe FHG-E-1 sowie die zugehörigen Gefügeaufnahmen (LM_D) der Wachstumsseite (b, d, f).

3.3 Mechanische Festigkeit

3.3.1 Fraktographie

In **Bild 3.12** sind typische Bruchmuster der scheibenförmigen Proben aus den mechanischen Festigkeitsuntersuchungen im Kugel-auf-Ring Versuch dargestellt. Typischerweise zerbrachen die Proben in jeweils drei oder vier Bruchstücke, wobei die Position der Risseinleitung auf Grund des Bruchmusters jeweils der Probenmitte zuzuordnen war.

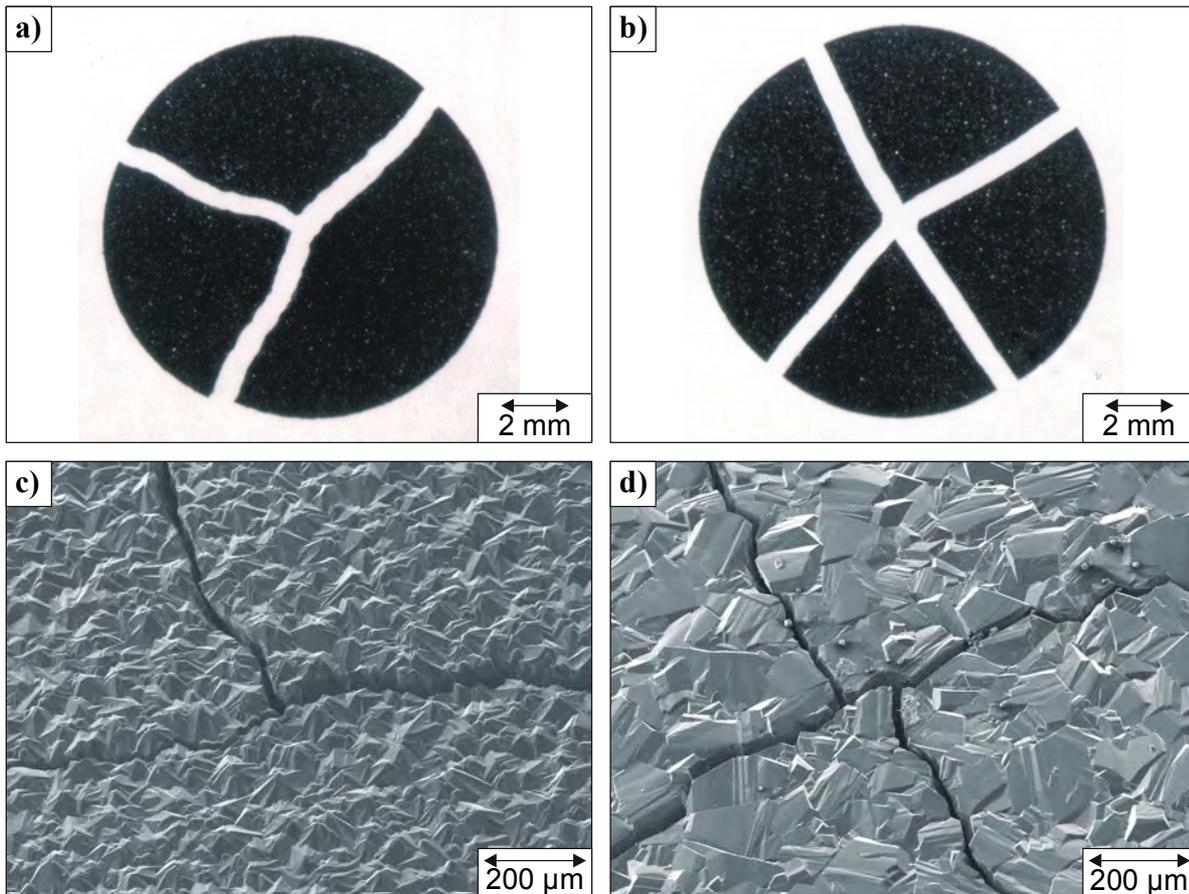


Bild 3.12: Typische Bruchmuster mit drei (a, c) und vier (b, d) Bruchstücken von Proben aus dem Kugel-auf-Ring Versuch: LM_A-Aufnahme der ganzen Probe (a, b) und REM-Aufnahme des Probenmitte (Wachstumsseite) (c, d).

Die zwei Bruchmuster, die sich zum Teil hinsichtlich der individuellen Größe der Bruchstücke unterschieden, waren charakteristisch sowohl für die schwarzen und weißen Qualitäten als auch für die zwei unterschiedlichen Orientierungen KS und WS. Bei Proben mit unbearbeiteter Keimbildungsseite wurden für die Orientierung KS in diesen Bruchstücke vereinzelt zusätzliche Risse im Durchlicht (speziell für weiße Qualitäten) identifiziert. Diese zusätzlichen Risse waren auch von der Mitte zum Probenrand hin orientiert, jedoch nicht vollständig durchgängig, so dass die zwei möglichen Bruchstücke noch verbunden waren. Bereits eine

geringe Belastung, die nachträglich manuell aufgebracht wurde, führte durch weiteren Rissfortschritt, zur vollständigen Trennung der Teile. Speziell bei dickeren Proben wurde diese, nicht vollständige Trennung der Bruchstücke am Rand, teilweise auch zwischen den drei bis vier primären Bruchstücken beobachtet.

Die gerade beschriebenen Beobachtungen sowie die Bruchmuster bestätigen eine Risseinleitung in der Probenmitte mit anschließender radialer Rissausbreitung zum Rand der Probe hin. Eine eindeutige Bestimmung des kritischen Rissauslösers in den Proben war nicht möglich, da in den Bruchflächen kein typischer Bruchspiegel identifiziert werden konnte. Exemplarisch hierfür sind in **Bild 3.13 a+b** REM-Aufnahmen des hochbelasteten Bereichs in der Probenmitte sowie in **Bild 3.13 c** die Bruchfläche an der Spitze eines Bruchstücks dargestellt.

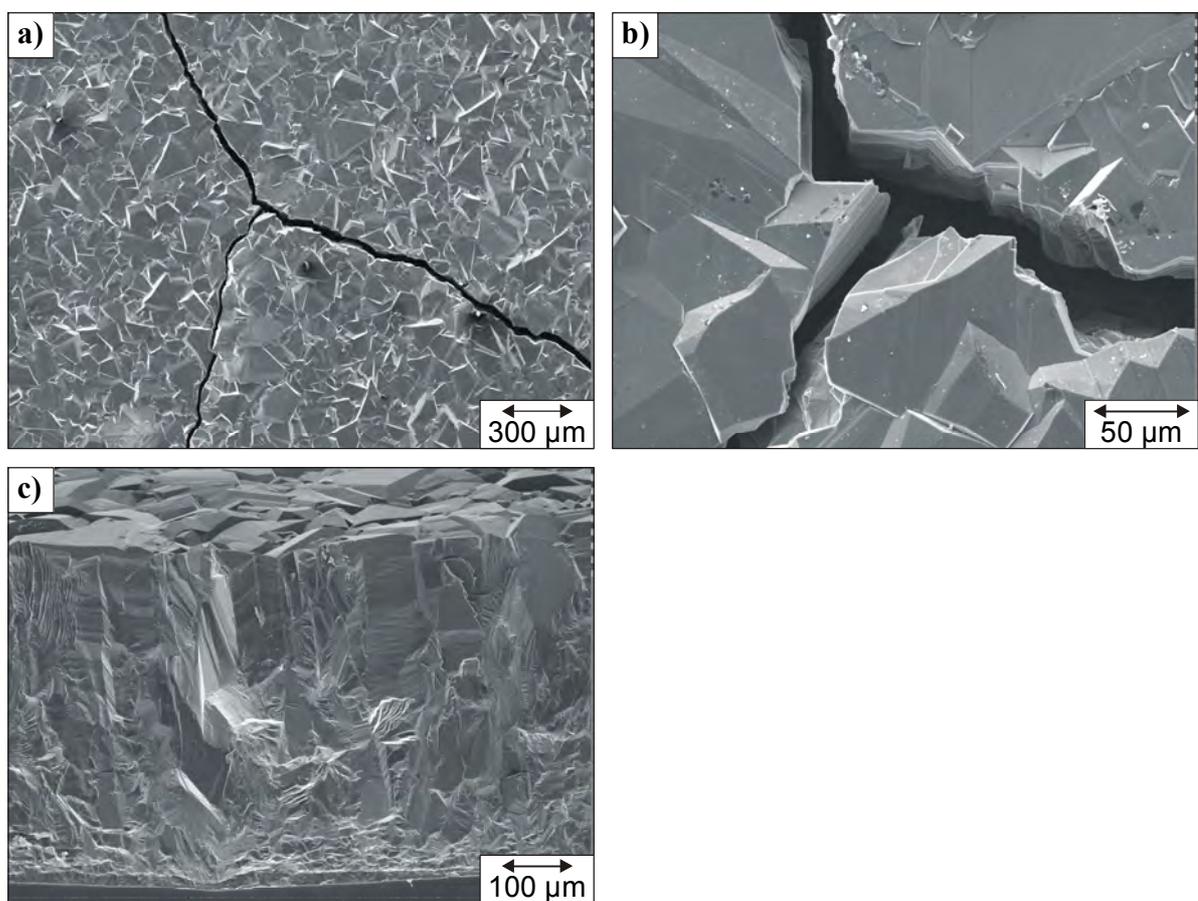


Bild 3.13: REM-Aufnahmen einer Probe getestet in Orientierung WS: (a, b) hochbelasteter Bereich auf der Wachstumsseite und (c) Bruchfläche an der Spitze eines Bruchstücks.

In den Bruchflächen wurden sowohl transkristalline als auch teilweise interkristalline Rissausbreitung beobachtet. Für Proben mit unbearbeiteter Oberfläche war jedoch speziell in Bereichen nahe der Keimbildungsseite eine genaue Identifizierung des Rissausbreitungsverhaltens auf Grund des sehr feinkörnigen Gefüges schwierig.

3.3.2 Biegefestigkeit

3.3.2.1 Einfluss der Probenlage

Für die Scheiben der Diamantqualitäten GM-S und GM-W wurden keine ausgeprägten Unterschiede bezüglich der Biegefestigkeit σ_{WS} (Wachstumsseite unter Zugbelastung) zwischen Proben aus dem Zentralbereich und dem Randbereich festgestellt. Exemplarisch hierfür ist die Biegefestigkeit σ_{WS} (Wachstumsseite unter Zugbelastung) der Proben von den Scheiben GM-S-413 und GM-W-492 in Abhängigkeit von deren Probenlage in **Bild 3.14** dargestellt. Die Biegefestigkeitswerte der Einzelproben der jeweiligen Scheibe wiesen nur eine geringe Streubreite auf, so dass die Standardabweichung von der mittleren Biegefestigkeit $\sigma_{a,WS}$ gering war. In den untersuchten Scheiben von GM-S und GM-W betrug die Standardabweichung typischerweise weniger als 10 % der Mittelwertes der Biegefestigkeit.

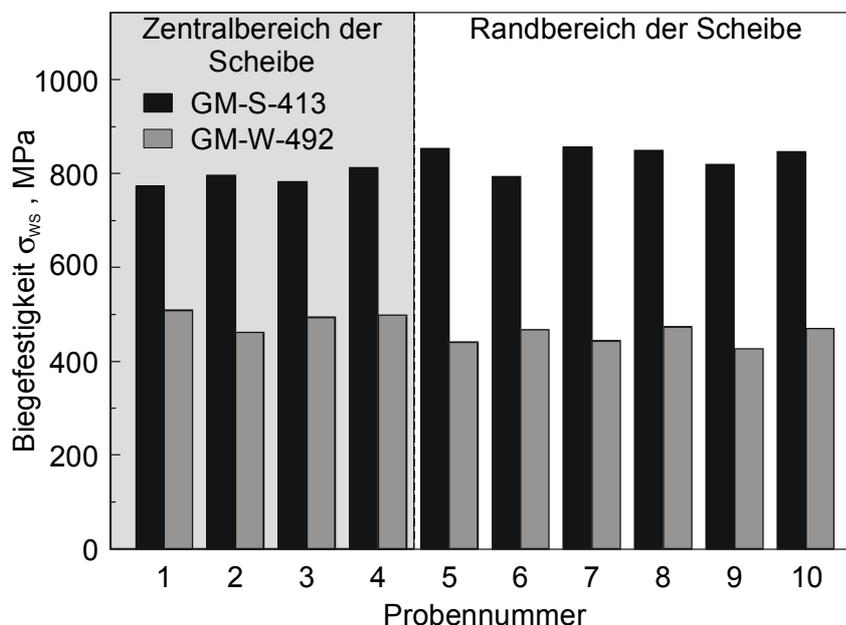


Bild 3.14: Biegefestigkeit σ_{WS} der Proben von der Scheibe GM-S-420 und GM-W-480 in Abhängigkeit von deren Probenlage.

Die Proben der Qualitäten DB-S und DB-W, die jeweils aus großen Scheiben von mehr als 120 mm Durchmesser herausgeschnitten wurden, wiesen ebenfalls nur eine geringe Streuung der Biegefestigkeitswerte auf. Aussagen über die Abhängigkeit der Biegefestigkeit σ_{KS} (Keimbildungsseite unter Zugbelastung) von der Probenlage waren nicht möglich, da jeweils nur eine geringe Anzahl an Proben (1-2 Stück) je Scheibe mit dieser Orientierung getestet wurden.

3.3.2.2 Einfluss der Oberflächenbearbeitung

In **Bild 3.15** ist die mittlere Biegefestigkeit $\sigma_{a,WS}$ in Abhängigkeit von dem Bearbeitungs-
zustand der Wachstumsseite exemplarisch für die Diamantqualität GM-S dargestellt.

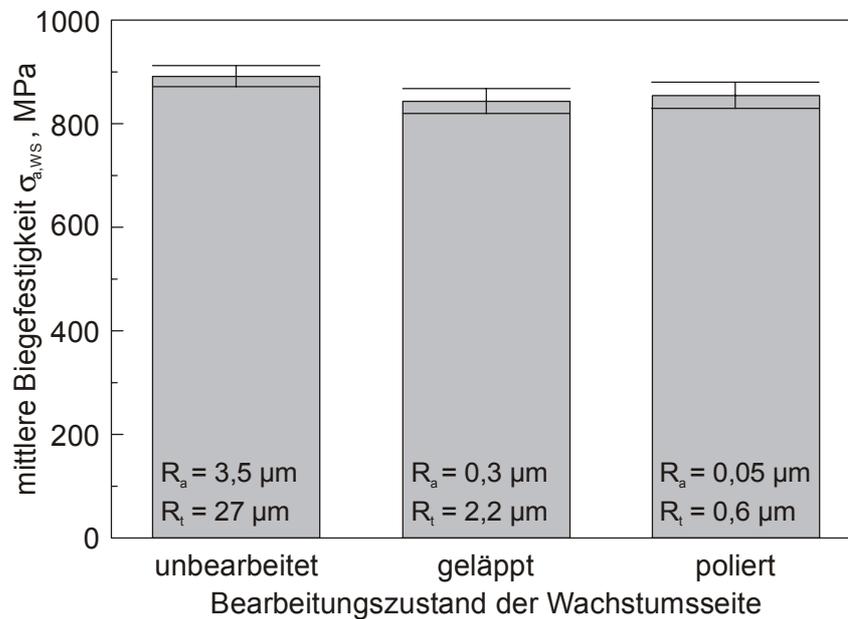


Bild 3.15: Mittlere Biegefestigkeit $\sigma_{a,WS}$ in Abhängigkeit vom Bearbeitungs-
zustand der Wachstumsseite (GM-S).

Für die Bearbeitungsstände ‚geläppt‘ (GM-S-307) und ‚poliert‘ (GM-S-307) waren die
mittleren Scheibendicken d_a mit $307 \pm 3 \mu\text{m}$ und $309 \pm 12 \mu\text{m}$ gleich. Bei unbearbeiteten
Proben ist die zu berücksichtigende Dicke geringer, da sie durch die Profiltallinie bestimmt
wurde. Auf Grund der Festlegung der charakteristischen Dicke waren die Scheiben
GM-S-256, GM-S-265 und GM-S-274 etwas zu dünn gewachsen. Durch die Auswahl der
sechs dicksten Proben aus dem zur Verfügung stehenden Probenmaterial konnte dieser
Dickenunterschied im Vergleich zu den bearbeiteten minimiert werden. Zwischen den Proben
mit geläppter und polierter Wachstumsseite wurden keine signifikanten Unterschiede der
mittleren Biegefestigkeit mit $\sigma_{a,WS} = 844 \pm 24 \text{ MPa}$ und $856 \pm 26 \text{ MPa}$ festgestellt. Die
mittlere Biegefestigkeit für den unbearbeiteten Zustand lag mit $\sigma_{a,WS} = 892 \pm 20 \text{ MPa}$ bei
einem ähnlichen Wert wie die für die zwei anderen Bearbeitungsstände. Auf Grund dieser
Ergebnisse wurde im Folgenden auf eine explizite Differenzierung der Proben hinsichtlich des
Bearbeitungsstandes der Wachstumsseite verzichtet.

3.3.2.3 Variation der Probenorientierung und Scheibendicke

In diesem Kapitel wird nur Probenmaterial mit unbearbeiteter Keimbildungsseite gegenüber-
gestellt, so dass die Angabe der Scheibendicke immer den Abstand der Wachstumsseite von

der Oberfläche, die zuvor direkt auf dem Substrat aufgewachsen war, kennzeichnet. In der folgenden Darstellung werden die Ergebnisse differenziert nach der Probenorientierung dargestellt.

Die Biegefestigkeit σ_{ws} von Proben mit der Wachstumsseite unter Zugbelastung ist in **Bild 3.16** für verschiedene schwarze und weiße Qualitäten in Abhängigkeit von der Scheibendicke aufgetragen. Sowohl die weißen als auch die schwarzen Qualitäten wiesen eine charakteristische Abnahme der Biegefestigkeit σ_{ws} mit steigender Scheibendicke d auf. Bei vergleichbarer Scheibendicke lagen die Biegefestigkeitswerte für die schwarzen Diamantqualitäten jeweils oberhalb der Werte für die weißen Qualitäten. Für die weiße Qualität GM-W nahm die Biegefestigkeit von 800 MPa bei $d \approx 100 \mu\text{m}$ auf 500 MPa bei $d \approx 500 \mu\text{m}$ ab, wobei sich die Qualität DB-W in die Abnahme der Festigkeit mit der Scheibendicke von GM-W einpasste. Eine Reduktion der Biegefestigkeitswerte von 1400 MPa bei einer Scheibendicke von $d \approx 130 \mu\text{m}$ auf 500 MPa bei $d \approx 900 \mu\text{m}$ wurde für die Qualität GM-S festgestellt. Die Festigkeitswerte der Qualität DB-S lagen ca. 100 MPa unterhalb des sich für GM-S ergebenden Verlaufs.

Innerhalb einer Qualität war die Streuung der Festigkeitswerte bei vergleichbarer Scheibendicke gering und lag typischerweise unterhalb von ± 75 MPa. Eine Ausnahme stellten die dünnsten Proben der Qualität GM-S dar, deren Streuband ± 125 MPa erreichte.

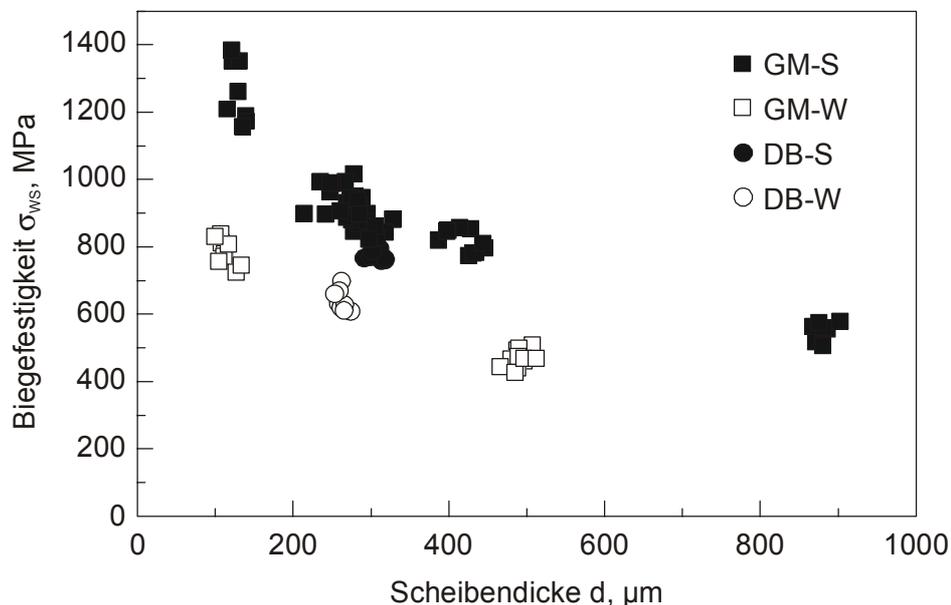


Bild 3.16: Biegefestigkeit σ_{ws} von unbearbeiteten, geläpften und polierten Proben der Qualitäten GM-S, GM-W, DB-S und DB-W mit der Wachstumsseite unter Zugbelastung in Abhängigkeit von der Scheibendicke d .

In **Bild 3.17** ist die Biegefestigkeit σ_{KS} von schwarzen und weißen Diamantqualitäten mit der Keimbildungsseite unter Zugbelastung in Abhängigkeit von der Scheibendicke dargestellt.

Die ermittelten Festigkeitswerte σ_{KS} mit der Keimbildungsseite unter Zugbelastung waren bei vergleichbarer Scheibendicke größer als die Werte σ_{KS} mit der Wachstumsseite unter Zugbelastung (vgl. Bild 3.16). Deutliche Unterschiede in den Festigkeitswerten zwischen den schwarzen und weißen Qualitäten wie bei der Orientierung mit der Wachstumsseite unter Zugbelastung wurden nicht beobachtet.

Unter Berücksichtigung der Streubalken der einzelnen Proben und der Streubreite der Ergebnisse war eine Reduktion der Biegefestigkeit von 2000 MPa auf unter 900 MPa mit steigender Scheibendicke erkennbar, wobei die dünnsten Proben der Qualität GM-S eine Ausnahme darstellten, da diese Bruchfestigkeitswerte von $\sigma_{KS} \approx 3000$ MPa aufwiesen.

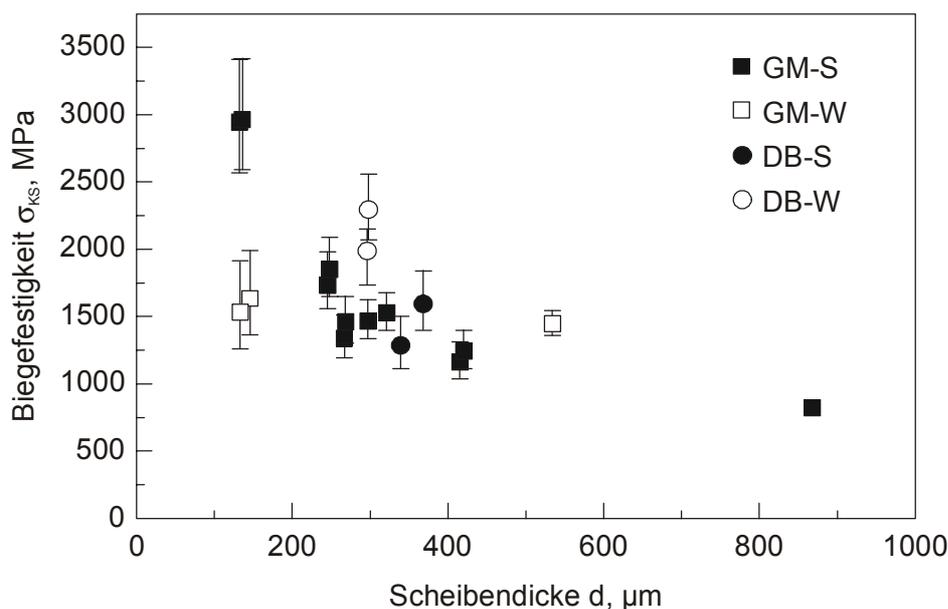


Bild 3.17: Biegefestigkeit σ_{KS} von Proben der Qualitäten GM-S, GM-W, DB-S und DB-W mit der unbearbeiteten Keimbildungsseite unter Zugbelastung in Abhängigkeit von der Scheibendicke d.

3.3.2.4 Variation der Korngröße

Im Folgenden werden zuerst für die Scheiben der Qualitäten GM-S, GM-W, DB-S und DB-W mit ausreichender Probenanzahl ($N > 6$) die Weibull-Diagramme inklusive der Weibull-Parameter (vgl. Bild 3.18 bis Bild 3.20) aufgezeigt, um am Ende des Kapitels die ermittelten Weibull-Parameter in direkten Zusammenhang mit der mittleren lateralen Korngröße zu bringen. Auf eine Differenzierung der Proben hinsichtlich des Bearbeitungszustandes der Wachstumsseite wurde auf Grund der Ergebnisse aus Kapitel 3.3.2.2 verzichtet.

In **Bild 3.18** sind die Weibull-Diagramme und Weibull-Parameter σ_0 und m für die Scheiben der Qualität GM-S mit unterschiedlicher mittlerer lateraler Korngröße $d_{KG,I}$ auf der unter Zugbelastung stehenden Wachstumsseite dargestellt. Dabei wurden wegen der vergleichbaren

mittleren lateralen Korngrößen $d_{KG,l}$ und mittleren Scheibendicke d_a die Proben der Scheiben GM-S-258, GM-S-265 und GM-S-274 zusammengefasst (vgl. Kapitel 3.2.2).

Es wurde mit steigender mittlerer lateraler Korngröße eine Abnahme der charakteristischen Festigkeit der Scheiben von über $\sigma_0 = 1300$ MPa auf unter 600 MPa festgestellt. Die noch nicht hinsichtlich der Probenzahl korrigierten Weibull-Moduln lagen zwischen Werten von $m = 16$ und 31.

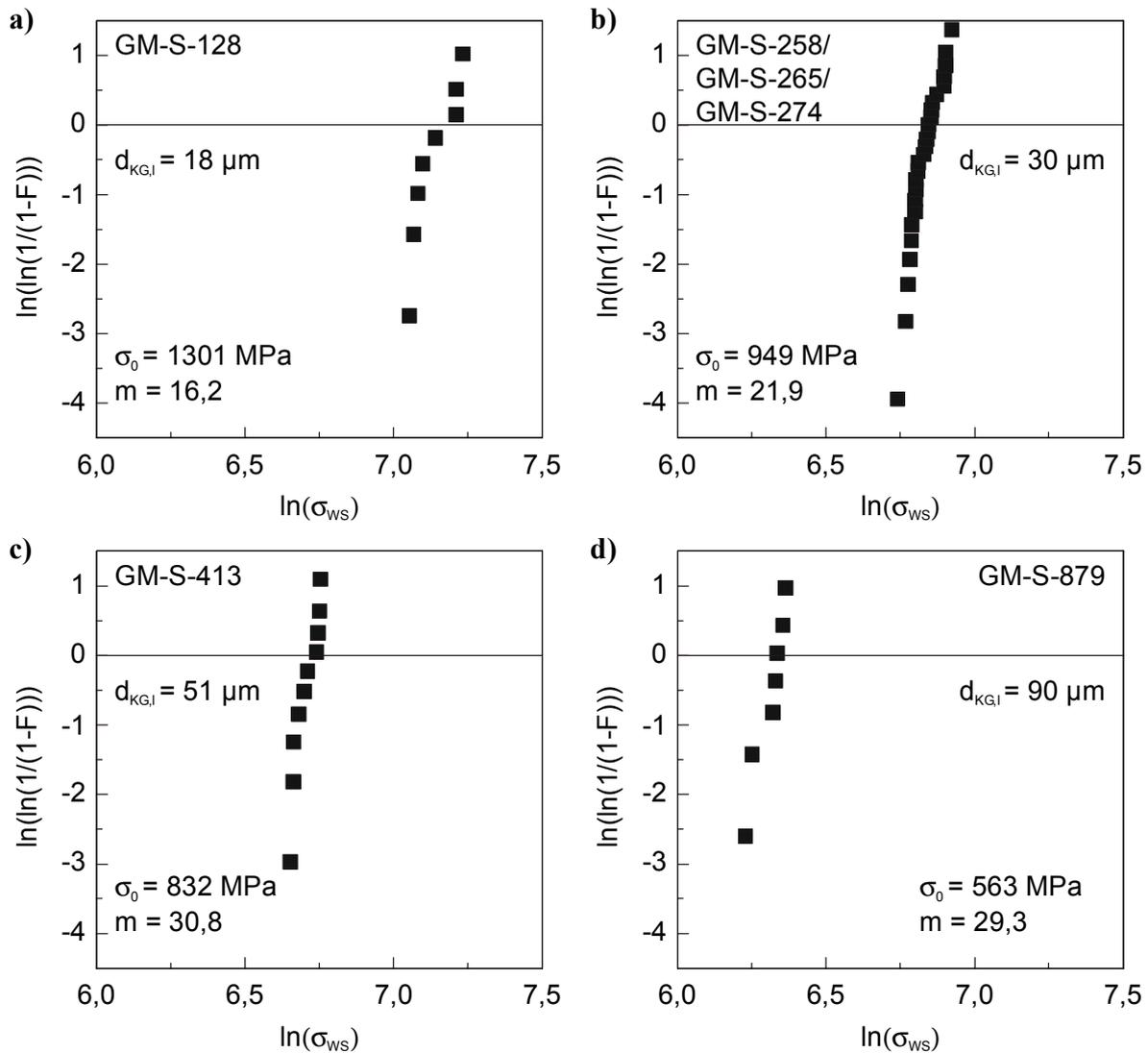


Bild 3.18: Weibull-Diagramme und Weibull-Parameter σ_0 und m für die Scheiben der Qualität GM-S mit unterschiedlichen mittleren lateralen Korngrößen auf der unter Zugbelastung stehenden Wachstumsseite: (a) GM-S-128, (b) GM-S-258/ GM-S-265/ GM-S-274, (c) GM-S-413 und (d) GM-S-879.

Nur für zwei der drei Scheiben der Qualität GM-W konnten die Weibull-Diagramme und Weibull-Parameter σ_0 und m in **Bild 3.19** dargestellt werden, da aus der Scheibe GM-W-879 eine zu geringe Probenanzahl für eine explizite statistische Auswertung nach Weibull zur Verfügung stand.

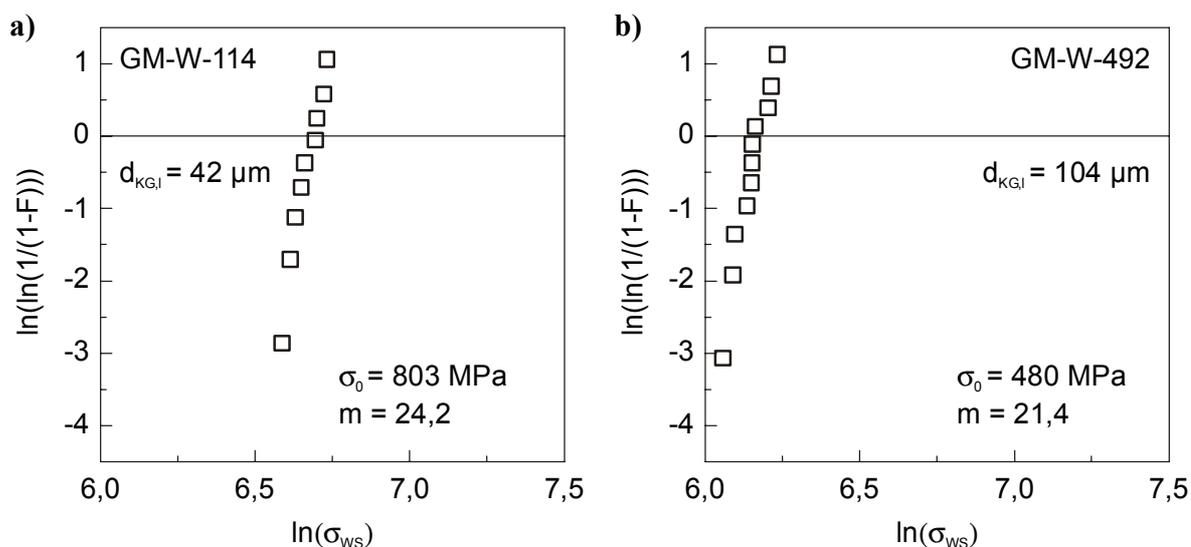


Bild 3.19: Weibull-Diagramme und Weibull-Parameter σ_0 und m für die Scheiben der Qualität GM-W mit unterschiedlichen mittleren lateralen Korngrößen auf der unter Zugbelastung stehenden Wachstumsseite: (a) GM-W-114, (b) GM-S-492.

Es konnte jedoch für die Scheibe, die eine mittlere laterale Korngröße $d_{KG,I} = 130 \mu\text{m}$ auf der unter Zugbelastung stehenden Wachstumsseite aufwies, die charakteristische Festigkeit mit $\sigma_0 = 585 \text{ MPa}$ abgeschätzt werden. Im Vergleich zu den charakteristischen Festigkeiten der anderen beiden Scheiben lag dieser Wert zwar deutlich unter dem für die Scheibe GM-W-114 mit der kleinsten mittleren lateralen Korngröße, jedoch etwas erhöht gegenüber dem Wert für die Scheibe GM-W-479. Für die unkorregierten Weibull-Moduln wurden jeweils Werte von $m > 20$ festgestellt.

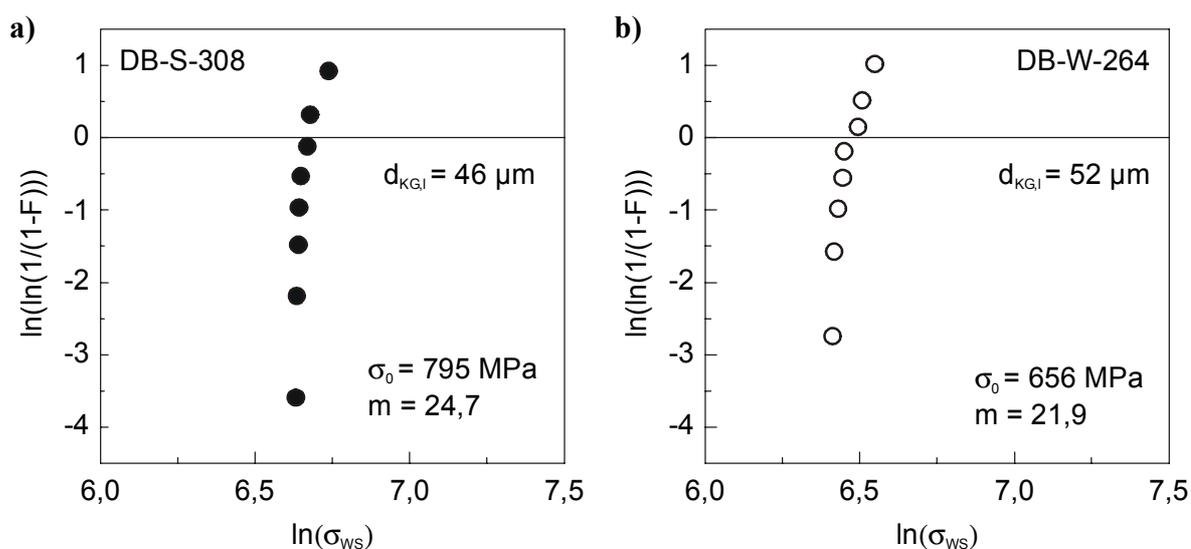


Bild 3.20: Weibull-Diagramme und Weibull-Parameter σ_0 und m für die Scheiben (a) DB-S-308, (b) DB-W-264 mit Wachstumsseite unter Zugbelastung.

Die Weibull-Diagramme und Weibull-Parameter σ_0 und m für die Scheiben der Qualität DB-S und DB-W sind in **Bild 3.20** dargestellt. Für die charakteristische Festigkeit der schwarzen Qualität DB-S, die eine kleinere mittlere laterale Korngröße im Vergleich zur weißen Qualität DB-W aufwies, wurde ein höherer Wert mit $\sigma_0 = 795$ MPa gegenüber 656 MPa bestimmt. Das Niveau der unkorrigierten Weibull-Moduln wurde mit $m > 20$ ermittelt. Exemplarisch für die Scheibe DB-W-437 (beidseitig geläppt) sind in **Bild 3.21** die Weibull-Diagramme und Weibull-Parameter σ_0 und m für die Orientierungen WS und KS dargestellt. Für die Orientierung KS mit der deutlich kleineren mittleren lateralen Korngröße $d_{KG,l} = 26$ μm auf der unter Zugbelastung stehenden Seite wurde eine höhere charakteristische Festigkeit aber ein kleinerer Weibull-Modul im Vergleich zur Orientierung WS mit $d_{KG,l} = 108$ μm festgestellt.

