

# **Herstellung und Charakterisierung oxid- basierter PVD-Hartstoffschichten in den Stoffsystemen Al-Cr-O und Al-Cr-O-N**

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften**

der Fakultät für Maschinenbau  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Phys. Dominic Diechle  
aus Oberndorf a. N.

Tag der mündlichen Prüfung:	4. Juni 2012
Hauptreferent:	Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Zum Gahr
Korreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Alexander Wanner



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. K.-H. Zum Gahr bedanken, der mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Dissertation während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Materialforschung I des Forschungszentrums Karlsruhe anzufertigen. Herrn Prof. Dr. rer. nat. A. Wanner danke ich für die Übernahme des Korreferats. Frau Prof. Dr.-Ing. Gisela Lanza danke ich für den Prüfungsvorsitz.

Insbesondere möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Dr. M. Stüber für sein Wissen, seine kreativen Ideen und seine vielfältigen Ratschläge bedanken. Herrn Dr. H. Leiste danke ich für die konstruktiven Diskussionen und die exzellente Unterstützung. Herrn Dr. S. Ulrich danke ich für die hervorragenden Arbeitsbedingungen in der Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten. Die Arbeit wurde großzügig durch die Walter AG unterstützt und dafür möchte ich mich ausdrücklich bei Herrn Dr. V. Schier bedanken.

Herrn S. Zils danke ich für die technischen Hilfestellungen und den unermüdlichen Einsatz im PVD-Labor. Frau B. Rabsch trug durch die Durchführung der Transmissions- und der Rasterelektronenmikroskopie zum Gelingen der Arbeit bei. Herrn Prof. Dr. A. Cavaleiro danke ich für die Hochtemperatur-Röntgenfeinstrukturbeugung, die konstruktiven Diskussionen und die schöne Zeit in Coimbra, Portugal. Herrn E. Nold danke ich recht herzlich für die Durchführung der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie und die hilfreichen Diskussionen in Bezug auf die chemischen Analysen. Ich danke Herrn K. Erbes und Frau U. Gerhards für die Durchführung der Mikrosondenanalysen. Ich bedanke mich bei Herrn R. Jauch, der mich durch seine Studienarbeit und sein Engagement unterstützt hat. Für die technischen Hilfestellungen und die Unterstützung bei der instrumentellen Eindringhärteprüfung möchte ich mich bei den Herren S. Mumbauer und S. Schweiger bedanken. Herrn U. Albers danke ich für die Einführung in die experimentellen Arbeitsweisen zu Beginn meiner Tätigkeit. Ich bedanke mich bei Herrn Dr. C. Ziebert für seine Unterstützung. Besonders herzlich möchte ich Herrn Dr. C. Klever für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Weiterhin bedanke ich mich bei Frau F. Danneil, Herrn J. Fischer, Herrn Dr. K. Seemann, Frau S. Spitz, Frau Dr. M. Rinke, Herrn T. Weingärtner und Herrn Dr. J. Ye. Namentlich möchte ich mich bei Herrn W. Dörfler, Herrn J. Konrad und Frau J. Howell bedanken.

Meiner Lebensgefährtin Magali danke ich für Ihr Verständnis, Ihre Geduld und Ihre Liebe.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern für Ihr Interesse und die fortwährende Unterstützung danken. Ohne Ihre Hilfe wären weder das Physik-Studium noch die Promotion möglich gewesen. Ihnen sei die vorliegende Dissertation von ganzem Herzen gewidmet.

Tübingen, im April 2012

Dominic Diechle



## Kurzfassung

Die steigenden Anforderungen im Bereich der Zerspanungstechnologie erfordern neuartige Werkstoffe für die Werkzeugbeschichtungen. Einen wesentlichen Beitrag zur Implementierung neuer Prozesse in der Fertigung leistet die Oberflächen- und Dünnschichttechnologie. Im Rahmen dieser Arbeit wurden nanokristalline Schichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung sowohl mit einer Laboranlage als auch mit einer Industrieanlage hergestellt. Die Schichten wurden mittels reaktiver Hochleistungskathodenzerstäubung von einem segmentierten und von monolithischen Targets auf Hartmetall-, Silizium- und TiAlNb-Substrate abgeschieden. Mit dem segmentierten Target war es möglich, Schichten mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung in einem PVD-Prozess abzuscheiden. Der kombinatorische Ansatz ermöglichte die systematische Untersuchung von großen Zusammensetzungsbereichen und parallel dazu wurden die Korrelationen zwischen der Synthese und den materialwissenschaftlichen bzw. thermodynamischen Eigenschaften überprüft. Es wurde die Konstitution von Schichten aus den Stoffsystemen Al-Cr-O und Al-Cr-O-N mittels Elektronenstrahlmikroanalyse und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie, die Mikrostruktur mittels Röntgenfeinstrukturbeugung, Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Ausgewählte Eigenschaften der Schichtwerkstoffe wie die Dichte, die Mikrohärtigkeit, der reduzierte Elastizitätsmodul oder die Eigenspannungen wurden systematisch analysiert. Die Abscheidung von Schichten mit einer Korund-ähnlichen nanokristallinen und rhomboedrischen  $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)}_{2+\delta}\text{O}_3$ -Phase erfolgte bei einer Substrattemperatur von 500 °C in der Laboranlage. Die thermische Energie der Atome bzw. Ionen wurde systematisch durch die Substrattemperatur und deren kinetische Energie durch die Substratvorspannung variiert. Die thermische Stabilität und die Phasenumwandlung in ein Zweiphasengemisch wurden nach Wärmebehandlungen mit einer maximalen Temperatur von 1350 °C analysiert. Mittels Transmissionselektronenmikroskopie konnte in einer detaillierten Analyse der Al-Cr-O-Schichten von der Industrieanlage die Bildung einer kfz  $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)}_{2+\delta}\text{O}_3$ -Phase nachgewiesen werden.

Auf Basis dieser Ergebnisse wurden neue Schichten aus dem Stoffsystem Al-Cr-O-N mit der Laboranlage hergestellt und untersucht. Die Stickstoffzugabe modifizierte die chemischen Bindungen in den Schichten. Unter den Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen wurde die Bildung einer neuartigen rhomboedrischen  $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)}_{2+\delta}\text{(O}_{1-y}\text{,N}_y\text{)}_3$ -Phase mittels Röntgenfeinstrukturbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen und sowohl die minimal notwendige Sauerstoffzugabe als auch die maximale Stabilität dieser Phase gegenüber einer Stickstoffzugabe ermittelt. Diese Al-Cr-O-N-Phase entstand aus  $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)}_{2+\delta}\text{O}_3$  durch die gezielte Substitution der Sauerstoff-Ionen durch Stickstoff-Ionen. Eine Analyse der chemischen Bindungen mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie ergab die Bildung von Al-N- und Cr-N-Verbindungen. Die Gitterkonstanten wurden mittels Röntgenfeinstrukturbeugung ermittelt und zeigten eine systematische Vergrößerung bzw. Verzerrung gegenüber der Einheitszelle von  $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)}_{2+\delta}\text{O}_3$  aufgrund der Stickstoffzugabe, wodurch es gleichzeitig zu einer Steigerung der Mikrohärtigkeit bei nahezu konstanten Eigenspannungen und einer konstanten Korngröße der nanokristallinen Al-Cr-O-N-Schichten kam.



## Abstract

Increasing demands in the field of machining technology require new thin film materials for tool coatings. A major contribution to the implementation of new processes in manufacturing makes the surface and thin film technology. In this work nanocrystalline thin films were prepared by physical vapour deposition with a laboratory scale coater and an industrial scale coater. The thin films were deposited on cemented carbides, Si wafers and TiAlNb substrates by reactive magnetron sputtering from segmented and monolithic targets. A segmented target was used to deposit thin films with different chemical compositions in a single PVD process. The combinatorial approach allowed the systematic study of large ranges of composition and, in parallel, correlations between the synthesis, microstructure and thermodynamic properties were examined. The constitution of the Al-Cr-O and Al-Cr-O-N coatings was analyzed by electron probe micro analysis and X-ray photoelectron spectroscopy. Furthermore the microstructure was analyzed by X-ray diffraction, scanning and transmission electron microscopy. Selected properties of the thin films such as density, micro hardness, reduced Young's modulus and residual stress were systematically examined.

The deposition of thin films with a corundum-type nanocrystalline rhombohedral  $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)}_{2+\delta}\text{O}_3$  phase was carried out at a substrate temperature of 500 °C in the laboratory scale coater. The thermal energy of the atoms/ions was systematically varied by the substrate temperature and their kinetic energy by the substrate bias. Furthermore, the thermal stability and a phase transition into an Al-rich and a Cr-rich solid solution was analyzed after heat treatments at a maximum temperature of 1350 °C. A detailed phase analysis of the Al-Cr-O coatings from the industrial scale coater by transmission electron microscopy showed the formation of a fcc  $(\text{Al}_{1-x}\text{,Cr}_x)_{2+\delta}\text{O}_3$  phase.

Based on these results Al-Cr-O-N thin films were deposited in the laboratory scale PVD coater. The addition of nitrogen modifies the chemical bonds in the thin films. Under the nucleation and growth conditions, the formation of a novel rhombohedral  $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)}_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}\text{,N}_y)_3$  phase was shown by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The minimum required oxygen addition and the maximum stability against nitrogen addition were examined in systematic studies. The Al-Cr-O-N phase originated from  $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)}_{2+\delta}\text{O}_3$  through a substitution of the oxygen ions by nitrogen ions. An analysis of chemical bonds by X-ray photo electron spectroscopy showed the formation of Al-N and Cr-N compounds. The lattice constants of the Al-Cr-O-N thin films in a corundum-type phase were measured by X-ray diffraction and showed a systematic lengthening or distortion compared to the hexagonal unit cell of  $\alpha\text{-(Al}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)}_{2+\delta}\text{O}_3$ . The addition of nitrogen led also to an increase of the micro hardness at nearly constant residual stress levels and grain sizes of the Al-Cr-O-N thin films.





**Inhaltsverzeichnis**

Danksagung .....	i
Kurzfassung .....	iii
Abstract .....	v
Symbole und Abkürzungen .....	ix
1 Einleitung .....	1
1.1 Grundlagen keramischer Werkstoffe .....	2
1.1.1 Aluminiumoxid-Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) .....	2
1.1.2 Chromoxid-Keramik ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) .....	6
1.2 Grundlagen der Kathodenzerstäubung .....	7
1.3 Keramische Schichten .....	11
1.3.1 Binäre Stoffsysteme .....	11
1.3.2 Ternäre Stoffsysteme .....	21
1.3.3 Höherkomponentige Stoffsysteme .....	25
1.4 Zielsetzung und Inhalt .....	29
2 Versuchsmaterialien, Schichtherstellung und Charakterisierungsmethoden .....	31
2.1 Versuchsmaterialien und Schichtherstellung .....	31
2.1.1 Versuchsmaterialien .....	31
2.1.2 Laboranlage (Leybold Z 550) .....	34
2.1.3 Industrieanlage (Hauzer HTC 1000) .....	35
2.1.4 Prozessparameter .....	37
2.2 Untersuchung der Konstitution .....	46
2.2.1 Elektronenstrahlmikroanalyse .....	46
2.2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie .....	46
2.3 Untersuchung der Mikrostruktur .....	47
2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie .....	47
2.3.2 Röntgenfeinstrukturbeugung .....	48
2.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie .....	49
2.4 Untersuchung mechanischer und physikalischer Eigenschaften .....	51
2.4.1 Schichtdicke .....	51
2.4.2 Oberflächenrauheit .....	51
2.4.3 Dichte .....	52
2.4.4 Mikrohärte .....	53
2.4.5 Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul .....	53
2.4.6 Eigenspannungen .....	55
3 Ergebnisse .....	57
3.1 Al-Cr-O-Schichten abgeschieden mit segmentiertem Target (Laboranlage) .....	57
3.1.1 Einfluss der Substratvorspannung .....	57
3.1.2 Einfluss der Substrattemperatur .....	71
3.1.3 Einfluss einer Wärmebehandlung .....	74
3.2 Al-Cr-O-Schichten abgeschieden mit monolithischen Targets (Laboranlage) .....	80
3.2.1 Einfluss der Substratvorspannung .....	80
3.3 Al-Cr-O-Schichten abgeschieden mit monolithischem Target (Industrieanlage) .....	87
3.3.1 Einfluss der Substratvorspannung .....	87

3.4	Al-Cr-O-N-Schichten abgeschieden mit segmentiertem Target (Laboranlage) .....	92
3.4.1	Einfluss des Reaktivgasflusses bei variablem Gesamtgasfluss .....	92
3.4.2	Einfluss des Reaktivgasflusses bei konstantem Gesamtgasfluss .....	103
3.4.3	Einfluss der Substratvorspannung.....	112
3.4.4	Einfluss einer Wärmebehandlung.....	118
4	Diskussion.....	122
4.1	Vergleich der PVD-Anlagen .....	122
4.2	Konstitution, Mikrostruktur und Eigenschaften der Schichten.....	123
4.3	Eigenschaftsprofile der Stoffsysteme Al-Cr-O und Al-Cr-O-N.....	143
4.4	Folgerungen für die Anwendbarkeit.....	145
5	Zusammenfassung .....	146
6	Literaturverzeichnis .....	149
7	Anhang.....	160

## Symbole und Abkürzungen

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	m	Gitterparameter
A	m <sup>2</sup>	projizierte Querschnittsfläche
A <sub>Pro</sub>	m <sup>2</sup>	projizierte Kontaktfläche
b	m	Gitterparameter
β		Korrekturfaktor
c	m	Gitterparameter
d	m	Schichtdicke
d <sub>1,2</sub>	m	Diagonalen der projizierten Querschnittsfläche
d <sub>hkl</sub>	m	Ebenenabstand der Netzebenenchar (hkl)
d <sub>Sub</sub>	m	Dicke des Substrats
D	m	Durchmesser des Kalottenschliffs
δ		Abweichungen vom idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis von 2/3
ΔAr	sccm	Gasfluss von Argon
ΔN	sccm	Gasfluss von Stickstoff
ΔO	sccm	Gasfluss von Sauerstoff
E	Pa	Elastizitätsmodul
E <sub>Ind</sub>	Pa	Elastizitätsmodul des Eindringkörpers
E <sub>IT</sub>	Pa	Elastizitätsmodul der Probe
E <sub>red</sub>	Pa	reduzierter Elastizitätsmodul der Dünnschicht
E <sub>Sub</sub>	Pa	Elastizitätsmodul des Substrats
E <sub>X</sub>	J	Energie von Teilchen X
ε		Geometriefaktor
F	N	Prüfkraft
F <sub>max</sub>	N	maximale Kraft
G <sub>i</sub>	J/Mol	freie Enthalpie der Stoffes i
h	Js	Planck'sches Wirkungsquantum ( $h = 6,62606896 \cdot 10^{-34}$ Js)
h <sub>Ent</sub>	m	Eindringtiefe nach der Entlastung
h <sub>Kon</sub>	m	Entlastungseindringtiefe
h <sub>max</sub>	m	maximale Eindringtiefe
h <sub>Tan</sub>	m	Schnittpunkt der Tangente mit der Eindringtiefen-Achse
H	J/Mol	Enthalpie
H <sub>IT</sub>	Pa	Eindringhärte
HV		Härtezahl nach Vickers
I	A	Stromstärke
k	J/K	Boltzmann Konstante ( $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23}$ J/K)
l <sub>m</sub>	m	Gesamtmesstrecke
L	J/Mol	thermodynamische Parameter
L <sub>C</sub>	m	Kamerallänge
λ	m	Wellenlänge der Cu-K <sub>α1</sub> -Strahlung
λ <sub>C</sub>	m	Grenzwellenlänge des Cut-Off Filters
λ <sub>D</sub>	m	Radius der Debye-Kugel
λ <sub>EI</sub>	m	Wellenlänge der Elektronen
p <sub>Ges</sub>	Pa	Gesamtgasdruck
p <sub>i</sub>	Pa	Partialdruck des Gases i
P	W	Leistung

## Symbole und Abkürzungen

---

P/A	W/m <sup>2</sup>	Leistungsdichte
r	m	Radius eines Beugungsrings
r <sub>Kugel</sub>	m	Radius der Kugel
R	m	Radius der Krümmung
R <sub>M</sub>	J/(K·Mol)	Gaskonstante (R <sub>M</sub> = 8,31447 J/(K·Mol))
R <sub>t</sub>	m	Gesamthöhe des Rauheitsprofils
R <sub>z</sub>	m	mittlere Rauhtiefe
ρ <sub>i</sub>	kg/m <sup>3</sup>	Dichte der Phase i
S <sub>E</sub>	J/(K·Mol)	Entropie
S <sub>M</sub>	J/(K·Mol)	Mischungsentropie
S <sub>Tan</sub>	N/m	Steigung der Tangente
T	°C	Temperatur
T <sub>e</sub>	K	Elektronentemperatur
T <sub>Glüh</sub>	°C	Glühentemperatur
T <sub>S</sub>	°C	Substrattemperatur
θ		Abweichungen vom idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis von 1
Θ	grad	halber Beugungswinkel
U <sub>S</sub>	V	Substratvorspannung
U <sub>T</sub>	V	Targetspannung
ν	Hz	Frequenz
ν <sub>Ind</sub>		Querkontraktionszahl des Eindringkörpers
ν <sub>s</sub>		Querkontraktionszahl der Dünnschicht
ν <sub>Sub</sub>		Querkontraktionszahl des Substrats
Φ <sub>i</sub>	V	Plasmapotential am Ort i
x		Verhältnis aus Chrom-Anteil zu Metall-Anteil
x <sub>i</sub>	%	Anteil der Phase i
(X, Y, Z)		Vektor der Position eines Atoms innerhalb einer Einheitszelle
y		rel. Stickstoff-Anteil bezogen auf die Summe aus Sauerstoff und Stickstoff

### Abkürzung Bedeutung

a	amorph
Abb.	Abbildung
ABS	Abschertest
AC	Wechselstrom
AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AIP	Ionenplattieren mittels Lichtbogenverdampfung
Al	Aluminium
ARC	Lichtbogenverdampfung
CA	Kontaktwinkel
COF	Reibungskoeffizient
Cr	Chrom
CUT	Zerspanungsversuch
CVD	chemische Gasphasenabscheidung
DC	Gleichspannung

---

DMS	duale Kathodenzerstäubung (engl. dual magnetron sputtering)
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
ELLIP	Ellipsometrie
ERDA	elastische Rückstredetektionsanalyse
ESCA	Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FIB	Feinfokus Ionenstrahltechnik
FTIR	Fouriertransformations Infrarotspektroskopie
GDOES	Glimmentladungsspektroskopie
GIXRD	Röntgenfeinstrukturbeugung im streifenden Einfall
Gl.	Gleichung
HF	Hochfrequenz
HIPIMS	gepulste Hochleistungskathodenzerstäubung
HM	Hartmetall
HRC	Härte nach Rockwell
HSS	Schnellarbeitsstahl
ICP	induktiv gekoppeltes Plasma
IR	Infrarotspektroskopie
kfz	kubisch flächenzentriert
KG	Korngröße
LAFAD	großflächige gefilterte Lichtbogenverdampfung
MBE	Molekularstrahlepitaxie
MK	Mischkristall
MS	Massenspektroskopie
N	Stickstoff
NI	Nanoindentierung
O	Sauerstoff
OES	optische Emissionsspektroskopie
Opt	optische Mikroskopie
PACVD	plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PC	Polycarbonate
Pd	Palladium
PES	Polyethersulfon
PMMA	Polymethylmethacrylat
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung
R	elektrischer Widerstand
RBS	Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie
REFLT	Reflektionsspektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHEED	Beugung hochenergetischer Elektronen bei Reflexion
RT	Raumtemperatur
S	Reflexe des Hartmetall-Substrats
Si	Silizium
STRESS	Eigenspannungsbestimmung
Tab.	Tabelle
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TRANSM	Transmissionsspektroskopie
UBM	Kathodenzerstäubung mit spezieller Magnetfeldkonfiguration

UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
V	Vanadium
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenfeinstrukturbeugung
XRR	Röntgenreflektivität
ZL	Zwischenlage

# 1 Einleitung

Innovationen im Automobilbau, in der Elektrotechnik, in der Kraftwerksindustrie, in der Luft- und Raumfahrt, in der Optik oder in der Solartechnik sind eng verbunden mit der Entwicklung neuer Werkstoffe. Hierbei spielt die Fertigungstechnik und insbesondere die Zerspanungstechnik eine wichtige Rolle. Für die Steigerung der Produktivität in der Zerspanungstechnologie ist die Bereitstellung geeigneter Hochleistungswerkzeuge notwendig, die eine hohe Standzeit, Schnittgeschwindigkeit, Schnitttiefe und Oberflächenqualität ermöglichen. Die Leistung dieser Werkzeuge kann wesentlich durch eine Verschleißschutzbeschichtung gesteigert werden. Die Schichttechnologie, insbesondere die physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition, PVD), eröffnet die Möglichkeit neuartige Werkstoffe mit maßgeschneiderten Eigenschaften herzustellen.

In den vergangenen drei Jahrzehnten gab es im Bereich der Fertigungstechnik zahlreiche Innovationen mit Blick auf die eingesetzten Beschichtungen der Werkzeugsysteme. Die ersten kommerziell verfügbaren PVD-Hartstoffschichten wurden Anfang der 1980er Jahre entwickelt und bestanden aus binären Nitriden und Karbiden zum Beispiel auf Basis von Titan. Anfang der 1990er Jahre begann die Entwicklung von ternären Schichtwerkstoffen wie zum Beispiel metastabilem Titanaluminiumnitrid. Ab Mitte der 1990er Jahre wurden neuartige Werkzeugbeschichtungen wie zum Beispiel Diamant, Chromaluminiumnitrid oder kubisches Bornitrid erarbeitet. Neben den eingesetzten Werkstoffen wurden neue Konzepte zum Design von nanoskaligen Schichtmaterialien erarbeitet (Abb. 1-1, [1-3]).

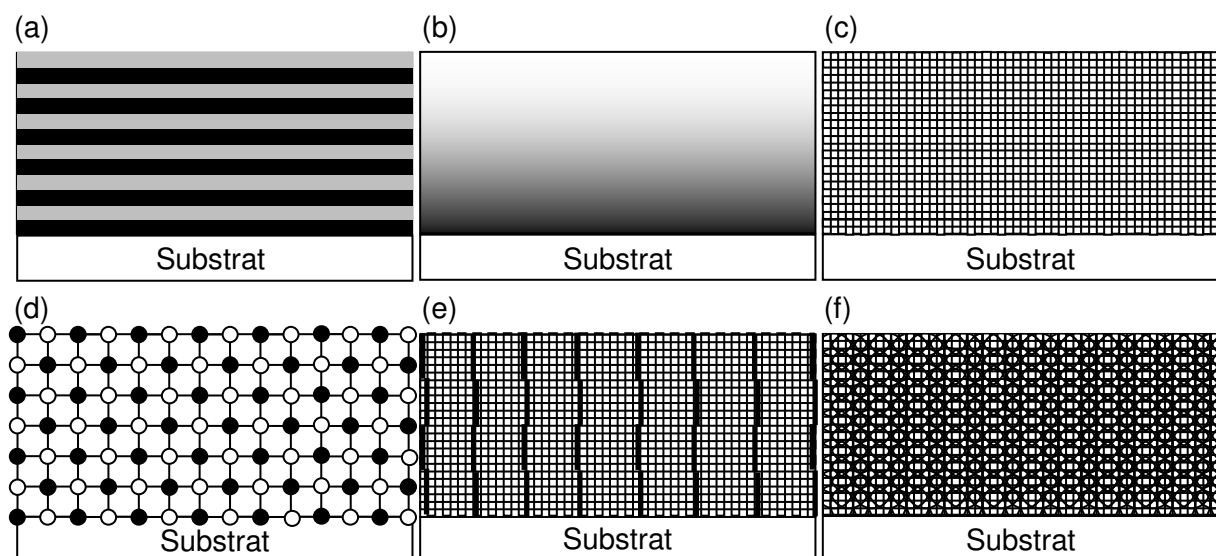


Abb. 1-1: Konzepte von Schichtsystemen: (a) Viellagenschicht, (b) Gradientenschicht, (c) nanokristalline Schicht, (d) Mischkristallschicht, (e) Übergitterschicht und (f) metastabile Schicht (in Anlehnung an [1-3]).

Das Konzept der Viellagenschichtsysteme führte aufgrund der hohen Anzahl an Grenzflächen und der damit verbundenen Rissablenkung zwischen den Lagen zu einer Verschleißminderung der Zerspanungswerkzeuge. Parallel dazu wurden neue Plasmabeschichtungsverfahren wie zum Beispiel hoch ionisierende oder gepulste Prozesse entwickelt. Heute haben sich in der Beschichtung von Werkzeugen mittels physikalischer Gasphasenabscheidung die Lichtbogenverdampfung und gepulste Verfahren etabliert [4-7].