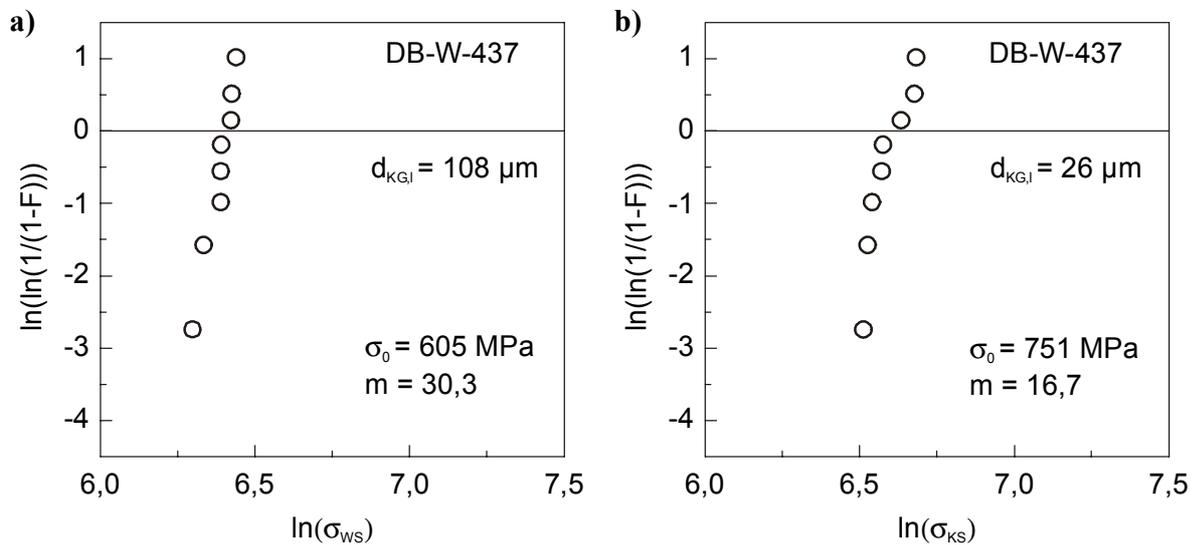


Bild 3.21: Weibull Diagramme und Weibull-Parameter σ_0 und m für die Scheibe DB-W-437: (a) Orientierung WS, (b) Orientierung KS.

Zusammenfassend für dieses Kapitel sind in **Bild 3.22** die charakteristischen Festigkeiten σ_0 und die korrigierten Weibull-Moduln m_{kor} in Abhängigkeit der mittleren lateralen Korngröße $d_{KG,l}$ der jeweils unter Zugbelastung stehenden Seite für die schwarzen und weißen Qualitäten dargestellt.

Mit steigender mittlerer lateraler Korngröße nahm die charakteristische Festigkeit deutlich von Werten über 1300 MPa auf ca. 500 MPa ab, wobei diese Reduktion bei kleinen Korngrößen stärker ausgeprägt war. Die ermittelten Korngrößenbereiche für schwarze und weiße Qualitäten überschneiden sich zwar nur zum Teil, jedoch wurden insgesamt gesehen keine ausgeprägten Unterschiede zwischen beiden Qualitäten hinsichtlich des Festigkeitsniveaus festgestellt. Die korrigierten Weibull-Moduln wiesen ein hohes Niveau mit Werten zwischen

$m_{\text{korr}} = 18$ und 25 bei mittleren lateralen Korngrößen von $d_{\text{KG,l}} > 25 \mu\text{m}$ auf. Bei Korngrößen unterhalb $d_{\text{KG,l}} = 25 \mu\text{m}$ wurden deutlich kleinere Werte mit ca. $m_{\text{korr}} = 14$ ermittelt.

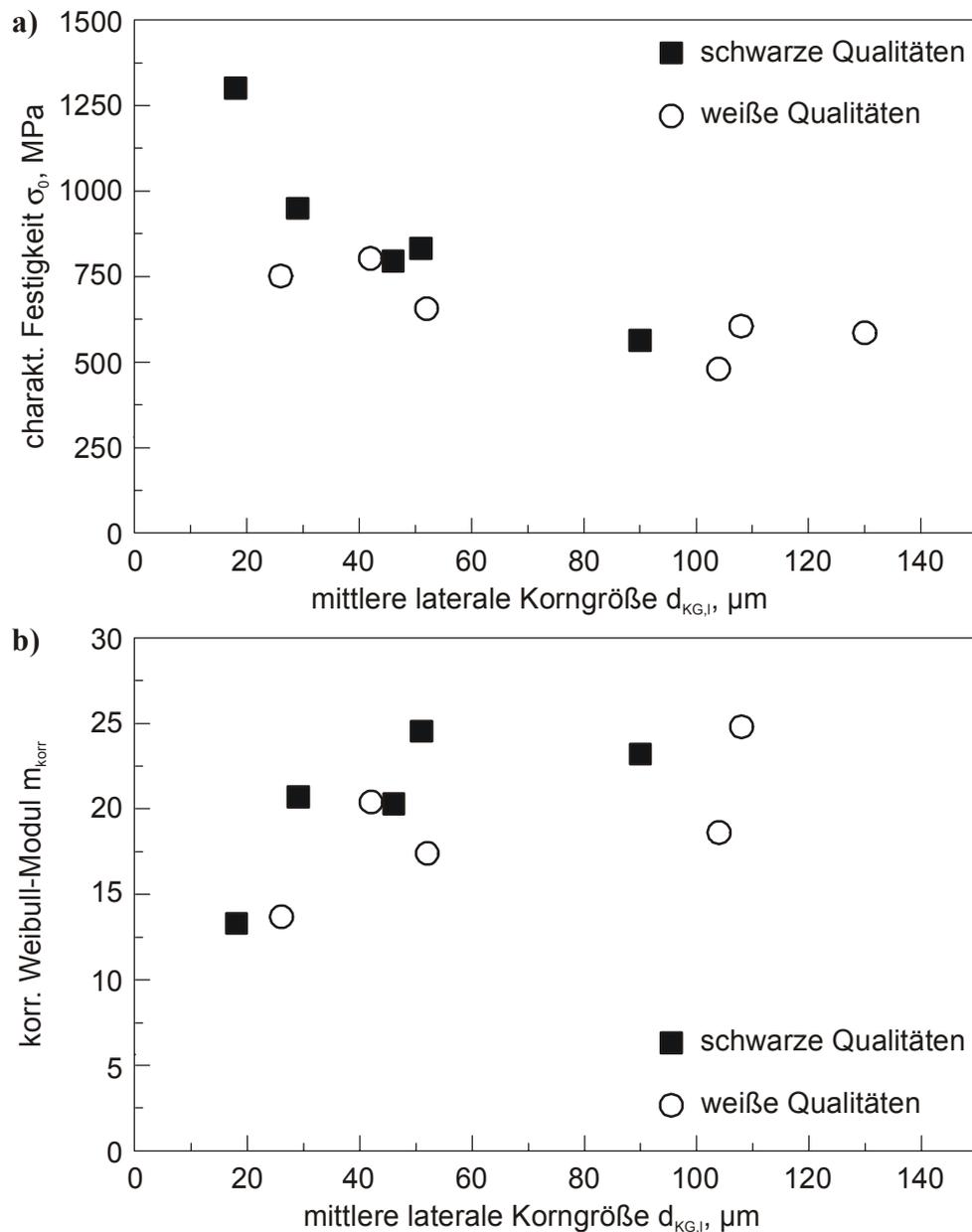


Bild 3.22: Charakteristische Festigkeit σ_0 (a) und korrigierter Weibull-Modul m_{korr} (b) in Abhängigkeit von der mittleren lateralen Korngröße $d_{\text{KG,l}}$ der jeweils unter Zugbelastung stehenden Seite für schwarze und weiße Qualitäten.

3.4 Dielektrische Eigenschaften

3.4.1 Integrale dielektrische Parameter

3.4.1.1 Variation der Probenorientierung

Für die im Folgenden aufgezeigten Ergebnisse wurden jeweils Frequenzen verwendet, bei denen die Anzahl der halben Wellenlängen N_λ in der Probe nicht ganzzahlig waren (nicht-resonanter Fall). In **Bild 3.23** ist der dielektrische Verlusttangens für die Proben DB-E-1 und DB-E-2 in verschiedenen Anlieferungszuständen bei 35 GHz und 145 GHz in Abhängigkeit von der Probenorientierung dargestellt. Zusätzlich ist für jeden Anlieferungszustand der (Gesamt-)Materialabtrag von der Wachstumsseite d_{WS} und von der Keimbildungsseite d_{KS} (Herstellerangaben) sowie die resultierende Scheibendicke d angegeben.

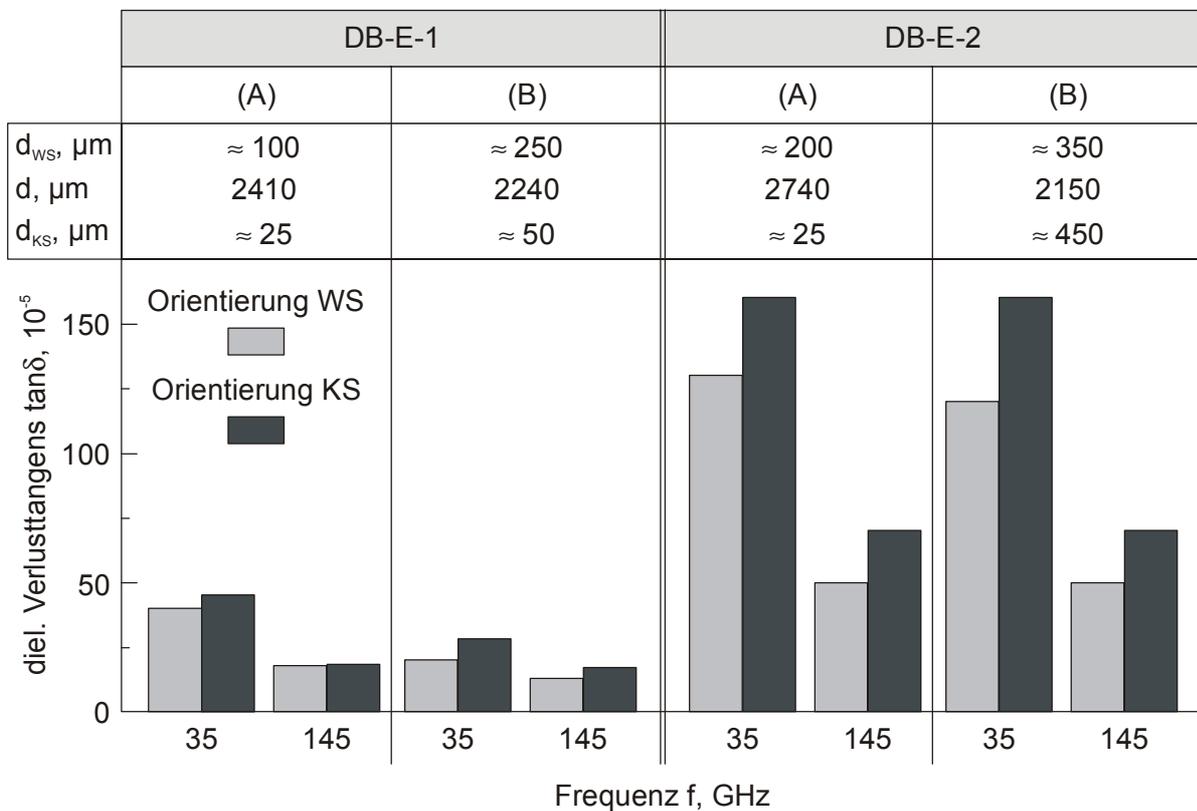


Bild 3.23: Dielektrischer Verlusttangens bei 35 GHz und 145 GHz in Abhängigkeit von der Orientierung für die Proben DB-E-1 und DB-E-2 in den Anlieferungszuständen (A) und (B).

Die Probe DB-E-2 wies ein insgesamt gesehen höheres dielektrisches Verlusttangensniveau mit $\tan\delta$ -Werten im Bereich von $(50-160) \cdot 10^{-5}$ im Vergleich zu DB-E-1 mit $\tan\delta$ -Werten im Bereich von $(13-40) \cdot 10^{-5}$ auf. Für die zwei Proben waren bei beiden Frequenzen und Anlieferungszuständen die Werte des dielektrischen Verlusttangens jeweils für die Orientierung KS

höher. Der Vergleich der Anlieferungszustände (A) und (B) ergab für die Probe DB-E-1 eine Reduzierung des dielektrischen Verlusttangensniveaus durch den Materialabtrag bei beiden Frequenzen und Orientierungen. Dagegen wurden für DB-E-2 nahezu keine Veränderungen ermittelt, obwohl im Vergleich zu Anlieferungszustand (A) bei Anlieferungszustand (B) speziell von der Keimbildungsseite zusätzlich ca. 450 μm abgetragen worden waren. Die beobachteten niedrigeren Verluste bei höheren Frequenzen werden noch explizit in Kapitel 3.4.1.2 behandelt. Die ermittelten Werte für die Permittivität der Proben DB-E-1 und DB-E-2 lagen zwischen $\epsilon_r = 5,66$ und $5,68$, unabhängig von Frequenz, Orientierung und Anlieferungszustand.

Für die Orientierungen WS und KS ist in **Bild 3.24** der dielektrische Verlusttangens bei 95 GHz für die vier Proben der Diamantqualität DB-P dargestellt.

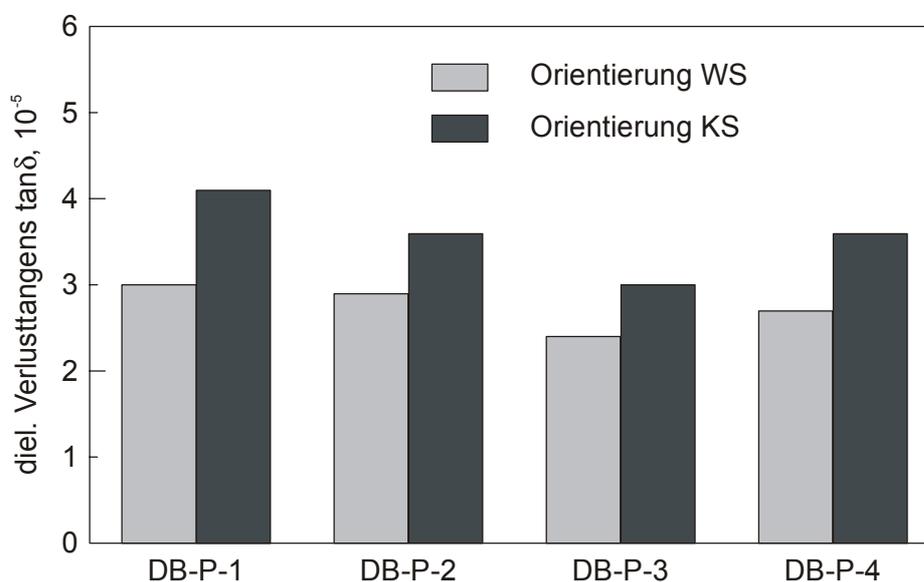


Bild 3.24: Dielektrischer Verlusttangens in Abhängigkeit von der Probenorientierung bei 95 GHz für die Proben der Diamantqualität DB-P.

Für alle vier Proben wurde jeweils für die Orientierung KS ein höherer dielektrischer Verlusttangens im Vergleich zur Orientierung WS festgestellt. Insgesamt waren die Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens für die unterschiedlichen Proben und Orientierungen gering, die Werte lagen zwischen $\tan\delta = 2,5 \cdot 10^{-5}$ und $4,1 \cdot 10^{-5}$. Die Permittivität betrug bei allen vier Proben der Diamantqualität DB-P unabhängig von der Orientierung $\epsilon_r = 5,67 \pm 0,01$. Bei den Proben DB-E-6 und DB-E-7 wurden für den dielektrischen Verlusttangens bei 95 GHz und 145 GHz Werte von $\tan\delta < 1 \cdot 10^{-5}$ ermittelt. Bei diesem geringen dielektrischen Verlusttangensniveau konnten vorhandene Unterschiede zwischen den Orientierungen KS und WS nicht mehr signifikant quantifiziert werden.

3.4.1.2 Variation der Frequenz

Die Frequenzabhängigkeit der Permittivität und des dielektrischen Verlusttangens im Frequenzbereich von 15 GHz bis 145 GHz bei Raumtemperatur für ausgewählte Proben der Diamantqualität DB-E ist in **Bild 3.25** dargestellt.

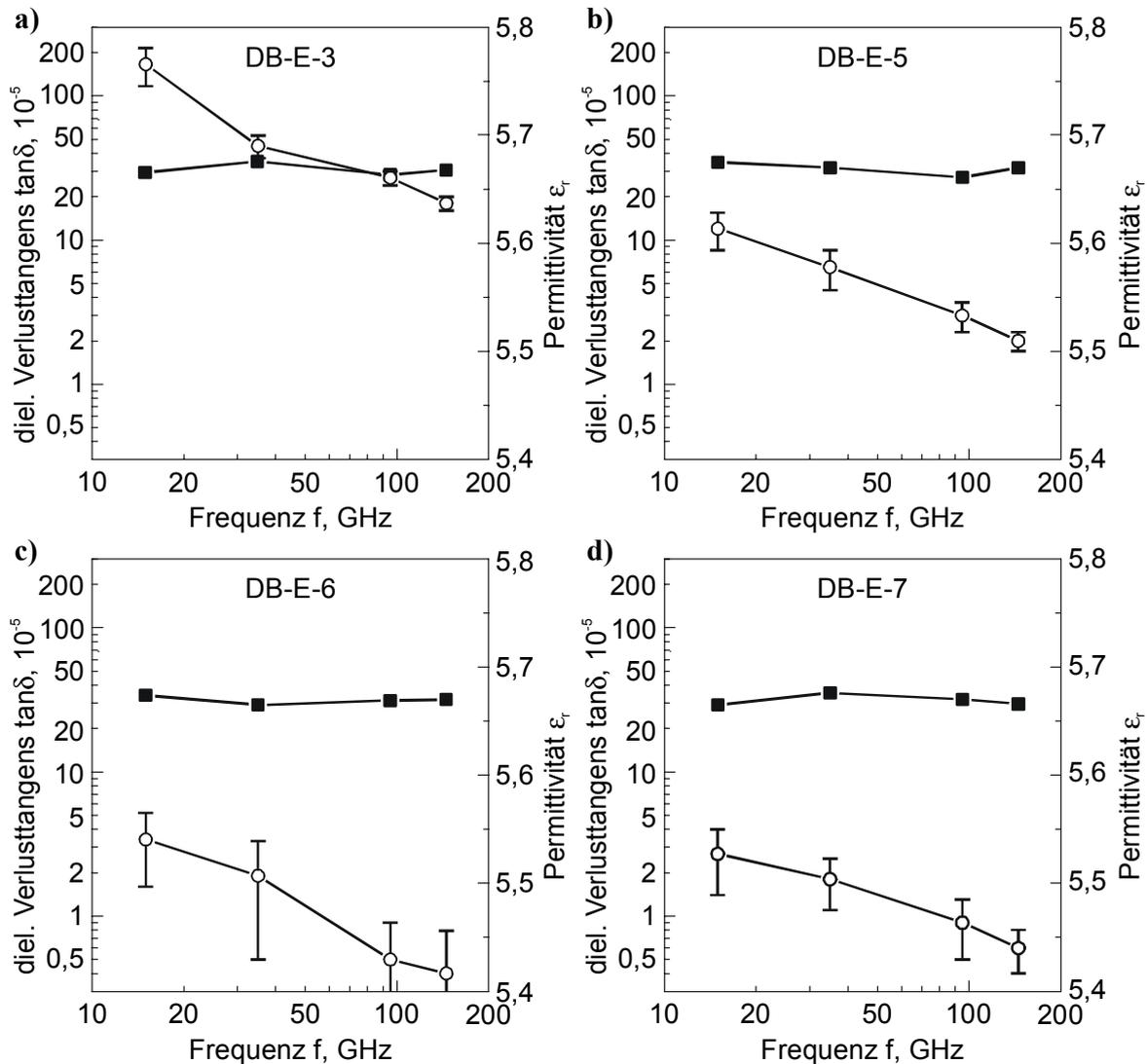


Bild 3.25: Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlusttangens (○) und der Permittivität (■) im Frequenzbereich von 15 GHz bis 145 GHz für die Proben (a) DB-E-3, (b) DB-E-5, (c) DB-E-6 und (d) DB-E-7.

Für die Permittivität wurde keine charakteristische Abhängigkeit von der Frequenz im Bereich zwischen 15 GHz und 145 GHz beobachtet, wobei die Werte bei allen untersuchten Proben der Diamantqualität DB-E zwischen 5,66 und 5,68 lagen. Der große Wertebereich beim dielektrischen Verlusttangens von $\tan\delta = 0,5 \cdot 10^{-5}$ bis $200 \cdot 10^{-5}$ (Bild 3.25a-d) war hauptsächlich auf die Unterschiede im Verlusttangensniveau zwischen den einzelnen Proben zurückzuführen. Jedoch wurde auch für jede einzelne Probe eine charakteristische Abnahme des

dielektrischen Verlusttangens mit steigender Frequenz beobachtet. Das Verhältnis des dielektrischen Verlusttangenswertes $\tan\delta$ bei 15 GHz zu dem bei 145 GHz liegt für die Probe DB-E-3 (**Bild 3.25 a**) bei $\tan\delta(15 \text{ GHz}) / \tan\delta(145 \text{ GHz}) \approx 9$ und für die Proben DB-E-5 (**Bild 3.25 b**), DB-E-6 (**Bild 3.25 c**) und DB-E-7 (**Bild 3.25 d**) zwischen 5 und 7.

Für die Proben der Diamantqualität DB-P ist in **Bild 3.26** die Frequenzabhängigkeit der Permittivität und des dielektrischen Verlusttangens im Frequenzbereich von 15 GHz bis 145 GHz bei Raumtemperatur gezeigt.

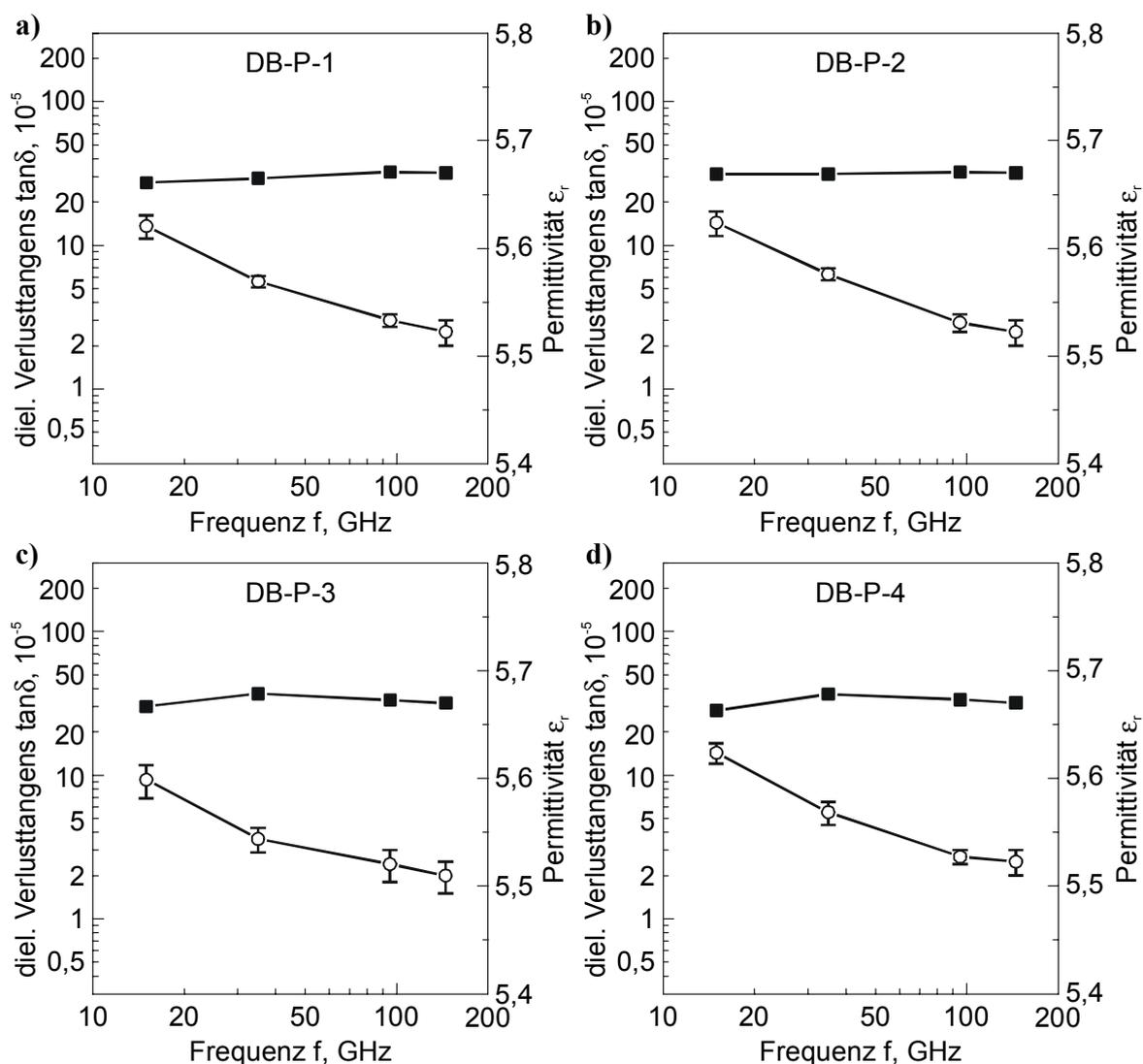


Bild 3.26: Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlusttangens (○) und der Permittivität (■) im Frequenzbereich von 15 GHz bis 145 GHz für die Proben (a) DB-P-1, (b) DB-P-2, (c) DB-P-3 und (d) DB-P-4.

Für die Permittivität wurden bei allen Proben und Frequenzen Werte von $\epsilon_r = 5,67 \pm 0,01$ festgestellt. Eine charakteristische Abhängigkeit der Permittivität von der Frequenz wurde auch bei dieser Diamantqualität nicht festgestellt. Der Wertebereich von $2 \cdot 10^{-5}$ bis $15 \cdot 10^{-5}$ wurde hauptsächlich durch die charakteristische Abnahme des dielektrischen Verlusttangens

von 15 GHz hin zu 145 GHz verursacht, wobei das Verhältnis $\tan\delta(15 \text{ GHz})/\tan\delta(145 \text{ GHz})$ zwischen 5 und 6 lag. Die Unterschiede im dielektrische Verlusttangensniveau zwischen den einzelnen Proben bei gegebener Frequenz waren gering.

3.4.1.3 Variation der Temperatur

In **Bild 3.27** ist die Temperaturabhängigkeit der Permittivität und des dielektrischen Verlusttangens im Tieftemperaturbereich von 75 K bis 370 K bei 145 GHz für ausgewählte Proben dargestellt.

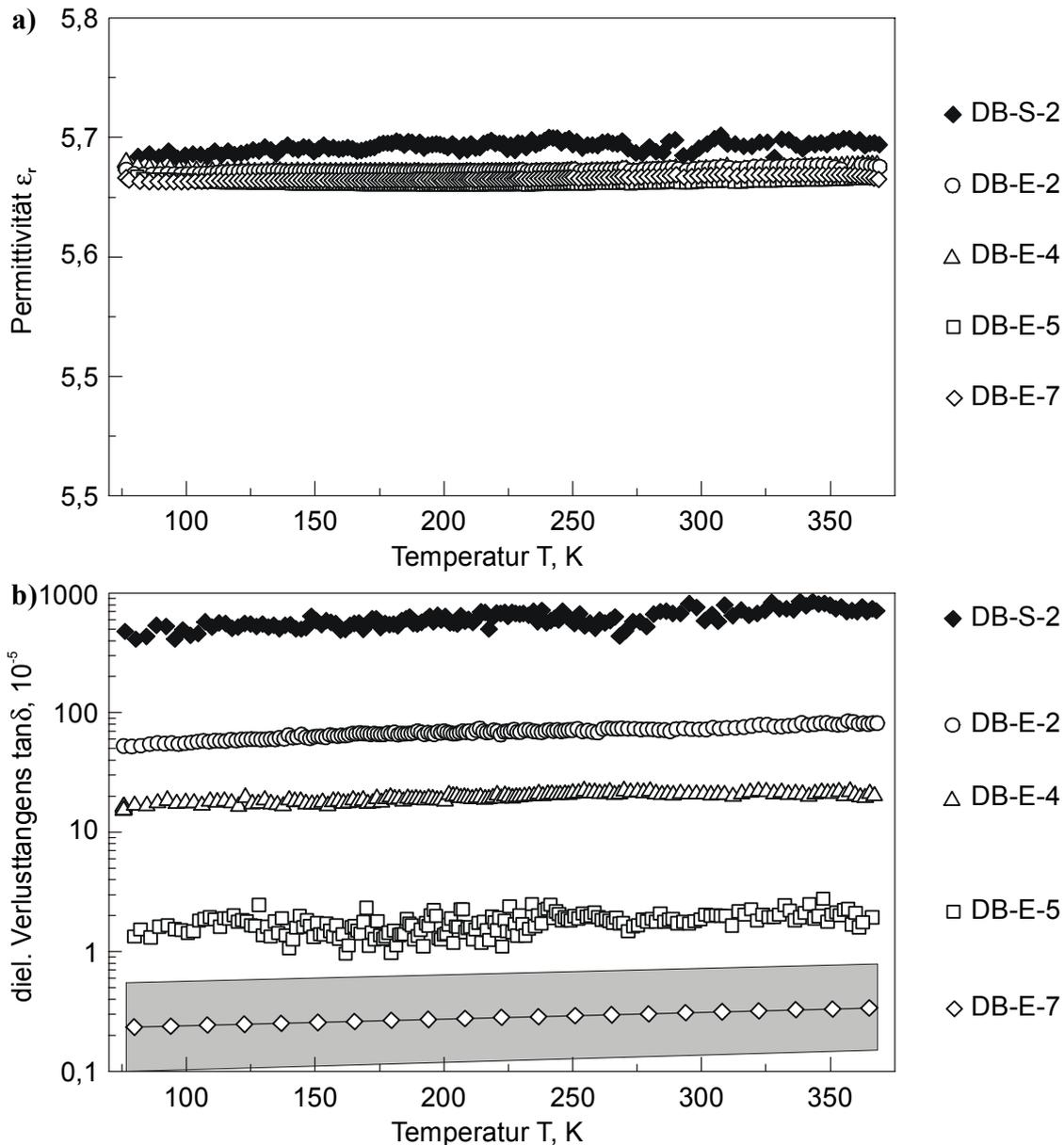


Bild 3.27: Temperaturabhängigkeit der Permittivität (a) und des dielektrischen Verlusttangens (b) im Tieftemperaturbereich von 75 K bis 370 K bei 145 GHz für ausgewählte Proben der Qualität DB-E und einer Probe schwarzer Qualität DB-S-2.

Auch alle anderen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben zeigten eine ähnliche Temperaturcharakteristik der dielektrischen Parameter im Tieftemperaturbereich wie die in **Bild 3.27** aufgeführten. Für die Permittivität der Proben wurde im Rahmen der Messgenauigkeit keine Temperaturabhängigkeit festgestellt. Im gesamten Temperaturbereich betrug die Permittivität konstant $\epsilon_r = 5,67 \pm 0,01$. Einzig für die Vergleichsprobe schwarzer Qualität DB-S-2 lag die Permittivität mit $\epsilon_r = 5,69 \pm 0,01$ geringfügig höher.

Im Gegensatz zu der Permittivität wurden zwischen den einzelnen Proben extrem große Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens ermittelt, wobei das Verlusttangensniveau von $\tan\delta = 10^{-6}$ bis 10^{-2} reichte. Trotz dieser großen Unterschiede von fast vier Größenordnungen zeigten die einzelnen Proben eine ähnliche Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlusttangens. In der gewählten halblogarithmischen Darstellung in **Bild 3.27 b** war ein geringer aber stetiger Anstieg im dielektrischen Verlusttangens mit der Temperatur messbar, wobei die Steigungen der Kurven annähernd gleich waren. Das Verhältnis des dielektrischen Verlusttangenswertes bei 370 K zu dem bei 75 K lag zwischen 1,4 und 1,6 für die in **Bild 3.27 b** dargestellten Proben.

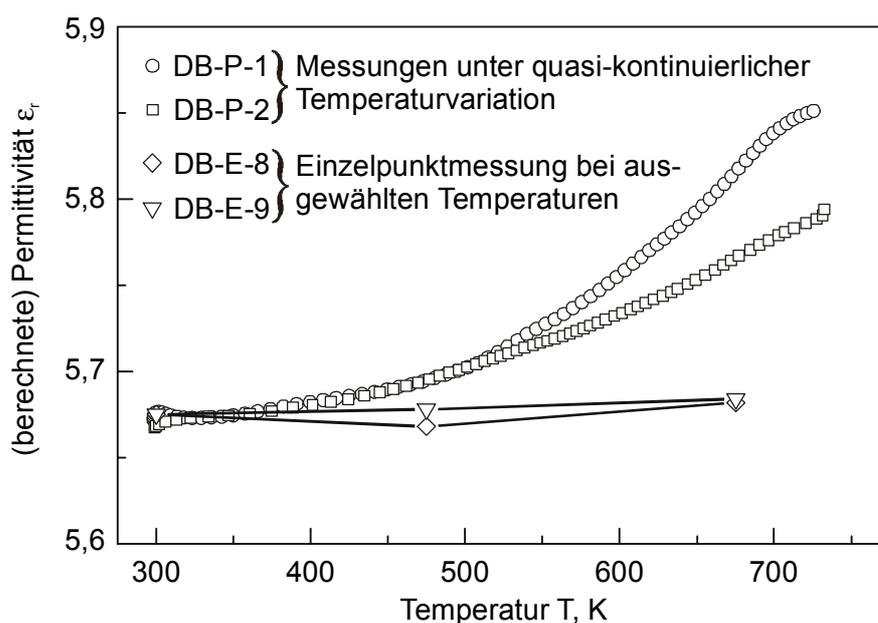


Bild 3.28: Temperaturabhängigkeit der Permittivität im Hochtemperaturbereich von RT bis 750 K bei 145 GHz für ausgewählte Proben bei unterschiedlicher Versuchsführung.

Hier nicht explizit aufgezeigt wurden für die Qualität DB-P etwas niedrigere Verhältnisse von $\tan\delta(370\text{ K})/\tan\delta(75\text{ K})$ mit 1,2 bis 1,4 festgestellt, für die Qualität FHG-E dagegen etwas höhere Werte von 1,7 bis 1,8 (vgl. Kapitel 3.4.2.2). Für die Probe DB-S-1 wurde keine auswertbare Resonanz für den gefüllten Resonator gefunden, jedoch konnten durch den

Vergleich mit der Probe DB-S-2 (vgl. **Bild 3.27**), Verlusttangenswerte von $\tan\delta > 10^{-2}$ zugeordnet werden.

Im Hochtemperaturbereich wurde die Permittivität zum einen durch Einzelpunktmessungen bei RT, 475 K und 675 K an Laborluft und zum anderen unter quasi-kontinuierlicher Temperaturvariation RT bis 750 K in einem Vakuumbehälter ermittelt. Die Ergebnisse dieser temperaturabhängigen Untersuchungen sind in **Bild 3.28** dargestellt.

Bei Raumtemperatur lagen für alle Proben die ermittelten Permittivitäten im typischen Bereich von $\epsilon_r = 5,66$ bis 5,68, der auch für die Temperaturabhängigkeit zwischen 75 K und 370 K bestimmt wurde. Die unter quasi-kontinuierlicher Temperaturvariation ermittelten Permittivitätswerte für die Proben DB-P-1 und DB-P-2 zeigten beide bis 500 K einen leichten Anstieg mit der Temperatur. Oberhalb von 500 K war dieser Anstieg für die beiden Proben unterschiedlich stark ausgeprägt. Für die exemplarisch bei festen Temperaturpunkten bestimmten Permittivitäten wurden zwar für die beiden kleinen Proben DB-E-8 und DB-E-9 die höchsten Werte bei 675 K festgestellt, jedoch lagen diese immer noch sehr nahe bei den Raumtemperaturwerten. Auf Grund dieses Befundes wurde für die Berechnung des dielektrischen Verlusttangens im Temperaturbereich zwischen RT und 750 K die Permittivität als konstant mit $\epsilon_r = 5,67$ angenommen.

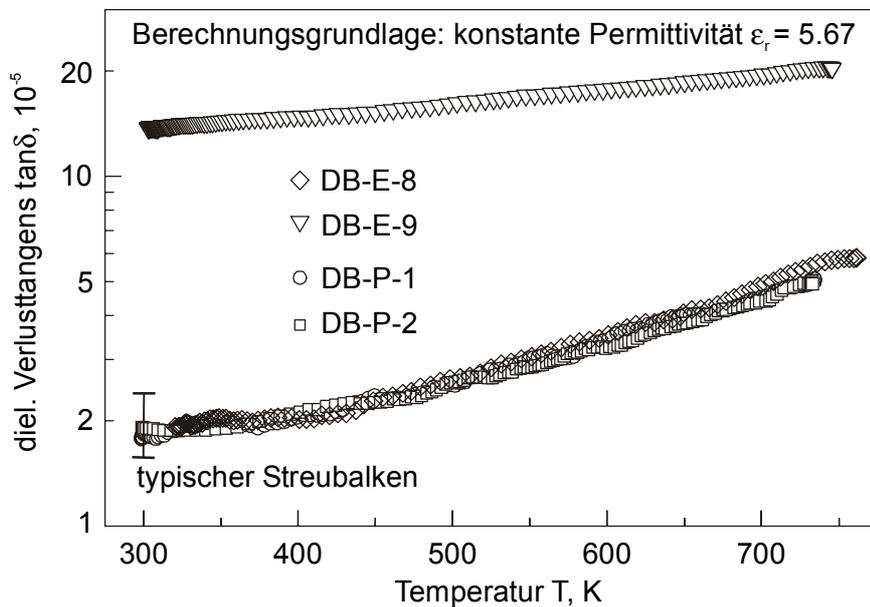


Bild 3.29: Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlusttangens im Hochtemperaturbereich von RT bis 750 K bei 145 GHz für die ausgewählten Proben DB-E-8, DB-E-9, DB-P-1 und DP-P-2.

In **Bild 3.29** ist exemplarisch die Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlusttangens im Hochtemperaturbereich von RT bis 750 K bei 145 GHz für die zwei kleinen Proben DB-E-8 und DB-E-9 (Scheibendurchmesser 50 mm bzw. 70 mm) sowie den zwei großen Scheiben DB-P-1 und DB-P-2 (Scheibendurchmesser 106 mm) dargestellt. Alle Proben zeig-

ten einen nahezu kontinuierlichen Anstieg des dielektrischen Verlusttangens über den gesamten Temperaturbereich in der gewählten halblogarithmischen Darstellung. Mit Ausnahme der Probe DB-E-9 wiesen die Proben gleiches dielektrisches Verlusttangensniveau auf. Das Verhältnis des dielektrischen Verlusttangenswertes bei 300 K zu dem bei 750 K $\tan\delta(300\text{ K})/\tan\delta(750\text{ K})$ lag für die Probe DB-E-9 bei 1,6 und für die anderen drei Proben etwas über 2.

3.4.2 Ortsaufgelöste dielektrische Parameter

3.4.2.1 Homogenitätsanalyse von großflächigen Proben

Im Resonatorsystem mit manueller Probenverschiebung wurde bei einer Linienmessung über 30 mm mit einer Schrittweite von 5 mm für den Zentralbereich der Probe DB-E-1 eine Variation des dielektrischen Verlusttangens zwischen $\tan\delta = 8 \cdot 10^{-5}$ und $20 \cdot 10^{-5}$ festgestellt. Die Werte entlang dieser Linie wurden bei einer erneuten Messung (mit einer anderen Mode) reproduziert. Die folgenden Ergebnisse in diesem Kapitel wurden ausschließlich durch das Resonatorsystem mit den computergesteuerten, elektrischen Stellelementen erlangt.

In **Bild 3.30** sind die Ergebnisse der ortsaufgelösten Bestimmung des dielektrischen Verlusttangens in Form einer Graustufenkarte sowie die zugehörige Quantifizierung der Homogenität durch die relative und die kumulative Häufigkeitsverteilung des dielektrischen Verlusttangens für die Proben DB-E-2, DB-E-3 und DB-E-4 dargestellt.

Die Probe DB-E-2 weist einen starken Anstieg des dielektrischen Verlusttangens von der Scheibenmitte hin zur Markierung auf (vgl. Bild 3.30 a), wobei für y-Positionen größer als ca. 25 mm keine auswertbare Resonanz mehr gefunden wurde. Die untere Hälfte der Scheibe ist nahezu homogen bei dielektrischen Verlusttangenswerten von $\tan\delta \leq 40 \cdot 10^{-5}$, wobei jedoch die äußersten Messpunkte wieder einen Anstieg im dielektrischen Verlusttangens zeigten. Sowohl für den mittleren dielektrischen Verlusttangenswert als auch für die Verteilungsbreite wurden mit $\tan\delta_{50} = 47 \cdot 10^{-5}$ und $\Delta(\tan\delta) = 72 \cdot 10^{-5}$ hohe Werte ermittelt (vgl. Bild 3.30 b). Der Symmetrieparameter mit $K_{\text{sym}} = 3,2$ spiegelt den Ausläufer im Histogramm zu hohen dielektrischen Verlusttangenswerten wieder.

Für beide Proben DB-E-3 (Bild 3.30 c) und DB-E-4 (Bild 3.30 e) wurde in der Nähe der Scheibenmitte ein Bereich von ca. 25 mm Durchmesser mit den höchsten dielektrischen Verlusttangenswerten der jeweiligen Probe festgestellt, wobei das Maximum für die Probe DB-E-3 um ca. 10 mm radial vom Scheibenmittelpunkt nach außen verschoben war. Zum Rand der Proben hin zeigte sich ein Gradient zu niedrigen dielektrischen Verlusttangenswerten.

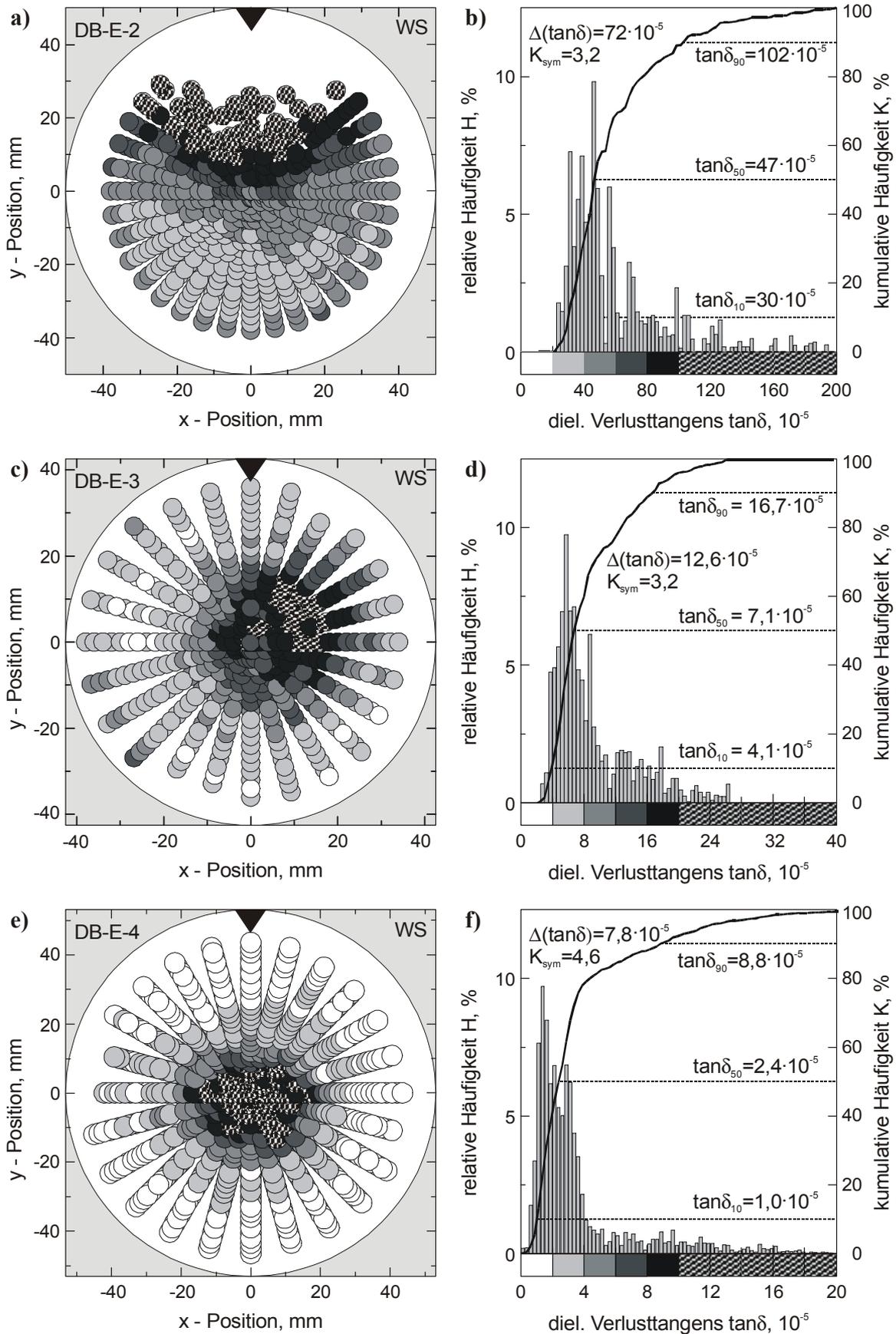


Bild 3.30: Graustufenkarte des dielektrischen Verlusttangens (a, c, e) sowie dessen relative und kumulative Häufigkeitsverteilung (b, d, f) für die Proben DB-E-2 (a, b), DB-E-3 (c, d) und DB-E-4 (e, f) bei 145 GHz.

Obwohl die Struktur der Graustufenkarten beider Proben sehr ähnlich war, wurden deutliche Unterschiede beim mittleren dielektrischen Verlusttangenswert und bei der Verteilungsbreite mit $\tan\delta_{50} = 7,1 \cdot 10^{-5}$ und $\Delta(\tan\delta) = 12,6 \cdot 10^{-5}$ für DB-E-3 (Bild 3.30 d) und $\tan\delta_{50} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ und $\Delta(\tan\delta) = 7,8 \cdot 10^{-5}$ für DB-E-4 (Bild 3.30 f) bestimmt.

Für die Proben DB-E-5, DB-E-6 und DB-E-7 sind in **Bild 3.31** jeweils die Graustufenkarte des dielektrischen Verlusttangens sowie die zugehörige relative und kumulative Häufigkeitsverteilung dargestellt. In der Mitte der Proben zeigte sich jeweils ein Bereich mit einem Durchmesser von ca. 60 mm, der nahezu homogen war. Der dielektrische Verlusttangens in diesem homogenen Zentralbereich lag für die Probe DB-E-5 (Bild 3.31 a) unter $3 \cdot 10^{-5}$ und für die Proben DB-E-6 und DB-E-7 unter $1 \cdot 10^{-5}$ (Bild 3.31 c, e).

Für die Probe DB-E-5 wurde außerhalb des homogenen Bereichs ein Anstieg der dielektrischen Verlusttangenswert $\tan\delta$ zum Rand hin registriert, wobei der Anstieg zum Teil eine Größenordnung betrug. Dies belegt auch die Verteilungsbreite $\Delta(\tan\delta) = 8,4 \cdot 10^{-5}$ bei einem mittleren dielektrischen Verlusttangenswert von $\tan\delta_{50} = 2,7 \cdot 10^{-5}$ und der Symmetrieparameter $K_{\text{sym}} = 4,3$. Die Randbereiche der Proben DB-E-6 und DB-E-7, außerhalb des nahezu homogenen Zentralbereichs, zeigten sektorenweise unterschiedliches Verhalten im dielektrischen Verlusttangens, wobei die Größe der Sektoren individuell verschieden waren.

Zur Verdeutlichung wurden exemplarisch in der Probe DB-E-6 (Bild 3.31 c) zwei Sektoren der Probe markiert, die sich neben ihrer Größe (d. h. unterschiedlich großer Winkelbereich) auch hinsichtlich ihres dielektrischen Verhaltens unterschieden. Im Sektor A stieg das dielektrische Verlusttangensniveau ausgehend vom homogenen Zentralbereich zum Rand der Probe hin an. Dagegen blieb im Sektor B das dielektrische Verlusttangensniveau bis zum Rand hin nahezu konstant niedrig. Die Stärke des Anstiegs der dielektrischen Verlusttangenswert war jedoch sektorenspezifisch und probenspezifisch unterschiedlich stark ausgeprägt, wobei für die Probe DB-E-6 insgesamt gesehen stärkere Gradienten beobachtet wurden als für die Probe DB-E-7.

Die sehr niedrigen mittleren dielektrischen Verluste von $\tan\delta_{50} = 0,5 \cdot 10^{-5}$ nahe der Auflösungsgrenze erlaubten nur noch eine Abschätzung der Verteilungsbreite für die Proben DB-E-6 und DB-E-7. Die Symmetrieparameter konnten nicht mehr ermittelt werden.

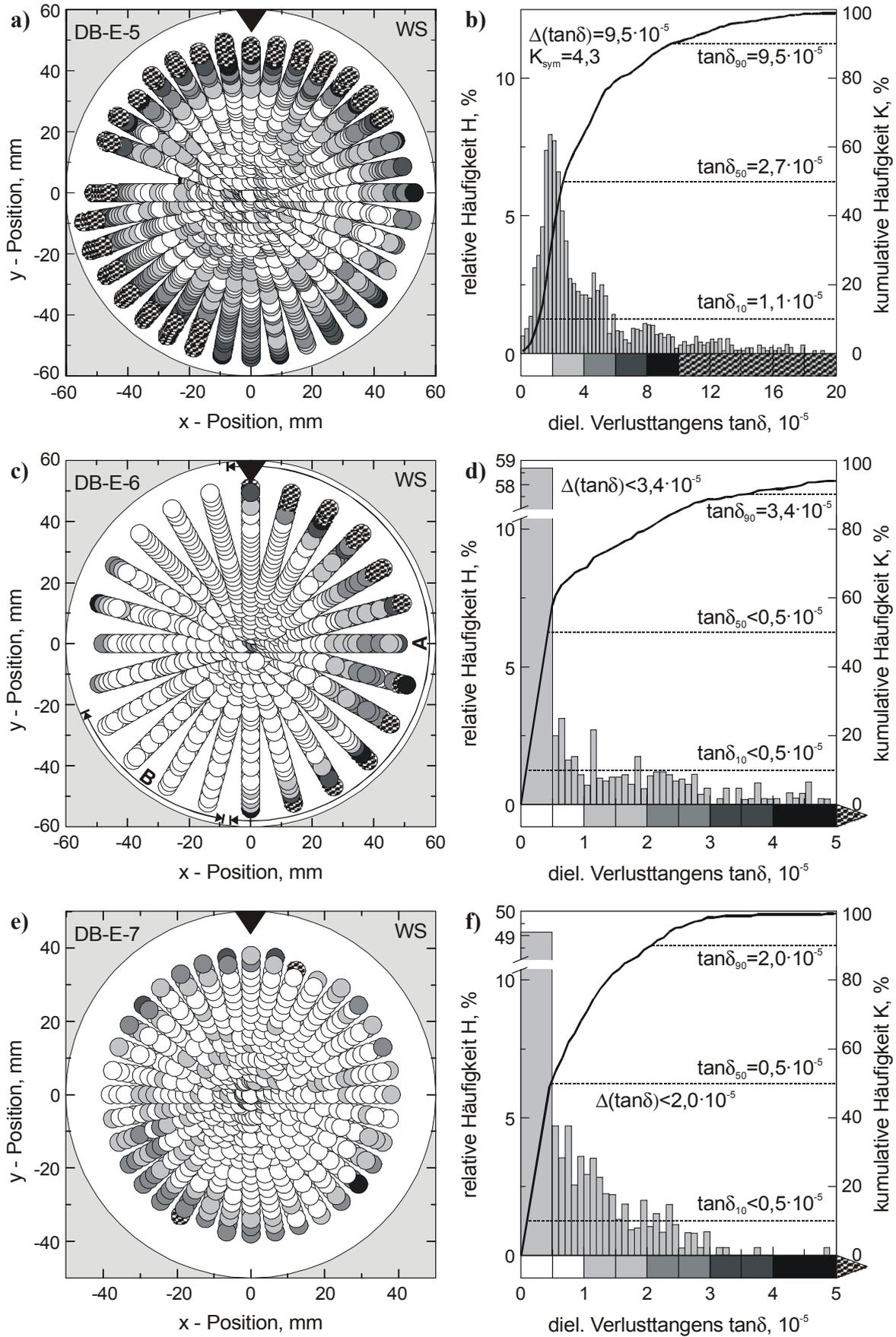


Bild 3.31: Graustufenkarte des dielektrischen Verlusttangens (a, c, e) sowie dessen relative und kumulative Häufigkeitsverteilung (b, d, f) für die Proben DB-E-5 (a, b), DB-E-6 (c, d) und DB-E-7 (e, f) bei 145 GHz (RT).

Bild 3.32 und **Bild 3.33** zeigen die Graustufenkarte des dielektrischen Verlusttangens und dessen relative und kumulative Häufigkeitsverteilung für die vier Proben der Qualität DB-P. In allen Proben wurde in der Mitte ein Bereich mit einem Durchmesser von ca. 50 mm gefunden, der nahezu homogen war mit dielektrischen Verlusttangenswerten von $\tan\delta < 4 \cdot 10^{-5}$ (Bild 3.32 a, c und Bild 3.33 a, c).

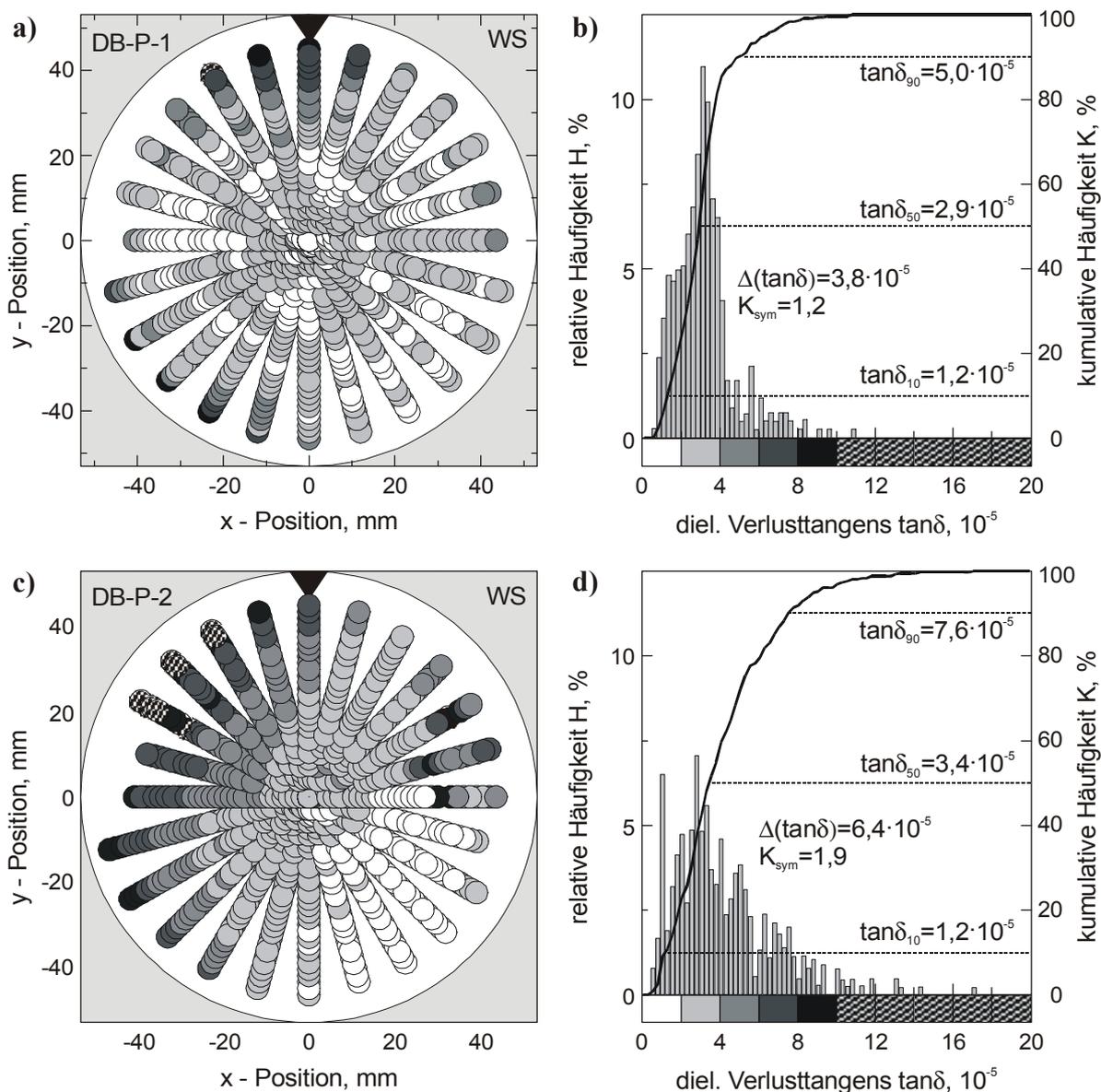


Bild 3.32: Graustufenkarte des dielektrischen Verlusttangens (a, c,) sowie dessen relative und kumulative Häufigkeitsverteilung (b, d,) für die Proben DB-P-1 (a, b) und DB-P-2 (c, d) bei 145 GHz (RT).

Die Randbereiche aller Proben, außerhalb der homogenen Bereiche, zeigten sektorenmäßig unterschiedliches Verhalten im dielektrischen Verlusttangens, wobei die Größe dieser Sektoren individuell verschieden groß waren. Es wurden sowohl Sektoren identifiziert, in denen der dielektrische Verlusttangens zum Rand hin nahezu konstant blieb als auch Sektoren

ren, in denen ein deutlicher Anstieg des dielektrischen Verlusttangensniveaus auftrat. Dieser Anstieg fiel jedoch sektorenspezifisch und probenspezifisch unterschiedlich stark aus.

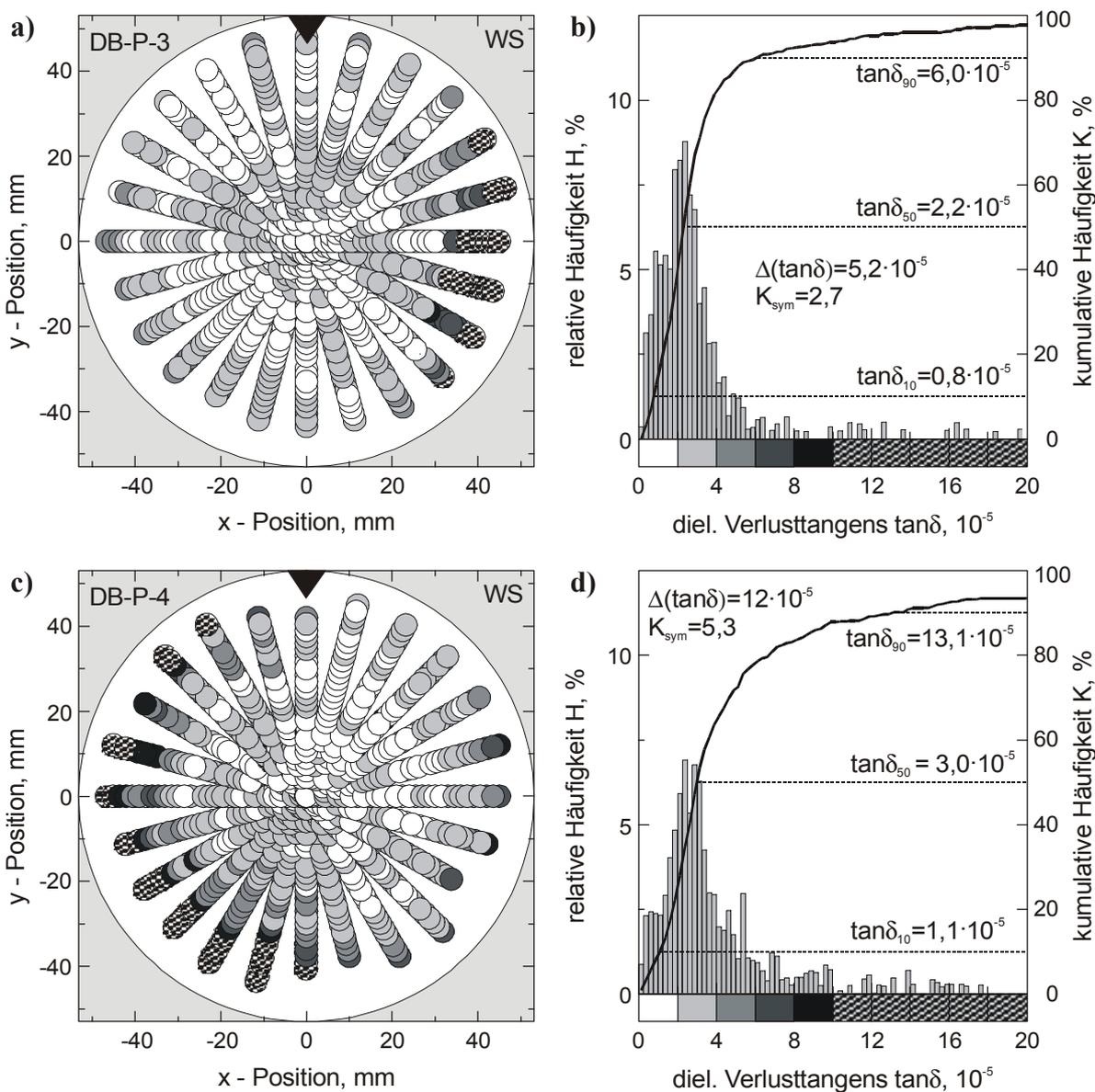


Bild 3.33: Graustufenkarte des dielektrischen Verlusttangens (a, c.) sowie dessen relative und kumulative Häufigkeitsverteilung (b, d) für die Proben DB-P-3 (a, b), und DB-P-4 (c, d) bei 145 GHz (RT).

Für den mittleren dielektrischen Verlusttangens der Proben DB-P-1, DB-P-2 und DB-P-4 wurden mit $\tan\delta_{50} \approx 3 \cdot 10^{-5}$ sehr ähnliche Werte ermittelt. Für DB-P-3 lag der Wert mit $\tan\delta_{50} = 2,2 \cdot 10^{-5}$ etwas niedriger. Als Verteilungsbreiten der Proben wurden Werte zwischen $\Delta(\tan\delta) = 4 \cdot 10^{-5}$ und $6 \cdot 10^{-5}$ bestimmt, nur für DB-P-4 ergab sich mit $\Delta(\tan\delta) = 12 \cdot 10^{-5}$ ein deutlich höherer Wert.

Besonders die Probe DB-P-1, mit dem nur kurzen Ausläufer zu hohen dielektrischen Verlusttangenswerten im Histogramm der relativen Häufigkeit H , wies einen Symmetrieparameter mit $K_{\text{sym}} = 1,2$ auf, der nahe an einer symmetrischen Verteilung ($K_{\text{sym}} = 1$) lag. Für die Proben FHG-E-1 und FHG-E-2 sind in **Bild 3.34** jeweils die Graustufenkarte des dielektrischen Verlusttangens sowie die zugehörige relative und kumulative Häufigkeitsverteilung dargestellt.

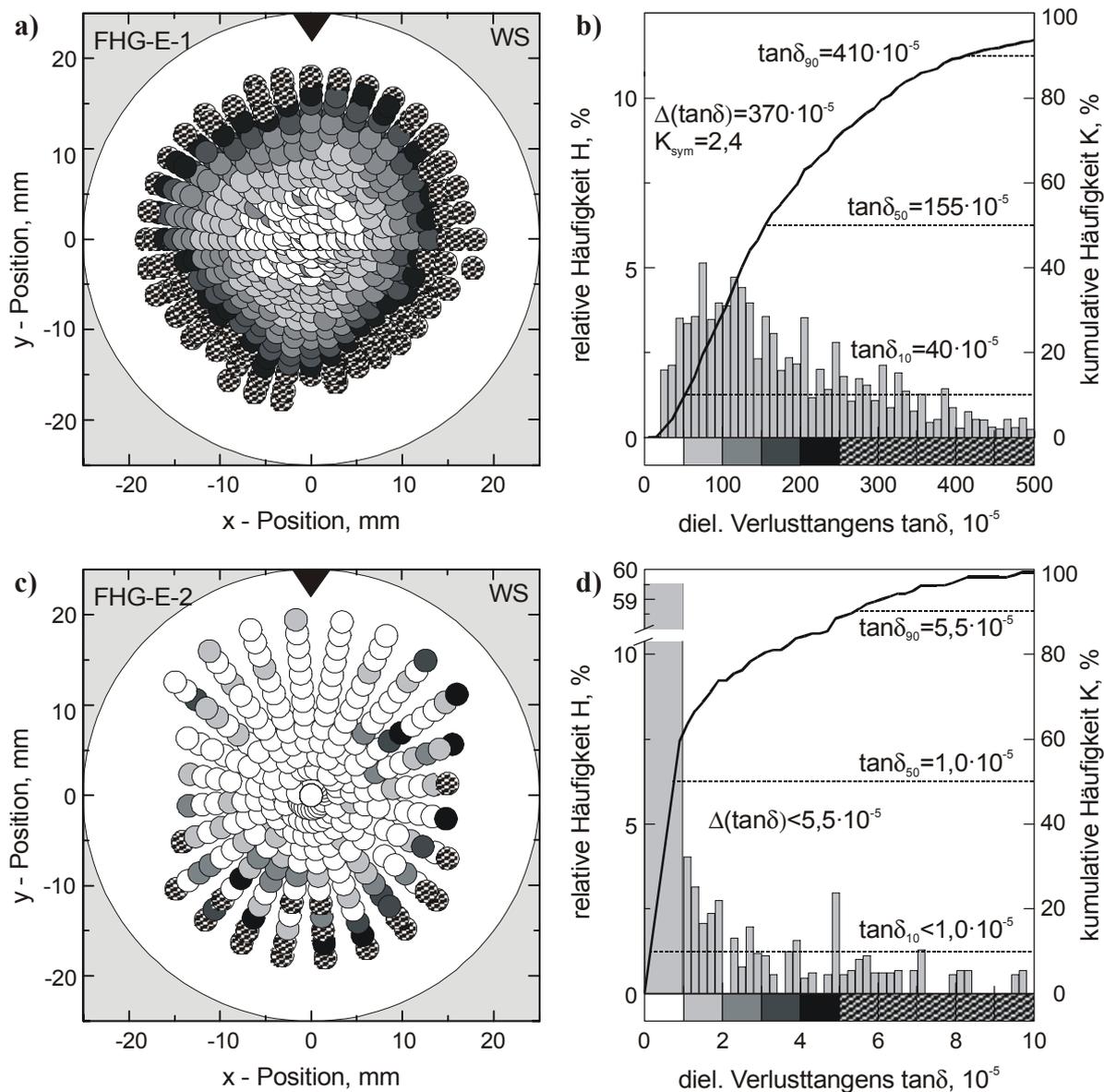


Bild 3.34: Graustufenkarte des dielektrischen Verlusttangens (a, c) sowie dessen relative und kumulative Häufigkeitsverteilung (b, d) für die Proben FHG-E-1 (a, b) und FHG-E-2 (c, d) bei 145 GHz (RT).

Die Probe FHG-E-1 zeigte ausgehend vom Zentrum der Probe in allen Richtungen einen starken Anstieg des dielektrischen Verlusttangensniveaus zum Rand hin (Bild 3.34 a), wodurch sich auch eine große Verteilungsbreite mit $\Delta(\tan\delta) = 370 \cdot 10^{-5}$ bei entsprechend hohem mittlerem dielektrischem Verlusttangens $\tan\delta_{50} = 155 \cdot 10^{-5}$ ergab (Bild 3.34 b). Am Rand der Probe

wurde zum Teil keine auswertbare Resonanz für den gefüllten Resonator gefunden, so dass dort Messpunkte fehlten.

Für die Probe FHG-E-2 wurde in der Mitte der Scheibe ein homogener Bereich von ca. 20 mm Durchmesser mit einem dielektrischen Verlusttangens von $\tan\delta < 1 \cdot 10^{-5}$ ermittelt. Zum Rand der Probe wurde dieses Verlustniveau nur in einem begrenzten Bereich beibehalten. Für die Verteilungsbreite der Probe wurde eine obere Grenze mit $\Delta(\tan\delta) < 5,5 \cdot 10^{-5}$ festgelegt. Der mittlere dielektrische Verlusttangens der Probe FHG-E-2 von $\tan\delta_{50} = 1 \cdot 10^{-5}$ lag nahe an der Auflösungsgrenze für das Messsystem bei der gegebenen Dicke, so dass auch kein Symmetrieparameter der Verteilung ermittelt werden konnte. Die fehlenden Messpunkte bei Positionen von $x < -15$ mm und $x > 15$ mm wurden durch eine modifizierte Halterung der Probe verursacht.

3.4.2.2 Variation der Temperatur

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus dem vorhergehenden Kapitel wurde exemplarisch für die Proben DB-E-4, DB-P-2 und FHG-E-1 an ausgewählten Positionen die Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlusttangens bei 145 GHz im Tieftemperaturbereich von 75 K bis 370 K untersucht. Die Ergebnisse sind in **Bild 3.35** dargestellt.

Die einzelnen Proben wiesen große Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens an den unterschiedlichen Messpositionen auf. Für die Probe DB-E-4 wurde in der Mitte der Scheibe ein, im Vergleich zu der um 40 mm zum Rand hin verschobenen Messposition, um den Faktor 20 höherer dielektrischer Verlusttangens ermittelt. Für die Proben DB-P-2 und FHG-E-1 dagegen wurde der niedrigste dielektrische Verlusttangens in der Scheibenmitte festgestellt. Analog zu der Temperaturabhängigkeit bei den integralen Messungen zeigte sich in der gewählten halblogarithmischen Darstellung ein nahezu stetiger Anstieg des dielektrischen Verlusttangens mit der Temperatur, wobei die Steigung der Kurven für die unterschiedlichen Messpositionen an einer Probe annähernd gleich waren. Zwischen den drei Proben waren leichte Unterschiede in der Steigung der Messkurven erkennbar, wobei im Vergleich zu den beobachteten radialen Unterschieden im dielektrischen Verlusttangens in den einzelnen Proben die Erhöhung mit der Temperatur zwischen 75 K und 370 K insgesamt gering war. Für die Permittivität im Tieftemperaturbereich wurde innerhalb der Messgenauigkeit für die unterschiedlichen Proben und Positionen keine Temperaturabhängigkeit beobachtet. Die ermittelten Werte für die Permittivität lagen für alle Proben und Positionen zwischen 5,66 und 5,68.

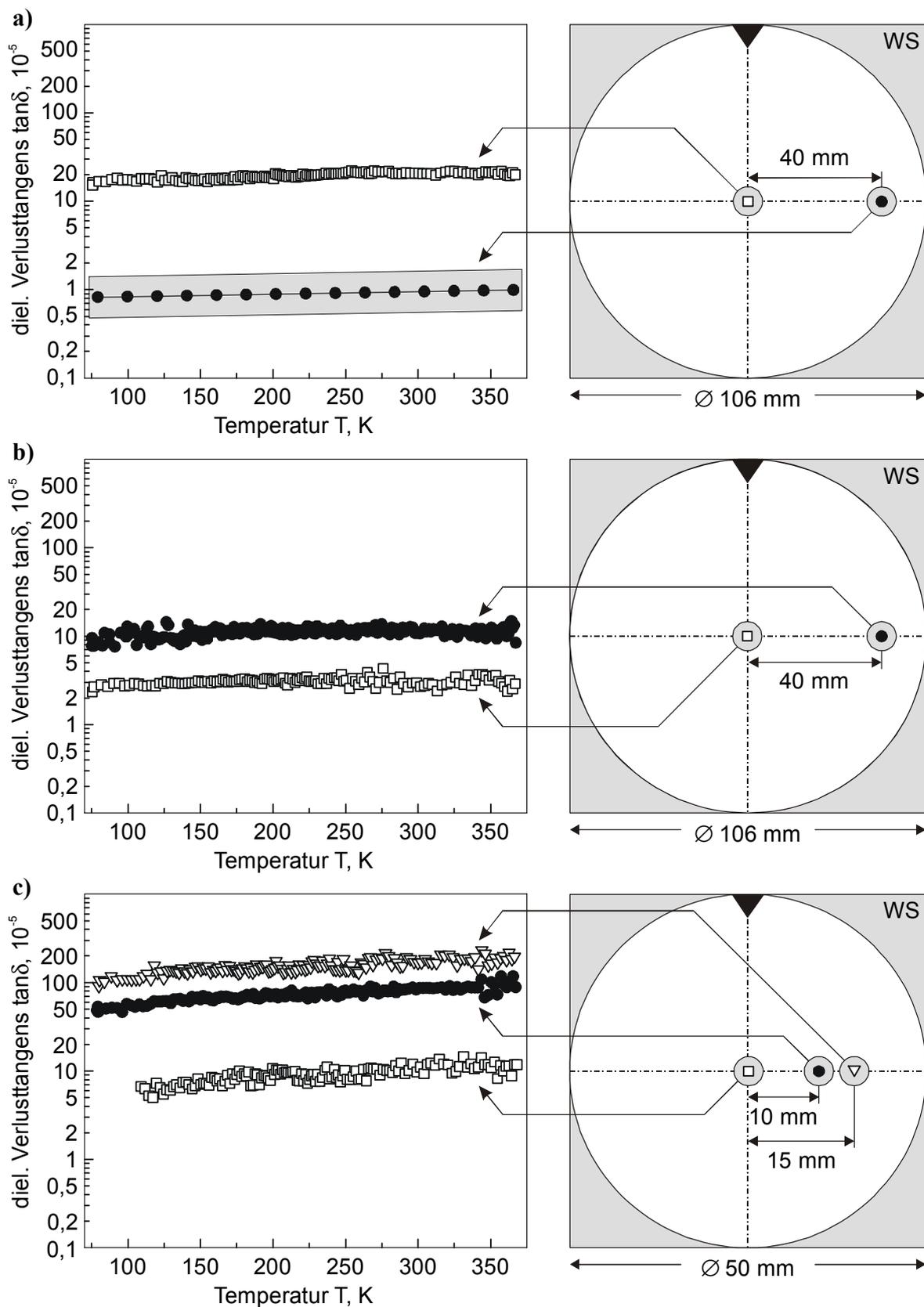


Bild 3.35: Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlusttangens im Tieftemperaturbereich von 75 K bis 370 K bei 145 GHz für die Proben (a) DB-E-4, (b) DB-P-2 und (c) FHG-E-1 an ausgewählten Probenpositionen.