Die physikalische Gasphasenabscheidung ermöglicht die Synthese von metastabilen Aluminiumoxid basierten Schichten. Diese besitzen ein großes Anwendungspotential für tribolo-

gisch, thermisch und mechanisch beanspruchte Systeme und bilden den Ausgangspunkt dieser Arbeit. Einen Schwerpunkt in der vorliegenden Forschungsarbeit stellt die Modifikation eines keramischen Schichtwerkstoffs auf Basis von Aluminiumoxid mit überwiegend ionischen Bindungen hin zu einem Werkstoff mit Eigenschaften, die eher kovalent oder metallisch gebundenen Werkstoffen zugeordnet werden können, dar.

### 1.1 Grundlagen keramischer Werkstoffe

Technische Keramiken sind anorganische, nichtmetallische Werkstoffe in Form komplexer Verbindungen mit einem ionischen oder kovalenten Bindungsanteil aus metallischen und nichtmetallischen Elementen. Keramische Werkstoffe lassen sich in Strukturkeramiken und Funktionskeramiken einteilen. Der Strukturkeramik werden Werkstoffe zugeordnet, die für Komponenten technischer Systeme unter mechanischen Belastungen (Zug- und Druckspannungen, Biegemomente usw.) eingesetzt werden. Der Funktionskeramik werden Werkstoffe mit einer elektrischen, magnetischen, optischen oder dielektrischen Funktion zugeordnet.

#### 1.1.1 Aluminiumoxid-Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Bei Oxidkeramiken handelt es sich um ein- oder polykristalline Werkstoffe aus reinen Oxiden oder Oxidverbindungen von hoher Reinheit. Aluminiumoxid ist eine preisgünstige Keramik, die eine hohe Härte, Druckfestigkeit, Temperaturbeständigkeit, oxidative Beständigkeit, einen hohen Elastizitätsmodul, einen hohen elektrischen Widerstand, niedrige dielektrische Verlustwerte, geringe Kerbschlagzähigkeit, eine hohe chemische Resistenz gegen Säuren und eine geringe Thermoschockbeständigkeit aufweist. Aluminiumoxid besitzt neben der thermodynamisch stabilen rhomboedrischen Modifikation, auch  $\alpha$ -Phase genannt, noch mehrere metastabile Modifikationen [8]. Die thermodynamisch stabile rhomboedrische Al-O-Phase stellt die Hochtemperaturphase von Aluminiumoxid dar.

#### Thermodynamisch stabile Aluminiumoxid-Phase

In Abb. 1-2 ist das Al-O- Zustandsdiagramm dargestellt [9]. In diesem Zustandsdiagramm tritt neben Al und den beiden Schmelzen  $L_1$  und  $L_2$  nur die thermodynamisch stabile rhomboedrische Modifikation von Aluminiumoxid auf. Die Schmelztemperatur von Al beträgt  $660\text{ }^\circ\text{C}$  und die rhomboedrische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase schmilzt kongruent bei einer Temperatur von  $2054\text{ }^\circ\text{C}$ . Die maximale Löslichkeit von Sauerstoff im Gitter von Aluminium beträgt  $60\text{ At.}\%$ . In Abhängigkeit von der Temperatur bildet sich ein Zweiphasengemisch aus Al und rhomboedrischem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Die Struktur von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (auch Korund genannt) besteht aus einer hexagonal dichtesteten Packung der  $\text{O}^{2-}$ -Ionen, die in zwei unterschiedlichen Lagen übereinander gestapelt sind [10-12]. Die Raumgruppe von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird in der Systematik von Hermann-Mauguin mit  $R\bar{3}c$  bezeichnet [13]. Die Raumgruppe  $R\bar{3}c$  steht für ein trigonales Gitter mit rhomboedrischer Zentrierung,  $\bar{3}$  für eine dreizählige Drehinversionsachse und c für eine Gleitspiegelebene mit Translation entlang eines halben Gittervektors (Abb. 1-3). In den fünf Punktgruppen des trigonalen Kristallsystems tritt noch das hexagonale P-Gitter mit der Symmetrie  $6/mmm$  auf, so dass das trigonale Kristallsystem auch als Punktgruppe des hexagonalen Systems mit geringerer Symmetrie aufgefasst werden kann. Dies führt dazu, dass in der Literatur der Gitteraufbau von rhomboedrischem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  auch als hexagonal bezeichnet wird [13].



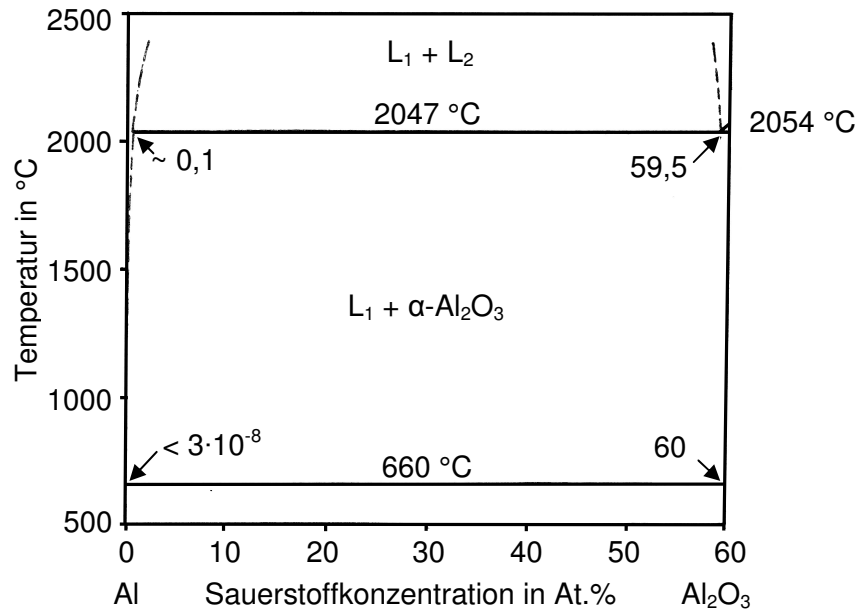


Abb. 1-2: Zustandsdiagramm des Stoffsystems Al-O mit einem maximalen Sauerstoffgehalt von 60 At.% bei rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [9,14].

In Abb. 1-3 (a) ist die hexagonale Einheitszelle von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dargestellt.

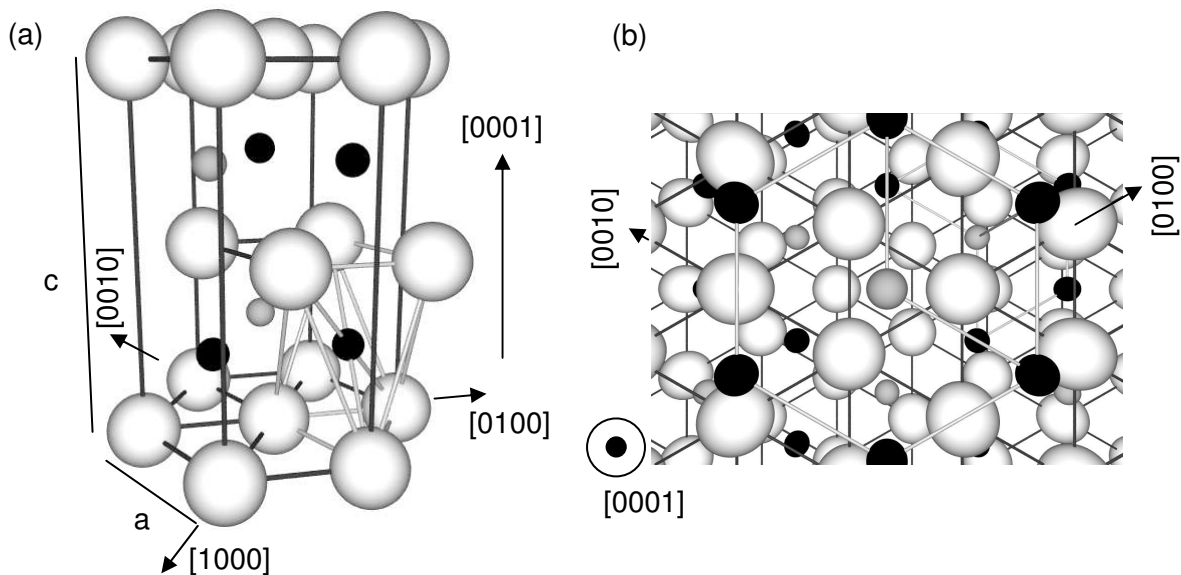


Abb. 1-3: (a) Hexagonale Einheitszelle von rhomboedrischem  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  inklusive des  $\text{AlO}_6$ -Oktaeders ( $\text{O}^{2-}$ : weiß,  $\text{Al}^{3+}$ : schwarz, unbesetzte  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen: hellgrau) und (b)  $\text{Al}^{3+}$ -Sechserlinge, wobei der Mittelpunkt aus einem unbesetzten  $\text{Al}^{3+}$ -Ion besteht (in Anlehnung an [10]).

Die mit  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen besetzten Oktaederlücken sind schwarz und die unbesetzten Oktaederlücken hellgrau markiert. Des Weiteren ist der  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder in die hexagonale Einheitszelle eingezeichnet. Die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen sind oktaedrisch von den  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen umgeben. Die primitive Einheitszelle von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist rhomboedrisch mit einer Gitterkonstanten  $a = 0,542 \text{ nm}$  und einem Winkel von  $55,28 \text{ grad}$  [10,15]. Die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen besetzen  $2/3$  der im Gitter vorhandenen Oktaederlücken, so dass sich ein Al/O-Verhältnis von zwei zu drei einstellt ( $2/3$  der sechs Oktaederlücken zu sechs vollständigen  $\text{O}^{2-}$ -Ionen pro hexagonaler Einheitszelle). Zwischen den vollständig besetzten Sauerstoffebenen befindet sich jeweils eine mit  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen besetzte

Ebene. In Abb. 1-3 (b) ist gezeigt, wie die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in dieser Ebene Sechseringe bilden und die Mittelpunkte dieser Ringe unbesetzt bleiben. Die unbesetzten Mittelpunkte der  $\text{Al}^{3+}$ -Ebenen können auf den drei Oktaederlücken pro  $\text{Al}^{3+}$ -Ebene auftreten und liegen bei jeder vierten Lage übereinander. Die Schichtfolge in  $[0001]$  Richtung lautet also  $\text{Ac}^{\alpha}\text{Bc}^{\beta}\text{Ac}^{\gamma}\text{Bc}^{\alpha}\text{Ac}^{\beta}\text{Bc}^{\gamma}$ , wobei mit A bzw. B die Sauerstoff-Ebenen und mit  $c^{\alpha}$ ,  $c^{\beta}$  und  $c^{\gamma}$  die Position der unbesetzten Mittelpunkte der Aluminium-Ebenen gemeint sind [16]. Jeder  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder ist mit drei anderen Oktaedern über gemeinsame Kanten und mit einem Oktaeder über eine gemeinsame Fläche verbunden. Die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen haben eine Koordinationszahl von 6 und die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eine Koordinationszahl von 4. Die Gitterparameter der hexagonalen Einheitszelle werden mit  $a$  bzw.  $c$  bezeichnet und besitzen die Werte  $a = 0,4758$  nm bzw.  $c = 1,2991$  nm (PDF-Karten Nr. 10-173 der ICDD-Datenbank). Aufgrund der Tatsache, dass nur  $2/3$  der Oktaederplätze mit  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen besetzt sind, findet eine Verzerrung des Gitters durch elektrostatische Abstoßung statt. Dementsprechend werden die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in Richtung der unbesetzten Oktaederlücken verschoben. In der idealen Struktur hätten die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eine prismatische Umgebung mit zwei unbesetzten Punktlagen. Durch die Verzerrung des Gitters besitzen die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen eine nahezu tetraedrische Umgebung, wodurch gewellte  $\text{Al}^{3+}$ -Sechseringe entstehen [17]. Der  $\text{Al}^{3+}$ - $\text{O}^{2-}$ -Abstand beträgt bei gemeinsamen Flächen  $0,1972$  nm und bei einfach besetzten Flächen  $0,1855$  nm. Entsprechend dazu stellt sich ein  $\text{O}^{2-}$ - $\text{O}^{2-}$ -Abstand von  $0,2525$  nm bei gemeinsamen Flächen,  $0,2620$  nm bei gemeinsamen Ecken,  $0,2726$  nm bei einfach besetzten Ecken und  $0,2867$  nm bei einfach besetzten Flächen ein [10]. Diese Verzerrungen wurden in die Illustrationen von Abb. 1-3 nicht miteinbezogen.

### Thermodynamisch metastabile Aluminiumoxid-Phasen

In Tab. 1-1 ist eine Übersicht über die stabile und die metastabilen Modifikationen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ausgewählte Eigenschaften dargestellt. Die metastabilen Phasen von Aluminiumoxid werden mit kleinen griechischen Buchstaben voneinander unterschieden. Neben den in Tab. 1-1 dargestellten metastabilen Phasen existieren noch weitere wie zum Beispiel  $\lambda$  [18],  $\theta'$  [19] und  $\theta''$  [20].

In Abb. 1-4 werden die Umwandlungssequenzen von Aluminiumhydroxidverbindungen bzw. amorphem Aluminiumoxid über metastabile Aluminiumoxide hin zur thermodynamisch stabilen rhomboedrischen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase veranschaulicht. Dabei handelt es sich nicht um ein Zustandsdiagramm im klassischen Sinn und die Umwandlungstemperaturen hängen von vielen Faktoren ab, wie zum Beispiel der Reinheit, der Korngröße, der thermischen Vorbehandlung des Materials und der kristallinen bzw. amorphen Phasenanteile. In Abb. 1-4 ist mit Gibbsit das Hydroxid  $\gamma$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , mit Bayerit das Hydroxid  $\alpha$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ , mit Böhmit das Hydroxid  $\gamma$ - $\text{AlOOH}$ , mit Diaspor das Hydroxid  $\alpha$ - $\text{AlOOH}$  und mit Tohdit das Hydroxid  $5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  bezeichnet. Alle Aluminiumhydroxide bzw. metastabilen Phasen gehen oberhalb von ungefähr  $1100$  °C in die rhomboedrische  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase über.

Im Folgenden wird der Aufbau von spinell-ähnlichem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Detail erläutert. Oft wird die Struktur von  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch eine defekte Spinell-Phase ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) beschrieben [21,22]. Um die Symmetrie zu gewährleisten werden acht primitive Zellen für eine Elementarzelle benötigt. In der Spinell-Phase befinden sich in einer Elementarzelle acht  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen, 16  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen und 32  $\text{O}^{2-}$ -Ionen. Nun werden die  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen durch  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ersetzt und eine  $\text{Al}_{24}\text{O}_{32}$ -Summenformel wird erhalten. In Abb. 1-5 sind die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen in weiß, die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in schwarz und die Al-Leerstellen in grau dargestellt. In der vordersten Ebene sind die Oktaeder- und Tetraeder-Lücken im kubisch flächenzentrierten  $\text{O}^{2-}$ -Gitter gezeigt.

Modifikation	Kristallsystem	Raumgruppe	Gitterparameter				Dichte in g/cm <sup>3</sup>
			a in nm	b in nm	c in nm	Winkel in grad	
γ	kubisch	FD $\bar{3}m$	0,7938	-	-	-	3,2
δ	ähnlich zu γ oder tetragonal		0,7943	-	2,350	-	3,2
η	kubisch	FD $\bar{3}m$	0,7914	-	-	-	2,5 - 3,6
θ	monoklin	C2/m	1,1854	0,2904	0,5622	103,83	3,56
χ	hexagonal	P6	0,5674	-	0,8612	-	3,0
κ	orthorhombisch	Pna2 <sub>1</sub>	0,4844	0,833	0,8955	-	3,1 - 3,3
κ'	nicht stabil, Zwischenphase von κ		-	-	-	-	
ρ	amorph		-	-	-	-	
ε	hexagonal		0,7849	-	1,6183	-	
ι	orthorhombisch (Silimanitstruktur)		0,773	0,778	0,292	-	3,71
β	hexagonal		0,558	-	2,245	-	3,31
α	rhomboedrisch	R $\bar{3}c$	0,4758	-	1,2991	-	3,97

Tab. 1-1: Modifikationen im Stoffsystem Al-O [8,15,16,23-43].

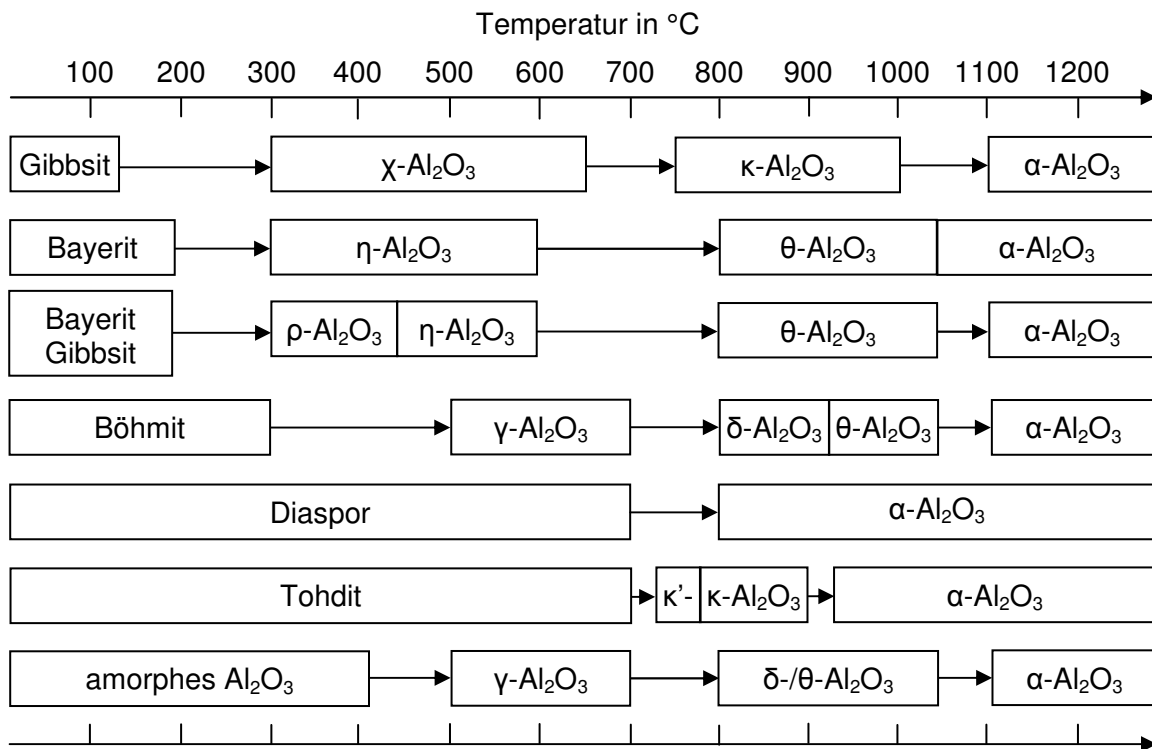


Abb. 1-4: Umwandlungsschema der Aluminiumhydroxidverbindungen (Al(OH)<sub>3</sub>) in Abhängigkeit der Temperatur. Die metastabilen Phasen wandeln sich bei höheren Temperaturen in die stabile rhomboedrische α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase um [23,44].

Die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen befinden sich abwechselnd auf den Oktaeder- und Tetraederlücken. Die experimentell ermittelte Gitterkonstante beträgt 0,7911 nm [8]. Um eine stöchiometrische Zusammensetzung zu erhalten, werden in einer Elementarzelle drei Anionen-Plätze nicht besetzt, so dass es 32  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und 21  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen gibt. Dies stellt eine hinreichend gute Approximation der stöchiometrischen Zusammensetzung von  $\text{Al}_{21\frac{1}{3}}\text{O}_{32}$  mit 8/3 Leerstellen dar. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die oben beschriebene Elementarzelle mit  $\text{Al}_{24}\text{O}_{32}$  in vier primitive Zellen mit  $\text{Al}_6\text{O}_8$  zu zerlegen. Wenn nun drei dieser primitiven Zellen inklusive zwei Leerstellen auf den Al-Plätzen verwendet werden, erhält man  $\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$  mit der korrekten Stöchiometrie. Die Raumgruppe von spinell-ähnlichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist  $\text{FD}\bar{3}\text{m}$ , wobei sich die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen auf Positionen mit  $(X, Y, Z) = (0,255, 0,255, 0,255)$  und die  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen auf Tetraeder-Positionen mit  $(X, Y, Z) = (0,5, 0,5, 0,5)$  bzw. auf Oktaeder-Positionen mit  $(X, Y, Z) = (0,125, 0,125, 0,125)$  befinden [8]. Numerische Simulationen zeigen, dass sich diese Leerstellen auf oktaedrisch angeordneten Al-Plätzen befinden [45]. In einer weiteren Publikation wurden in die Berechnung Gitterrelaxationen miteinbezogen [27]. Diese führten allerdings nur zu einer Veränderung der atomaren Positionen von weniger als 0,1 %, so dass diese in Abb. 1-5 nicht miteinbezogen wurde.

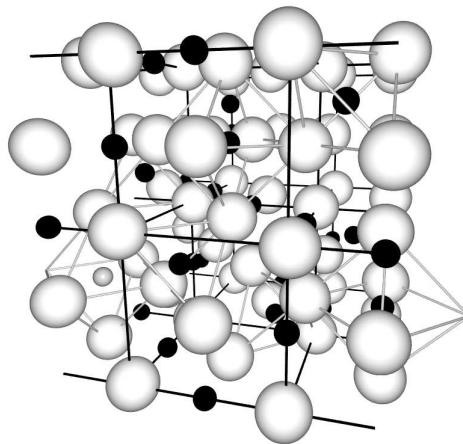


Abb. 1-5: In der spinell-ähnlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Struktur sind auf der vordersten Ebene die  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder bzw.  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder eingezeichnet ( $\text{O}^{2-}$ -Ionen: weiß,  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen: schwarz, unbesetzte  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen: hellgrau) [11].

Aluminiumoxid besitzt eine Vickers-Härte von 2720 HV0,05 und einen Elastizitätsmodul von 400 GPa [46,47]. Das Anwendungspotential von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist sehr vielfältig und beinhaltet unter anderem den Einsatz als Thermoschutzelemente, Schneidkeramiken, Ofenauskleidungen, Pumpenbauteile, Gleitringe, Dichtscheiben, Hochdruck- und Dosierkolben. Innerhalb der Gruppe der metastabilen Modifikationen weist spinell-ähnliches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ebenfalls eine große technische Relevanz z.B. in der Zerspanungstechnologie auf [48,49]. Des Weiteren werden dotierte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Keramiken für Rubinlaser verwendet [50]. Rubin besteht aus Aluminiumoxid in der Korund-Phase, welches zu 0,05 At.% mit  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen dotiert ist. Aluminiumoxid kann auch mittels Er-Ionen dotiert und als Wellenleiter bzw. Verstärker eingesetzt werden [51,52].

### 1.1.2 Chromoxid-Keramik ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )

Die Herstellung von Keramiken aus Chromoxid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird kaum im großtechnischen Maßstab eingesetzt, denn während des Sinterprozesses unter Normaldruck bildet sich eine poröse Struktur mit einer geringen Dichte [53,54]. In einer oxidierenden Atmosphäre bilden

sich höherwertige Oxide wie zum Beispiel  $\text{CrO}_3$ . Durch eine Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks auf einen Wert in der Nähe der  $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$  Umwandlung und durch die Zugabe von 0,1 Mass.%  $\text{MgO}$  kann die Dichte von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf nahezu den theoretischen Wert erhöht werden [53]. Chromoxid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird als Schleifmittel für keramische Materialien wie zum Beispiel  $\text{Si}_3\text{N}_4$  eingesetzt [55]. Die theoretische Dichte von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  beträgt  $5,21 \text{ g/cm}^3$  und die von  $\text{Cr}$  mit einer kubischen Gitterstruktur  $7,2 \text{ g/cm}^3$  [56]. Das Zustandsdiagramm des Stoffsystems  $\text{Cr-O}$  ist in Abb. 1-6 dargestellt [57-59]. Im Folgenden wird die rhomboedrische  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase (auch Eskolait genannt) detaillierter erläutert.

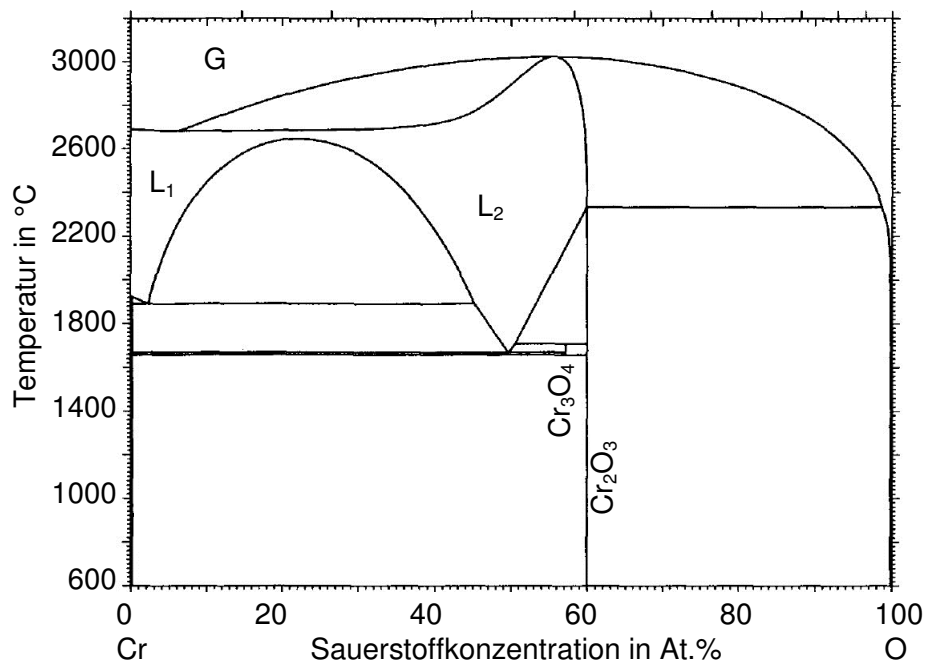


Abb. 1-6: Zustandsdiagramm des Stoffsystems  $\text{Cr-O}$  [57,58].