4 Diskussion

4.1 Gefüge

Die ausschließlich über MPACVD Verfahren hergestellten Diamantscheiben besaßen eine gerichtete Kornausbildung in Wachstumsrichtung. Die dichten, porenfreien Scheiben zeigten mit steigender Scheibendicke eine Vergrößerung der Körner, die sich in der Zunahme der lateralen Korngröße auf der Wachstumsseite abbildete. Dieser Gradient entlang der Wachstumsrichtung wurde unabhängig von der jeweiligen Diamantqualität beobachtet und kann einem (Keim-)Ausleseprozess bei Kornwachstum zugeschrieben werden (Kapitel 1.1.2) [32-34]. Somit ist die Erhöhung der Abscheidendauer zur Steigerung der Scheibendicke für eine gegebene Diamantqualität generell mit einer Zunahme der lateralen Korngröße auf der Wachstumsseite verbunden. Auf Grund des selektiven Wachstums ist die kolumnare Korngröße ebenfalls mit der jeweiligen Scheibendicke verbunden, so dass die mittlere kolumnare Korngröße typischerweise in der Größenordnung der Scheibendicke liegt. In **Bild 4.1 a** ist exemplarisch hierfür ein Querschliff einer über 2 mm dicken CVD Diamantscheibe weißer Qualität dargestellt.

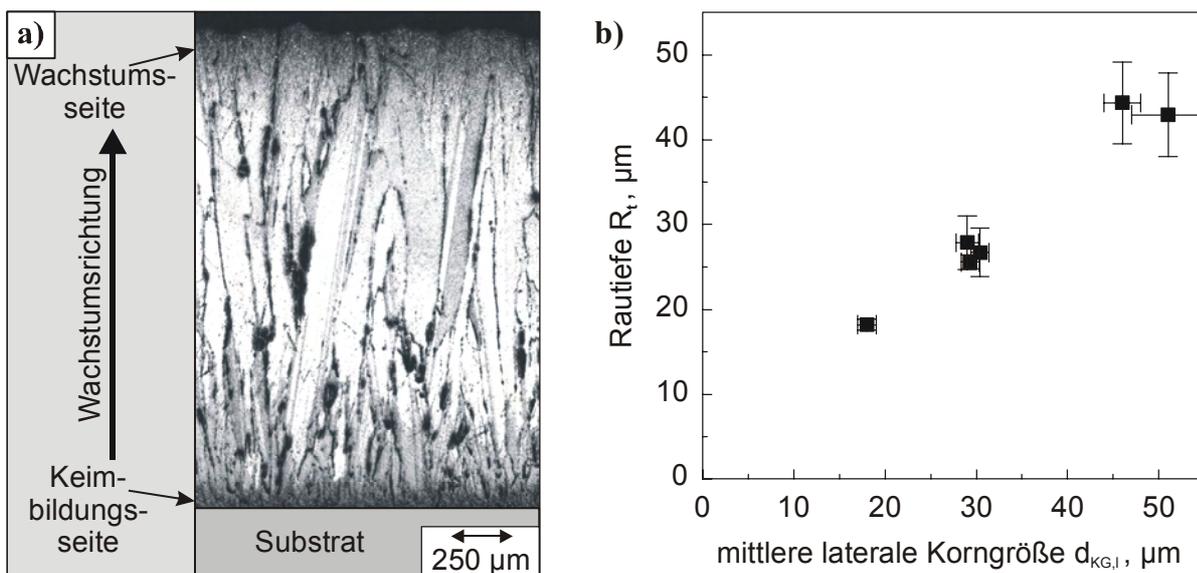


Bild 4.1: Querschliff einer weißen Diamantqualität [97] (a) und Rautiefe in Abhängigkeit von der mittleren lateralen Korngröße für schwarze Diamantqualitäten auf der Wachstumsseite (b).

Die Kornvergrößerung in Wachstumsrichtung ist zwar offensichtlich, jedoch war ihre Quantifizierung über die laterale Korngröße wegen des geringen Korngrenzenkontrastes schwierig. Speziell bei unbearbeiteten Keimbildungsseiten, die in guter Näherung die Oberflächengüte des Substrats widerspiegeln, fehlt jeglicher Topographiekontrast. Auch thermisches Ätzen führte hauptsächlich wegen inhomogener bzw. lokaler Überätzung der sehr defektreich

gewachsenen, feinkörnigen Keimschicht (vgl. **Bild 1.3**) nicht zur gewünschten Kontrasterhöhung. Auf Grund dieser Problematik konnte nur eine Obergrenze für die mittlere laterale Korngröße anhand von Bruchflächenaufnahmen abgeschätzt werden. Hierbei wurde unabhängig von der jeweiligen Qualität ein Wert von $d_{KG,l} \leq 10 \mu\text{m}$ auf der Keimbildungsseite gefunden. An bearbeiteten Oberflächen ist prinzipiell eine quantitative Bestimmung der lateralen Korngröße möglich, jedoch meistens nur über thermisches Ätzen und damit zerstörend. In einigen Fällen führte das Auftreten von zweiten Phasen an den Korngrenzen zu einer Erhöhung des Korngrenzenkontrastes. Speziell bei unbearbeiteten Scheiben war die zerstörungsfreie Bestimmung der lateralen Korngröße auf der Wachstumsseite wegen des zusätzlichen Topographiekontrastes quantitativ möglich. Die Quantifizierung des Korngrößengradienten innerhalb einer Qualität durch die laterale Korngröße für unterschiedlich dicke Scheiben wurde so möglich und es konnten die Unterschiede zwischen schwarzen und weißen Qualitäten aufgezeigt werden. Für die in dieser Arbeit untersuchten schwarzen Qualitäten kann der Zusammenhang zwischen der Scheibendicke und der jeweiligen lateraler Korngröße auf der Wachstumsseite näherungsweise mit $d_{KG,l} \approx 0,1 \cdot d$ beschrieben werden (**Bild 3.6**). Die weißen Qualitäten wiesen bei gleicher Scheibendicke generell eine größere mittlere laterale Korngröße im Vergleich zu den schwarzen Qualitäten auf (**Bild 3.6** und **Bild 3.7**).

Die Topographie der Wachstumsseite unbearbeiteter Scheiben wird durch den gesamten Abscheideprozess beeinflusst und ist deshalb repräsentativ für diesen. Es wurde eine Korrelation der lateralen Korngröße mit Rauheitskennwerten gefunden. Beispielhaft hierfür ist in **Bild 4.1 b** die Rautiefe R_t in Abhängigkeit von der mittleren lateralen Korngröße für schwarze Diamantqualitäten dargestellt. Auch innerhalb der weißen Qualitäten ergab sich ein Anstieg der Rautiefe mit der lateralen Korngröße, jedoch nicht so deutlich ausgeprägt wie für die schwarzen Qualitäten. Grund hierfür dürfte hauptsächlich der Unterschied im Aufbau der Wachstumsoberflächen sein, da die schwarzen Qualitäten aus spitzen Pyramiden bestehen. Bei den weißen Qualitäten sind diese eher als stumpf anzusehen (**Bild 3.7**). Für den arithmetischen Mittenrauwert R_a ergeben sich qualitativ ähnliche Abhängigkeiten von der mittleren lateralen Korngröße wie für die Rautiefe. Über diese Korrelation wird die laterale Korngröße auf der Wachstumsseite durch die vergleichsweise einfache Messung der Rauheitskennwerte zugänglich und kann so zur Kontrolle des Abscheideprozesses verwendet werden.

Die auf Grund des optischen Eindrucks getroffene Unterscheidung zwischen schwarzem und weißem CVD Diamant kann durch die Ramanspektroskopie in **Bild 4.2** weiter präzisiert werden, wobei die Anregung mit Laserlicht aus dem sichtbaren Bereich erfolgte [119]. Die im Gegensatz zu den weißen Qualitäten mit höheren Abscheideraten hergestellten schwarzen

CVD Diamanten wachsen defektreicher auf [94]. Typischerweise treten deshalb neben der Diamantramanlinie bei ca. 1332 cm^{-1} weitere Ramanbanden auf, die sp^2 -gebundenem Kohlenstoff zugeordnet werden müssen (Bild 4.2 a) [120,121]. Im Umkehrschluss gilt das Fehlen weiterer Banden, außer der Diamantlinie im Ramanspektrum, wie in **Bild 4.2 b**, oft als Qualitätskriterium hinsichtlich der (Phasen-)Reinheit von CVD Diamant.

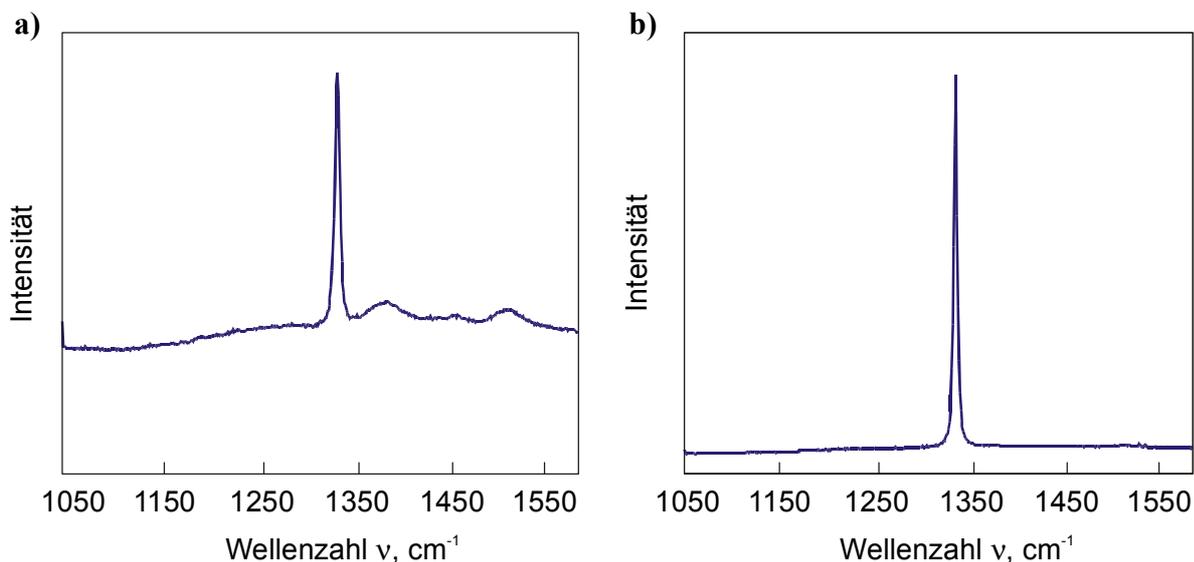


Bild 4.2: Ramanspektrum von schwarzem (a) und weißem (b) CVD Diamant bei Anregung mit Laserlicht aus dem sichtbaren Bereich (nach [94]).

Durch eine langwelligere Anregung der Ramanstreustrahlung wird die Sensitivität gegenüber sp^2 -gebundenem Kohlenstoff weiter erhöht [103,104,122]. Deshalb konnten durch die Anregung mit Laserlicht im IR-Bereich ($1,064\text{ }\mu\text{m}$) speziell bei den weißen Probenqualitäten zum Teil deutliche Unterschiede mittels der Ramanspektroskopie festgestellt und durch die Gütezahl Q_D (Kapitel 2.3.4) quantifiziert werden. Diese Differenzierung beruht auf der beobachteten Intensität einer breiten Ramanbande zwischen 1000 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} , deren Fläche für die Berechnung der Gütezahl Q_D nach Gleichung 2.2 verwendet wird. Diese breite Ramanbande wurde in der Literatur (amorphem bzw. mikrokristallinem) sp^2 -gebundenem Kohlenstoff (-Phasen) zugeordnet [102]. Die Ursachen für die Verschiebung der Bande und die Sensitivitätserhöhung gegenüber sp^2 -gebundenem Kohlenstoff mit der Anregungswellenlänge werden noch kontrovers diskutiert [102,123]; die Lage der Diamantramanlinie selbst (bei 1332 cm^{-1}) ist dagegen unabhängig von der Anregungswellenlänge [122]. Jedoch ist unstrittig, dass alle Intensitäten oberhalb von 1332 cm^{-1} eindeutig sp^2 -gebundenem Kohlenstoff zugeordnet werden können. In diesem Wellenzahlbereich sind für sp^3 -gebundenen Kohlenstoff Ramanübergänge verboten. Damit eröffnet die FT-IR-Ramanspektroskopie die Möglichkeit, geringste Unterschiede im sp^2 -Bindungsanteil zwischen einzelnen Proben bzw. Probenbereichen quantifizieren zu können. Diese Unterschiede konnten auch qualitativ mit lichtmikro-

skopischen Gefügebildern (LM_D -Aufnahmen) korreliert werden. Mit steigendem Anteil an sp^2 -gebundenem Kohlenstoff, das heißt mit abnehmender Gütezahl Q_D , wurden an den Korngrenzen zunehmend dunkle Bereiche beobachtet (**Bild 4.3**). Die Zuordnung des sp^2 -gebundenen Kohlenstoffanteils zu diesen dunklen Bereichen (zweite Phase) liegt nahe. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass die Ramanstreuung Beiträge aus einem ausgedehnten Volumenbereich integriert. Tiefenprofiluntersuchungen (LM_D) zeigten, dass die im Lichtmikroskop identifizierbaren zweiten Phasen nicht durchgängig oberhalb einer exakten Scheibdicke auftreten. Dies variierte individuell zwischen einzelnen Proben aber auch Probenpositionen. Treten sie jedoch einmal auf, so nehmen diese in Anzahl bzw. Dichte mit steigender Dicke zu. In der Nähe der Keimbildungsseite bei deutlich kleineren lateralen Korngrößen waren solche zweite Phasen im LM_D nicht beobachtbar, sind jedoch auf Grund der beschränkten Auflösung im Lichtmikroskop nicht explizit auszuschließen. Die Abmessungen dieser zweiten Phasen wären jedoch dort deutlich kleiner als auf der Wachstumsseite.

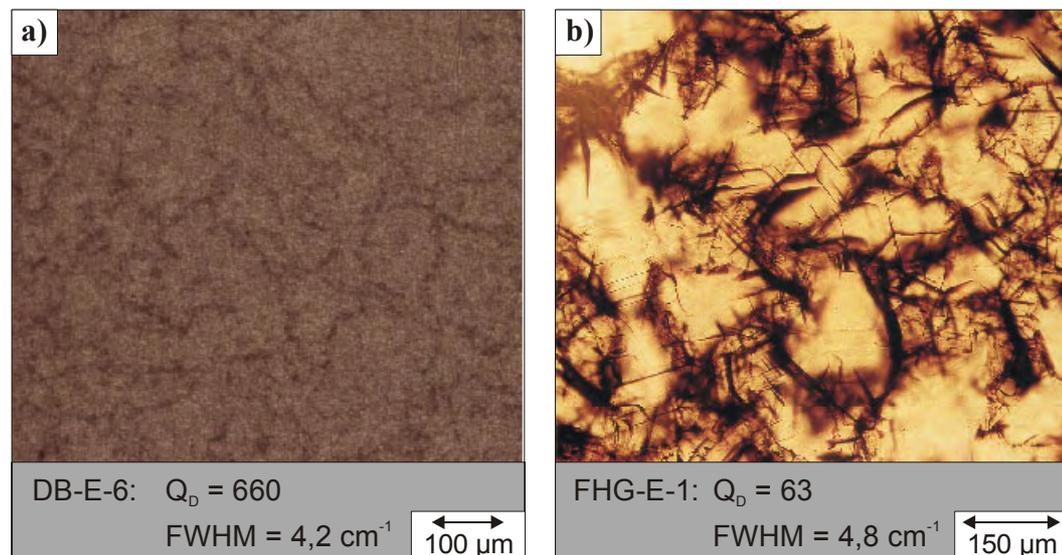


Bild 4.3: LM_D -Aufnahmen der Wachstumsseite von Proben(-bereichen) mit unterschiedlichem Anteil an zweiter Phase und die aus FT-IR-Ramanmessungen ermittelte Gütezahl Q_D : (a) DB-E-6 (geläppte Oberfläche) mit deutlich geringerem Anteil an zweiter Phase im Vergleich zu (b) FHG-E-1 (polierte Oberfläche).

Insgesamt können die Korngrenzen bzw. die dort vorwiegend auftretende zweite Phase als ein Ort mit erhöhtem Anteil an sp^2 -gebundenem Kohlenstoff angesehen werden. Bei vermehrtem Auftreten dieser zweiten Phase wurden zusätzlich auch im LM_D deutlich sichtbare Risse in den Körnern gefunden (**Bild 4.3 b**). Mit erhöhter Rissanzahl in den Körnern wurde auch eine gewisse Verbreiterung der Diamantramanlinie (FWHM) festgestellt (**Bild 4.3 b**), die auf lokale Eigenspannungen im CVD Diamant hinweist, deren Ausdehnung in der Größenordnung der (lateralen) Korngröße liegt [103,124,125]. Falls diese Risse sich bereits während des CVD

Prozesses (,in-situ‘) durch Spannungsabbau bilden, findet eine Fortsetzung der Kohlenstoffabscheidung in den Rissen statt. Reduziert sich die Abtragswirkung von atomarem Wasserstoff aus dem Prozessgas in den Rissen (**Bild 1.2**), so sind dort erhöhte sp^2 -Bindungsanteile zu erwarten. Treten die Risse erst nach dem Ende des Depositionsprozesses auf (z.B. während des Abkühlens auf RT), scheidet eine Abscheidung in die Risse hinein aus. Auf die Bedeutung der Rissbildung für die mechanische Festigkeit wird in Kapitel 4.2.2 eingegangen. Auf Grund der Ergebnisse der IR-Ramanspektroskopie kann für alle untersuchten weißen Diamantqualitäten ein sehr geringer sp^2 -Bindungs- bzw. Phasenanteil von maximal ca. 1 % abgeschätzt werden (Kapitel 4.3.2). Dieser geringe Phasenanteil zeichnet sich im Lichtmikroskop (LM_D) und auch makroskopisch deutlich überhöht ab, da die zweite Phase als flächiges Streuzentrum wirkt.

4.2 Mechanische Festigkeit

Am Anfang dieses Kapitel muss kurz auf das gewählte Prüfverfahren – den Kugel-auf-Ring Versuch - eingegangen werden. Die Nähe dieser Prüfmethode zu bevorstehenden Anwendungen für CVD Diamant (Ausgangsfenster für Hochleistungslaser und für Hochleistungsmillimeterwellenröhren) ist durch ähnliche Belastungsprofile gegeben. Insbesondere ist der lasergeschnittene Scheibenrand, sowohl bei den genannten Anwendungen als auch beim gewählten Prüfverfahren, nicht hoch belastet. Folglich ist im Gegensatz zu beispielsweise einem (miniaturisierten) 3- bzw. 4-Punkt-Biegeversuch ein Einfluss der Kantenqualität auf die Festigkeit auszuschließen. Darüberhinaus entspricht die für den Kugel-auf-Ring Versuch benötigte Probenform grundsätzlich der typischen Form von abgeschiedenem CVD Diamantmaterial in Gestalt von dünnen Scheiben. Generell wurde die Auswahl eines miniaturisierten Prüfverfahrens für die Festigkeitsuntersuchungen notwendig, da Probenmaterial mit entsprechenden Abmessungen für den genormten 4-Punkt-Biegeversuch nicht praktikabel zugänglich war (Mindestscheibendicke von 3 mm nötig) [44].

Nach [106] ist der Kugel-auf-Ring Versuch auf Grund der relativ einfachen Prüf- und Probengeometrie sowie Lastaufbringung gut geeignet für Festigkeitsuntersuchungen. Jedoch weisen die in der Literatur gegebenen analytischen Lösungen für die Spannungsverteilung im hochbelasteten Bereich und damit auch die Biegefestigkeit eine gewisse Abhängigkeit von der Prüfgeometrie auf. Deshalb sollte die analytisch ermittelte Biegefestigkeit für die individuellen Prüf- und Probengeometrien mit Berechnungen auf Basis von Finite-Elemente-(FE-)Methoden verifiziert werden [42,105,126]. Dies war speziell für diese Arbeit von Interesse, da die Prüfung von Proben mit unterschiedlicher Dicke erforderlich war. Analog zu den analytischen Ansätzen wurde bei der FE-Analyse als Biegefestigkeit die Maximalspannung in der Scheibenmitte auf der zugbelasteten Seite genommen.

In **Bild 4.4** ist der Vergleich der Biegefestigkeiten aus analytischen und FE-Berechnungen nach [127] in Abhängigkeit von der Scheibendicke dargestellt, wobei die Ergebnisse auf den jeweiligen Wert der FE-Analyse σ_{FE} normiert wurden.

Dabei geht in allen drei Ansätzen aus Bild 4.4 der über den Auflagering hinausragende Scheibenbereich in die Spannungsanalyse ein, wogegen beim analytischen Ansatz nach [107] dieser Versteifungseffekt unberücksichtigt bleibt. Die analytische Lösung nach [128] stimmt zwar bei sehr dünnen Scheiben noch relativ gut mit den FE-Ergebnissen überein, jedoch ergibt sich mit steigender Scheibendicke eine systematische Überschätzung der Festigkeit im Vergleich zu den FE-Ergebnissen.

Bei einer Scheibendicke von ca. 1 mm würde diese Überschätzung nahezu 25 % betragen. Die für diese Arbeit verwendete analytische Lösung (Kapitel 2.4.2) zeigte dagegen keine ausgeprägte systematische Abhängigkeit von der Scheibendicke. Die analytischen Werte lagen immer geringfügig niedriger als die Werte aus der FE-Analyse. Die relative Festigkeit wies unabhängig von der Scheibendicke ein Niveau von ca. 96 (± 1) % auf.

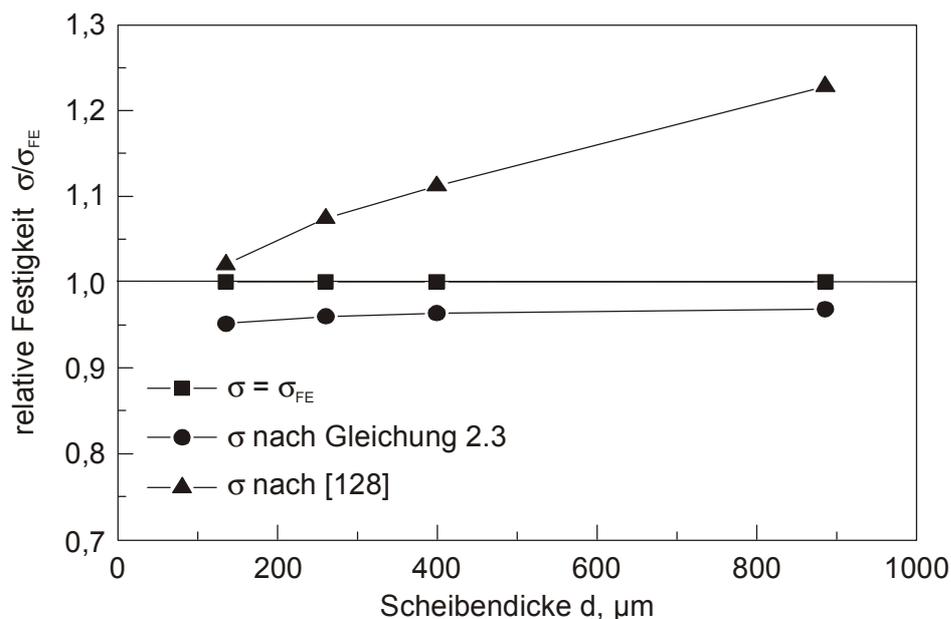


Bild 4.4: Vergleich der relativen Festigkeiten aus FE-Analyse [127] und analytischen Lösungen in Abhängigkeit von der Scheibendicke.

Die im Rahmen dieser Arbeit festgestellten Veränderungen der Biegefestigkeit mit der Scheibendicke sind somit nicht auf eine systematische Abweichung in der Spannungsanalyse durch die veränderte Probengeometrie zurückzuführen. Die ermittelten Veränderungen sind deshalb dem CVD Diamant zuzuordnen und folglich materialspezifisch.

4.2.1 Einflussfaktoren auf die mechanische Festigkeit

Probenlage

Der Einfluss der **Probenlage**, das heißt die Position der Probennahme aus der primär abgeschiedenen Scheibe, auf die Biegefestigkeit kann explizit nur für die Prüforientierung WS bewertet werden. Nur für diese Orientierung wurde eine genügend große Anzahl an Proben aus einer Scheibe getestet wurden. Zwar wurden für die Biegefestigkeit der einzelnen Proben von einer Scheibe eine gewisse Streuung festgestellt, jedoch war diese unabhängig von der Dicke, Qualität und dem Durchmesser der primär abgeschiedenen Scheibe, nur gering. Diese Streuung der Biegefestigkeitswerte können jedoch nicht explizit als Unterschiede bezüglich der Probenlage gewertet werden, da auf Grund des Versagensmechanismus eine gewisse Streuung der Festigkeitswerte typisch ist. Die auch im Vergleich zu anderen keramischen Werkstoffen sehr schmale Verteilung der Biegefestigkeitswerte drückt sich in den sehr hohen Werten des Weibull Moduls für CVD Diamant aus (**Bild 3.22 b**). Aus dieser geringen Streuung der Biegefestigkeitswerte kann gefolgert werden, dass auch die lateralen Unterschiede bezüglich des Gefüges (und der damit verbundenen Fehlerverteilung) in einer Scheibe nur sehr gering ist. Deshalb können die CVD Diamantscheiben in Bezug auf die mechanische Festigkeit, unter Berücksichtigung der Probenorientierung, im Folgenden als homogen erachtet werden.

Oberflächenbearbeitung

Der Einfluss der **Oberflächenbearbeitung** auf die Biegefestigkeit wurde an der Qualität GM-S aufgezeigt, wobei die Wachstumsseite der Proben jeweils unter Zugbelastung stand (Orientierung WS). Der Befund, dass die mittleren Biegefestigkeiten für die drei Bearbeitungszustände der Oberfläche auf der Wachstumsseite – unbearbeitet („wie gewachsen“), geläppt und poliert - bei vergleichbarer Scheibendicke ähnliche Werte aufweisen, ist in guter Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen, die in der Literatur berichtet wurden [83]. Eine geringfügig veränderte Prüfgeometrie infolge der Optimierung der Schnittpläne war ohne Bedeutung, da die hohen Werte für den Weibull-Modul von CVD Diamant nur einen unerheblichen Volumen- bzw. Oberflächeneinfluss bewirken. Da durch die Verbesserung der Oberflächenqualität keine Erhöhung der mittleren Biegefestigkeit ermittelt wurde, kann daraus geschlossen werden, dass der kritische Rissauslöser in CVD Diamant eher ein Volumenfehler als ein Oberflächenfehler ist.

Die aufgezeigte Unabhängigkeit der mittleren Biegefestigkeit vom Bearbeitungszustand der unter Zugbelastung stehenden Oberfläche ergibt zusätzlich einen weiteren wesentlichen Aspekt für die Bewertung der Festigkeitsuntersuchungen. So ist prinzipiell die (Oberflä-

chen-)Bearbeitung von Diamant auf Grund der extrem hohen Härte des Materials sehr schwierig und aufwendig. Das Ergebnis, dass die Oberflächenbearbeitung zu keiner Änderung der kritischen Gefügefehler(-größe) führte, rechtfertigt damit auch den direkten Vergleich von Proben in unterschiedlichen Bearbeitungszuständen der Oberfläche.

Scheibendicke

Bei den Untersuchungen zum Einfluss der **Scheibendicke** auf die Biegefestigkeit wurde unabhängig von der Prüforientierung jeweils eine Reduzierung der Biegefestigkeitswerte mit steigender Dicke der Proben festgestellt. Da bei den Proben kein Materialabtrag auf der Keimbildungsseite vorgenommen wurde, entspricht folglich die Scheibendicke dem Abstand der Wachstumsseite von der Oberfläche, die zuvor direkt auf dem Substrat aufgewachsen war. Bei der Interpretation der Ergebnisse aus dem Kugel-auf-Ring Versuch muss einerseits durch die Variation der Scheibendicke, je nach vorherrschender Fehlerart, die Volumen- bzw. Oberflächenabhängigkeit der Biegefestigkeit berücksichtigt werden. Dies gilt allgemein und damit für beide (Prüf-)Orientierungen (**Bild 4.5 a**) und liegt in der Versagensart begründet (vgl. Kapitel 1.2). Zudem muss speziell bei CVD Diamant noch die Kornvergrößerung mit steigender Scheibendicke in die Diskussion einbezogen werden, so dass im Folgenden bezüglich der (Prüf-)Orientierung (KS bzw. WS) differenziert wird (**Bild 4.5 b+c**). Für die Orientierung KS, das heißt, die Keimbildungsseite der Proben steht bei der Prüfung unter Zugbelastung, ändert sich für eine Qualität durch eine höhere Scheibendicke nichts am Gefüge auf der zugbelasteten Seite (**Bild 4.5 b**). Deshalb sollte die ermittelte Reduzierung der Biegefestigkeit mit steigender Dicke hauptsächlich auf die Volumen- bzw. Oberflächenabhängigkeit der Biegefestigkeit (je nach vorliegender Fehlerart) zurückzuführen sein (vgl. Kapitel 1.2 und Gleichung 1.2). Für die Prüforientierung WS ändert sich analog zu der Prüforientierung KS durch die steigende Scheibendicke das hochbelastete Volumen bzw. die hochbelastete Oberfläche. Zusätzlich führt die steigende Scheibendicke zu einer Änderung des Gefüges auf der zugbelasteten Seite. (**Bild 4.5 c**).

Zur Abschätzung des Einflusses der Oberflächen- bzw. Volumenabhängigkeit der Biegefestigkeit müssen die hochbelasteten Volumina V bzw. Oberflächen S in Abhängigkeit von der Scheibendicke bestimmt werden. Als hochbelastete Oberfläche S kann in guter Näherung die Kreisfläche, die durch den Äquivalentdurchmesser $D_{F,äq}$ bestimmt wird, verwendet werden (**Bild 4.5 a**). Da in Gleichung 2.4 mit steigender Scheibendicke der Hertzsche Kontaktdurchmesser gegenüber der Scheibendicke vernachlässigbar wird, kann als maximale charakteristische (hochbelastete) Oberfläche $S \leq d^2$ angenommen werden. Bei vorherrschenden Volumenfehlern kann für das hochbelastete Volumen das Produkt aus hochbelasteter Ober-

fläche S und Scheibendicke d verwendet werden, so dass sich als Abschätzung für das maximale charakteristische (hochbelastete) Volumen $V \leq d^3$ ergibt.

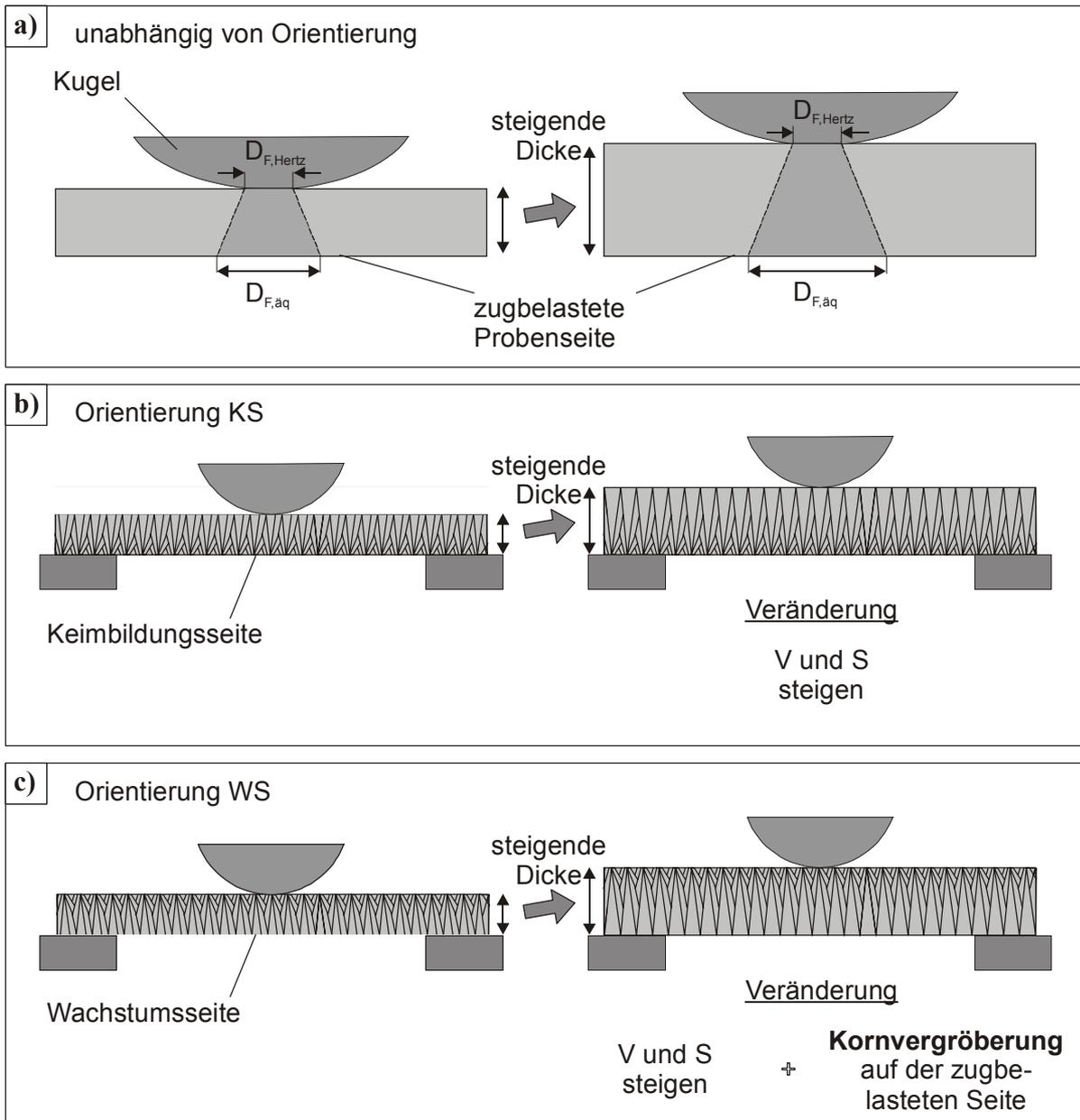


Bild 4.5: Einfluss der Variation der Scheibendicke auf die hochbelastete Oberfläche bzw. das hochbelastete Volumen (a) und auf das unter Zugbelastung stehende Gefüge für die (Prüf-)Orientierung KS (b) und WS (c) [V = hochbelastetes Volumen, S = hochbelastete Oberfläche].