Eskolait besitzt mit dem  $\bar{R}3c$  Raumgitter dieselbe rhomboedrische Gitterstruktur wie  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [12,60]. Der Ionenradius der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen ist mit  $0,051 \text{ nm}$  kleiner als der Ionenradius der  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen mit  $0,063 \text{ nm}$  [61]. Dadurch ist verständlich, dass  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit  $a = 0,495876 \text{ nm}$  und  $c = 1,35942 \text{ nm}$  größere Gitterkonstanten als  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  besitzt (PDF-Nr. 38-1479 aus der ICDD-Datenbank). Im Stoffsystem  $\text{Cr-O}$  existiert bei dem Sauerstoffgehalt von 60 At.% die thermodynamisch stabile Phase und keine metastabilen Phasen.

## 1.2 Grundlagen der Kathodenzerstäubung

In diesem Kapitel werden die chemische und die physikalische Gasphasenabscheidung erläutert und deren Unterschiede dargestellt (Tab. 1-2). Die chemische Gasphasenabscheidung benötigt aufgrund der Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht deutlich höhere Substrattemperaturen als die physikalische Gasphasenabscheidung [62]. In CVD-Prozessen können keine Schnellarbeitsstähle als Substratwerkstoffe eingesetzt werden, denn diese würden bei den hohen Temperaturen ihre Sekundärhärte verlieren. Bei den PACVD-Verfahren wird zusätzlich kinetische Energie durch eine Plasmaaktivierung und eine angelegte Substratvorspannung in das System eingebracht, womit sich die thermisch eingebrachte Energie in Form der Substrattemperatur reduzieren lässt [63]. Weiterhin liegen die abzuscheidenden Metalle bei CVD-Prozessen in Form von z.B. Chloriden oder Fluoriden vor und bei PVD-Prozessen in Form von Festkörpern (Targets) [62]. Die kompressiven Eigen-

spannungen bei PVD-Prozessen beschränken die maximalen Schichtdicken auf Zerspanwerkzeugen aufgrund von Haftfestigkeitsproblemen zwischen der Schicht und dem Substrat. Die tensilen Eigenspannungen bei CVD-Prozessen führen zu Rissen in der Schicht und wirken sich nachteilig auf die Zerspanleistung aus.

	PVD	CVD
Substrattemperatur	100 °C - 600 °C	700 °C - 1100 °C
Reaktionen	nicht im thermodynamischen Gleichgewicht	im thermodynamischen Gleichgewicht
Substrate	temperatursensitive Werkstoffe möglich	temperaturbeständige Werkstoffe notwendig
Druck	0,05 Pa - 10 Pa	1000 Pa - 80000 Pa
Gase	Ar, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ar, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , Chloride, Fluoride, Silane
Metalle	Targets in fester Form	gasförmig und gebunden an Gase
Schichtdicken	typisch 0,1 µm bis 10 µm	typisch 10 µm bis 100 µm
Eigenspannungen	kompresiv	tensil

Tab. 1-2: Unterschiede zwischen PVD- und CVD-Prozessen [62].

In Abb. 1-7 ist das Prinzip der Kathodenzerstäubung dargestellt. Das Schichtmaterial wird von dem Target mittels Ionenbeschuss aus einem Plasma abgetragen und lagert sich auf der Substratoberfläche ab.

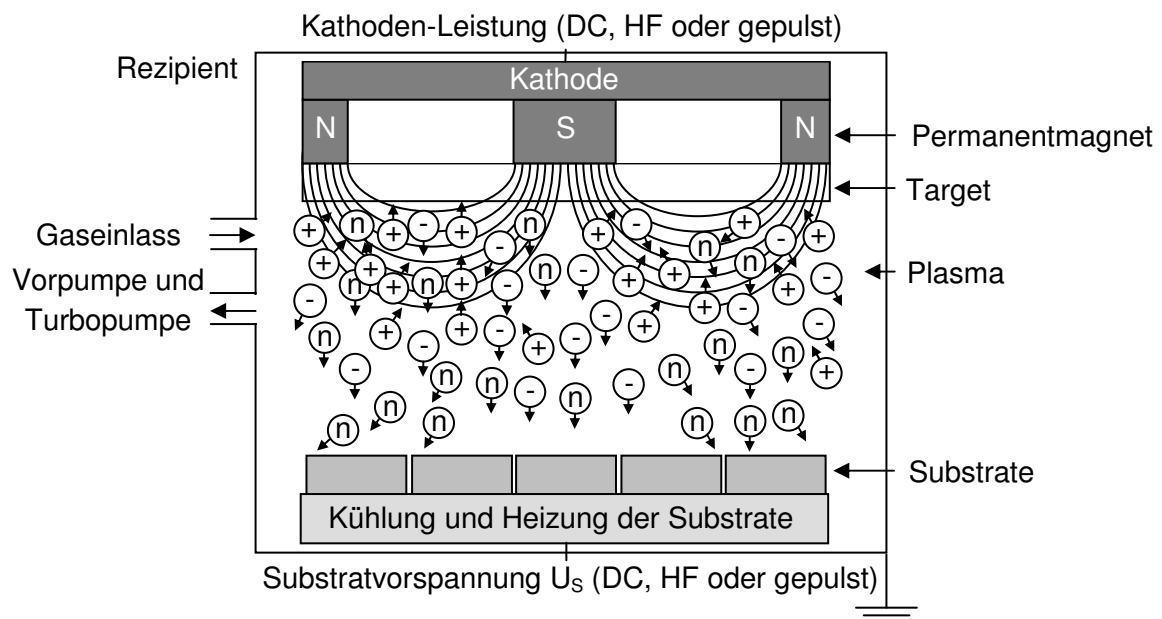


Abb. 1-7: Schematische Darstellung einer PVD-Anlage mit dem Magnetronverfahren (N = Nordpol und S = Südpol des Permanentmagneten,  $\textcircled{n}$  = neutrale Atome,  $\textcircled{+}$  = positiv geladene Ionen,  $\textcircled{-}$  = Elektronen).

Für diesen Ionenbeschuss ist das Zünden eines Plasmas, also der Übergang von der Gasphase in den 4. Aggregatzustand der Materie, notwendig. Das Zünden eines Plasmas erfordert eine ausreichend hohe Potentialdifferenz in einem mit Gas gefüllten Rezipienten. Die Größe der dafür mindestens notwendigen Potentialdifferenz wird durch das Paschengesetz beschrieben und hängt wesentlich von dem Produkt aus Gesamtgasdruck und dem (Platten-) Abstand von Anode und Kathode bzw. Target ab [62].

Unter einem Plasma versteht man ein quasi-neutrales Gemisch aus Ionen und Elektronen. Die Elektronendichte  $n_e$  und die Ionendichte  $n_i$  sind in einem Raumbereich, der größer ist als die Debye-Kugel mit einem Radius  $\lambda_D$ , gleich groß und innerhalb der Debye-Kugel ist die Summe aller Ladungen Null. Neben den Ionen und Elektronen sind in dem teilweise ionisierten Plasma einer PVD-Anlage auch Neutralteilchen vorhanden. Die Ionen, Elektronen und Neutralteilchen stehen nicht im thermischen Gleichgewicht d.h. die Energien bzw. die Energieverteilungen der Ionen, Elektronen und Neutralteilchen sind unterschiedlich groß. In erster Näherung entspricht die Energie- bzw. die Geschwindigkeitsverteilung einer Maxwell'schen Verteilung. Den Energien der Ionen, Elektronen und Neutralteilchen werden mit Hilfe der Relation  $E = kT$  entsprechende Temperaturen zugeordnet (Boltzmann Konstante  $k = 1,3806504 \cdot 10^{-23}$  J/K). Dabei zeigt sich, dass die Elektronentemperatur  $T_e$  wesentlich größer ist als die Ionentemperatur  $T_i$  und Neutralteilchentemperatur  $T_0$ , denn die Elektronen nehmen aufgrund der geringeren Masse wesentlich mehr Energie im elektromagnetischen Feld auf. Des Weiteren ist die Ionentemperatur  $T_i$  größer als die Neutralteilchentemperatur  $T_0$ . Typische Werte für Niederdruckplasmen liegen bei  $T_e = 10^4 - 10^5$  K und  $T_i > T_0 = 10^2 - 10^3$  K. Bei einem Gesamtgasdruck oberhalb von ungefähr  $10^3$  Pa gleichen sich die Elektronentemperatur  $T_e$  und die Ionentemperatur  $T_i$  aufgrund von Stößen an [62].

Die Begrenzungsflächen oder andere Oberflächen im Plasma werden kontinuierlich mit Ionen, Elektronen und Neutralteilchen beschossen. Der mit dem Beschuss verbundene Transfer von elektrischen Ladungen führt zu einer Aufladung dieser Flächen. Unter der Annahme einer Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung zeigt sich, dass die Elektronensättigungsstromdichte wesentlich größer ist als die Ionensättigungsstromdichte, denn die Elektronenmasse  $m_e$  ist wesentlich geringer als die Ionenmasse  $m_i$ . Dadurch kommt es zu einer Übertragung von Ladungen auf diese Flächen und somit zu negativen Aufladungen der Wände bzw. zur Bildung einer positiven Raumladungsschicht zwischen den Wänden und dem Plasma. Dies führt zu einer Abnahme der Elektronenstromdichte bis auf den betragsmäßigen Wert der Ionenstromdichte, dem Elektronenanlaufstrom [62]. Die Bildung von negativ geladenen Ionen (bevorzugt hochenergetische Sauerstoff-Ionen) beeinflusst die Energieverteilung im Plasma und das Schichtwachstum auf der Substratoberfläche [64-66].

Das Anlegen einer hochfrequenten Spannung mit einer Frequenz von 13,56 MHz an eine mit dem Plasma in Kontakt stehende Oberfläche (Target) führt zu einem zusätzlichen Potentialunterschied zwischen dem Plasma und dem Target. Dabei kann der durch die Hochfrequenz induzierte Gleichspannungsabfall das Plasma-Wand-Potential  $U_{PI-W}$  deutlich überschreiten. Die Summe aus Plasma-Wand-Potential  $U_{PI-W}$  und Gleichspannungsabfall wird Targetspannung  $U_T$  (engl. target potential bzw. self-bias) genannt. Aufgrund der wesentlich größeren Masse der Ionen gegenüber den Elektronen können die Ionen im Gegensatz zu den Elektronen dem angelegten hochfrequenten Wechselfeld nicht folgen und es kommt zu einem konstanten Ionenfluss auf das Target. Zum Ausgleich der elektrischen Ladungen ist ein Elektronenfluss auf das Target notwendig. Dieser findet in der relativ kurzen Zeitperiode statt in der das Target auf einem positiven Potential gegenüber dem Plasma ist, also wenn die Summe aus Targetspannung  $U_T$  und HF-Kathodenpotential  $\Phi_{HF}$  des HF-Generators größer ist als das Plasmapotential  $\Phi_{PI}$ . Der Ionenbeschuss führt zu Wechselwirkungen zwischen den Ionen und dem Target. Diese Wechselwirkungen werden zur gezielten Zerstäubung (Emission von Atomen bzw. Molekülen) des Targets benutzt. Das Target wird kapazitiv mit dem Hochfrequenzgenerator verbunden und die Plasmadichte vor dem Target wird mit Hilfe von Permanentmagneten erhöht. Diese erhöhte Plasmadichte führt zur Hochleistungskathodenzerstäubung des Targetmaterials, wobei die Ionen ihre kinetische Energie ganz oder teilweise durch eine partielle Impulsumkehr auf die zerstäubten Atome übertragen. Die

Zerstäubung erfolgt in einem Energiebereich zwischen 100 eV und 10 keV der linearen, binären Stoßkaskade und die totale Zerstäubungsausbeute d.h. die mittlere Anzahl von zerstäubten (emittierten) Atomen von dem Target pro ankommendem Ion, steigt linear mit der Ionenenergie an. Die Zerstäubung von elektrisch isolierenden Schichten ist mittels HF-Kathodenzerstäubung möglich, denn es werden nur Verschiebungsströme induziert. Die Zerstäubungsraten der Oxid- oder Nitridverbindungen auf der Targetoberfläche sind oft geringer als die Zerstäubungsraten der Metalle. Bei der reaktiven Zerstäubung führt eine Erhöhung des Gasflusses zu einer Reduktion der Abscheiderate. Der Reaktivgaspartialdruck ist unterhalb des Übergangsbereichs Null, denn der gesamte Gasfluss wird für die Reaktion mit den zerstäubten Atomen von dem Target verbraucht. In der Übergangszone nimmt der Reaktivgaspartialdruck sprunghaft zu, weil er nicht mehr vollständig für die Reaktion mit den zerstäubten Atomen benötigt wird. Eine weitere Erhöhung des Reaktivgasflusses führt zu einer linearen Zunahme des entsprechenden Partialdruckes. Eine anschließende Reduktion des Reaktivgasflusses führt zu einer Erhöhung der Abscheiderate, jedoch erfolgt dieser Übergang bei einem geringeren Gasfluss. Die Targetspannung  $U_T$  wird durch die Bildung einer Oxid- bzw. Nitridverbindung auf der Oberfläche des Targets beeinflusst. Der sekundäre Elektronenemissionskoeffizient der Oxid- bzw. Nitridverbindung ist oft größer als der von Metalloberflächen, wodurch sich die Targetspannung  $U_T$  bei einem konstanten Strom bzw. bei einer konstanten Leistung reduziert. Die hinter dem Target angebrachten Permanentmagnete führen zur Ausbildung von einem Plasmatorus [62].

Neben der beschriebenen HF-Kathodenzerstäubung wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Schichten mit dem Verfahren der dualen Kathodenzerstäubung (engl. dual magnetron sputtering, DMS) hergestellt (Abb. 1-8).

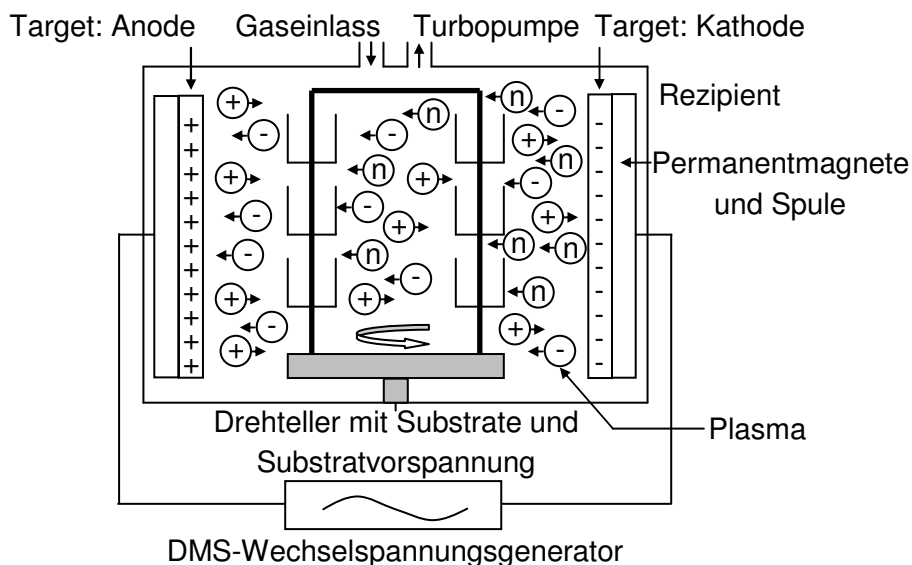


Abb. 1-8: Schematische Darstellung der dualen Kathodenzerstäubung in einer PVD-Anlage ( $\odot$  = neutrale Atome,  $\oplus$  = positiv geladene Ionen,  $\ominus$  = Elektronen).

Bei diesem Verfahren werden zwei Targets mit einer Wechselspannung in einem Frequenzbereich von 10 kHz bis 100 kHz gegeneinander betrieben. Die Abscheiderate bei einer HF-Kathodenzerstäubung beträgt ungefähr 55 % der Abscheiderate bei einer DC-Kathodenzerstäubung für den Fall der Abscheidung von Al in einer Argon-Atmosphäre und einer konstanten Kathodenleistung [67]. Dies liegt daran, dass die Abscheiderate unabhängig von der Frequenz nahezu linear mit der Verlustleistung in der Kathode ansteigt. Eine höhere Frequenz führt zu einer geringeren Abscheiderate, denn ein geringerer Teil der



Kathodenleistung wird in Ionenenergie umgesetzt. Bei einer Frequenz im Bereich von 10 kHz bis 100 kHz werden die Ionen bevorzugt durch das angelegte Potential auf das Target beschleunigt und nicht aufgrund der sich ausbildenden Targetspannung  $U_T$  [67]. Die Abscheidung von elektrisch isolierenden Materialien mittels DC-Kathodenzerstäubung ist entweder nicht möglich oder es kommt zur unkontrollierten Bildung von Lichtbögen auf der Targetoberfläche, welche zu einem inhomogenen Schichtwachstum führen. Im Vergleich zur DC-Kathodenzerstäubung werden bei der dualen Kathodenzerstäubung mit einer Frequenz im Bereich von 10 kHz bis 100 kHz keine bzw. deutlich weniger Lichtbögen aufgrund von elektrisch isolierenden Schichten auf dem Target, verbunden mit einer elektrostatischen Aufladung und unkontrollierter Entladung, erzeugt [68]. Die beiden Targets wechseln sich entsprechend der Frequenz des Wechselspannungsgenerators in der Funktion als Kathode und Anode ab. Der Ionenbeschuss an der aktuellen Kathode führt zu Aufladungen der elektrisch isolierenden Oxidschichten und zu einer Zerstäubung der Oxidbedeckung bzw. des Metalls. Der Elektronenbeschuss an der aktuellen Anode führt zu einem Abbau der positiven Aufladungen bzw. zu einer zunehmenden negativen Aufladung. Die aktuelle Kathode produziert sekundäre Elektronen, welche dann zu der aktuellen Anode transportiert werden und dort positive Oberflächenladungen neutralisieren, die während der negativen Halbwelle entstanden sind [69]. Damit wird auch das Problem der verschwindenden Anode durch eine elektrisch isolierende Beschichtung der Anode umgangen. Somit ist es mittels dualer Kathodenzerstäubung möglich, hohe Abscheideraten bei der Synthese von elektrisch isolierenden Materialien zu erhalten.

Bei dem Übergang gasförmig-kristallin der schichtbildenden Teilchen auf der Oberfläche des Substrats findet eine heterogene Keimbildung auf der Substratoberfläche statt. Ein ankommendes Teilchen wird zunächst adsorbiert. Für die anschließende Schichtbildung ist die Oberflächendiffusion neben der Bindungsstärke zwischen den Adatomen bzw. zwischen Adatom und Substrat ein entscheidender Parameter, denn sie beeinflusst die Bildung und das Lösen von metastabilen Clustern auf der Substratoberfläche. Bei geringen Substrattemperaturen ist die Diffusion der Teilchen auf der Oberfläche reduziert und es kommt zum Schichtwachstum für den Fall, dass die Bindung zwischen Adatom und Substrat größer ist als zwischen den Adatomen untereinander. Im anderen Fall kommt es zum Inselwachstum (Stängelwachstum, senkrecht zur Substratoberfläche). Neben der Oberflächendiffusion und der Bindungsstärke haben die Substratrauheit, der Gasdruck, die Art der Arbeitsgase und die Energie der Ionen und Neutralteilchen großen Einfluss.

### 1.3 Keramische Schichten

#### 1.3.1 Binäre Stoffsysteme

##### A) Schichten aus dem Stoffsystem Al-O

In den letzten 20 Jahren wurden Aluminiumoxid-Schichten aufgrund ihrer thermischen, elektrischen und mechanischen Eigenschaften für vielfältige Anwendungen eingesetzt. Aufgrund des hohen Schmelzpunktes von 2054 °C wurden diese Schichten als Diffusionsbarrieren für Gasturbinenschaufeln oder als Thermo- bzw. Oxidationsschutzschichten für Superlegierungen verwendet [9,70-73]. Weiterhin haben Al-O-Schichten ein großes Anwendungspotential in der Zerspanung. Åstrand [74] hat spinell-ähnliche  $Al_2O_3$ -Schichten mittels bipolar gepulster dualer Hochleistungskathodenzerstäubung bei einer Substrattemperatur von 700 °C abgeschieden und untersuchte diese Schichten in Zerspanungsexperimenten beim Drehen von 42CrMo4 Werkzeugstahl. Die Kombination aus einer  $Al_2O_3$ -Deckschicht

und einer TiAlN-Viellagenschicht zeigte einen um mehr als 50 % reduzierten Verschleiß im Vergleich zur TiAlN-Viellagenschicht ohne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Deckschicht, aufgrund von einem geringeren tribo-chemischen Verschleiß und einer geringeren Reibung. Klocke [75] verglich die Zerspanleistung von TiAlN-Schichten mit der von Viellagenschichten aus TiAlN und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die jeweils mittels CVD hergestellt wurden. In Zerspantests an 42CrMo4V zeigte die Viellagenschichten aus TiAlN und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine um 40 % höhere Lebensdauer als die TiAlN-Referenzschicht. Fallqvist [76] untersuchte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten und Viellagenschichten aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiCN auf Hartmetall. Die Schichten wurden mittels CVD hergestellt und dann wurden Zerspantests an 40NiCrMo6 durchgeführt. Die dominierenden Mechanismen für das Versagen des Werkzeugs waren dabei adhäsiver und abrasiver Verschleiß. Bobzin [49] untersuchte Schichten aus spinell-ähnlichem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels XRD und REM nach dem Glühen im Vakuum und an Laborluft. Dabei wurde zunächst mittels PVD die TiAlN-Schicht auf das Hartmetall-Substrat abgeschieden und anschließend die spinell-ähnliche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. In Laborluft fand die Umwandlung der spinell-ähnlichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht in eine rhomboedrische  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase bei 900 °C und im Vakuum bei 1200 °C statt. Kathrein [77] stellte Viellagenschichten aus  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Ti(C,N,O) auf Hartmetall-Wendeschneidplatten mittels CVD her und untersuchte den Freiflächenverschleiß in Zerspantests [77]. Dabei zeigte sich eine Steigerung der Zerspanleistung beim Drehen ohne Kühlschmierstoff bei einer Schnittgeschwindigkeit von 200 m/min. durch das Hinzufügen von Ti bzw. B zu den  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten. Die rhomboedrische Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase besitzt mit 3,97 g/cm<sup>3</sup> und 23 GPa eine deutlich größere Dichte und Härte als die spinell-ähnliche Phase mit 3,2 g/cm<sup>3</sup> und 12,5 GPa [23,78]. Die Härte der rhomboedrischen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase steigt durch das Anlegen einer Substratvorspannung auf 27 GPa an [78]. Die theoretische Dichte von Al beträgt 2,7 g/cm<sup>3</sup> [56]. Aluminiumoxid-Schichten werden oft für tribologisch beanspruchte Bauteile wie zum Beispiel für Werkzeugbeschichtungen in der Zerspanungstechnologie eingesetzt [79,80]. Aufgrund eines hohen spezifischen elektrischen Widerstandes von  $\sim 10^9$  Ohm·m wird Aluminiumoxid als Isolationsschicht beispielsweise in der Mikroelektronik verwendet [81,82]. Bhatia [83] berichtete eine Durchbruchspannung im Bereich von einigen MV/cm bei Aluminiumoxid-Schichten mit einer Dicke von ungefähr 105 nm, die mittels Hochleistungskathodenzerstäubung abgeschieden wurden. Außerdem wurden Schichten aus dem Stoffsystem Al-O für mögliche Anwendungen in der Medizintechnik aufgrund ihrer reduzierten Proteinadsorption gegenüber Stahl vorgeschlagen [84].

Die Herausforderung bei der Abscheidung besteht darin, die Keimbildung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu ermöglichen und gleichzeitig die Bildung von spinell-ähnlichem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder amorphen Phasen zu verhindern. Bei einer zu geringen Prozesstemperatur und/oder bei einer zu geringen Plasmadichte wird die spinell-ähnliche Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase synthetisiert (Tab. 1-3). Es zeigt sich, dass für die Synthese der rhomboedrischen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase eine Mindestenergie notwendig ist, bei deren Unterschreiten metastabile oder amorphe Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen abgeschieden werden.

Industriell werden rhomboedrische  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten hauptsächlich mit der chemischen Gasphasenabscheidung hergestellt. In CVD-Verfahren mit Plasmaaktivierung (engl. plasma assisted CVD, PACVD) konnte die Prozesstemperatur während der Abscheidung von rhomboedrischem  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf bis zu 580 °C reduziert werden [63,85]. Die Verfahren der physikalischen Gasphasenabscheidung ermöglichen ebenfalls die Synthese von rhomboedrischen  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten.