Nach Gleichung 1.2 ist für eine feste Bruchwahrscheinlichkeit die Abhängigkeit der (Biege-)Festigkeit σ_c von dem hochbelasteten Volumen V und damit von der Scheibendicke gegeben durch Gleichung 4.1. Gleiches gilt für die hochbelastete Oberfläche S bei vorherrschenden Oberflächenfehlern (Gleichung 4.2). Das Verhältnis der (Biege-)Festigkeiten ($\sigma_{c,1}/\sigma_{c,2}$) zweier unterschiedlich dicker Scheiben ist je nach vorherrschender Fehlerart proportional zum Verhältnis der charakteristischen hochbelasteten Oberflächen bzw. Volumina. Unter

Verwendung der Gleichungen 4.1 bzw. 4.2 ergibt sich damit eine spezifische Proportionalität zu dem Verhältnis der jeweiligen Scheibendicken (vgl. Gleichung 4.3). Das Dickenverhältnis der dicksten zu den dünnsten Festigkeitsproben in dieser Arbeit betrug ca. 7:1, wodurch das Verhältnis der hochbelasteten Oberflächen ca. 49:1 und das der hochbelasteten Volumina ca. 343:1 ist.

$$\sigma_c \propto V^{\frac{1}{m}} \leq (d^3)^{\frac{1}{m}} \quad \text{Volumenfehler als Rissauslöser} \quad 4.1$$

$$\sigma_c \propto S^{\frac{1}{m}} \leq (d^2)^{\frac{1}{m}} \quad \text{Oberflächenfehler als Rissauslöser} \quad 4.2$$

$$\frac{\sigma_{c_1}(d_1)}{\sigma_{c_2}(d_2)} \propto \left(\frac{X_1}{X_2} \right)^{\frac{1}{m}} \quad X = S \text{ oder } V \quad 4.3$$

mit: V = (hochbelastetes) Volumen
 S = (hochbelastete) Oberfläche
 m = Weibull-Modul
 d = Scheibendicke

Für die Orientierung KS wurde der in Gleichung 4.3 notwendige Weibull-Modul im Rahmen dieser Arbeit nicht explizit bestimmt, da für diese Prüforientierung nur einzelne Proben einer Ausgangsscheibe getestet wurden. Jedoch kann durch die Zusammenfassung der in der Prüforientierung KS getesteten Proben der Scheiben GM-S-258, GM-S-265 und GM-S-274 die notwendige Anzahl (N = 6) für eine Weibull-Analyse erreicht werden. In die Analyse gingen dabei die Biegefestigkeitswerte ein, die unter Verwendung der charakteristischen Dicke $d+R_t/2$ (vgl. Kapitel 2.4.2) ermittelt wurden. Der exemplarische Weibull-Modul für Proben mit unbearbeiteter Keimbildungsseite mit $m = 9,3$ bzw. $m_{\text{korr}} = 7,0$ (vgl. Gleichung 2.10) ist eine akzeptable Abschätzung, da sich dieser Wert gut in die Tendenz in **Bild 3.22 b** einfügt, die bei kleinen Korngrößen deutlich niedrigere Werte ($m_{\text{korr}} < 15$) für den (korrigierten) Weibull-Modul erwarten lässt. Zudem ist dieser Wert in guter Übereinstimmung mit Literaturangaben für CVD Diamant von $m = 6.5$ bzw. 11 (für Prüforientierung KS) [81,83]. Unter Verwendung des Weibull-Moduls von $m_{\text{korr}} = 7,0$ kann die Reduzierung der Biegefestigkeit mit steigender Scheibendicke in **Bild 3.17** von ca. 2000 MPa auf ca. 900 MPa über die Volumenabhängigkeit erklärt werden. Würden dagegen Oberflächenfehler als kritische Rissauslöser wirken, müsste der Wert für den Weibull-Modul notwendigerweise deutlich niedriger liegen (bei $m < 5$). Folglich ist von Volumenfehlern als Rissauslöser auszugehen.

Für die Prüforientierung WS führt die steigende Scheibendicke zu einer Änderung des unter Zugbelastung stehenden Gefüges (**Bild 4.5 c**). Die Kornvergrößerung hat jedoch auf den (korrigierten) Weibull-Modul kaum Einfluss, der unabhängig von der Diamantqualität bei

hohen Werten mit $m_{\text{kor}} \approx 20$ liegt (**Bild 3.22 b**). Mit solch hohen Werten kann die Abnahme der Biegefestigkeit mit steigender Scheibendicke in **Bild 3.16** im Gegensatz zu der Prüforientierung KS nicht vorwiegend auf die Volumen- bzw. Oberflächenabhängigkeit zurückgeführt werden. Ebenfalls für die Orientierung WS ist noch der Unterschied in der Biegefestigkeit zwischen weißen und schwarzen Qualitäten (bei vergleichbarer Scheibendicke) zu klären. Deshalb muss für diese Orientierung zusätzlich das jeweils unter Zugbelastung stehende Gefüge berücksichtigt werden. Dies wird ausführlich bei der Diskussion des Einflusses der Korngröße auf die mechanische Festigkeit erfolgen.

Speziell bei den Proben der Qualität GM-S wurde eine Durchbiegung festgestellt, deren Stärke mit zunehmender Scheibendicke abnahm (**Bild 3.1**). Ebenfalls eine Abnahme der Durchbiegung wurde durch selektiven Materialabtrag auf der Keimbildungsseite durch Plasmaätzen erreicht. Da die Abscheidung auf einem als eben anzusehenden Substrat erfolgte (Durchbiegung auf Grund von Temperaturgradienten im Substrat vernachlässigt), kann die Durchbiegung auf makroskopische Eigenspannungen in den Proben zurückgeführt werden. In der Berechnung der Biegespannung bzw. der Biegefestigkeit für den Kugel-auf-Ring Versuch bleiben diese jedoch unberücksichtigt. Die wahre Biegefestigkeit ergibt sich aus dem im Kugel-auf-Ring Versuch gemessenen Wert, jedoch reduziert um die im Material vorhandenen Eigenspannungen.

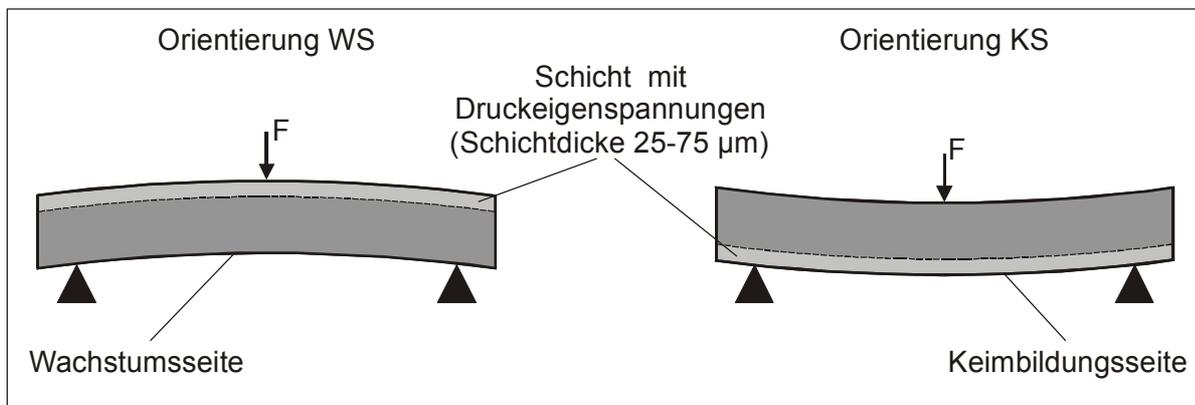


Bild 4.6: Schematische Darstellung des Zwei-Schicht-Modells für die Modellierung der Eigenspannungen (nach [127]).

Zur Abschätzung dieser Eigenspannungen wurde ein Zwei-Schichten-Modell verwendet (**Bild 4.6**). Basierend auf den Befunden zur Durchbiegung der Proben der Qualität GM-S, wurde von Druckeigenspannungen in einer dünnen Schicht auf der Keimbildungsseite ausgegangen und die Dicke dieser Schicht als Parameter zwischen $25\ \mu\text{m}$ und $75\ \mu\text{m}$ variiert. Die Modellierung der mittleren Schichteigenspannungen für diese Qualität GM-S über FE-Methoden ergab, dass die experimentell bestimmten Biegefestigkeitswerte (nach Gleichung 2.3) für die (Prüf-)Orientierung WS wegen der auf der Wachstumsseite vorliegenden

Zugspannungen tendenziell zu höheren Werten korrigiert werden müssen [127]. Entsprechend führen die Druckeigenstressungen auf der Keimbildungsseite zu niedrigeren Biegefestigkeitswerten im Vergleich zu den experimentell bestimmten. Die mittleren Zugeigenstressungen für die jeweiligen Schichten auf der Wachstumsseite lagen durchgängig unter ca. 10 % des zugehörigen Biegefestigkeitswertes unabhängig von der gewählten Dicke der Schicht auf der Keimbildungsseite und konnten deshalb in guter Näherung vernachlässigt werden. Eine quantitative Abschätzung der Druckeigenstressungen auf der Keimbildungsseite mit dem gewählten Modell war durch eine extrem starke Abhängigkeit von der gewählten Schichtdicke nicht möglich. Jedoch könnten diese Druckeigenstressungen auf der Keimbildungsseite speziell die sehr hohen Werte der Biegefestigkeit für die dünnsten Proben der Qualität GM-S erklären, die bei der Diskussion der Volumenabhängigkeit unberücksichtigt bleiben.

Orientierung

Bereits in den vorhergehenden Abschnitten der Diskussion wurde bezüglich der **Orientierung** der Proben bei der Prüfung differenziert. Jetzt soll explizit auf diesen Einflussfaktor eingegangen werden. Generell wurde festgestellt, dass die Biegefestigkeitswerte für die Orientierung KS im Vergleich zu denen für die Orientierung WS auf einem höheren Niveau liegen. Auf Grund der aufgezeigten Abhängigkeit der Biegefestigkeit von der Scheibendicke ist dieser direkte Vergleich jedoch nur bei gleicher Scheibendicke zulässig. Da die Unterschiede in den Festigkeitswerten somit nicht auf die Volumen bzw. Oberflächenabhängigkeit der Festigkeit (Gleichung 1.2) zurückgeführt werden können, müssen sie dem jeweils unter Zugbelastung stehenden Gefüge zugeordnet werden. Zusammen mit den Befunden aus Kapitel 4.1 kann dem feinkörnigeren Gefüge auf der Wachstumsseite, quantifiziert durch die mittlere laterale Korngröße, eine höhere mechanische Festigkeit zugeordnet werden im Vergleich zu der für das grobkörnigere Gefüge auf der Wachstumsseite. Einen Beleg für diese Aussage liefern die Ergebnisse zu DB-W-437, wobei zusätzlich für beide Orientierungen der Weibull-Modul ermittelt werden konnte. Dabei war die höhere charakteristische Festigkeit für die Orientierung KS verbunden mit einer stärkeren Streuung der Einzelwerte und damit einem etwas niedrigeren Weibull-Modul verbunden (**Bild 3.21**). Ganz allgemein bedeutet diese Orientierungsabhängigkeit, dass für die Beschreibung der mechanischen Festigkeit einer CVD Diamantscheibe (unter Biegebeanspruchung) zwei Sätze von Weibull-Parametern (σ_0 , m) notwendig sind. Im Hinblick auf Anwendungen ist sicherlich der niedrigere Festigkeitswert entscheidend und folglich die Festigkeit für die Orientierung WS.

Korngröße

In den vorherigen Abschnitten wurde wiederholt auf eine Abhängigkeit der Festigkeit vom jeweils unter Zugbelastung stehenden Gefüge verwiesen, ohne jedoch explizit darauf einzugehen. Dieser Verweis wurde speziell dann notwendig, wenn die Festigkeitswerte von Scheiben mit gleicher Dicke unterschiedliches Niveau aufwiesen. Insbesondere waren dies Festigkeitsunterschiede zwischen schwarzen und weißen Qualitäten bei der Prüforientierung WS sowie zwischen beiden Prüforientierungen für alle Qualitäten.

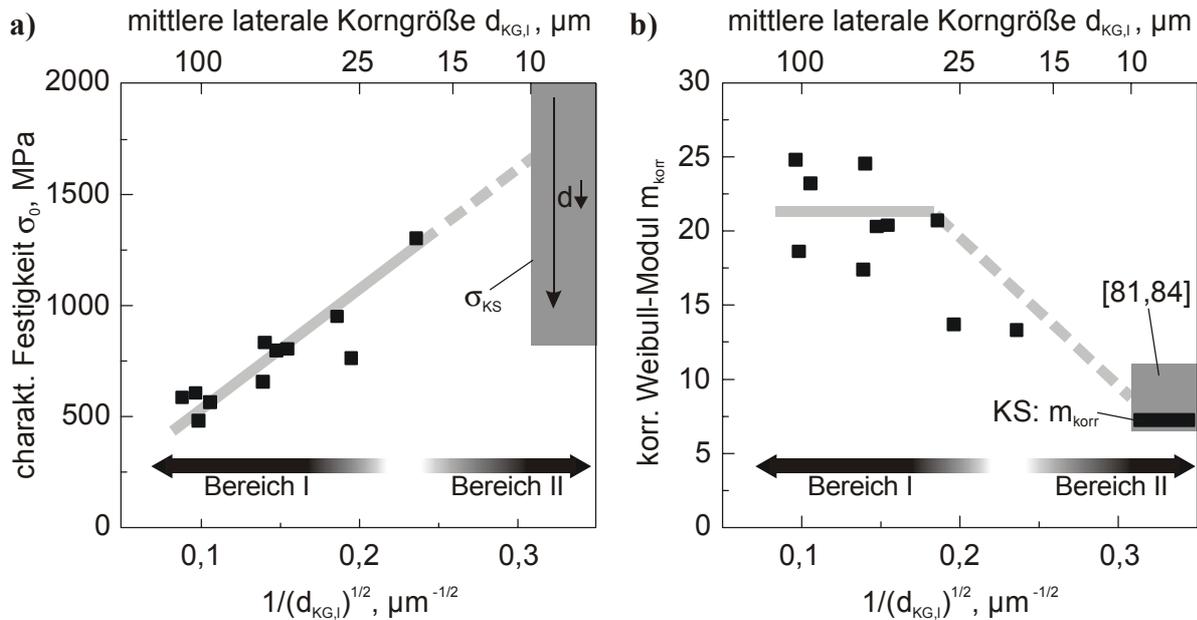


Bild 4.7: Charakteristische Festigkeit (a) und korrigierter Weibull-Modul (b) in Abhängigkeit von der reziproken Wurzel aus der mittleren lateralen Korngröße.

Ein Erklärungsansatz zeichnete sich bereits in **Bild 3.22 a** ab, da bei der Auftragung der charakteristischen Festigkeit über der mittleren lateralen Korngröße die Festigkeitsunterschiede zwischen den schwarzen und weißen Qualitäten nahezu verschwunden waren. Die sich in **Bild 3.22 a** darstellende Abhängigkeit der Festigkeit von der (mittleren) Korngröße kann mit $\sigma_0 \propto (d_{KG,I})^{-1/2}$ beschrieben werden [23]. Eine solche Korrelation ergibt sich aus der Griffith-Theorie für spröde Materialien unter der Annahme, dass die Größe der vorhandenen Risse gleich der mittleren Korngröße ist.

In **Bild 4.7 a** sind die charakteristischen Festigkeiten in Abhängigkeit von der reziproken Wurzel aus der mittleren lateralen Korngröße dargestellt. Ergänzend ist der Wertebereich für die Biegefestigkeit σ_{KS} der Prüforientierung KS aus **Bild 3.17** eingezeichnet, da hier durch die geringe Probenzahl keine Analyse nach Weibull zugänglich war.

Für den grobkörnigen Bereich (Bereich I in **Bild 4.7 a**) bis hin zu einer Korngröße von $d_{KG,I} \approx 25\text{-}15 \mu\text{m}$ korrelieren die charakteristische Festigkeit und die mittlere laterale Korngröße sehr gut. Diese Korrelation gilt unabhängig von der individuellen Diamantqualität und

folglich auch unabhängig vom individuellen Herstellungsprozess. Folglich müssen die kritischen Fehler in den unterschiedlichen Diamantqualitäten gleichen Ursprungs sein. Die Extrapolation in den feinkörnigen Bereich (Bereich II in **Bild 4.7 a**) zeigt, dass dort die Korrelation nicht mehr eindeutig ist. Jedoch wurde diese Bandbreite der Biegefestigkeitswerte bereits über einen Volumeneffekt auf eine systematische Abhängigkeit von der Scheibendicke zurückgeführt, wobei der für Proben mit unbearbeiteter Keimbildungsseite (Orientierung KS) gefundene Weibull-Modul mit $m_{\text{kor}} = 7,0$ verwendet wurde. Dieser Wert sowie die Literaturangaben von $m = 6,5$ bzw. 11 [81,83] für den Weibull-Modul sind ergänzend zu den Ergebnissen des korrigierten Weibull-Modul in **Bild 4.7 b** dargestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit **Bild 4.7 a** wurde als Ordinate ebenfalls die reziproke Wurzel aus der mittleren lateralen Korngröße gewählt.

Für den grobkörnigen Bereich (Bereich I in **Bild 4.7 b**) bis hin zu einer Korngröße von $d_{\text{KG,I}} \approx 25\text{-}15 \mu\text{m}$ bleibt der korrigierte Weibull Modul als Materialkenngröße nahezu konstant auf hohem Niveau ($m_{\text{kor}} \approx 20$), obwohl sich das unter Zugbelastung stehende Gefüge - insbesondere die laterale Korngröße - und deshalb auch die Fehlerverteilung im Material ändert. Aus bruchmechanischer Sicht bedeutet der konstant hohe Weibull-Modul, dass trotz der Kornvergrößerung die Größenverteilung der jeweiligen (Gefüge-)Fehler auf ein enges Größenintervall begrenzt bleibt. Unterhalb einer mittleren lateralen Korngröße von $d_{\text{KG,I}} \approx 15\text{-}25 \mu\text{m}$ (Bereich I in **Bild 4.7 b**) zeichnet sich eine Reduzierung des (korrigierten) Weibull-Moduls ab. Diese stärkere Streuung der Festigkeitswerte kann bruchmechanisch als Folge einer stärkeren Streuung in der Größe des kritischen Fehlers gewertet werden. Ursache hierfür könnte sein, dass im Bereich II (**Bild 4.7**) auch andere Fehler im Material, beispielsweise zweite Phasen oder Poren, als Rissauslöser wirken können.

4.2.2 Kritischer Fehler

Der bisherigen Diskussion folgend sind in CVD Diamant die kritischen Fehler in Übereinstimmung mit der Literatur [78,83] vornehmlich Volumenfehler. Wie in den zuvor zitierten gelang die Identifizierung des jeweiligen rissauslösenden Gefügefehlers anhand von Bruchflächenaufnahmen jedoch nicht (**Bild 3.13**). Ausgehend von den Ergebnissen aus **Bild 4.7** (Bereich I) und unter Verwendung der Griffith-Theorie ist die Abmessung des rissauslösenden Gefügefehlers dann von ähnlicher Größe wie die jeweilige mittlere laterale Kornabmessung des unter Zugbelastung stehenden Gefüges. Prinzipiell wären die Korngrenze selbst bzw. eine dort vorliegende zweite Phase als kritischer Fehler (interkristalliner Riss) denkbar, jedoch kann diese auf Grund der sowohl trans- als auch interkristallinen Rissausbreitung nicht generell als Schwachstelle in CVD Diamant angesehen werden [5]. Als potentielle kritische Fehler werden Risse in Körnern (transkristalliner Riss) diskutiert, die sich wegen lokalen

Eigenspannungen bilden. Als Ursache für diese wurde für CVD Diamantmaterial mit relativ niedrigem Anteil an nichtdiamantartig-gebundenem Kohlenstoff defektbehaftetes Wachstum favorisiert [83,129]. Dabei führen unterschiedliche Defektdichten in unterschiedlichen Wachstumssektoren zu lokalen Eigenspannungen. Folglich gibt es Bereiche eines Kornes, die lokal unter Zugeigenspannungen stehen, und andere, die lokal Druckeigenspannungen aufweisen [129]. Diese lokalen Spannungsfelder zeichneten sich im LM_D mit Polarisationsfilter auf Grund der Doppelbrechung im Material ab und konnten bei weißen Qualitäten explizit nachgewiesen werden. Zudem ist auch ein Nachweis mittels orts aufgelöster Brillouin-Spektroskopie möglich [130]. Übersteigt in einem Bereich die Zugbelastung die lokale Festigkeit, so erfolgt Spannungsabbau durch Rissbildung. Entsprechend dem Modell stoppt die Rissausbreitung, wenn ein Bereich mit lokalen Druckeigenspannungen erreicht wird. Wirkt solch ein Riss als kritischer Fehler in CVD Diamant, so kann bei der Analyse der Festigkeitseigenschaften von einem idealisierten zweidimensionalen Riss (ellipsoidförmiger Halbriss) ausgegangen werden. An der Oberfläche der zugbelasteten Seite ist der Riss als Linie sichtbar und erstreckt sich von Korngrenze zu Korngrenze, wobei die Korngröße gerade der mittleren lateralen Korngröße entspricht. Derartige Risse sind beispielsweise in **Bild 4.3 b** gut erkennbar.

In der bisherigen Diskussion wurde in guter Näherung von einem halbkreisförmigen Riss ausgegangen, der dem Modellfall in **Bild 4.8 a** entspricht. Unter Verwendung der Steigung der Ausgleichsgeraden aus **Bild 4.7 a** (Bereich I) wurde die Risszähigkeit K_{Ic} nach Gleichung 4.4 abgeschätzt (Annahme: unendliche Probenabmessungen, Näherung $Y_G \approx 1,24$), wobei die Risszähigkeit eine Materialkenngröße ist und den Zusammenhang zwischen der Festigkeit und der Größe des kritischen Fehlers beschreibt.

$$\sigma = \frac{K_{Ic}}{Y_G \cdot \sqrt{r}} = \frac{K_{Ic}}{Y_G \cdot (a_1 \cdot a_2)^{1/4}} \quad 4.4$$

- mit σ = Festigkeit
 K_{Ic} = Risszähigkeit
 Y_G = Geometriefaktor
 r = Radius des kritischen Fehlers = $(a_1 \cdot a_2)^{1/2}$
 a_1 = Abmessung eines ellipsoidförmigen Risses \perp zur Wachstumsrichtung
 a_2 = Abmessung eines ellipsoidförmigen Risses \parallel zur Wachstumsrichtung

Für den Fall eines halbkreisförmigen Risses aus **Bild 4.8 a** liegt die anhand des Modells ermittelte Risszähigkeit unterhalb der Literaturwerte für polykristallinen Diamant ($K_{Ic} = 5,3-8,6 \text{ MPam}^{1/2}$) [5,76,78,80,84]. Durch die gerichtete Kornausbildung mit langgestreckten Körner kann ein solcher Riss jedoch parallel zur Wachstumsrichtung deutlich

größer sein (**Bild 4.8 b** und **c**). Wird die Risszähigkeit mit einer größeren Ausdehnung in Wachstumsrichtung mittels des Modells berechnet (Fälle in **Bild 4.8 b** und **c**), so ordnen sich die Ergebnisse gut in den Wertebereich aus der Literatur ein.

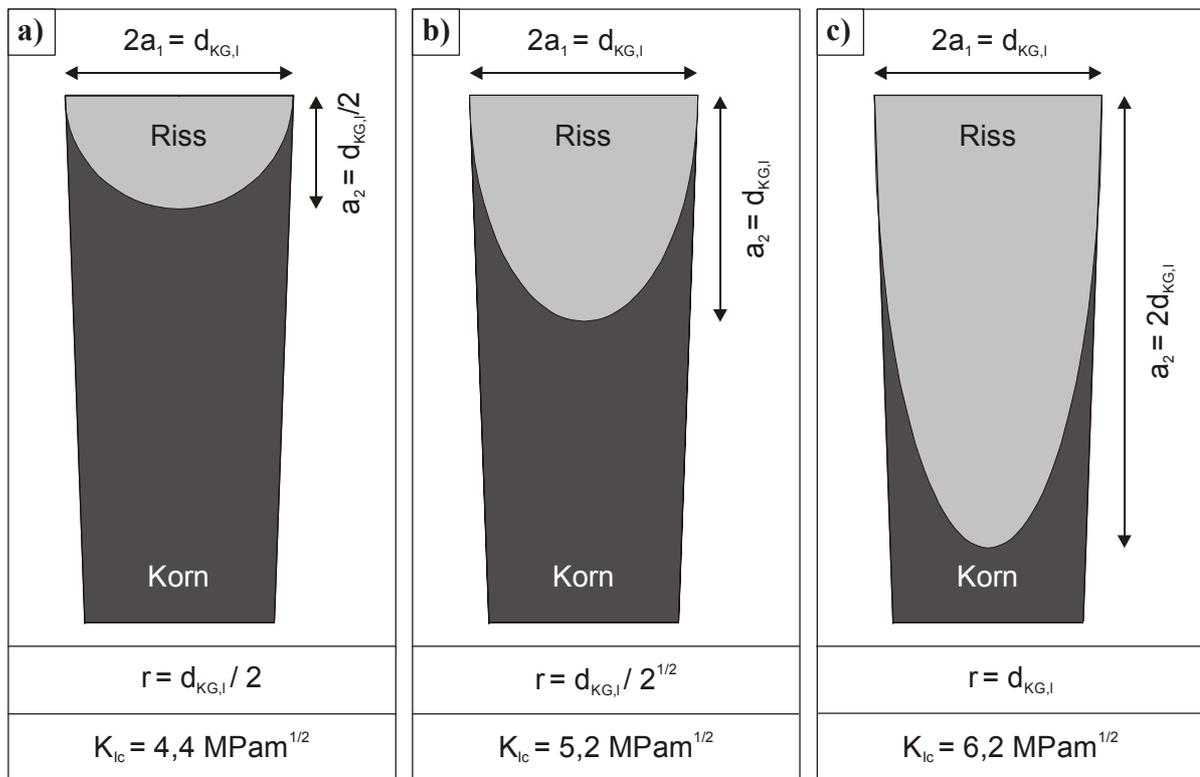


Bild 4.8: Abschätzung der Risszähigkeit K_{Ic} für CVD-Diamant unter Annahme eines ellipsoidförmigen Risses unter Variation der Rissausdehnung a_2 parallel zur Wachstumsrichtung.

Prinzipiell ergäben sich mit diesem Modell durch die Annahme einer noch größeren Ausdehnung des Risses parallel zur Wachstumsrichtung noch höhere Werte für die Risszähigkeit. Jedoch führt diese Annahme dann für die Proben zum Teil zu Rissabmessungen mit $a_2 > d/2$, so dass auch die Annahme für das Modell (unendliche Probenabmessung) nicht mehr gerechtfertigt ist. Für einen solchen Riss geht die anliegende Zugspannung von ihrem Maximalwert an der Probenoberfläche (Randfaserspannung) hin zur Probenmitte (neutrale Faser) auf Null zurück und nimmt sogar negative Werte (Druckspannungen) an. Diese Problematik tritt auf, da für CVD-Diamant die typischen Gefügeabmessungen (insbesondere die Korngrößen) und die damit verbundene Fehlerverteilung nicht mehr als klein gegenüber den Probenabmessungen anzusehen sind. Somit werden hier bei der Festigkeitsanalyse von CVD-Diamant Grenzbereiche der generellen Anwendbarkeit bruchmechanischer Gesetzmäßigkeiten erreicht. Dennoch gelingt auch in diesem Grenzbereich die Beschreibung der experimentellen Daten für unterschiedliche Diamantqualitäten mittels der Materialkenngröße der Risszähigkeit.

Mit Risszähigkeitswerten ($K_{Ic} \approx 5-6 \text{ MPam}^{1/2}$), die in guter Übereinstimmung mit der Literatur sind, ergeben sich für die Abmessungen des kritischen Fehlers Werte die mit den Abmessungen der Körnern zusammenpassen. Damit bestätigt sich das gewählte Modell, dass der entscheidende Gefügeparameter für die mechanische Festigkeit von CVD Diamant die (laterale) Größe der Körner ist.

4.3 Dielektrische Eigenschaften

4.3.1 Einflussfaktoren auf die dielektrischen Eigenschaften

Frequenz

Die Charakterisierung der dielektrischen Parameter im gesamten **Frequenzbereich** zwischen 15 GHz und 145 GHz konnte nur an Proben mit einem Scheibendurchmesser von mindestens 70 mm durchgeführt werden. Dieser Wert ergab sich aus dem Mindestdurchmesser einer Probe zur Vermeidung von Beugungsverlusten am Probenrand: Mindestdurchmesser $\geq 4w_0$ [109]. Für die Abschätzung ist die Strahltaille $2w_0$ bei der niedrigsten Messfrequenz zu verwenden, da die Strahltaille eine reziproke Abhängigkeit von der Frequenz nach Gleichung 2.25 aufweist. Prinzipiell bedeutet dies auch, dass sich der Durchmesser des erfassten Probenbereichs mit abnehmender Messfrequenz vergrößert. Deshalb muss der bei der niedrigsten Frequenz charakterisierte Probenbereich als annähernd dielektrisch homogen einzustufen sein, damit eine verallgemeinerungsfähige Festlegung der Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Eigenschaften von CVD Diamant erlangt werden kann.

Auf Grund der aufgezeigten, zum Teil sehr deutlichen Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens an unterschiedlichen Probenpositionen (Kapitel 3.4.2.1) wurden in dieser Arbeit nur Proben berücksichtigt, in deren Zentralbereich die geforderte Homogenität des dielektrischen Verlusttangens belegt werden konnte. Als Kriterium dienten die ortsaufgelösten Messungen bei 145 GHz. Die bei den ausgewählten Proben (**Bild 3.25 b-d**, **Bild 3.26 a-d**) festgestellte charakteristische Reduzierung der dielektrischen Verluste mit steigender Frequenz konnte in einer doppellogarithmischen Darstellung mit einer Geraden beschrieben werden. Die Anpassung entsprechender Ausgleichsgeraden im Frequenzbereich von 15 GHz bis 145 GHz führte zu einer für CVD Diamant charakteristischen Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlusttangens nach Gleichung 4.5.

$$\tan \delta \propto f^n \quad 4.5$$

mit $n = -0,6$ bis $-0,8$

mit: n = Frequenzexponent

Die Bestimmung der charakteristischen Frequenzabhängigkeit für die **Permittivität** wurde an den gleichen Proben durchgeführt. Es wurden durchgängig zwischen $\epsilon_r = 5,66$ und $5,68$ bestimmt, unabhängig von der Frequenz und dem vorliegenden Niveau des dielektrischen Verlusttangens. Wegen dieser geringen Variabilität besitzt die Homogenitätsforderung hier keine Bedeutung. Damit ist die Permittivität von CVD Diamant im Bereich zwischen 15 GHz und 145 GHz unabhängig von der Frequenz mit einem festen Wert nach Gleichung 4.6 anzusehen.

$$\epsilon_r \approx \text{const.} = 5,67(\pm 0,01) \quad 4.6$$

Bei dielektrisch inhomogenen Proben können Abweichungen vom charakteristischen Frequenzgang des dielektrischen Verlusttangens beobachtet werden. Exemplarisch kann dies an der Probe DB-E-3 demonstriert werden. Für diese Probe ist in **Bild 4.9** die Frequenzabhängigkeit und die Graustufenkarte (bei 145 GHz) des dielektrischen Verlusttangens dargestellt. Zusätzlich wurde in die Graustufenkarte jeweils der Probenbereich, genähert durch die Fläche der Strahltaille πw_0^2 , eingezeichnet, die bei der jeweiligen Frequenz analysiert wurden.

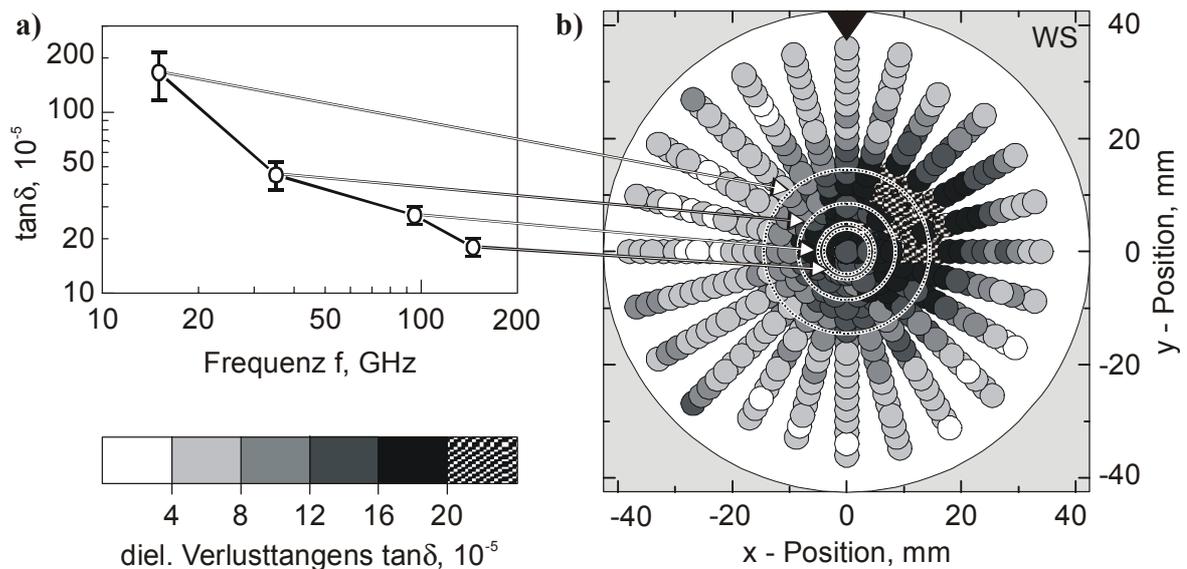


Bild 4.9: Einfluss der Inhomogenität in Probe DB-E-3 (b) auf die Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Verlusttangens (a).

Es liegt eine ausgeprägte Inhomogenität der dielektrischen Verluste in der Nähe der Scheibenmitte vor. Speziell bei einer Frequenz von 15 GHz lag dieser Probenbereich mit den höchsten dielektrischen Verlusten zu einem Großteil innerhalb der Strahltaille. Folglich ist der dielektrische Verlusttangens bei 15 GHz zu einem deutlich höheren Wert verschoben. Würde hier trotzdem eine Gerade durch alle vier Punkte angepasst werden, so ergäbe sich eine deutlich stärkere Frequenzabhängigkeit mit einem Frequenzexponenten von nahe $n = -1$.

Speziell die Probe aus [86], für die in der Literatur ein Frequenzexponent von $n = -1$ angegeben wurde, konnte ebenfalls mit den Messeinrichtungen aus dieser Arbeit (Kapitel 2.5.4)

untersucht werden. Es wurde festgestellt, dass die Probe die geforderten Voraussetzungen für eine generalisierbare Festlegung der Frequenzabhängigkeit nicht erfüllt und folglich nicht direkt mit den Ergebnissen aus der vorliegenden Arbeit vergleichbar ist. Die in dieser Arbeit aufgezeigte Notwendigkeit der Homogenitätsforderung für die Festlegung der charakteristischen Frequenzabhängigkeit von CVD Diamant gewinnt noch zusätzlich an Bedeutung, wenn berücksichtigt wird, dass aus dem Frequenzgang der dielektrischen Verluste auf den zugrundeliegenden physikalischen Absorptionsmechanismus geschlossen werden soll (Kapitel 1.3 und 4.3.2).

Temperatur

Für die Bestimmung der **Temperaturabhängigkeit** der dielektrischen Eigenschaften wurden für den Tief- und den Hochtemperaturbereich zwei getrennte Resonatorsysteme verwendet, die jeweils für den Frequenzbereich von 144 bis 146 GHz ausgelegt waren. Zwischen beiden Resonatorsystemen bestand jedoch ein grundsätzlicher Unterschied bezüglich des aufgebrachten Temperaturprofils. Im Tieftemperatursystem wurde der gesamte Resonator bestehend aus planem und sphärischem Spiegel, gemeinsam gekühlt, so dass nahezu kein Temperaturgradient vorhanden war. Im Gegensatz hierzu konnte im Hochtemperatursystem nur der ebene Spiegel auf die jeweilige Messtemperatur geheizt werden, der sphärische Spiegel und die Halterung waren auf RT temperiert. Mit steigender Messtemperatur bildete sich somit ein immer stärkerer Temperaturgradient im Resonatorsystem aus. Prinzipiell ist die Kontrolle und die Reproduzierbarkeit eines Systems weit entfernt vom thermischen Gleichgewicht schwierig. Folglich ergab sich bei aufeinander folgenden Messungen des leeren und des beladenen Resonators unter quasi-kontinuierlicher Temperaturvariation eine zusätzliche systematische Resonanzfrequenzverschiebung. Diese apparaturspezifische Resonanzfrequenzverschiebung führt dann nach Gleichung 2.13 auch zu einer systematischen Verschiebung in der Permittivität und beeinflusst mittelbar auch den dielektrischen Verlusttangens. Exemplarisch durchgeführte Einzelpunktmessungen, bei denen systematische Resonanzfrequenzverschiebungen auszuschließen sind, deuteten nur einen schwachen Anstieg der Permittivität mit der Temperatur an.

In **Bild 4.10 a** ist zusammenfassend die ermittelte Temperaturabhängigkeit der Permittivität für den gesamten Temperaturbereich von 75-750 K zusammen mit Daten aus der Literatur [86] dargestellt. Im Temperaturbereich von 75 K bis ca. 500 K sind die Werte für die Permittivität nahezu konstant und liegen auf dem RT-Niveau. Erst oberhalb von ca. 500 K treten signifikante Unterschiede auf, wobei sich die Literaturwerte zwischen die Ergebnisse dieser Arbeit einordnen. Insgesamt gesehen ist der Temperaturgang der Permittivität von CVD Diamant, im Vergleich zu anderen Dielektrika mit niedrigen Verlusten (z.B. Silizium), nur

sehr schwach ausgeprägt. Dieses Ergebnis geht einher mit Beobachtungen in [54,131], in denen eine generelle Korrelation für die gesamte Breite dielektrischer Materialien gefunden wurde, die die Stärke des Temperaturgangs in der Permittivität mit dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten verbindet.

Die im Tieftemperaturbereich gefundenen Ergebnisse für den dielektrischen Verlusttangens an großflächigen, dicken Proben bestätigen zum einen die Ergebnisse aus [6], wobei diese Daten jedoch an kleinen, dünnen Scheiben (typischerweise $D \leq 50$ mm und $d < 1$ mm) ermittelt wurden. Zum anderen stellen die Ergebnisse dieser Arbeit eine Erweiterung speziell im Bereich extrem niedriger Verluste mit $\tan\delta \leq 10^{-5}$ dar. Die sehr großen Unterschiede von fast vier Größenordnungen mit Werten zwischen $\tan\delta \approx 10^{-2}$ und 10^{-6} vervollständigen das Bild eines kontinuierlichen Spektrums des dielektrischen Verlusttangens für CVD Diamant. Im Vergleich zu der gefundenen Bandbreite der dielektrischen Verluste in CVD Diamant von fast vier Größenordnungen war der Anstieg des dielektrischen Verlusttangens mit der Temperatur gering. Das Verhältnis der dielektrischen Verlusttangenswerte bei 370 K zu dem bei 75 K lag typischerweise deutlich unterhalb von $\tan\delta(370 \text{ K})/\tan\delta(75 \text{ K}) = 2$. In dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass dieses Verhältnis für unterschiedliche Probenbereiche annähernd gleich ist, obwohl das jeweilige (Absolut-)Niveau der dielektrischen Verluste Unterschiede von zum Teil mehr als einer Größenordnung aufweisen kann.

Im Hochtemperaturbereich nimmt die Unsicherheit bei der Bestimmung der Permittivität mittelbar über den Füll- und Ladefaktor (F_F , F_L) auch Einfluss auf den dielektrischen Verlusttangens (vgl. Gleichung 2.19). Der Einfluss unterschiedlicher Vorgaben für den Temperaturgang der Permittivität auf die Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlusttangens ist exemplarisch an der Probe DB-P-2 in **Bild 4.10 b** dargestellt. Erst ab Temperaturen oberhalb von 500 K zeigen sich signifikante Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens zwischen den unterschiedlichen Berechnungsgrundlagen. Die Berechnung des dielektrischen Verlusttangens unter der Annahme konstanter Permittivität führt dabei zum ausgeprägtesten Anstieg, unter Verwendung der interpolierten Literaturdaten fällt dieser geringer aus. Eine Berechnung mit der nachweislich systematisch zu hohen Permittivität aus den Messungen mit quasi-kontinuierlicher Temperaturvariation würde sogar zu einer eher unwahrscheinlichen Reduzierung des dielektrischen Verlusttangens mit steigender Temperatur führen.

Insgesamt gesehen steigt der dielektrische Verlusttangens von CVD Diamant zwischen 75 K und 750 K geringfügig aber stetig. Im Gegensatz zu beispielsweise Silizium, das einen exponentiellen Anstieg der dielektrischen Verluste durch die Aktivierung intrinsischer Ladungsträger bereits nahe RT aufweist, gibt es bei CVD Diamant keine Anzeichen für ein thermisch bedingtes Einsetzen von zusätzlichen Verlustmechanismen bis zu 750 K.

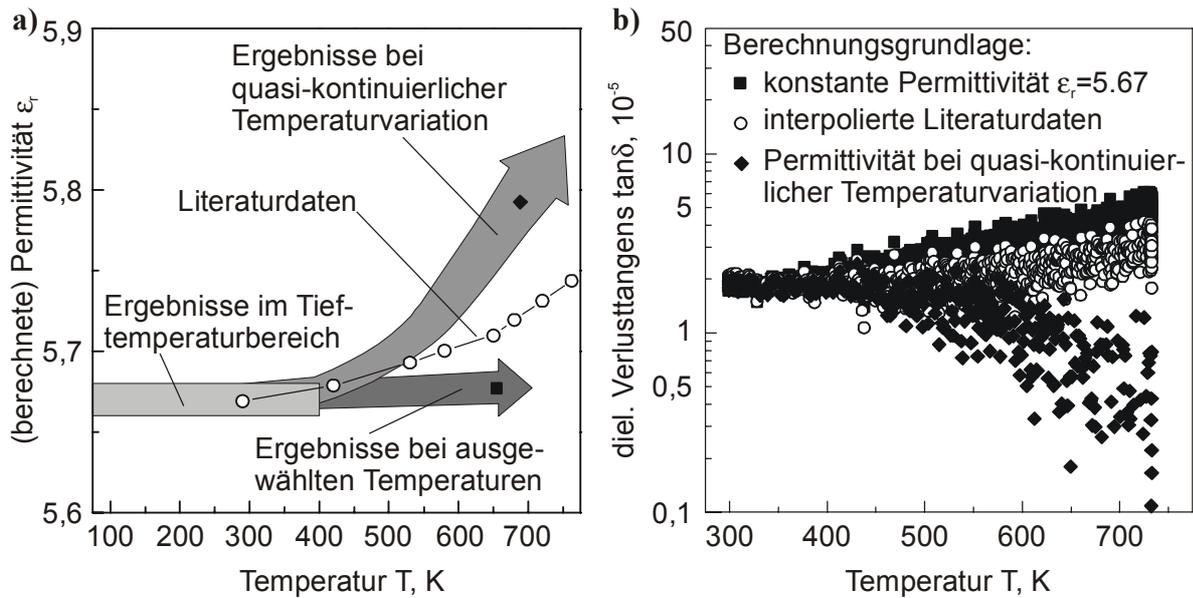


Bild 4.10: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Permittivität mit Literaturdaten [86] (a) und Einfluss des Temperaturgangs der Permittivität (Berechnungsgrundlage) auf den Temperaturgang des dielektrischen Verlusttangens (b).

Zweite Phasen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den orts aufgelösten Untersuchungen und den Untersuchungen zur Probenorientierung diskutiert, sowie die daraus abgeleitete Korrelation der dielektrischen Eigenschaften mit dem Gefüge in CVD Diamant aufgezeigt. Die Annahme einer konstanten Permittivität von $\epsilon_r = 5,67$ bei der Quantifizierung der Homogenität des dielektrischen Verlusttangens bei RT wurde eindeutig durch die Ergebnisse zur Frequenzabhängigkeit und Temperaturabhängigkeit der Permittivität gerechtfertigt.

Bei der Homogenitätsanalyse der Proben wurden flächig ausgedehnte Inhomogenitäten mit deutlich höherem Verlusttangensniveau beobachtet. Durch die Lage dieser Inhomogenitäten in den Proben ergaben sich zwei typische Strukturen, die beide einen radialsymmetrischen Charakter aufwiesen. Zum einen waren dies Proben, die im zentralen Bereich hohe dielektrische Verluste und zum Rand hin einen Abfall des Verlustniveaus zeigten. Zum anderen, und dies in der Mehrzahl, waren es Proben, die im Zentralbereich niedrige dielektrische Verluste aufwiesen und zum Rand hin einen teilweisen Anstieg des Verlustniveaus. Je dicker die Probe und je größer der Durchmesser jedoch war, desto deutlicher zeichnete sich ein durchgehend erhöhtes dielektrisches Verlusttangensniveau am Rand ab.

In **Bild 4.11** sind exemplarisch Linienmessungen über den Probenquerschnitt von zwei Proben mit den typischen, deutlich ausgeprägten Inhomogenitätsstrukturen dargestellt.

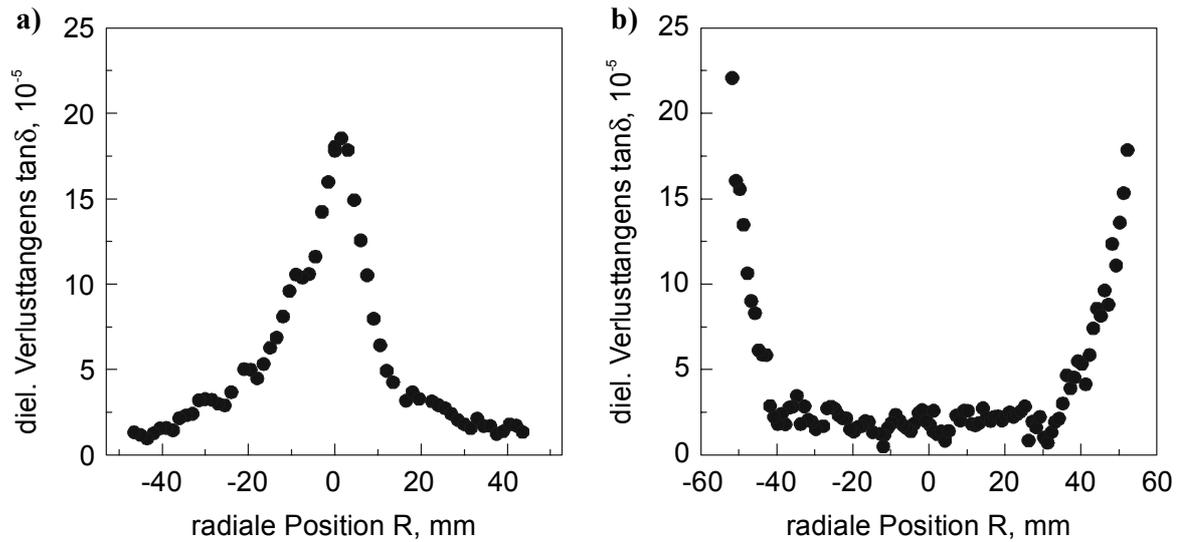


Bild 4.11: Linienmessung des dielektrischen Verlusttangens über den Durchmesser von Proben mit den typischen Inhomogenitätsstrukturen: hohe Verluste im Zentrum (a) und hohe Verluste am Rand (b).

Grundsätzlich könnte die festgestellte Schwankung in der Scheibendicke (typischerweise $5\ \mu\text{m}$) auch Unterschiede im berechneten dielektrischen Verlusttangens bewirken, ohne dass sich der eigentliche materialspezifische Wert ändert.

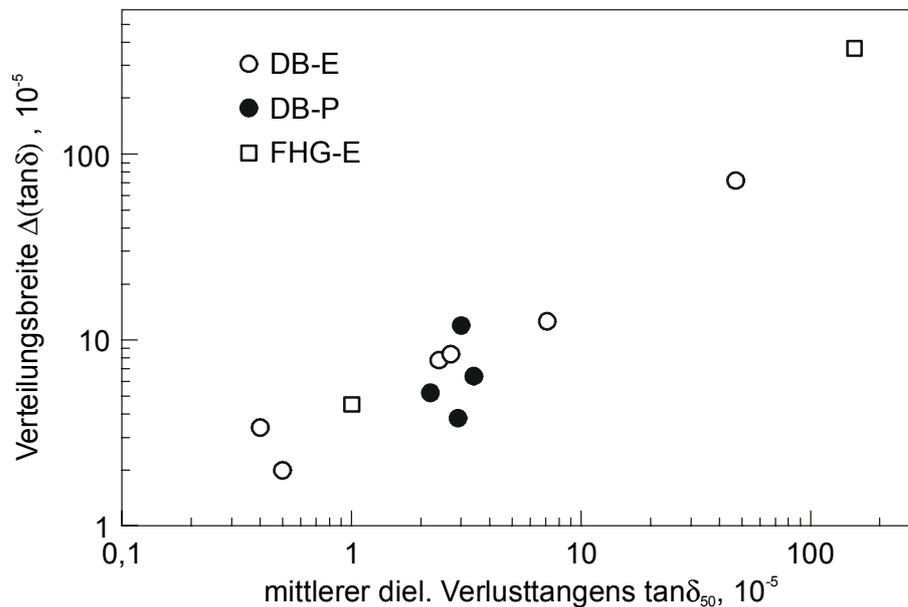


Bild 4.12: Verteilungsbreite $\Delta(\tan\delta)$ in Abhängigkeit vom mittleren dielektrischen Verlusttangens $\tan\delta_{50}$ für die Qualitäten DB-E, DB-P und FHG-E.

Je nach Anzahl der halben Wellenlängen N_λ in der Probe hat diese Schwankung unterschiedliche Wirkung. Jedoch zeigt eine Abschätzung für die Qualität DB-P, dass bei resonanter Dicke (N_λ ganzzahlig) der Einfluss der Dickenschwankung vernachlässigbar und selbst für

Proben nahe des antiresonanten Falls sich nur Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens von unter $1,5 \cdot 10^{-5}$ ergeben. Da die detektierten Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens jedoch weitaus größer sind, sind sie eindeutig materialspezifisch. Die Inhomogenitäten zeigten sich in den Histogrammen der relativen Häufigkeiten H jeweils als Ausläufer zu hohen dielektrischen Verlusten und spiegeln sich je nach ihrer Ausprägung in den ermittelten Verteilungsbreiten $\Delta(\tan\delta)$ wieder. Der Unterschied zwischen End- und Startwert der kumulativen Häufigkeitsverteilung betrug dabei zum Teil mehr als eine Größenordnung. Die in **Bild 4.12** dargestellte Abhängigkeit der Verteilungsbreite $\Delta(\tan\delta)$ vom mittleren dielektrischen Verlusttangens $\tan\delta_{50}$ zeigt, dass mit der Reduzierung der mittleren dielektrischen Verluste auch die Verteilungsbreite $\Delta(\tan\delta)$ abnahm und somit auch die Homogenität der Proben verbessert wurde. Zudem wurde die Abscheidung im Hinblick auf die Anwendung (vgl. Kapitel 4.4) optimiert, so dass niedrige dielektrische Verluste im Zentralbereich der Scheiben erreicht wurden. Darüberhinaus stellt die fortgeschrittene Prozessführung eine gute Reproduzierbarkeit des dielektrischen Verlusttangensniveaus im Zentrum der Scheiben sicher. Jedoch kann bislang bei Scheiben mit Durchmessern von $D \approx 100$ mm und Dicken von $D > 1$ mm das Auftreten und die Stärke von Inhomogenitäten am Rand nicht vollständig unterdrückt werden. Dies führt zu deutlich unterschiedlichen Verteilungsbreiten bei ähnlichen mittleren dielektrischen Verlusttangenswerten (vgl. Bild 4.12, Qualität DB-P). Folglich muss jede großflächige CVD Diamantscheibe immer noch als Individuum bezüglich der dielektrischen Verluste betrachtet werden.

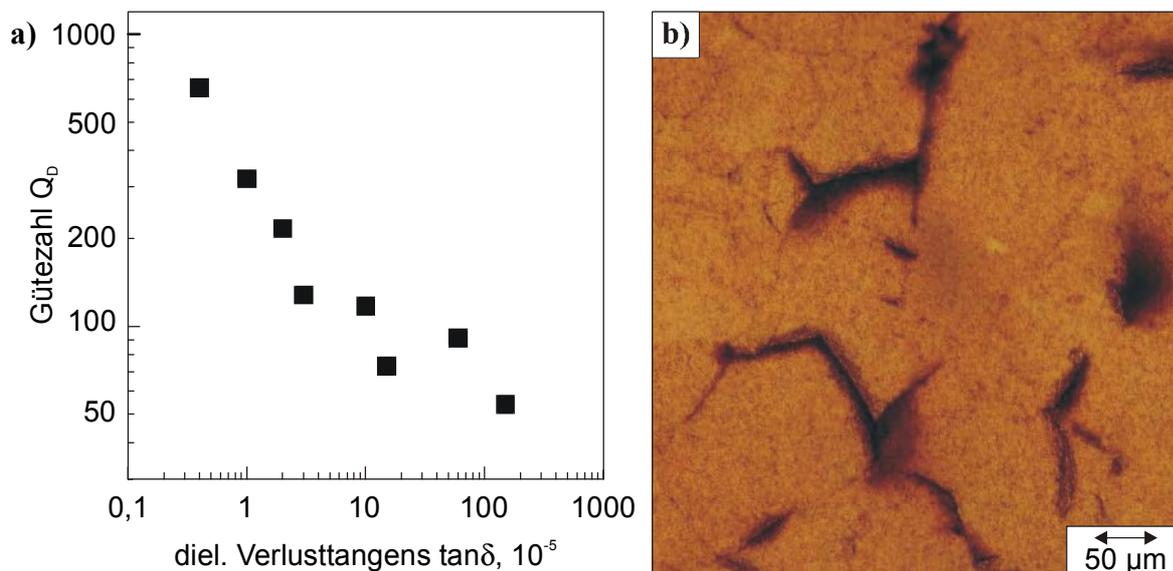


Bild 4.13: Gütezahl Q_D in Abhängigkeit vom dielektrischen Verlusttangens (a) und LM_D -Aufnahme des Gefüges auf der Wachstumsseite von CVD Diamant mit zweiter Phase an den Korngrenzen (b).

Für die Klärung der extremen Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens von CVD Diamant wurden spezielle Proben bzw. Probenpositionen ausgewählt mit deutlich unterschiedlichen dielektrischen Verlusttangenswerten, so dass sich der Wertebereich über ca. drei Größenordnungen erstreckte. Zu diesen ausgewählten Proben bzw. Probenpositionen wurden jeweils auch FT-IR-Ramanspektren aufgenommen und die daraus ermittelte Gütezahl in **Bild 4.13 a** in Abhängigkeit von dem zugehörigen dielektrischen Verlusttangenswert dargestellt.

Auf Grund der sehr guten Korrelation zwischen der Gütezahl und dem dielektrischen Verlusttangens liefert die FT-IR Ramanspektroskopie mit Q_D ein Qualitätskriterium für die Höhe der dielektrischen Verluste in CVD Diamant. Die Gütezahl Q_D stellt ein Maß für die (Phasen-)Reinheit von CVD Diamant dar. Diese kann maximal den Wert $Q_D = 1000$ annehmen, wenn kein sp^2 -gebundener Kohlenstoffanteil im Material vorliegt (Gleichung 2.2). Folglich nehmen mit steigendem Anteil an sp^2 -gebundenem Kohlenstoff in CVD Diamant die dielektrischen Verluste zu. Diese starke Abhängigkeit der dielektrischen Verluste über mehrere Größenordnungen hinweg vom Anteil an nicht-diamantartig gebundenem Kohlenstoff liefert erstmals den quantitativen Beweis für die Ursache der dielektrischen Verluste in CVD Diamant.

Zusammen mit den Befunden aus Kapitel 4.1 können deshalb steigende dielektrische Verluste hauptsächlich dem Auftreten von dunklen Bereichen an den Korngrenzen (**Bild 4.13 b**), die als zweite Phasen bezeichnet wurden, zugeordnet werden. Zusätzlich könnten auch zweite Phasen auf den Flanken von Rissen zu den dielektrischen Verlusten beitragen, sofern diese Risse bereits während der Abscheidung (‘in-situ’) entstanden sind. Diese Möglichkeit der Abscheidung von zweiten Phasen auf Grund einer reduzierten Abtragswirkung von atomarem Wasserstoff in Risse wurde bereits im letzten Abschnitt von Kapitel 4.1 beschrieben. Auch makroskopisch gesehen führen die erhöhten Anteile dieser zweiten Phase zu einem dunkleren optischen Eindruck, so dass sich die starken dielektrischen Inhomogenitäten, wie beispielsweise die charakteristischen Strukturen aus **Bild 4.11**, auch optisch identifizieren lassen. Der Volumenanteil dieser zweiten Phase ist dennoch sehr gering, erscheint jedoch im Mikroskop und auch makroskopisch deutlich überhöht, da diese Phasen als flächiges Streuzentrum wirken. Außerdem würden große Anteile an sp^2 -gebundenem Kohlenstoff in CVD Diamant zu deutlichen Änderungen in der Permittivität führen, die jedoch in den untersuchten Probenätzen nicht gefunden wurden. Eine Abschätzung des sp^2 -Bindungsanteils kann über die Ramanspektroskopie erfolgen. Bei der Ramanspektroskopie mit einer Anregung im sichtbaren Bereich ist bereits die Sensitivität auf sp^2 -gebundenem Kohlenstoff wesentlich höher als für sp^3 -gebundenen Kohlenstoff. Dies folgt aus dem größeren Streuquerschnitt von sp^2 -gebundenem Kohlenstoff im Vergleich zu dem für sp^3 -gebundenen Kohlenstoff. In der Literatur wurden Werte für das Verhältnis der Streuquerschnitte von sp^2 - zu sp^3 -gebundenem Kohlen-

stoff von bis zu 233:1 angegeben [121,132,133]. Folglich muss bei der Anregung der Ramanstreuung mit Licht aus dem IR-Bereich das Verhältnis der Streuquerschnitte noch deutlich übertroffen werden [102,103]. Ausgehend von einem Verhältnis im Bereich von ca. 2000:1 wurde der maximale sp^2 -Bindungs- bzw. Phasenanteil für die untersuchten weißen Diamantqualitäten, das heißt für die Proben mit den höchsten dielektrischen Verlusten, auf ca. 1 % abgeschätzt.

Eine Orientierungsabhängigkeit im dielektrischen Verlusttangens kann sich bei nicht-resonanter Probendicke ergeben, da ein erhöhtes elektrisches Feld an der dem sphärischen Spiegel zugewandten Seite der Probe vorliegt und so zu einer stärkeren Gewichtung der oberflächennah vorliegenden verlustbehafteten Probenbereiche führt [5]. Da in dieser Arbeit jeweils für die Orientierung KS höhere Verluste ermittelt wurden, müssen an der Keimbildungsseite stärker verlustbehaftete Bereiche vorliegen. Denkbar sind hier zwei verschiedene Ursachen, die auch gemeinsam beitragen können. Zum einen wird allgemein von einer defektreicheren Abscheidung in der ersten Periode des Abscheidvorgangs ausgegangen, so dass auch höhere sp^2 -Bindungsanteile möglich sind. Zum anderen weist CVD Diamant durch die gerichtete Gefügeausbildung auf der Keimbildungsseite wesentlich kleinere Körner im Vergleich zu der Wachstumsseite auf, so dass dort eine höhere Korngrenzendichte vorliegt. Die Korngrenzen bzw. die dort eventuell auftretende zweite Phase wurden mit höherem sp^2 -Bindungsanteil verbunden. Die Verbesserung des dielektrischen Verlusttangens der Probe DB-E-1 zwischen den beiden Anlieferungszuständen kann deshalb dem Materialabtrag von der Keimbildungsseite zugeschrieben werden. Bei der Probe DB-E-2 scheinen dagegen die Volumenverluste gegenüber den Verlusten, die dem oberflächennahen Bereich zuzuschreiben sind, zu dominieren. Der im Rahmen der Materialentwicklung hin zu niedrigen dielektrischen Verlusten gewählte Materialabtrag auf der Keimbildungsseite von ca. 75 μm erwies sich als ausreichend, da bei Proben mit extrem niedrigen dielektrischen Verlusten ($\tan\delta < 10^{-5}$) eine Orientierungsabhängigkeit nicht mehr signifikant quantifiziert werden konnte. Bei der Produktionsqualität DB-P mit niedrigem dielektrischen Verlustniveau konnten noch geringe Unterschiede zwischen den Orientierungen KS und WS ermittelt werden.

Die Problematik in der Materialentwicklung von CVD Diamant hin zu niedrigen Verlusten bis hin zum intrinsischen Verlustniveau liegt in der Ursache für die Absorption – dem Anteil an nicht-diamantartig (sp^2 -) gebundenem Kohlenstoff im Gefüge - begründet. Im Gegensatz zu anderen verlustarmen Dielektrika kann hier der dominierende Verlustbeitrag nur durch die Kontrolle und die optimale Einstellung der Abscheidparameter unterdrückt werden. Die Vermeidung der Ausbildung selbst geringster Anteile von nicht-diamantartig gebundenem Kohlenstoff im Gefüge während des gesamten Abscheidprozesses ist speziell auf Grund der Metastabilität der Diamantphase bei den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen

schwierig. Als besonders kritisch sind hierbei einerseits die langen Abscheidezeiten für dicke Scheiben (ca. 6 Wochen bei 2 $\mu\text{m/h}$ für 2 mm Dicke) zu sehen. Andererseits müssen die Depositionsparameter speziell für Scheiben mit Durchmessern > 100 mm über große Abscheideflächen hinweg sehr homogen eingestellt werden. Dies scheint bis jetzt noch nicht möglich, da immer noch Inhomogenitäten mit typischerweise radialsymmetrischer Struktur auftreten. Die Abscheidebedingungen sind, auch im Hinblick auf die Anwendung, für den Mittenbereich der Scheiben optimiert, so dass dort im Vergleich zum Rand geringere Anteile an sp^2 -gebundenem Kohlenstoff und somit auch geringere dielektrische Verluste auftreten. Die erhöhten Verluste am Scheibenrand müssen durch dort nicht mehr optimale Abscheidebedingungen verursacht werden. Ursachen hierfür können beispielsweise radiale Temperaturgradienten im Plasma oder auch im Substrat sein. Es sei jedoch abschließend noch einmal explizit darauf hingewiesen, dass der Anteil an sp^2 -gebundenem Kohlenstoff in den untersuchten (weißen) CVD Diamantqualitäten insgesamt gesehen nur sehr gering war.

4.3.2 Modell für dielektrische Eigenschaften

Aus physikalischer Modellbildung konnte eine untere Grenze der dielektrischen Verluste in Diamant auf Grund der intrinsischen Verluste durch Mehrphononenabsorption von $\tan\delta \approx 10^{-8}$ bei 150 GHz abgeleitet werden [92,93]. Intrinsische Beiträge über Ohmsche Verluste durch freie Ladungsträger sind auf Grund der großen Bandlücke von über 5,4 eV im betrachteten Temperaturbereich unwahrscheinlich [6,86]. Deshalb liegt das theoretische Minimum gut zwei Größenordnungen unterhalb des derzeitigen „Weltrekords“ für den niedrigsten dielektrischen Verlusttangens in CVD Diamant mit $\tan\delta = (6\pm 2)\cdot 10^{-6}$ bei 145 GHz (RT). Dieser wurde im Rahmen dieser Arbeit an Probe DB-E-7 bestimmt [9,134]. Somit müssen hauptsächlich extrinsische Beiträge für das dielektrische Verlusttangensniveau in CVD Diamant verantwortlich sein. Diese Erkenntnis, dass defekt- bzw. prozessspezifische Beiträge in CVD Diamant das dielektrische Verlustniveau dominieren, bestätigt die gefundene Korrelation des dielektrischen Verlusttangens mit dem Anteil an nicht-diamantartig (sp^2 -)gebundenem Kohlenstoff(-phasen). Für die Beschreibung der dielektrischen Eigenschaften von CVD Diamant liegt daher ein Modell mit zwei Phasen nahe. Die eine Phase, mit sehr großem Volumenanteil, ist Diamant, dem als Verlusttangenswert der intrinsische Beitrag von $\tan\delta \approx 10^{-8}$ zugeordnet werden kann. Zur zweiten Phase, mit sehr geringem Volumenanteil, trägt hauptsächlich nicht-diamantartig (sp^2 -)gebundener Kohlenstoff bei. Problematisch ist hierbei, dass der Volumenanteil und die dielektrischen Eigenschaften dieser zweiten Phase nicht explizit bekannt sind. Auf Grund der Ergebnisse dieser Arbeit kann jedoch eine Einschränkung des Wertebereichs der dielektrischen Eigenschaften erfolgen. Unabhängig vom Anteil der zweiten Phase, und deshalb auch vom jeweiligen dielektrischen Verlusttangens,

wurde für die Permittivität von CVD Diamant immer ein Wert von $\epsilon_r = 5,67 \pm 0,01$ festgestellt. Im Vergleich zur Hauptphase Diamant muss die Permittivität der zweiten Phase höher liegen, wobei die zehnfache Permittivität von Diamant im Vergleich mit anderen Dielektrika eine realistische Obergrenze darstellt. Für den dielektrischen Verlusttangens der zweiten Phase kann als untere Grenze das Ergebnis an den schwarzen Vergleichsproben mit Werten von $\tan\delta > 10^{-2}$ verwendet werden. Der Verlusttangens der zweiten Phase muss darüber liegen, da selbst die schwarze Diamantqualität nach ramanspektroskopischen Messungen hauptsächlich aus sp^3 -gebundenem Kohlenstoff besteht. Als Obergrenze in der Näherung für eine Phase mit extrem hohen Verlusten, für die eine getrennte Betrachtung von Real- und Imaginärteil in Gleichung 1.4) noch zulässig ist, wurde ein Verlusttangenswert von maximal $\tan\delta \approx 10$ angenommen. Mit dieser Eingrenzung der Wertebereiche und dem Befund, dass die zweite Phase nur mit einem sehr geringen Volumenanteil beiträgt, wurde auf eine lineare Mischungsregel nach Gleichung 4.7 und 4.8 zur Modellierung der dielektrischen Eigenschaften von CVD Diamant zurückgegriffen.

$$\epsilon_r = c_1 \epsilon_{r,1} + c_2 \epsilon_{r,2} = (1 - c_2) \epsilon_{r,1} + c_2 \epsilon_{r,2} \quad 4.7$$

$$\tan \delta = c_1 \tan \delta_1 + c_2 \tan \delta_2 = (1 - c_2) \tan \delta_1 + c_2 \tan \delta_2 \quad 4.8$$

- mit ϵ_r = Permittivität von CVD Diamant
 $\epsilon_{r,i}$ = Permittivität der Phase i
 $\tan\delta$ = dielektrischer Verlusttangens von CVD Diamant
 $\tan\delta_i$ = dielektrischer Verlusttangens der Phase i
 c_i = (Volumen-)Anteil der Phase i, mit $c_1 + c_2 = 1$
i = Phase, 1 = Diamant, 2 = zweite Phase

Der Einfluss der Variation der dielektrischen Eigenschaften der zweiten Phase auf die Eigenschaften von CVD Diamant als Funktion des Volumenanteils der zweiten Phase sind in **Bild 4.14** dargestellt. Für diese Parameterstudien wurden die dielektrischen Eigenschaften der Hauptphase Diamant mit $\tan\delta_1 = 10^{-8}$ und $\epsilon_{r,1} = 5,67$ festgehalten und die der zweiten Phase im interessierenden Bereich variiert.

Nur bei Permittivitätswerten von $\epsilon_{r,2} < 1,25 \cdot \epsilon_{r,1}$ bleibt unterhalb des maximalen Volumenanteils der zweiten Phase von $c_2 = 10^{-2}$ (wurde aus den spektroskopischen Ergebnissen abgeschätzt) die Permittivität von CVD Diamant innerhalb des in dieser Arbeit ermittelten Wertebereichs. Für höhere Werte der Permittivität $\epsilon_{r,2}$ ergäben sich schon bei niedrigeren Volumenanteilen c_2 Werte außerhalb des gemessenen Wertebereichs von CVD Diamant.

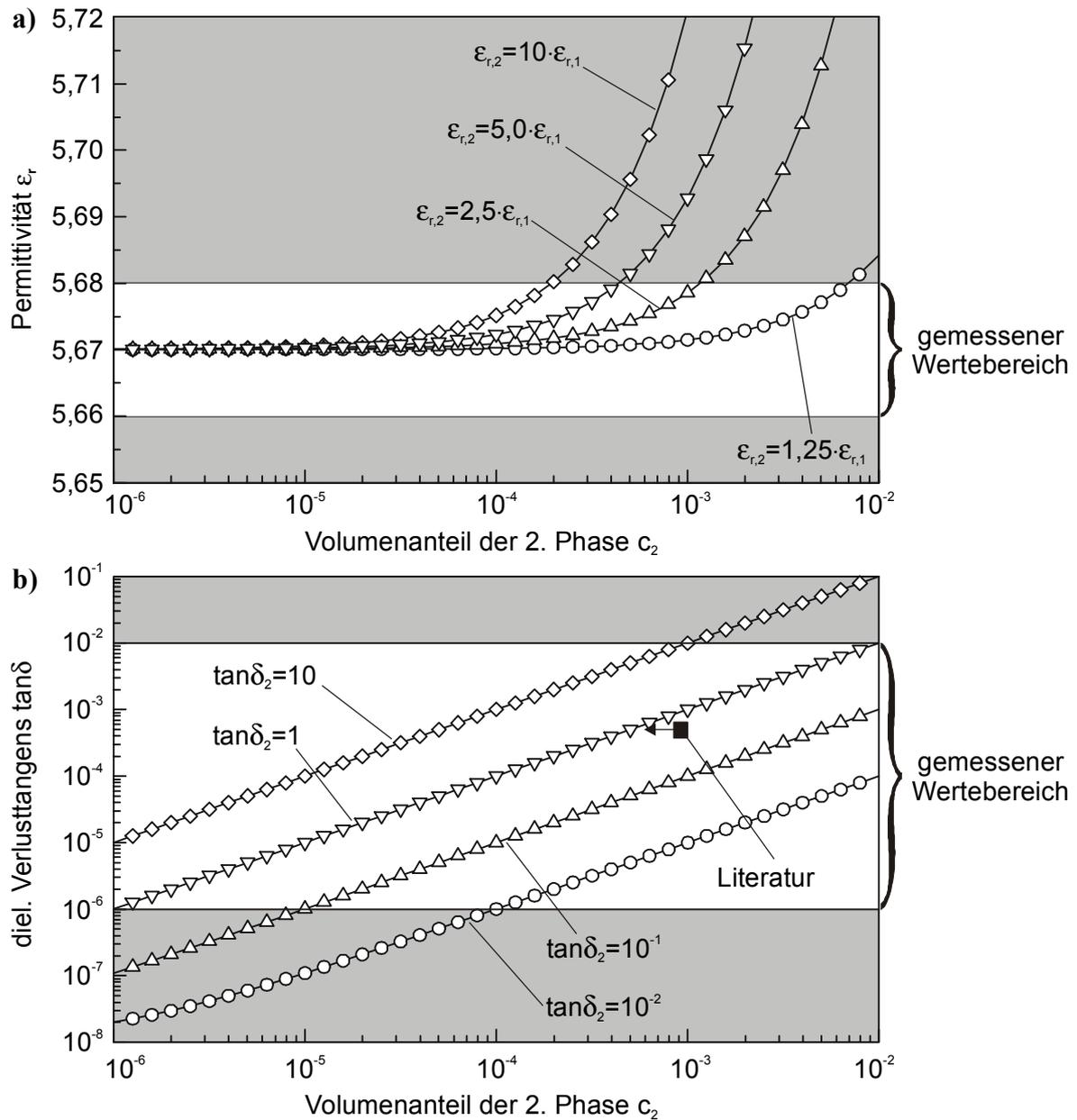


Bild 4.14: Modellierung (a) der Permittivität und (b) des dielektrischen Verlusttangens von CVD Diamant als Zweiphasensystem in Abhängigkeit des Phasenanteils und der dielektrischen Eigenschaften der zweiten Phase (■ Wert aus Literatur [87]).

Um die höchsten in dieser Arbeit gefundenen dielektrischen Verlusttangenswerte an CVD Diamant zu erreichen, muss bei dem maximalen Volumenanteil der zweiten Phase von $c_2 = 10^{-2}$ der dielektrische Verlusttangens dieser Phase mindestens zwischen $\tan \delta_2 \approx 1$ und 10 betragen. Gleichzeitig bedeutet dies, dass höchstens ein Volumenanteil von $c_2 \approx 10^{-6}$ bis 10^{-5} dieser Phase vorliegen darf, um die niedrigsten in dieser Arbeit gefundenen dielektrischen Verlusttangenswerte an CVD Diamant zu erreichen. Der getroffene Ansatz zur Bestimmung des Anteils der zweiten Phase wird durch [87] bestätigt, in der für eine CVD Diamantscheibe mit einem mittleren dielektrischen Verlusttangens im Bereich von $\tan \delta \approx 10^{-3}$ - 10^{-4} eine Obergrenze des Fremdphasenanteils von $c_2 = 10^{-3}$ angegeben wurde. Bei der Modellierung der

dielektrischen Eigenschaften von CVD Diamant über ein Zweiphasenmodell stellen die beteiligten Phasen die beiden Grenzfälle für ein Dielektrikum in Bezug auf ihre dielektrischen Verluste dar. Die Hauptphase Diamant ist in guter Näherung ein perfektes Dielektrikum, nahezu ohne dissipative Wirkung. Dagegen absorbiert die zweite Phase sehr stark. Der Unterschied zwischen dem dielektrischen Verlusttangens, der der jeweiligen Phase zuzuordnen ist, kann auf ca. 8 Größenordnungen abgeschätzt werden. Durch das gewählte Modell ergibt sich implizit auch das kontinuierliche Spektrum im dielektrischen Verlusttangens für CVD Diamant. Für das in dieser Arbeit gefundene Spektrum von $\tan\delta \approx 10^{-2}$ - 10^{-6} darf nach dem vorgeschlagenen Zweiphasenmodell in den Proben nur ein Anteil der zweiten Phasen im Bereich von $c_2 \approx 10^{-2}$ bis 10^{-6} vorliegen. Anhand dieser Modellierung wird auch verständlich, dass bis jetzt an Probenmaterial aus anderen CVD Verfahren zur Herstellung von Diamant, wie zum Beispiel DC-AJ CVD [89,90], keine niedrigen dielektrischen Verluste mit anwendungsrelevanten Werten von $\tan\delta < 10^{-4}$, gefunden wurden. Typischerweise ist der Anteil an nicht-diamantartig gebundenen zweiten Phasen bei Material aus diesen Verfahren im Vergleich zum MPACVD Verfahren deutlich höher.