Verfahren	Prozessparameter				Charakterisierungs- methoden	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Phase	Ref.
	Prozess- gase	Plasma- dichte in W/cm <sup>2</sup>	Substrate	T <sub>S</sub> in °C			
CVD	AlCl <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , Ar, H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S	-	HM mit Ti(C,N)- Beschichtung	860, 1000	CUT, REM TEM, XRD	α α+κ	[86]
PACVD	AlCl <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Ar	0,8 - 2,2	HM teils mit TiN- Beschichtung, Si, Stahl, Cermet	600 - 800	ESMA GDOES REM TEM XRD	α α+γ γ	[63]
PACVD	AlCl <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , Ar	0,7 - 9,1	HM, Si, Stahl, TZM Superlegie- rung	500 - 620	GIXRD REM XPS	α α+γ γ	[85]

Tab. 1-3: Literaturübersicht zur Synthese von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels chemischer Gasphasenabscheidung. Die Abkürzung T<sub>S</sub> bezeichnet die Substrat- bzw. Prozesstemperatur. Die weiteren Abkürzungen der Charakterisierungsmethoden sind im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

### Metastabile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phasen

Cremer [87] publizierte Arbeiten, die zum grundsätzlichen Verständnis der Synthese von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und insbesondere spinell-ähnlichem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mittels reaktiver PVD-Abscheidung (DC, HF und gepulst) beigetragen haben. Schneider [88,89] zeigte, dass κ- bzw. θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten bei Substrattemperaturen zwischen 180 °C und 430 °C mit gepulster DC-Abscheidung und einem zusätzlichen HF-Magnetfeld zur Vergrößerung der Ionenstromdichte abgeschieden werden können. Die Substrattemperatur für die Abscheidung von kristallinen θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten konnte durch den Ionenbeschuss auf bis zu 180 °C reduziert werden. Sridharan [90] untersuchte das Wachstum der spinell-ähnlichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase in Abhängigkeit der Substrattemperatur von 200 °C bis 600 °C, der Substratvorspannung von -30 V bis -140 V und der Ionenflussdichte, welche durch die Leistung an einer zwischen Target und Substrat montierten Spule eingestellt werden konnte. Bei geringen Ionenflüssen und geringen Substratvorspannungen bildete sich eine amorphe Schicht. Eine Vergrößerung des Ionenflusses und/oder der Substrattemperatur führte zum Wachstum einer spinell-ähnlichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase. Bobzin [79] untersuchte das Wachstum einer spinell-ähnlichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase mittels bipolar gepulster Kathodenzerstäubung in Abhängigkeit des Sauerstoffgasflusses bei einer Substrattemperatur von 650 °C. Die maximale Härte wurde bei solchen Prozessbedingungen erhalten, bei denen zwar die Schichten nicht jedoch die metallische Targetoberfläche oxidiert war.

### Stabile rhomboedrische α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase

Die Synthese von rhomboedrischem α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei Substrattemperaturen von 500 °C oder darunter mittels PVD-Verfahren ist weiterhin eine Herausforderung. Um dies zu realisieren, werden in der Literatur diverse Ansätze verfolgt. Ein Ansatz benutzt eine Kombination aus thermischer und kinetischer Energie. Die thermische Energie kann mit einer Substratheizung erhöht werden. Die kinetische Aktivierung erfolgt über den Zerstäubungsprozess und/oder das Anlegen einer zusätzlichen Substratvorspannung. Die hochionisierenden PVD-Prozesse, wie z.B. die Lichtbogenverdampfung, führen im Vergleich zur Hochleistungskathodenzer-

stäubung zu mehr und höher geladenen Metall- und Nichtmetall-Ionen. Bei diesen Verfahren werden nicht nur das Arbeitsgas und die Reaktivgase ionisiert, sondern es bilden sich sowohl einfach als auch höher geladene Metall-Ionen. Diese Ionen haben oft durch den PVD-Prozess eine hohe kinetische Energie und das Anlegen einer Substratvorspannung führt zu einem zusätzlichen Effekt [91,92]. Im Vergleich zur klassischen Hochleistungskathodenzerstäubung kommt es zu einem höheren Ionisierungsgrad des Plasmas und zu einer erhöhten kinetischen Energie der schichtbildenden Teilchen.

Li [82] berichtete über die erfolgreiche Abscheidung eines Phasengemisches aus  $\alpha$ - und  $\theta$ - oder  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei einer Substrattemperatur von 250 °C. Für die Abscheidung der Schichten wurde eine Kombination aus einem gepulsten DC-Prozess und einer magnetischen Ionenfalle zur Erhöhung der Plasmadichte oberhalb der Substrate verwendet. Es wurde gezeigt, dass sowohl die Erhöhung der Ionenenergie als auch die Erhöhung der Substrattemperatur zur Bildung von kristallinen Phasen führte. Zywitzki [93] zeigte, dass die Abscheidung von rhomboedrischen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten mittels gepulster reaktiver Hochleistungskathodenzerstäubung auf Stahl bei einer Substrattemperatur von 760 °C möglich war. Bei einer Substrattemperatur von 480 °C hat sich eine spinell-ähnliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase gebildet und bei einer Substrattemperatur von 690 °C ein Phasengemisch aus rhomboedrischem  $\alpha$ - und spinell-ähnlichem  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Selinder [91] hat nachgewiesen, dass rhomboedrische  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten bei einer Substrattemperatur von 650 °C mittels gepulster Hochleistungskathodenzerstäubung (engl. high power impulse magnetron sputtering system, HIPIMS) abgeschieden werden können. Bei einer Substrattemperatur von 460 °C und einer Substratvorspannung von -300 V konnten rhomboedrische  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten mittels gefilterter Lichtbogenverdampfung synthetisiert werden [94]. Brill [92] nutzte ebenfalls die gefilterte Lichtbogenverdampfung zur Herstellung von rhomboedrischen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf Inconel-Substraten bei einer Substrattemperatur von ungefähr 650 °C. Des Weiteren wird in der Publikation von Brill ein Diagramm gezeigt, welches die mittlere Ionenenergie und die Substrattemperatur mit der sich ausbildenden Phase korreliert (Abb. 1-9).

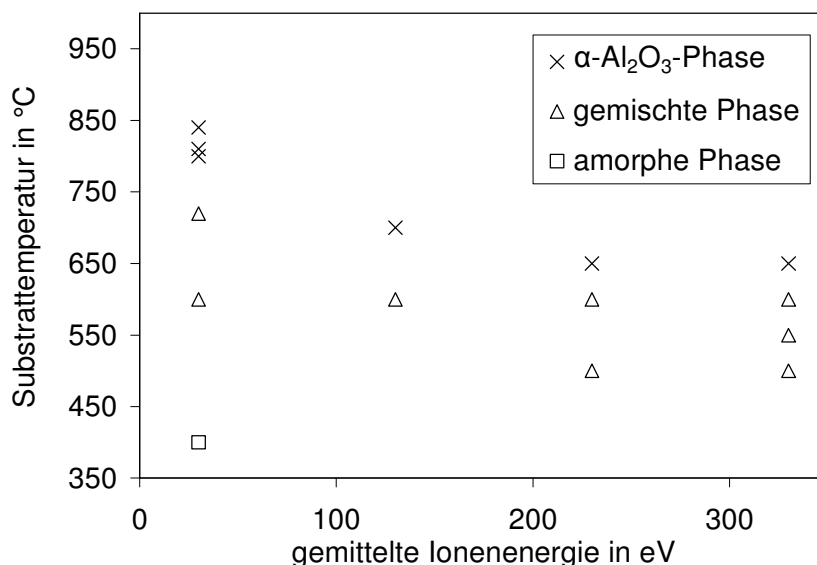


Abb. 1-9: Zusammenhang nach Brill [92] zwischen der gemittelten Ionenenergie, der Substrattemperatur und der sich ausbildenden Phase bei der Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten mittels gefilterter Lichtbogenverdampfung.

In diesem Diagramm spiegelt sich die Korrelation zwischen notwendiger Mindestenergie und der durch die Substratvorspannung eingebrachten kinetischen Energie bzw. der durch die Substrattemperatur eingebrachten thermischen Energie wieder. Cloud [95] hat rhomboedrische  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf Ni-beschichtete Gitternetze mit invertierter zylindrischer AC-Kathodenzerstäubung und einer Schichtdicke von 100 nm bei einer Substrattemperatur von 480 °C und einer Substratvorspannung von -35 V abgeschieden. In TEM-Untersuchungen zeigte sich, dass eine Vergrößerung der Schichtdicke zur Bildung von einem Phasengemisch aus rhomboedrischem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und spinell-ähnlichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  führte. Als mögliche Erklärungen dafür wurde der Einfluss von Spannungen oder eine Veränderung der Targetoberfläche während des Abscheidungsprozesses angegeben. In theoretischen Modellierungen zeigte Ashenford [96], dass sowohl Sauerstoff- bzw. Aluminium-Zwischengitteratome/Leerstellen als auch Fe-Fremdatome die Stabilität der rhomboedrischen Al-O-Phase zugunsten der metastabilen  $\kappa$ -Phase reduzieren. Daraus lässt sich schließen, dass sich die rhomboedrische Al-O-Phase nur dann ausbildet, wenn die Defektdichte minimal und die Keimbildungs- bzw. Wachstumsbedingungen passend sind. Für das „Lage für Lage“-Wachstum einer Schicht ist eine gewisse Mobilität der Adatome, vor allem der Adatome nahe von Kanten entsprechender inselförmiger Bereiche, notwendig. Die Atome müssen die Schwöbel-Barriere überwinden, um auf eine energetisch günstigere Ebene zu kommen [97,98]. Ashenford zeigte, dass die Schwöbel-Barriere durch Defekte wie zum Beispiel Sauerstoff-Leerstellen in den Inseln oder im Substrat vergrößert wird und es zu einem dreidimensionalen Wachstum zum Beispiel pyramidenförmig kommt. In Veröffentlichungen von Sarakinos [99,100] wurde der Einfluss der Energie eines nahezu mono-energetischen Strahls von  $\text{Al}^+$ -Ionen auf das Wachstum von rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten untersucht. Bei einer Substratvorspannung zwischen 0 und -40 V kam es zur Ausbildung von metastabilem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (bevorzugt spinell-ähnliches  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Eine Substratvorspannung zwischen -40 V und -200 V führte zur Bildung von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Experimente wurden durch TRIM (engl. transport of ions in matter) Simulationen unterstützt, bei denen die Mittelwerte der statistisch verteilten Eindringtiefen der  $\text{Al}^+$ -Ionen in Abhängigkeit der  $\text{Al}^+$ -Ionenenergie in rhomboedrischem bzw. spinell-ähnlichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  berechnet wurde [101]. Die Anzahl der  $\text{Al}^+$ -Ionen mit einer Eindringtiefe  $> 0,4$  nm nahm mit der Ionenenergie zu und war in spinell-ähnlichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  größer als in rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Neben dieser Subplantation könnte auch eine Verdichtung, die Erzeugung von Defekten oder eine Dissoziation von Clustern eine entscheidende Rolle gespielt haben. Li [102] untersuchte in einer theoretischen Arbeit die Phasenstabilität von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und spinell-ähnlichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Abhängigkeit der Temperatur und der Kristallitgröße. Sie stellten fest, dass für die Bildung und das Wachstum von rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten eine minimale Kristallitgröße notwendig war. Je höher die Temperatur, umso größer war die minimal notwendige Kristallitgröße. Bei Raumtemperatur wurden spinell-ähnliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristallite mit einem Durchmesser  $< 15$  nm stabilisiert.

Eine andere Möglichkeit für die Herstellung der rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase besteht darin, die metastabilen Phasen durch eine ex-situ Wärmebehandlung in die rhomboedrische  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase zu überführen [103,104]. Dieser Phasenübergang ist mit einer Volumenvergrößerung von ungefähr 9 % verbunden und die Bildung der rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase findet im Bereich von ungefähr 1000 °C bis 1100 °C statt (Abb. 1-4). Eine Übersicht über die Literatur zur Synthese von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten ist in Tab. 1-4 gezeigt.