Abschließend soll noch auf den eigentlichen physikalischen Wechselwirkungsmechanismus für die dielektrischen Verluste in CVD Diamant eingegangen werden. Da die zweite Phase den dominierenden Beitrag zu den Verlusten liefert, ist auch der Frequenz- und Temperaturgang des dielektrischen Verlusttangens von dem Verlustmechanismus in der zweiten Phase bestimmt. Die in dieser Arbeit für CVD Diamant gefundene Frequenzabhängigkeit und die nur schwach ausgeprägte Temperaturabhängigkeit sind aber nicht ohne weiteres einem der in **Tabelle 1.3** dargestellten Verlustmechanismen direkt zuzuordnen. Ausgangspunkt für Überlegungen zum Absorptionsmechanismus, ähnlich wie in der Literatur vereinzelt vollzogen, ist die übereinstimmend gefundene Abnahme der dielektrischen Verluste mit steigender Frequenz. Jedoch war die jeweils gefundene Stärke des Frequenzgangs unterschiedlich ausgeprägt, wodurch auch unterschiedliche Folgerungen für den zugrundeliegenden Verlustmechanismus gezogen wurden. Die in [86] und [87] an Einzelproben ermittelte Frequenzabhängigkeit mit einem Frequenzexponenten von $n = -1$ wurden als Absorptionsmechanismus Ohmsche Verluste durch freie Ladungsträger vermutet. Die in der vorliegenden Arbeit reproduzierbar und an nachweislich dielektrisch homogenen Proben gefundene Frequenzabhängigkeit (mit $\tan\delta \propto f^n$, $n = -0,6$ bis $-0,8$) deutet jedoch eher auf einen Verlustmechanismus durch lokalisierte Ladungsträger (schwach gebundene Ladungsträger) hin. Möglich wäre ein Relaxationsprozess in der zweiten Phase. Prinzipiell ist ein Relaxationsprozess durch eine charakteristische Relaxationszeit τ_0 auf Grund der strukturellen Gegebenheiten gekennzeichnet, wobei das Maximum der Absorption bei einer charakteristischen Frequenz $f_{\max} = 1/(2\pi\tau_0)$ auftritt. Liegen nicht nur eine charakteristische

Relaxationszeit, sondern eine ganze Verteilung vor, so ergibt sich eine verbreiterte Relaxation. Abhängig von der Breite der Verteilung der Relaxationszeiten ist nach [135] ein unterschiedlicher Frequenzgang des dielektrischen Verlusttangens möglich. Eine solche verbreiterte Relaxation wurde beispielsweise am Beginn des Glas-Keramik-Überganges von Cordierit als möglicher Absorptionsmechanismus angeführt, da in dem noch größtenteils glasigen (amorphen) Material noch keine charakteristischen Strukturen ausgebildet waren [53]. Die für die dielektrischen Verluste in CVD Diamant verantwortliche zweite Phase ist strukturell gesehen ebenfalls amorph bzw. nanokristallin. Zudem wurde bei Cordierit auch nur eine schwache Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Verluste festgestellt. Diese Parallelen zwischen Cordierit und CVD Diamant bezüglich der dielektrischen Verluste sowie hinsichtlich des strukturellen Aufbaus unterstützen die Vermutung, dass eine verbreiterte Relaxation in der zweiten Phase den vorherrschenden Absorptionsmechanismus in CVD Diamant darstellt. Jedoch liegen die für den Nachweis eines derartigen Verlustmechanismus (vgl. Kapitel 1.3 und **Tabelle 1.3**) notwendigen Temperaturen mit $T_{\max} > 1000^{\circ}\text{C}$ deutlich über dem untersuchten Temperaturbereich bzw. die notwendigen Frequenzen mit $f_{\max} \ll 1 \text{ GHz}$ deutlich unter dem untersuchten Frequenzbereich. Somit können die Ergebnisse dieser Arbeit als richtungsweisend für das Verständnis der dissipativen Wechselwirkung der Hochfrequenzwelle mit dem (mehrphasigen) Material angesehen werden.

Unabhängig davon wurde durch die im Rahmen dieser Arbeit erstmals aufgezeigte quantitative Korrelation zwischen den dielektrischen Verlusten und dem Anteil an nicht-diamantartig gebundenem Kohlenstoff die dominierende Einflussgröße bestimmt (**Bild 4.13 a**). Hierdurch ergibt sich eindeutig der Ansatzpunkt für die zukünftige Materialoptimierung bei CVD Diamant. Um extrinsische Verlustbeiträge auszuschließen, muss durch die Wahl der Prozessbedingungen im Reaktor die Abscheidung selbst geringster Anteile an nicht diamantartig gebundenem Kohlenstoff vermieden werden.

4.4 Folgerungen für den Einsatz von CVD Diamant als Transmissionsfenster für Hochleistungsmillimeterwellen

Der direkte Bezug der vorliegenden Arbeit zu der Anwendung als Transmissionsfenster für Hochleistungsmillimeterwellen zeigt sich in der Tatsache, dass einige der untersuchten CVD Diamantscheiben anschließend direkt in Prototyp-Fenstereinheiten integriert wurden. Zu nennen sind hier DB-E-1 als 170 GHz Prototyp-Gyrotronfenster für JAERI/Toshiba, Japan, DB-E-6 als 170 GHz Prototyp Gyrotronausgangsfenster für eine Kooperation zwischen GYCOM/Moskau und dem Forschungszentrum Karlsruhe, DB-E-7 als 118 GHz Prototyp-Gyrotronfenster für eine Kooperation zwischen CEA, Caderache und dem Forschungszentrum

Karlsruhe, DB-P-2 als 170 GHz Prototyp-Torusfenster für das Forschungszentrum Karlsruhe und DB-P-1, DB-P-3 und DB-P-4 als 140 GHz Transmissionsfenster für Wendelstein 7-X, Greifswald. Im Folgenden wird vorzugsweise auf Gyrotronfenster eingegangen, da bei torusnahen Fenstern zusätzlich der Einfluss der Bestrahlung auf die Materialeigenschaften einbezogen werden muss.

Prinzipiell muss bei der Auslegung solcher Fenstereinheiten eine optimale Vereinbarkeit sowohl der mechanischen Eigenschaften und dielektrischen Eigenschaften des Fenstermaterials als auch dessen thermophysikalischen Eigenschaften (thermischer Ausdehnungskoeffizient α , Wärmeleitfähigkeit λ) erreicht werden. Speziell für CVD Diamant ist auf Grund der in den vorangegangenen Kapiteln aufgezeigten Korrelation zwischen Gefüge und Eigenschaften eine gleichzeitige Realisierung der jeweils besten Eigenschaften nicht möglich. Weißen CVD Diamantqualitäten ist bei gleicher Scheibendicke die niedrigere mechanische Festigkeit im Vergleich zu schwarzen Qualitäten zuzuordnen. Entscheidend hierbei ist die Festigkeit der Wachstumsseite (Orientierung WS). Demgegenüber weisen die schwarzen Qualitäten eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit und die deutlich höheren dielektrischen Verluste auf. Diese gegenläufigen gefügespezifischen Einflüsse auf die Eigenschaften können anhand des P_T -Parameters (‘Power Transmission Capacity’, Gleichung 1.8) im Hinblick auf die Anwendung bewertet werden. Neben der höheren Wärmeleitfähigkeit (**Tabelle 2.1 + Tabelle 2.2**) wiegen die um mehrere Größenordnungen niedrigeren dielektrischen Verluste der weißen Qualitäten den Vorteil höherer Festigkeit schwarzer Qualitäten bei weitem auf. Die anderen Materialeigenschaften können für die Berechnung von P_T für beide Qualitäten als annähernd gleich angenommen werden. Folglich sind weiße Qualitäten als Transmissionsfenster für Hochleistungsmillimeterwellen zu bevorzugen.

Zusätzlich müssen bei der Auslegung der Fenstereinheiten gewisse Vorgaben, die für einen effizienten, störungsfreien Betrieb eines Hochleistungsgyrotrons notwendig sind, umgesetzt werden. Hauptsächlich sind dies zum einen die (hoch-)vakuumdichte Lötung von Metallflanschen an die CVD Diamantscheibe, um nach dem so genannten ‚Bakeout‘ des Gyrotrons (bei ca. 450-500°C) das für den Betrieb notwendige Hochvakuum im Gyrotron zu erreichen. Zum anderen muss zur Vermeidung von Reflexion der Millimeterwelle an dem Fenster und zur Einkopplung in überdimensionierte Hohlleiter der Fensterdurchmesser möglichst groß gewählt werden und die Scheibendicke für die Betriebsfrequenz resonant sein, d.h. einem ganzzahligen Vielfachen der halben Wellenlänge entsprechen. In **Bild 4.15 a** ist schematisch das Design einer am Rand wassergekühlten Transmissionsfenstereinheit (Einscheibenfenster) für ein Hochleistungsgyrotron dargestellt und in **Bild 4.15 b** eine Prototypfenstereinheit (CVD Diamantscheibe mit beidseitig aufgelöteten Metallflanschen) für das Fusionsprojekt W7-X (Arbeitsfrequenz 140 GHz, gaußsches Strahlprofil).

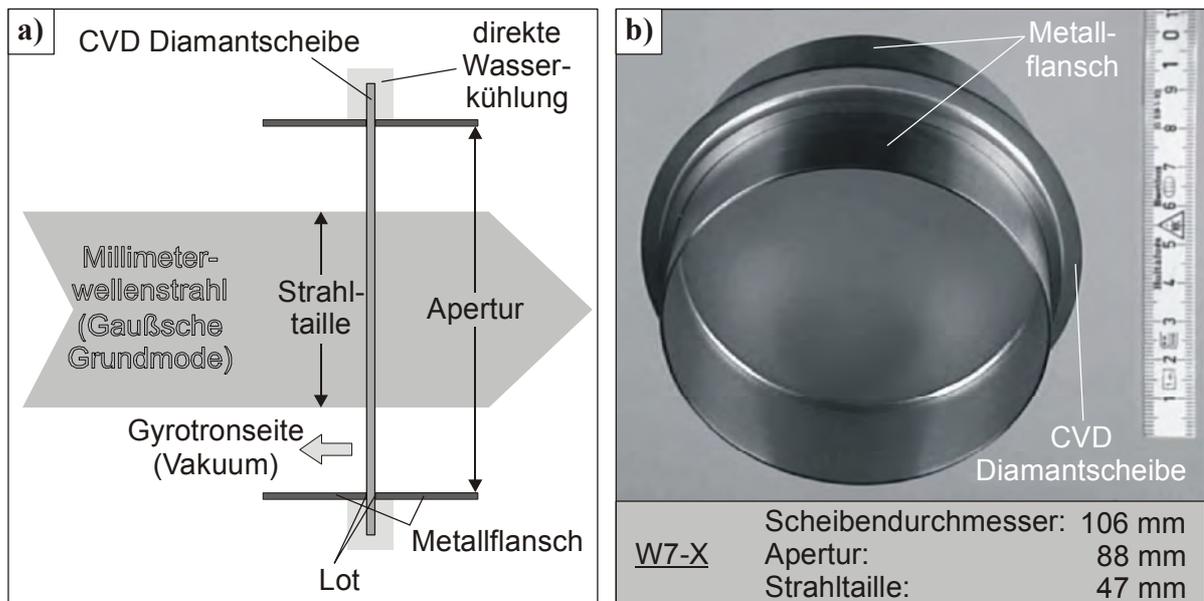


Bild 4.15: (a) Schematische Darstellung einer Transmissionsfenstereinheit für ein Hochleistungsgyrotron und (b) Prototypfenstereinheit für W7-X (CVD Diamantscheibe DB-P-4 integriert).

Während der Transmission von Hochleistungsmillimeterwellen müssen die maximal auftretenden Belastungen (Zugspannungen) in der CVD Diamantscheibe deutlich unter dem zugehörigen Festigkeitwert der Scheibe liegen, um ein spontanes Versagen zu vermeiden. Das Belastungsprofil für die CVD Diamantscheibe setzt sich generell aus (mindestens) drei Komponenten zusammen (vgl. **Bild 4.15 a**).

- I. Spannungen durch Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen CVD Diamant (Fenster) und Metall (Flansch) nach Lötung bei $T \approx 1000$ K.
- II. Spannungen durch Druckdifferenz zwischen Gyrotronseite und Transmissionsleitung.
- III. Thermomechanische Spannungen durch Temperaturgradient zwischen Fenstermitte und -rand erzeugt durch Millimeterwellenabsorption.

Die Spannungen I) und II) sind auch ohne die Transmission von Millimeterwellenleistung vorhanden und stellen somit eine Grundbeanspruchung für das Fenster dar. Hierzu müssten auch eventuell vorhandene Eigenspannungen in CVD Diamant gezählt werden. Diese Grundbeanspruchung, insbesondere auch die auftretende Spannungsverteilung, wird sehr stark durch das individuelle Fensterdesign beeinflusst. Deshalb soll im Rahmen dieser Arbeit nur kurz auf diese Grundbeanspruchung eingegangen werden.

Die Höhe der Spannungen I) wird vorwiegend durch den Unterschied der linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und deren Temperaturgang zwischen CVD Diamant und dem Flanschmaterial bestimmt. Die Finite Element Analyse der Spannungsverteilung in [136] für eine Modellfenstereinheit ergab lokalisiert in der CVD Diamantscheibe nahe des Lötkontaktes maximale (Zug-) Spannungen von ca. 200 MPa. Dieser Wert ist als Obergrenze zu

sehen, da bei der Analyse von einer starren Verbindung ausgegangen wurde. Durch verbesserte Verbindungstechnik, beispielsweise den Einsatz von gradierten Verbindungen zwischen CVD Diamant und Metallflansch, können diese Spannungen jedoch um ca. eine Größenordnung reduziert werden [97].

Für die Höhe und die Lage der maximalen (Zug-)Spannungen aus II) ist entscheidend, wie die Einspannung der CVD Diamantscheibe am Rand zu bewerten ist. Es gibt hierbei zwei Extremfälle: Im einen Fall ist die Scheibe starr zwischen den Metallflanschen eingespannt. Im anderen Extremfall ist die Scheibe am Rand nicht eingespannt, sie kann folglich als auf einem Auflagerring (hier Metallflansch) liegend angesehen werden. Beispielsweise führt unter der Annahme des letzteren Falls eine typische Druckdifferenz von ca. 1 bar für die Prototypfenstergeometrie von W7-X in der Mitte der Niederdruckseite der Diamantscheibe nach [107,108] zu Zugspannungen von ca. 70 MPa. Im Gegensatz zu den Spannungen I) und III) erzeugt diese Druckdifferenz eine Biegebelastung und damit eine einseitige (Zug-)Spannungskomponente in der CVD Diamantscheibe. Um diesen Gegebenheiten Rechnung zu tragen, sollte der Einbau der CVD Diamantscheibe mit der Keimbildungsseite zum Gyrotron hin erfolgen. So kann die höhere mechanische Festigkeit, die der Keimbildungsseite von CVD Diamant (Orientierung KS) zuzuordnen ist, als zusätzliche Sicherheitsreserve dienen. Diese Grundbelastung für ein Transmissionsfenster muss in Relation zu dessen Festigkeit gesehen werden. Bei einer CVD Diamantscheibe ist die (charakteristische) Festigkeit, für die grobkörnige Wachstumsseite (Orientierung WS) entscheidend. Diese kann durch Extrapolation in den grobkörnigeren Bereich aus **Bild 4.7 a** abgeschätzt werden. Bei einer mittleren lateralen Korngröße von $d_{KG,l} \approx 300 \mu\text{m}$ kann von einer charakteristischen Festigkeit von $\sigma_0 \approx 300 \text{ MPa}$ bei hohen Werten ($m_{\text{kor}} \approx 20$) für den Weibull-Modul (**Bild 4.7 b**) ausgegangen werden. Diese laterale Korngröße ist damit über den aus LM_D abgeschätzten Werten für die Qualität DB-P von $d_{KG,l} \approx 200 \mu\text{m}$. Die maximalen Spannungen aus I) und II) liegen zwar weit unter diesem Festigkeitsniveau, können sich jedoch additiv überlagern. Eine exakte Analyse dieser Grundbelastung (und der damit verbundenen Spannungsverteilung) muss mittels numerischer Methoden unter Berücksichtigung des individuellen Fensterdesigns erfolgen.

Durch die Thematik dieser Arbeit bedingt, waren speziell die thermomechanischen Spannungen III) von Interesse. Diese Leistungsbeanspruchung erfährt das Fenster im Betrieb zusätzlich zu der Grundbelastung. Hervorgerufen wird diese durch die Absorption der Millimeterwellen im Fenstermaterial. Die thermomechanischen Spannungen ergeben sich aus dem Temperaturgradienten, der durch die absorptionsbedingte Temperaturerhöhung des Scheibenzentrums im Vergleich zum wassergekühlten Scheibenrand entsteht. Die Höhe dieser Spannungen wird entscheidend durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die

Wärmeleitfähigkeit und den dielektrischen Verlusten des Fenstermaterials beeinflusst. Mit steigender Temperatur (bezogen auf die Werte bei RT) nehmen für CVD Diamant die Wärmeleitfähigkeit ab [15] und der thermische Ausdehnungskoeffizient [15] sowie die dielektrischen Verluste (**Bild 3.27 b**, **Bild 3.29**) zu. Der jeweilige Temperaturgang dieser Materialparameter führt deshalb mit steigender Temperatur zu immer höheren thermomechanischen Spannungen. Jedoch weist keiner dieser Materialparameter innerhalb des typischen Betriebstemperaturbereichs des Fensters eine extreme Änderung auf, so dass die Gefahr eines ‚Thermal runaway‘ gering ist. Um ein spontanes Bauteilversagen der CVD Diamantscheibe durch die zusätzliche Leistungsbeanspruchung zu vermeiden muss der Temperaturgradient in der CVD Diamantscheibe klein gehalten werden. Dies kann vornehmlich nur durch eine geringe Millimeterwellenabsorption und damit nach Gleichung 1.6 über einen niedrigen dielektrischen Verlusttangens erreicht werden.

Die Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften wurde zwar im anwendungsrelevanten Frequenz- und Temperaturbereich durchgeführt. Jedoch unterscheiden sich die verwendeten Millimeterwellenleistung für die Materialcharakterisierung (Niederleistungsbereich mit $P < 1 \text{ mW}$) von denen in der Anwendung als Transmissionsfenster (Leistungen bis in den Megawattbereich mit $P > 100 \text{ kW}$) um 6 Größenordnungen. Der Vergleich der Ergebnisse aus dieser Arbeit mit denen aus ersten Hochleistungsversuchen (160 - 170kW, Pulslängen 50 - 105 ms) an der Probe DB-E-1 zeigte eine sehr gute Übereinstimmung der ermittelten dielektrischen Verlusttangenswerte [61,137]. Da sogar in gewissem Maße die im Niederleistungsbereich festgestellten Unterschiede im dielektrischen Verlusttangens in der Scheibe reproduziert wurden, steht einer Übertragung der Ergebnisse der dielektrischen Materialcharakterisierung aus dieser Arbeit auf die Anwendung - ohne die Notwendigkeit einer Skalierung - prinzipiell nichts entgegen. An dieser Stelle sei noch angemerkt, dass die Bewertung des dielektrischen Materialverhaltens für die Anwendung auf den dielektrischen Verlusttangens beschränkt werden kann, da für die Permittivität innerhalb des Einsatztemperaturbereichs eines Transmissionsfensters keine Abhängigkeit von der Frequenz, der Temperatur und dem jeweiligen Verlustniveau ermittelt wurde.

Neben Inhomogenitäten und starken Unterschieden im Absolutniveau wurden für die dielektrischen Verluste von CVD Diamant Abhängigkeiten bezüglich der Orientierung der Proben, der Frequenz und der Temperatur festgestellt. Die gefundene Orientierungsabhängigkeit der dielektrischen Verluste hat für die Anwendung als Transmissionsfenster keinen Einfluss. Im Gegensatz zu den Messungen mit offenen Resonatoren, bei denen eine Gewichtung bezüglich der Feldverteilung in der Probe berücksichtigt werden muss, ist dies für die Anwendung nicht der Fall. Zudem ist nach dem Materialabtrag (typischerweise $75 \mu\text{m}$) von der Keimbildungsseite die Orientierungsabhängigkeit kaum noch nachweisbar. Die Abnahme des dielektrischen Verlusttangens mit steigender Frequenz legt prinzipiell eine möglichst hohe

Betriebsfrequenz für das Transmissionsfenster nahe. Jedoch ist die Betriebsfrequenz durch die Auslegung der Projekte, wie W7X mit 140 GHz und ITER mit 170 GHz, vorgegeben (vgl. ECRH-Frequenz). Für die mögliche Anwendung von CVD Diamant in niedrigeren Frequenzbereichen, beispielsweise als Klystronsausgangsfenster (Anwendungsfrequenz 3,7 GHz), müssen auf Grund des festgestellten Frequenzganges höhere Verluste berücksichtigt werden. Bezogen auf den typischen Betriebstemperaturbereich des Fensters von ca. 300-450 K und im Vergleich zu anderen Fenstermaterialien ist der ermittelte Anstieg der dielektrischen Verluste für CVD Diamant mit steigender Temperatur als nahezu vernachlässigbar einzustufen. Zudem ist die Gefahr eines ‚Thermal Runaway‘ selbst bei einem kurzfristigen Betrieb des Fensters oberhalb der typischen Betriebstemperatur gering, da bis zu Temperaturen oberhalb von 700 K keine ausgeprägte thermische Aktivierung zusätzlicher Verlustmechanismen beobachtet wurde.

Angesichts der bis jetzt aufgezeigten Einschätzungen muss das Absolutniveau der dielektrischen Verluste und ihre Verteilung in der CVD Diamantscheibe als entscheidend für die Millimeterwellenabsorption angesehen werden. Jedoch ist die bis jetzt im Rahmen dieser Arbeit praktizierte Quantifizierung der dielektrischen Verluste (Homogenitätsanalyse) im Hinblick auf die Anwendung zu erweitern und zusätzlich das Design des Fensters sowie das Profil des transmittierten Strahls (typischerweise gaußförmig) berücksichtigt werden (**Bild 1.5** und **Bild 4.15**). Eine Leistungsabsorption kann nur innerhalb der durch die Metallflansche begrenzte Fensterfläche (Apertur) erfolgen. Der Hauptanteil wird jedoch bei einem Gaußschen Strahlprofil innerhalb der Strahltaile (vgl. Kapitel 2.5.4.1 und **Bild 4.15 a**) absorbiert. Folglich müssen speziell diese Bereiche einer CVD Diamantscheibe bei der Quantifizierung der dielektrischen Verluste verstärkt einbezogen werden. Eine einfache anwendungsrelevante Gewichtung wird bereits erreicht, wenn anstelle der gesamten Scheibe die Auswertung auf Bereiche innerhalb der Apertur bzw. der Strahltaile beschränkt wird. Durch eine solche anwendungsrelevante Gewichtung bei der Quantifizierung der dielektrischen Verluste können sich die (kumulative) Häufigkeitsverteilung und die damit verbundenen charakteristischen Werte deutlich verschieben. Exemplarisch ist dies in **Bild 4.16** für zwei ausgewählte Proben aufgezeigt, die sich hinsichtlich der Lage ihrer Inhomogenitäten jeweils zu einer der charakteristischen Strukturen (**Bild 4.11**) zuordnen lassen. Für die Auswertung wurde das Prototypfensterdesign für W7-X zugrundegelegt: Scheibendurchmesser 106 mm, Apertur 88 mm und Strahltaile ca. 47 mm.

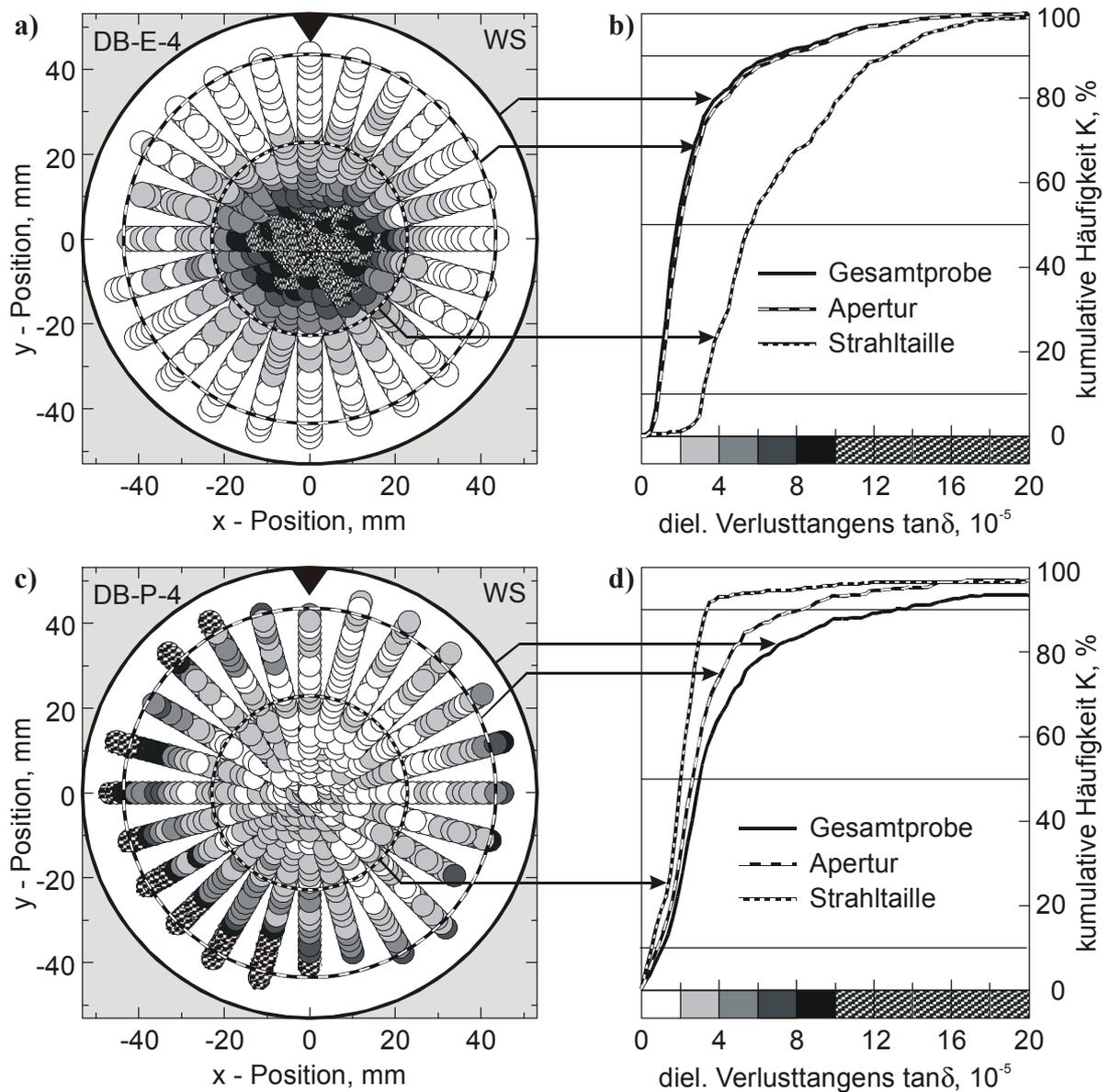


Bild 4.16: Graustufenkarte mit Kennzeichnung der ausgewerteten Bereiche für die Quantifizierung der dielektrischen Verluste (a,c) und kumulative Häufigkeitsverteilung des dielektrischen Verlusttangens unter Berücksichtigung des Transmissionsfensterdesigns und des Strahlprofils (b,d) für die ausgewählten Proben DB-E-4 (a,b) und DB-P-4 (c,d).

Der Vergleich der Häufigkeitsverteilungen für die Gesamtproben zeigt, dass DB-P-4 durchgängig höhere charakteristische Werte aufweist als DB-E-4. Wird die Quantifizierung der Verteilung auf Probenbereiche innerhalb der Apertur bzw. der Strahltaile beschränkt, so gehen bei Probe DB-E-4 Bereiche am Rand mit niedrigen Verlusten nicht in die Berechnung ein, wodurch die charakteristischen Werte der Verteilungsfunktion steigen. Im Vergleich zur Gesamtprobe ergibt sich deshalb ein um ca. 150 % höherer mittlerer Verlusttangens. Für die Probe DB-E-4 ergibt sich durch den Ausschluss der verlustreichen Randbereiche eine Ver-

schiebung zu einem sehr niedrigen mittleren Verlusttangenswert. Speziell bei der Beschränkung auf die Strahltaile wird folglich mit der kumulativen Häufigkeitsverteilung ein aussagekräftiges Kriterium zum Vergleich von CVD Diamantscheiben sowie deren Eignung für die Anwendung erlangt. Besonders der zugehörige mittlere dielektrische Verlusttangens $\tan\delta_{50}$ stellt einen aussagekräftigen Wert für die Berechnung der absorbierten Leistung in einem Transmissionsfenster nach Gleichung 1.6 dar. Auf der Basis einer solchen Analyse für den mittleren dielektrischen Verlusttangens ($\tan\delta_{50} \approx 2 \cdot 10^{-5}$) wurden in [138] die maximale Temperaturerhöhung und die maximale thermomechanische (Zug-)Spannung für ein Gyrotronfenster (mit ähnlicher Geometrie wie W7-X) für unterschiedliche Millimeterwellenleistung numerisch modelliert. Für die derzeit realisierbare Gyrotronausgangsleistung von 1 MW (CW) sind die thermomechanischen (Zug-)Spannungswerte mit weit unter 10 MPa (max. Temperaturerhöhung $< 25^\circ\text{C}$) sehr gering. Selbst bei doppelter Ausgangsleistung würden nur maximale (Zug-)Spannungswerte von unter 20 MPa (max. Temperaturerhöhung $< 45^\circ\text{C}$) auftreten. Auf Grund der in dieser Arbeit aufgezeigten Abhängigkeiten kann bei den jetzt kommerziell verfügbaren Diamantqualitäten die Leistungsbeanspruchung des Fenstermaterials vernachlässigt werden. Die Gefahr einer Spannungsüberhöhung durch lokale Temperaturmaximas kann analog zu Ausgangsfenstern von Hochleistungslasern in [139] als gering eingestuft werden, da durch die sehr hohe Wärmeleitfähigkeit von CVD Diamant sich extrem schnell stationäre Temperatur- und damit auch Spannungsverhältnisse einstellen [61,137].

Ein offener Punkt bleibt das Versagen der CVD Diamantscheibe durch unterkritisches Risswachstum, da keine Datensätze zu den charakteristischen Materialparametern vorliegen. Deshalb ist eine Vorhersage über die Lebensdauer von CVD Diamantfenstern derzeit noch nicht möglich. Die mechanische Grundbelastung, die in der Diskussion als Hauptbeanspruchung für das Fenstermaterial ausgewiesen wurde, ist durch die Optimierung des Fensterdesigns zu minimieren. Dies gilt auch für eine Auslegung des CVD Diamantfensters als Brewsterfenster und eröffnet so die Möglichkeit eines frequenzdurchstimmbaren Gyrotrons [61,140]. Basierend auf einer solchen Optimierung stellt das Ausgangsfenster bei der jetzt kommerziell verfügbaren Diamantqualität (typischerweise $\tan\delta_{50} \approx 2 \cdot 10^{-5}$ bei 145 GHz) nicht länger die leistungsbegrenzende Komponente für ein 1-2 MW Hochleistungsgyrotron im Dauerstrichbetrieb (CW) dar [9].

5 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der mechanischen Festigkeit und der dielektrischen Eigenschaften von CVD Diamant sowie die Identifizierung der jeweiligen maßgeblichen gefügespezifischen Einflussfaktoren.

Es wurden hierzu fortgeschrittene CVD Diamantqualitäten aus drei europäischen Quellen (GM, FHG, DB) betrachtet, die ausschließlich über das MPACVD Verfahren abgeschieden wurden. Die polykristallinen freistehenden CVD Diamantscheiben (Durchmesser: 50-120 mm, Dicke: 130-2700 μm) wurden auf Grund des optischen Eindrucks in (nominell) schwarze und weiße Qualitäten unterteilt. Die zum Teil gewünschte und für dielektrische Untersuchungen zwingend erforderliche Oberflächenbearbeitung der Probenmaterialien sowie die Probennahme für die Festigkeitsuntersuchungen wurden vom jeweiligen Hersteller durchgeführt.

Die **(Biege-)Festigkeit** von unterschiedlichen CVD Diamantqualitäten (GM-S, GM-W, DB-S, DB-W) wurde unter Verwendung der Kugel-auf-Ring-Methode geprüft. Ausgehend von Untersuchungen zum Einfluss der Probenlage und des Bearbeitungszustandes der Oberfläche (unbearbeitet/geläppt/poliert) wurden die Scheibendicke (ca. $d = 100\text{-}900 \mu\text{m}$) und die mittlere laterale Korngröße (ca. $d_{\text{KG,l}} = 10\text{-}140 \mu\text{m}$) der Proben sowie deren Prüforientierung (KS bzw. WS: Keimbildungsseite bzw. Wachstumsseite unter Zugbelastung) variiert. Bei ausreichender Probenzahl ($N \geq 6$) wurde eine Analyse nach Weibull zur Ermittlung der charakteristischen Festigkeit σ_0 und des Weibull-Moduls m (bzw. m_{kor}) durchgeführt.

Unter Verwendung von offenen Resonatoren mit hemisphärischer Spiegelgeometrie wurden die **dielektrischen Eigenschaften** (Permittivität ϵ_r , dielektrischer Verlusttangens $\tan\delta$) von hauptsächlich weißen CVD Diamantqualitäten (FHG-E, DB-E, DB-P) untersucht. Die Abhängigkeit der dielektrischen Parameter von der Frequenz wurde mittels vier individueller Messsysteme (12–20 GHz, 30-40 GHz, 90-100 GHz, 144-146 GHz) bei RT aufgenommen und ihre Temperaturabhängigkeit mittels zweier Messsysteme (75-370 K, RT-750 K) bei 145 GHz bestimmt. Der Einfluss der Probenorientierung (KS bzw. WS: Keimbildungsseite bzw. Wachstumsseite in Richtung des sphärischen Spiegels orientiert) im Resonator auf die dielektrischen Eigenschaften wurde bei RT untersucht, wobei die Auswahl des Messsystems auf die jeweilige Probe bzw. deren Dicke abgestimmt war. Zudem gelang durch die Konzeption und den Aufbau eines ortsauflösenden Messsystems (145 GHz, RT) die Analyse und Quantifizierung der Homogenität der dielektrischen Verluste in großflächigen Scheiben.

Begleitet wurde die Charakterisierung der mechanischen Festigkeit und der dielektrischen Eigenschaften von systematischen Untersuchungen zum **Gefüge**. Die mittlere Korngröße, insbesondere die mittlere laterale Korngröße, wurde anhand von raster- und lichtmikroskopischen Aufnahmen bestimmt. Der Anteil an nicht-diamantartig (sp^2 -)gebundenem Kohlenstoff

in CVD Diamant wurde unter Verwendung der FT-IR Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge 1,064 μm) analysiert und in Form einer speziell definierten Gütezahl quantifiziert.

Für CVD Diamant wurde eine **Gefügebildung** mit langgestreckten Körnern in Wachstumsrichtung festgestellt, wobei durch selektives Kornwachstum (Ausleseprozess) mit steigender Scheibendicke die mittlere laterale Korngröße zunahm (**Kornvergrößerung**). Bei vergleichbarer Dicke wurden auf den Wachstumsseiten von schwarzen Qualitäten jeweils eine kleinere laterale Korngröße als in weißen Qualitäten ermittelt. Für unbearbeitete Keimbildungsseiten war die laterale Korngröße für beide annähernd gleich ($d_{K,G,l} \leq 10 \mu\text{m}$). Die kolumnare Korngröße lag in der Größenordnung der jeweiligen Scheibendicke. Der Unterschied zwischen schwarzen und weißen Qualitäten kann mittels Ramanspektroskopie (Anregungswellenlänge im sichtbaren Bereich) belegt werden. Dabei fehlen für weiße Qualitäten im zugehörigen Ramanspektrum die Banden für sp^2 -gebundenen Kohlenstoff. Jedoch gelang mit der auf sp^2 -gebundenen Kohlenstoff wesentlich sensitiveren FT-IR Ramanspektroskopie auch in weißen Qualitäten der Nachweis sehr deutlicher Unterschiede bei extrem niedrigen Absolutwerten (unter ca. 1 %) im Anteil des **nicht-diamantartig (sp^2 -) gebundenen Kohlenstoffs**. Diese Unterschiede in der Phasenreinheit von CVD Diamant wurden sowohl zwischen einzelnen Proben als auch zwischen einzelnen Probenbereichen gefunden. Qualitativ korrelierte ein steigender Anteil an sp^2 -gebundenem Kohlenstoff mit der Zunahme von dunklen, lichtmikroskopisch beobachtbaren Bereichen, die hauptsächlich an den Korngrenzen vorlagen. Diese wurden deshalb als amorphe bzw. nanokristalline zweite Phasen aus sp^2 -gebundenem Kohlenstoff interpretiert.

Bei der Analyse der **mechanischen Festigkeitseigenschaften** waren auf Grund der Kornvergrößerung in Wachstumsrichtung mit steigender Scheibendicke jeweils mehrere Einflussfaktoren zu berücksichtigen. Für die (Biege-)Festigkeit von CVD Diamant wurden Werte von ca. 450 MPa bis über 2000 MPa ermittelt (bei Einzelproben mit Werten bis 3000 MPa wurden diese auf überlagerte Eigenspannungen zurückgeführt). Zwischen Proben mit unterschiedlichem Bearbeitungszustand der unter Zugbelastung stehenden Oberfläche wurden keine Unterschiede im Festigkeitsniveau festgestellt, so dass Volumenfehler als kritische Fehler vermutet wurden. Eine Abnahme der (Biege-)Festigkeit (um ca. 50 %) mit steigender Scheibendicke wurde für beide (Prüf-)Orientierungen sowohl für schwarze als auch weiße Qualitäten festgestellt. Eine getrennte Betrachtung der beiden Orientierungen wurde nötig, da sich das unter Zugbelastung stehende Gefüge für die Orientierung WS mit steigender Scheibendicke durch die Kornvergrößerung ändert. Für die Orientierung KS

zeigten schwarze und weiße Diamantqualitäten keine Unterschiede im Festigkeitsniveau. Die Festigkeitsabnahme mit steigender Dicke wurde auf eine Volumenabhängigkeit (der Festigkeit) zurückgeführt, da dem sehr feinkörnigen Gefüge Werte für den Weibull-Modul von $m < 10$ zugeordnet werden können. Für die Orientierung WS ist diese Volumenabhängigkeit auf Grund des hohen Weibull-Moduls für das grobkörnigere Gefüge gering. Hier wurde die Abnahme der Festigkeit mit der Scheibendicke wegen der Kornvergrößerung auf eine Vergrößerung der Fehlerverteilung und damit des kritischen Fehlers zurückgeführt. Die niedrigere Festigkeit der weißen Qualitäten im Vergleich zu den schwarzen Qualitäten für die Orientierung WS bei vergleichbarer Dicke wurde ebenfalls durch das grobkörnigere Gefüge erklärt. Bei der Auftragung der Festigkeitswerte bezüglich der mittleren lateralen Korngröße nivellierten sich die Unterschiede zwischen beiden Qualitäten, so dass die Art des kritischen Fehlers in beiden Qualitäten als gleichartig aufgezeigt wurde. Auf Grund dieses Zusammenhangs zwischen Festigkeit und Korngröße wurden Risse in Körnern als vorherrschende kritische Fehler in CVD Diamant favorisiert. Der (anzahlkorrigierte) **Weibull-Modul** lag oberhalb einer mittleren lateralen Korngröße von ca. $d_{KG,l} = 15-25 \mu\text{m}$ unabhängig von der Diamantqualität konstant bei sehr hohen Werten ($m \approx 20$). Unterhalb dieser Korngröße zeigte sich eine signifikante Abnahme auf Werte von $m < 10$, die mit dem Auftreten anderer Gefügefehler, die als kritischer Fehler wirken, verbunden wurde.

Der quantitative Zusammenhang zwischen Festigkeit und Korngröße wurde über die Griffith-Theorie interpretiert und die Festigkeit von CVD Diamant unter der Annahme, dass die Größe des kritischen Fehlers gleich der mittleren lateralen Korngröße ist, modelliert. Damit ergaben sich für die **Risszähigkeit** von CVD Diamant Werte im Bereich von $K_{Ic} \approx 5-6 \text{ MPa m}^{1/2}$. Obwohl die Beschreibung der effektiven mechanischen Festigkeit von CVD Diamant auf Weibull-Modul und Risszähigkeit zurückgeführt werden konnte, bleibt die Beurteilungsbasis der Festigkeit einer Probe bzw. eines Bauteils komplex. Es sind jeweils mehrere Einflussfaktoren zu berücksichtigen, vorrangig sind dies die mittlere laterale Korngröße, die Scheibendicke sowie die Belastungsart bzw. die (Prüf-)Orientierung.

Die **Permittivität** von CVD Diamant wurde als konstant mit $\epsilon_r = 5,67 (\pm 0,01)$ unabhängig von Frequenz, Temperatur, Orientierung und den jeweiligen dielektrischen Verlusten ermittelt, allenfalls bei Temperaturen oberhalb von 500 K deutete sich ein geringer Anstieg an. Im Gegensatz zu der Permittivität wurden für den **dielektrischen Verlusttangens** sehr große Unterschiede im Absolutniveau zwischen einzelnen Proben festgestellt ($\tan\delta \approx 10^{-6}$ bis 10^{-2}). Nahezu unabhängig vom Absolutniveau und gering gegenüber der Bandbreite in den dielektrischen Verlusten war der gefundene Anstieg bei den dielektrischen Verlusten mit der

Temperatur (Anhaltswert $\tan\delta(500\text{ K}) / \tan\delta(70\text{ K}) \approx 3$). Ebenfalls unabhängig vom Absolutniveau war die Abhängigkeit der dielektrischen Verluste von der **Frequenz**: $\tan\delta \propto f^n$ mit $n = -0,6$ bis $-0,8$. Sowohl die charakteristische Frequenz- als auch die Temperaturabhängigkeit standen im Widerspruch zu den zu erwartenden Abhängigkeiten für intrinsische Verlustmechanismen (intrinsische Leitfähigkeit, Mehrphononenabsorption) in CVD Diamant und wiesen auf extrinsische Verlustmechanismen hin.

Mittels des ortsauflösenden Messsystems wurden **Inhomogenitäten** der dielektrischen Verluste in CVD Diamantscheiben nachgewiesen und konnten über eine Häufigkeitsverteilung quantifiziert werden. Dabei wurde in der besten Scheibe ein mittlerer dielektrischer Verlusttangens von $\tan\delta_{50} = 5 \cdot 10^{-6}$ bei einer Verteilungsbreite von $\Delta\tan\delta \leq 5 \cdot 10^{-6}$ ermittelt. Die Unterschiede in den dielektrischen Verlusten zwischen einzelnen Proben und auch Probenpositionen konnten erstmals über die FT-IR-Ramanspektroskopie (Gütezahl Q_D) quantitativ mit einer gefügespezifischen Größe verknüpft werden. Hierbei wurde eine starke Korrelation der dielektrischen Verluste mit dem (Volumen-) **Anteil an nicht-diamantartig (sp^2 -) gebundenem Kohlenstoff** aufgezeigt. Dabei waren mit steigendem Anteil an nicht-diamantartig (sp^2 -) gebundenem Kohlenstoff (und damit an zweiten Phasen) auch höhere dielektrische Verluste verbunden.

Ausgehend von diesen Erkenntnissen wurden die dielektrischen Eigenschaften von CVD Diamant über ein Zweiphasenmodell mit linearer Mischungsregel interpretiert. In diesem stellt ‚Diamant‘ (mit intrinsischen dielektrischen Verlusten $\approx 10^{-8}$ bei 145 GHz) die Hauptphase mit einem extrem hohen (Volumen-)Anteil ($> 99\%$) dar. Eine zweite Phase mit hohen dielektrischen Verlusten ($\tan\delta \approx 1-10$) aber sehr geringem Volumenanteil ($< 1\%$) dominiert die dielektrischen Verluste von CVD Diamant. Sie ist für die charakteristische Temperatur- und Frequenzabhängigkeit verantwortlich, die auf einen Verlustmechanismus über ‚verbreiterte Relaxationen‘ hindeutet. Im Gegensatz dazu ist die Permittivität, die mit der mikroskopischen Polarisierbarkeit des Materials verknüpft ist, vom Hauptanteil in CVD Diamant bestimmt und deshalb (nahezu) unabhängig von der zweiten Phase.

Die Inhomogenitäten der dielektrischen Verluste in einer Scheibe sind so auf lokale Variationen im (Volumen-)Anteil des nicht-diamantartig (sp^2 -) gebundenen Kohlenstoffs zurückzuführen. Wegen dieser extremen Sensitivität eignet sich die orts aufgelöste Bestimmung der dielektrischen Verluste zur Qualitätskontrolle des Abscheideprozesses in einzigartiger Weise. Aus den dielektrischen Verlusten kann basierend auf dem Zweiphasenmodell auf den (Volumen-)Anteil der zweiten Phase c_2 geschlossen werden. Folglich kann anhand der Ergebnisse dieser Arbeit eine Korrelation zwischen dem dielektrischen Verlusttangens, der aus FT-IR-Ramanmessungen ermittelten Gütezahl Q_D und dem (Volumen-)Anteil der zweiten Phase c_2

abgeleitet werden. Beispielsweise gilt für einen dielektrischen Verlusttangenswert im anwendungsrelevanten Bereich:

$$\tan\delta \approx 10^{-5} \quad \Leftrightarrow \quad Q_D \approx 300 \quad \Leftrightarrow \quad c_2 \approx 10^{-5}$$

Im Hinblick auf die Anwendung können für CVD Diamant auf Grund der aufgezeigten gegenläufigen gefügespezifischen Einflussfaktoren nicht gleichzeitig die jeweils besten Eigenschaften realisiert werden. Als wichtigste Größe für die Anwendung einer CVD Diamantscheibe als Transmissionsfenster wurden jedoch die laterale Verteilung der dielektrischen Verluste identifiziert. Mit den jetzt kommerziell verfügbaren CVD Diamantscheiben (typischerweise $\tan\delta_{50} \approx 2 \cdot 10^{-5}$) wird die Leistung eines Gyrotrons nicht mehr durch das Ausgangsfenster begrenzt, es sind sogar Leistungswerte von bis zu 2 MW denkbar.

6 Literaturverzeichnis

- 1 J. Raeder, K. Borraß, R. Bünde, W. Dänner, R. Klingelhöfer, L. Lengyel, F. Leuterer, M. Söll: Kontrollierte Kernfusion – Grundlagen ihrer Nutzung zur Energieversorgung. Verlag Teubner, Stuttgart (1981) 9-61.
- 2 M. Thumm: Development of output windows for high-power long-pulse gyrotrons and ec wave applications. *Int. J. IR&MM Waves* 19 (1998) 3-14.
- 3 L. Rebuffi: High power rf windows in fusion reactors. *SPIE* 1576 (1991) 441-443.
- 4 R. Heidinger: Design parameters of ceramic insulator materials for fusion reactors. *J. Nucl. Mater.* 179-181 (1991) 64-69.
- 5 R.S. Sussmann, J.R. Brandon, G.A. Scarsbrook, C.G. Sweeney, T.J. Valentine, A.J. Whitehead, C.J.H. Wort. Properties of bulk polycrystalline CVD diamond. *Diam. Rel. Mat.* 3 (1994) 303-312.
- 6 R. Heidinger: Dielectric property measurements on CVD diamond grades for advanced gyrotron windows. In: K. Sakei, T. Yoneyama: *Conf. Dig. 19th Int. Conf. IR&MM Waves* (1994) 277-278.
- 7 R.S. Sussmann: CVD Diamond: A new engineering material for thermal, mechanical and optical applications. In: B. Michel, T. Winkler: *Conf. Dig. Micro Materials'97* (1997) 127.
- 8 P. Koidl, C. Wild, E. Wörner: Chemical vapour deposition of diamond for thermal management and sensor applications. In: B. Michel, T. Winkler: *Conf. Dig. Micro Materials'97* (1997) 562.
- 9 R. Spörl, R. Schwab, R. Heidinger, V.V. Parshin: CVD diamond for high power gyrotrons: Characterisation of dielectric properties. *ITG-Fachbericht* 150 (1998) 369-374.
- 10 R. Blachnik: *Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien (Band III)*. In: J. Ans: *Taschenbuch für Physiker und Chemiker*. Springer Verlag, Berlin (1998) 109-112.
- 11 C. E. Mortimer: *Chemie - Basiswissen der Chemie*. Verlag Thieme, Stuttgart (1987).
- 12 R.C. Burns, G.J. Davies: Growth of synthetic diamond. In: J.E. Field: *The properties of natural and synthetic diamond*, Academic Press Ltd., (1992) 395-422

- 13 C.A. Klein: Diamond windows for high-power lasers: An initial assessment. SPIE 1624 (1991) 475-492.
- 14 D. Gray: American Institute of Physics – Handbook. Verlag McGraw-Hill Book Co., New York (1972).
- 15 P. Koidl, C. Wild, E. Wörner, W. Müller-Sebert, M. Fünser, R. Locher: Diamond windows for infrared and multispectral applications. SPIE 3436 (1998) 387-395.
- 16 J.E. Field: Strength, fracture and erosion properties of CVD diamond. In: J.E. Field: The properties of natural and synthetic diamond, Academic Press Ltd., (1992) 473-513.
- 17 M. Seal: Industrial Diamond Review 39 (1979), 115-120.
- 18 F.B. Bundy, H.T. Hall, H.M. Strong, R.H. Wentorf: Man-made diamonds. Nature 176 (1955) 51-55.
- 19 Y. Lifshitz: Hydrogen-free amorphous carbon films: correlation between growth conditions and properties. Diam. Rel. Mat. 5 (1996) 388-400.
- 20 A. Grill: Review of the tribology of diamond-like carbon. Wear 168 (1993) 143-153.
- 21 M Stüber: Magnetron-gesputterte superharte, amorphe Kohlenstoffschichten mit gradiertem Schichtaufbau. Wissenschaftliche Berichte, FZKA 5919 (1997).
- 22 F. Richter: Superharte dünne Schichten. Phys. Bl. 52 (1996) 355-358.
- 23 D.C. Harris: Infrared window and dome materials. SPIE Tutorial Text Series Vol TT 10 (1992) 144-161.
- 24 B. Dischler: CVD diamond: A new and promising material: In: B. Dischler, C. Wild: Low-pressure synthetic diamond, manufacturing and applications. Springer Verlag, Berlin (1998) 3-7.
- 25 P.K. Bachmann, D. Leers, H. Lydtin: Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition. Diam. Rel. Mat. 1 (1999) 1-12.
- 26 P.K. Bachmann, U. Linz: Diamant aus heißen Gasen. Spektrum der Wissenschaft 9 (1992) 30-41.
- 27 Verschiedene Autoren: Methods of CVD-diamond produktion. In: B. Dischler, C. Wild: Low-pressure Synthetic diamond, manufacturing and applications. Springer Verlag, Berlin (1998) 9-162.
- 28 P.W. May: CVD diamond – a new technology for the future. Endeavour Magazine 19 (1995) 101-106.

- 29 M. Fünler: Mikrowellen-Plasmareaktoren für die Niederdruck-Diamantabscheidung. Dissertation, Universität Freiburg (1999).
- 30 P. Koidl, C. Wild, M. Fünler, E. Wörner, W. Müller-Sebert: Large area microwave-plasma CVD of diamond wafers for optical and thermal applications. In: S. Fujiwara, M. Kamo, R. Ruoff, R. Heimann, D. Marton, H. Hiraoka: Super Carbon, Tokyo (1998) 119-122.
- 31 M. Fünler, C. Wild, P. Koidl: Novel microwave plasma reactor for diamond synthesis. Appl. Phys. Lett. 72 (1998) 1149-1151.
- 32 C. Wild, P. Koidl, W. Müller-Sebert, H. Walcher, R. Kohl, N. Herres, R. Locher, R. Samlenski, R. Brenn: Chemical vapour deposition and characterization of smooth {100}-faceted diamond films. Diam. Rel. Mat. 2 (1993) 158-168.
- 33 J.E. Butler, H. Windischmann: Developments in CVD-diamond synthesis during the past decade. Mat. Res. Bull. 23 (1998) 22-27.
- 34 C. Wild, N. Herres, P. Koidl: Texture formation in polycrystalline diamond films. J. Appl. Phys. 68 (1990) 973-978.
- 35 C. Wild, R. Kohl, N. Herres, W. Müller-Sebert, P. Koidl: Oriented CVD diamond films: twin formation, structure and morphology. Diam. Rel. Mat. 3 (1994) 373-381.
- 36 P. Tosin, W. Lüthy, H.P. Weber: Laserbearbeitung von Diamantfilmen. Phys. Bl. 52 (1996) 569-571.
- 37 S. Shikata: The road to commercialization of vapour-phase grown diamond. Mat. Res. Bull. 23 (1998) 61-64.
- 38 M. Seal: High technology applications of diamond. In: J.E. Field: The properties of natural and synthetic diamond, Academic Press Ltd. (1992) 607-626.
- 39 R. Sauer: Diamant als Elektronikmaterial. Phys. Bl. 51 (1995) 399-404.
- 40 R.S. Sussmann: A new diamond material for optics & electronics. Industrial Diamond Review 53 (1993) 1-10.
- 41 T. Fett, D. Munz: Failure behavior of ceramics for gyrotron windows. Fusion Technology 32 (1997) 170-178.
- 42 D. Munz, T. Fett: Mechanisches Verhalten keramischer Werkstoffe. In: B. Ilschner: Werkstoff-Forschung und -Technik Bd. 8. Springer-Verlag, Berlin (1989).
- 43 ENV 843-5: Hochleistungskeramik-Monolithische Keramik - mechanische Prüfungen bei Raumtemperatur – Teil 5: Statistische Auswertung. Beuth Verlag, Berlin (1997).

-
- 44 EN 843-1: Hochleistungskeramik-Monolithische Keramik - mechanische Eigenschaften bei Raumtemperatur Teil 1: Bestimmung der Biegefestigkeit. Beuth Verlag, Berlin (1995).
- 45 W. Dienst: Festigkeitsprüfung an keramischen Mikroproben. In: Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung: Werkstoffprüfung 1992, Bad Nauheim (1992) 281-290.
- 46 J.D. Jackson: Klassische Elektrodynamik. Verlag de Gruyter, Berlin (1983).
- 47 R. Heidinger: Forschungszentrum Karlsruhe (1997), private Mitteilungen.
- 48 R. Heidinger, S. Nazaré: Microstructural development in the MgO-Al₂O₃ system and its influence on mechanical and dielectric properties. DKG-Berichte 72 (1995) 329-333.
- 49 R. Heidinger, A. Kumlin: Frequency and temperature dependence of the mm-wave dielectric properties of silicon with high d.c. resistivity. In: R. Tempkin: Conf. Dig. 15th Int. Conf. on IR&MM Waves SPIE 1514 (1990) 274-276.
- 50 R. Heidinger, A. Kumlin: The impact of extrinsic conductivity on the mm-wave dielectric loss in high resistivity silicon. In: M.R. Siegrist, M.Q. Tran, T.M. Tran: Conf. Dig. 16th Int. Conf. on IR&MM Waves. SPIE 1576 (1991) 450-451.
- 51 R. Heidinger, J. Molla, V.V. Parshin: Step to intrinsic absorption in doped silicon. In: M. Ortenberg, H.U. Mueller: Conf. Dig. 21st Int. Conf. on IR&MM-Waves (1990) 464-466.
- 52 J. Molla, R. Heidinger, A. Ibarra: Alumina ceramics for heating Systems. J. Nuc. Mat. 212-215 (1994) 1029-1034.
- 53 S. Rüdiger: Das Frequenz- und Temperaturverhalten der dielektrischen Eigenschaften von Cordierit innerhalb des Glas-Keramik-Übergangs. Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1997).
- 54 G. Link: Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der mm-Wellen-Absorption in ionischen Einkristallen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte KFK 5223 (1993).
- 55 J.R. Birch, R. Heidinger: The dielectric properties of CaF₂ and LiF at mm- and submm-wavelengths. In: R.J. Tempkin: Conf. Dig. 15th Int. Conf. on IR&MM Waves. SPIE 1514 (1990) 464-466.

- 56 G. Link, R. Heidinger: Modelling of intrinsic mm-wave absorption in low loss dielectrics with complex crystal structure. In: J.B. Birch, T.J. Parker: Conf. Dig. 18th Int. Conf. on IR&MM Waves. SPIE 2104 (1993) 150-151.
- 57 R. Heidinger, G. Link: The mm-wave absorption in sapphire and its description by the 2-phonon model. In: R.J. Tempkin: Conf. Dig. 20th Int. Conf. on IR&MM-Waves (1995) 16-17.
- 58 R. Heidinger, B. Schulz: Materialkundliche Beiträge zur Entwicklung von Hochleistungsmillimeterwellenfenstern für den Fusionsreaktor. In: Forschungszentrum Karlsruhe (Ed.): Nachrichten 31-1/99 (1999) 37-46.
- 59 B.M. Garin, A.N. Kopnin, M.P. Parkhomenko, A.A. Izyneev, V.A. Sablikov: Method for producing silicon with extremely low millimeter and submillimeter range losses, Tech. Phys. Lett. 20 (11) (1994) 878-879.
- 60 M. Thumm: State-of-the-art of high power gyro-devices and free electron masers - Update 1999. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6418 (2000).
- 61 O. Braz: Meßtechnische Untersuchungen zur Hochfrequenzaukopplung an Millimeterwellengyrotrons hoher Leistung. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6164 (1998).
- 62 C.J. Edgcombe: Gyrotron oscillators - their principles and practice. Verlag Taylor and Francis, London (1993).
- 63 R. Heidinger, A. Ibarra, J. Molla: Pre- and post-irradiation studies on mm-wave losses in reference window materials for electron cyclotron wave systems. J. Nuc. Mat. 258-263 (1998) 1822-1826.
- 64 M. Thumm, O. Braz, H.E. Häfner, R. Heidinger, A. Möbius, P. Norajitra, G. Soudée: ITER ECH window development – Final report. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5808 (1996).
- 65 M. Thumm, O. Braz, R. Heidinger, S. Henry, A. Hofmann, M. Makowski, G. Soudée: ITER ECRF window block design – Final report. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 5909 (1997).
- 66 M. Thumm: Advanced electron cyclotron heating systems for next step fusion experiments. Fusion Eng. and Design 30 (1995) 139-170.
- 67 J.E. Graebner, S. Jin, G.W. Kammlott, J.A. Herb, C.F. Gardinier: Unusually high thermal conductivity in diamond films. Appl. Phys. Lett. 60 (1992) 1576-1578.

-
- 68 J.E. Graebner, S. Jin, G.W. Kammlott, Y.-H. Wong, J.A. Herb, C.F. Gardinier: Thermal conductivity and the microstructure of state-of-the-art chemical-vapor-deposited (CVD) diamond. *Diam. Rel. Mat.* 2 (1993) 1059-1063.
- 69 J. Hartmann, M. Costello, M. Reichling: Influence of thermal barriers on the heat flow in high quality chemical vapor deposited diamond. *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 117-120.
- 70 E. Wörner, C. Wild, W. Müller-Sebert, R. Locher, P. Koidl: Thermal conductivity of CVD diamond films: high-precision, temperature-resolved measurements. *Diam. Rel. Mat.* 5 (1996) 688-692.
- 71 H. Windischmann, G.F. Epps: Free-standing diamond membranes: optical, morphological and mechanical properties. *Diam. Rel. Mat.* 1 (1992) 656-664.
- 72 T.J. Valentine, A.J. Whitehead, R.S. Sussmann, C.J.H. Wort, G.A. Scarsbrook: Mechanical property measurement of bulk polycrystalline CVD diamond. *Diam. Rel. Mat.* 3 (1994) 1168-1172.
- 73 G.F. Cardinale, C.J. Robinson: Fracture strength measurement of filament assisted CVD polycrystalline diamond films. *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1432-1437.
- 74 Y. Aikawa, K. Baba: Mechanical properties of diamond membranes. *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) 4680-4683.
- 75 D.S. Olsen, G.J. Reynolds, G.F. Virshup, F.I. Friedlander, B.G. James: Tensile strength of synthetic chemical-vapor-deposited diamond. *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 5177-5179.
- 76 J.E. Field, C.S.J. Pickles: Strength, fracture and friction properties of diamond. *Diam. Rel. Mat.* 5 (1996) 625-634.
- 77 H. Windischmann: Production-worthy process for fabricating 175 mm diameter free-standing CVD diamond wafers. In: P. Vincenzini: *Advances in science and technology 21 (Diamond films)*. Verlag Techna, Faenza (1999) 83-90.
- 78 D.C. Harris: Properties of diamond for window and dome applications. *SPIE 2286*, (1994) 218-218.
- 79 C.B. Willingham, T.M. Hartnett, R.P. Miller, R.B. Hallock: Bulk diamond for IR/RF windows and domes. *SPIE 3060* (1997) 160-168.
- 80 L.P. Hehn, Z. Chen, J.J. Mecholsky, P. Klocek, J.T. Hoggins, J.M. Trombetta: Fracture surface analysis of free-standing diamond films. *J. Mater. Res.* 9 (1994) 1540-1545.

- 81 J.A. Savage, C.J.H. Wort, C.S.J. Pickels, R.S. Sussmann, C.G. Sweeney, M.R. McClymont, J.R. Brandon, C.N. Dodge, A.C. Beale: Properties of free-standing CVD diamond optical components. SPIE 3060 (1997) 144-159.
- 82 C.J.H. Wort, J.R. Brandon, B.S.C. Dorn, J.A. Savage, R.S. Sussmann, A.J. Whitehead: Properties of CVD diamond domes. In: A. Feldman, A. Yarbrough, M. Yoshikawa, M. Murakawa: Applications of diamond films and related materials 3 (1995) 569-572.
- 83 C.S.J. Pickles, J.R. Brandon, S.E. Coe, R.S. Sussmann: Factors influencing the strength of chemical vapour deposited diamond. In: P. Vincenzini: Advances in science and technology 21 (Diamond films). Techna, Faenza (1999) 435-454.
- 84 M.D. Drory, C.F. Gardinier: Fracture toughness of chemically vapor-deposited diamond. J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 3148-3150.
- 85 R.S. Sussmann, C.J.H. Wort, C.G. Sweeney, J.L. Collins, C.N. Dodge, J. Savage: Optical and dielectric properties of CVD polycrystalline diamond plates. SPIE 2286 (1994) 229-238.
- 86 V. Parshin, V.G. Ralchenko, V.I. Konov: Diamonds for high-power gyrotron window. In: T.J. Parker, S.R.P. Smith: Conf. Dig. 23rd Int. Conf. On IR&MM Waves (1998) 232-233.
- 87 B.M. Garin, A.N. Kopnin, M.P. Parkhomenko, E.E. Chigryai, V.G. Ralchenko, V.I. Konov: Losses in low loss diamonds at mm range. In: T.J. Parker, S.R.P. Smith: Conf. Dig. 23rd Int. Conf. on IR&MM Waves (1998) 230-231.
- 88 A. Ibarra, M. González, R. Vila, J. Mollá: Wide frequency dielectric properties of CVD diamond. Diam. Rel. Mat. 6 (1997) 856-859.
- 89 G. Lu, L.K. Bigelow: Material properties of CVD diamond produced by the DC arc-jet. Diam. Rel. Mat. 1 (1992) 134-136.
- 90 M. Thumm, O. Braz, R. Heidinger, R. Spörl, A. Arnold, P. Severloh: ITER ECRF coaxial gyrotron and window development (EU-T360) Part II: Window development – final report. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6257 (1999).
- 91 R. Heidinger: Forschungszentrum Karlsruhe (1999), private Mitteilungen.
- 92 B.M. Garin, A.N. Kopin, M.P. Parkhomenko, A.A. Izyneev, V.A. Antonov: Extremely low loss materials at the near millimeter wavelengths range. In: M. Ortenberg, H.U. Mueller: Conf. Dig. 21st Int. Conf. on IR&MM Waves (1996) CT15.

-
- 93 B.M. Garin: Theory of multiphonon absorption in crystals at IR and MM range. In: J.B. Birch, T.J. Parker: Conf. Dig. 18th Int. Conf. on IR&MM Waves. SPIE 2104 (1993) 509-510.
- 94 R. Spörl, R. Heidinger, G.R. Kennedy, G. Brierley: Mechanical Properties of free-standing CVD diamond wafer. In: P. Vincenzini: Advances in science and technology 21 (Diamond films). Techna, Faenza (1999) 335-342.
- 95 N.N: Diafilm PC – CVD Diamond for precision mechanical components. Fa. De Beers Industrial Diamond Division, Charters, England (1999).
- 96 N.N: Diafilm OP – CVD Diamond for optical applications. Fa. De Beers Industrial Diamond Division, Charters, England (1999).
- 97 J.R. Brandon: De Beers Industrial Diamond Division, Charters, England (1999), private Mitteilungen.
- 98 DIN 4768: Ermittlung der Rauheitskenngrößen R_a , R_z , R_{max} mit elektrischem Tastschnittgeräten, Begriffe, Meßbedingungen. Beuth Verlag, Berlin (1990).
- 99 DIN 4762: Oberflächenrauheit, Begriffe, Oberfläche und ihre Kenngrößen. Beuth Verlag, Berlin (1989).
- 100 E. Macherauch: Praktikum in Werkstoffkunde. Vieweg Verlag, Braunschweig (1990).
- 101 Powder Diffraction Standards. Joint Comitee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Swartmore, Pennsylvania, USA, (1963-1995).
- 102 J. Wagner, C. Wild, P. Koidl: Resonance effects in raman scattering from polycrystalline diamond films. Appl. Phys. Lett. 59 (1991) 779-781.
- 103 J. Wagner, C. Wild, W. Müller-Sebert, P. Koidl: Infrared raman study of the phonon linewidth and the nondiamond carbon phase in $\langle 110 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ textured polycrystalline diamond films. Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 1284-1286.
- 104 DIN 51110-Teil1: Prüfung von keramischen Hochleistungswerkstoffen – 4-Punkt-Biegeversuch. Beuth-Verlag, Berlin (1990).
- 105 D.K. Shetty, A.R. Rosenfield, P. McGuire, G.K. Bansal, W.H. Duckworth: Biaxial Flexure tests for ceramics. Am. Ceram. Soc. Bull. 59 (1980) 1193-1197.
- 106 A.F. Kirstein, R.M. Woolley: Symmmetrical bending of thin circular elastic plates on equally spaced point supports, J. Res. Natl. Bur. Stand. 71C (1967) 1-10.

- 107 R.J. Roark, W.C. Young: Formulas for stress and strain, Verlag McGraw-Hill Kogakusha Ltd., Tokyo (1975).
- 108 Dubbel-Taschenbuch für den Maschinenbau. W. Beitz, K.-H. Küttner Springer Verlag, Berlin (1987).
- 109 R. Schwab: Ortsaufgelöste Untersuchung des Oberflächenwiderstandes von epitaktischen $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -Dünnschichten mit Millimeterwellen
. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6331 (1999).
- 110 F. Königer, W. Wiesbeck, R. Heidinger: Meßsystem zur hochgenauen Bestimmung der komplexen Dielektrizitätszahl verschiedener Materialien im mm-Wellenbereich, 9th Conf. On Microwaves and Optronics (MIOP) (1988).
- 111 F. Königer: Measurement system for the precise determination of dielectrical properties in the mm-wave range based on hemispherical open resonators. Frequenz 43 (1989) 7-8.
- 112 R. Heidinger, S. Burghartz, E. Katona, G. Link, B. Schulz: Kernforschungszentrum Karlsruhe, unveröffentlichter Bericht (1992).
- 113 R. Schwab: Computation of the surface impedance in normal conductors. Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6023 (1997).
- 114 R. Schwab, R. Spörl, J. Burbach, R. Heidinger, F. Königer: MM-wave characterisation of low loss dielectric materials using open resonators. ITG-Fachbericht 150 (1998) 363-368.
- 115 R. Heidinger, G. Link: Dielectric loss measurements between 25 – 300 K with a hemispherical Fabry-Perot resonator. Conf. Dig. 18th Int. Conf. on IR&MM Waves. SPIE 2104 (1993) 64-65.
- 116 W. Kleen, R. Müller: LASER-Verstärkung durch induzierte Emission. Springer Verlag, Berlin (1969).
- 117 R. Schwab, R. Heidinger: Open resonator studies for the determination of the surface resistance at mm-frequencies. Proc. 9th Conf. on Microwaves and Optronics (MIOP), (1997) 106-110.
- 118 R. Heidinger, R. Schwab, R. Spörl, M. Thumm: Dielectric loss measurements in CVD diamond windows for gyrotrons. In: H.P. Freund: Conf. Dig. 22nd Int. Conf. on IR&MM Waves (1997) 142-143.

-
- 119 G.R. Kennedy: GEC Marconi Materials Technology, England (1998), private Mitteilungen.
- 120 P.V. Huong: Structural studies of diamond films and ultrahard materials by raman and micro-raman spectroscopies. *Diam. Rel. Mat.* 1 (1991) 33-41.
- 121 D.S. Knight, W.B. White: Characterization of diamond films by raman spectroscopy. *J. Mater. Res.* 4 (1989) 385-393.
- 122 M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, M. Ono, K. Matsumura: Characterization of crystalline quality of diamond films by raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 55 (1989) 2608-2610.
- 123 M. Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, T. Akamatsu: Resonant raman scattering of diamondlike amorphous carbon films. *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 1639-1641.
- 124 F. Cerdeira, C.J. Buchenauer, F.H. Pollak, M. Cardona: Stress-induced shifts of first-order raman frequencies of diamond- and zinc-blende-type semiconductors *Phys. Rev. B* 5 (1972) 580-591.
- 125 M.H. Grimsditch, E. Anastassakis, M. Cardona: Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond. *Phys. Rev. B* 18 (1978) 901-904.
- 126 D.K. Shetty, A.R. Rosenfield, G.K. Bansal, W.H. Duckworth: Biaxial fracture studies of a glass-ceramic. *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 1-4.
- 127 H. Zimmermann, Forschungszentrum Karlsruhe (1999), private Mitteilungen.
- 128 S.M. Hu: Critical stress in silicon brittle fracture, and effect of ion implantation and other surface treatments. *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 3576-3580.
- 129 N.C. Burton, J.W. Steeds, G.M. Meaden, Y.G. Shreter, J.E. Butler: Strain and microstructure variation in grains of CVD diamond film. *Diam. Rel. Mater.* 4 (1995) 1222-1234.
- 130 J. Krüger: Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1998), private Mitteilungen.
- 131 A.J. Bosman, E.E. Havinga: Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds. *Phys. Rev.* 129 (1963) 1593-1600.
- 132 S.R. Sails, D.J. Gardiner, M. Bowden, J. Savage, D. Rodway: Monitoring the quality of diamond films using raman spectra excited at 514.5 nm and 633 nm. *Diam. Rel. Mat.* 5 (1996) 589-591.

- 133 P.W. Morrison, A. Somashekhar, J.T. Glass, J.T. Prater: Growth of diamond films using an enclosed combustion flame. *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 4144-4156.
- 134 R. Heidinger, R. Spörl, M. Thumm, J.R. Brandon, R.S. Sussmann, C.N. Dodge: CVD diamond windows for high power gyrotrons. In: T.J. Parker, S.R.P. Smith: *Conf. Dig. 23rd Int. Conf. on IR&MM Waves* (1998) 223-225.
- 135 V.V. Daniel: *Dielectric relaxation*. Academic Press, London (1967).
- 136 M. Thumm, O. Braz, C.T. Iatrou, R. Heidinger, S. Henry, M. Makowski, R. Spörl, J. Szczesny: Support for ITER ECRF design, Subtask 3: Design and optimization of the window unit. *Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6255* (1999).
- 137 O. Braz, A. Kasugai, K. Sakamoto, K. Takahashi, M. Tsuneoka, T. Imai, M. Thumm: High power 170 GHz test of CVD diamond for ECH window. *Int. J. IR&MM Waves* 18 (1997) 1495-1503.
- 138 J.R. Brandon, S.E. Coe, R.S. Sussmann, K. Sakamoto, R. Spörl, R. Heidinger, S. Hanks: Development of CVD diamond r.f. windows for ECRH. *Fusion Engineering and Design* 53 (2001) 553-559.
- 139 C.S.J. Pickles, T.D. Madgwick, R.S. Sussmann, C.J.H. Wort: Optical performance of chemical vapour deposited diamond at infrared wavelengths. *Diamond* 99, Prag (1999).
- 140 O. Braz, G. Dammertz, M. Kuntze, M. Thumm: D-Band frequency step-tuning of a 1 MW gyrotron using a brewster output window. *Int. J. IR&MM Waves* 18 (1997) 1465-1477.