Verfahren	Prozessparameter					Charakterisierungsmethoden	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phase	Ref.
	Target	Gas	Plasma	Substrat	T <sub>S</sub> in °C			
HF DC DMS	Al	Ar O <sub>2</sub>	P = 150 - 300 W p <sub>Ar</sub> = 0,35 Pa U <sub>S</sub> = -95 V	HM HSS	300 - 600	NI XRD	γ	[87]
gepulst DC + HF- Spule	Al	Ar O <sub>2</sub>	P = 0 - 300 W ν = 150 kHz p <sub>Ar</sub> = 3,65 Pa p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,053 Pa U <sub>S</sub> = -40, -70, -90 V	Si mit Stahl- Schicht	370 - 430	NI XPS XRD	κ θ	[88]
bipolar gepulst UBM + HF- Spule	Al	Ar O <sub>2</sub>	P = 343 W ν = 10 kHz U <sub>S</sub> = -30, -70, -140 V p <sub>Ar</sub> = 0,7 Pa p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,1 Pa	Si + SiO <sub>x</sub>	200 - 600	GIXRD NI RBS TEM	γ	[90]
bipolar gepulst DC	Al	Ar O <sub>2</sub>	P = 600, 800 W ν = 19,2 kHz p <sub>Ges</sub> = 0,2 Pa	HM teilw. mit TiAlN- Schicht	550, 650	NI, OES REM XRD	γ	[79]
bipolar gepulst UBM + Spule	Al	Ar O <sub>2</sub>	P = 100 W ν = 20 kHz p <sub>Ges</sub> = 0,93 Pa U <sub>S</sub> = -200 bis -400 V	Si	100 - 300	AFM, NI STRESS R, TEM XRD	α κ θ	[82]
DMS	Al	Ar O <sub>2</sub>	P = 16 kW p <sub>Ges</sub> = 0,1 Pa potentialfrei	Stahl	330 - 760	EDX, NI REM STRESS XRD	α γ	[93]
HI- PIMS	Al	Ar O <sub>2</sub>	P = 110 W P <sub>max</sub> = 6 kW ν = 1 kHz p <sub>Ges</sub> = 0,08 Pa U <sub>S</sub> = -40, -100 V	HM teilw. mit TiAlN- Schicht	550 - 650	EDX GIXRD REM TEM	α γ	[91]
gefil- tert ARC	Al	O <sub>2</sub>	I = 102,5 A p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,054 Pa U <sub>S</sub> = 0 bis -200 V	V-Folie Graphit	0 - 780	FIB, IR RBS TEM	α γ	[94]
gefil- tert ARC	Al	O <sub>2</sub>	I = 100 A U <sub>S</sub> = 0 bis -300 V	Inconel Pd/V- Folie	200 - 800	FTIR RBS TEM, XRD	α	[92]
invert. AC zylindr. UBM	Al	Ar O <sub>2</sub>	P = 6 kW ν = 40 kHz p <sub>Ges</sub> = 0,27 Pa U <sub>S</sub> = -35 V	Stahl TEM- Gitternet- ze mit Ni- Schicht	480	TEM	α γ	[95]

Tab. 1-4: Literaturübersicht zur Synthese von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels PVD. Dabei ist P<sub>HF</sub> die Kathodenleistung, p<sub>x</sub> der Partialdruck von Gas X, I der Strom und ν die Frequenz. Die weiteren Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

Ein weiterer Ansatz für die Abscheidung von rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten besteht darin, die Energieschwelle für die Nukleation der  $\alpha$ -Al-O-Phase zu erniedrigen [96,105]. Dafür wird die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf einer Nukleationsschicht epitaktisch abgeschieden. Die Nukleationsschicht muss denselben Gitteraufbau und ähnliche Gitterkonstanten wie rhomboedrisches  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufweisen. Die Keimbildung bzw. das Wachstum von rhomboedrischen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf der Nukleationsschicht ist dann bei reduzierten Substrattemperaturen möglich. Durch ein epitaktisches Wachstum von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird die Bildung von metastabilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phasen verhindert. Der Unterschied in den Gitterkonstanten zwischen der Nukleationsschicht und der rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase sollte möglichst gering sein, um die entstehenden Spannungen an der kohärenten Phasengrenze zu minimieren. Aus diesen Gründen wird als Nukleationsschicht oft Chromoxid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Eskolait) verwendet. Eskolait ist isostrukturell zu rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , besitzt keine metastabilen Phasen, lässt sich mit einem geringeren Aufwand experimentell herstellen und eignet sich daher hervorragend für eine epitaktische Nukleation von rhomboedrischem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Die Abweichung der Gitterkonstanten von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gegenüber rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt für die a-Achse 4,2 % und für die c-Achse 4,6 %. Aufgrund dieser kleinen Abweichung eignet sich die Kombination aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Vorlage und rhomboedrischer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht gut. Die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht reduziert die minimal notwendige Energie für die Nukleation von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sodass die während der Abscheidung in das System eingebrachte kinetische plus thermische Energie reduziert werden kann. Neben  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  als Vorlage sind noch andere Elemente wie zum Beispiel B, Cr, Fe, Gd, La, Mg, Ti und V denkbar, die ein rhomboedrisches Gitter vom Typ  $\text{M}_2\text{O}_3$  bilden. Ashenford [96] führte dazu erste Experimente mittels Molekularstrahlepitaxie durch. Es wurde gezeigt, dass es unter nahezu identischen Prozessparametern zur Ausbildung einer kristallinen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase kommt, wohingegen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  amorph aufwächst. Die Tatsache, dass kristallines  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bei einer geringeren Energie (kinetisch plus thermisch) aufwächst, ist eine wichtige Voraussetzung für diesen Ansatz. Außerdem wurde gezeigt, dass ein abrupter Übergang vom Wachstum einer kristallinen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht zu einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht, bei einer zu geringen Energie für das Wachstum von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zum Aufwachsen einer amorphen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht innerhalb einer Dicke von wenigen Nanometern bis zu wenigen zehn Nanometern führt. In theoretischen Modellierungen konnte Ashenford [96] zeigen, dass im Stoffsystem Al-O nur kleine Inseln bis zu einer Größe von ein paar 100 Atomen stabil sind. Hingegen sind im Cr-O-Stoffsystem nahezu unbegrenzt große Inseln wachstumsfähig. Es gelang nicht eine rhomboedrische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase bei einer Substrattemperatur  $\leq 500$  °C zu synthetisieren. Jin [106] verwendete diesen Ansatz für die Synthese einer 180 nm dicken  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf einer 120 nm dicken  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht mittels nicht-reaktiver HF-Kathodenzerstäubung von keramischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Targets bei einer Substrattemperatur von 400 °C. Andersson [105,107] gelang das Wachstum von rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten mittels reaktiver Kathodenzerstäubung von Aluminium-Targets bei einer Substrattemperatur von 400 °C und einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Nukleationsschicht. Eklund [108] untersuchte den Einfluss von unterschiedlich texturierten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Nukleationsschichten auf das Wachstum von rhomboedrischen  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten bei einer Substrattemperatur von 450 °C mittels induktiv gekoppelter Plasma-Kathodenzerstäubung. Sun [60] ging auf das Wachstum von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf einer (0001)-orientierten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Nukleationsschicht in Abhängigkeit der Substrattemperatur ein. Aryasomayajula [109] untersuchte die Adhäsion, die Härte, die Verschleißrate und den Reibungskoeffizienten von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\alpha$ - $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Nukleationsschicht. Ein anderer Ansatz für die Herstellung einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Nukleationsschicht wurde von Kohara [78] publiziert. Er oxidierte mit einem Plasma eine CrN-Schicht auf einem Hartmetall-Substrat. Durch die Oxidation im

Plasma bildete sich auf der Oberfläche eine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht. Auf dieser Nukleationsschicht wurde bei einer Substrattemperatur von 750 °C eine rhomboedrische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mittels reaktiver gepulster DC-Kathodenzerstäubung abgeschieden. Die Prozesstemperaturen können während dem epitaktischen Wachstum von rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten auf Nukleationsschichten aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reduziert werden und die Abscheidung auf temperaturempfindlichen Substraten wie zum Beispiel Schnellarbeitsstählen ist mit diesem Konzept möglich.

Verfahren	Prozessparameter					Charakterisierungsmethoden	Oxid-Phase	Ref.
	Target	Gas	Plasma	Substrat	$T_s$ in °C			
MBE	Al Cr	$\text{O}_2$	P = 300 W $p_{\text{O}_2} = 0,001$ Pa	Saphir Werkzeugstahl	300 - 700	RHEED XRD	$\alpha$ -Al $\alpha$ -Al/Cr	[96]
HF	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Ar	P = 150 W $p_{\text{Ges}} = 0,1$ Pa	Si + $\text{SiO}_x$ Saphir mit $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Schicht	RT - 600	AFM NI RBS XRD	$\alpha$ -Al $\theta$ -Al $\alpha$ -Cr	[106]
HF	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Ar	P = 80 - 100 W $p_{\text{Ar}} = 0,27$ Pa	Si + $\text{SiO}_x$ Hayness230 mit $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Schicht	280 - 560	TEM XRD	$\alpha$ -Al $\alpha$ -Cr	[105]
HF	Al $\text{Cr}_2\text{O}_3$	Ar $\text{O}_2$	P = 80 W $p_{\text{Ges}} = 0,33 -$ 0,67 Pa $p_{\text{O}_2} = 0,007 -$ 0,103 Pa	Si + $\text{SiO}_x$ mit $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Schicht	300, 500	ERDA XRD	$\alpha$ -Al $\gamma$ -Al $\alpha$ -Cr	[107]
ICP	Al Cr		P = 150 W $p_{\text{Ar}} = 0,7$ Pa $p_{\text{O}_2} = 0,1$ Pa $U_s = -50$ V	Si+ $\text{SiO}_x$ mit $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Schicht	450	REM TEM XRD	$\alpha$ -Al $\alpha$ -Cr	[108]
invert. AC zylindr. UBM	2 x Al 2 x Cr	Ar $\text{O}_2$	P = 4, 5, 6 kW $U_s = -35$ V	Si	350	AFM COF EDS NI TEM	$\alpha$ -Al $\gamma$ -Al $\alpha$ -Cr	[109]
gepulst DC UBM	Al	Ar $\text{O}_2$	P = 1,9 - 2,4 kW $\nu = 250$ kHz $p_{\text{Ges}} = 0,5$ Pa $U_s = -100,$ -300 V	HM mit $\text{CrN}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ - Schicht, Si	600 - 750	NI REM TEM XRD	$\alpha$ -Al $\gamma$ -Al $\alpha$ -Cr	[78]

Tab. 1-5: Literaturübersicht zur Synthese von Schichten in der Al-O-Phase mittels physikalischer Gasphasenabscheidung unter Verwendung einer Nukleationsschicht. Die weiteren Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis erläutert.



## B) Schichten aus dem Stoffsystem Cr-O

Ginsberg und Zum Gahr [110] untersuchten die mechanischen und tribologischen Eigenschaften von Cr-Schichten. Teixeira [111] präsentierte eine mögliche Anwendung von Cr-O-Schichten als Absorptionsschichten für thermische Solarkollektoren und Lai [112] als Phasenverschiebungsmasken für die Photolithographie. Aufgrund ihrer mechanischen Eigenschaften werden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schutzschichten für Digital-Kassetten verwendet [113]. Große technische Relevanz hat die Oxidation von Fe-Cr-Stählen, bei denen eine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht als Passivierung verwendet wird [114].

Schichten aus dem Stoffsystem Cr-O können mittels Gasphasenabscheidung oder Oxidation von Cr-haltigen Substraten hergestellt werden. Zhang [115] hat 1 bis 8 Cr-O-Monolagen auf (111)-Pt mittels Verdampfung im Ultrahochvakuum abgeschieden. Innerhalb der ersten zwei Monolagen bildete sich eine  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ -Phase aus und nach 3 Monolagen wurde eine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase gebildet. Somit zeigen bereits sehr dünne Cr-O-Schichten einen kristallinen Aufbau. Ähnliche Ergebnisse wurden von Maetaki [116,117] auf einem (100)-Cu-Substrat und von Priyantha [117] auf einem (111)-Ag-Substrat gefunden. Contoux [118] schied  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten mittels DC-Kathodenzerstäubung bei einer Substrattemperatur im Bereich von 200 °C bis 500 °C ab. Bei Substrattemperaturen größer als 300 °C konnten kristalline  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten mittels Röntgenfeinstrukturbeugung nachgewiesen werden. Wang [119] publizierte eine Studie über den Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks und der Substratvorspannung auf die Textur von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten, die mittels Hochleistungskathodenzerstäubung hergestellt wurden. Hones [120] berichtete über die Herstellung von kristallinen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten bei einer Substrattemperatur von ungefähr 257 °C mittels HF-Kathodenzerstäubung. Die Korngröße wurde aus den Röntgenfeinstrukturmessungen berechnet und es wurde eine Zunahme sowohl mit der Substrattemperatur als auch mit der Substratvorspannung gefunden. Pang [121] untersuchte die Grenzflächenstruktur zwischen einer Cr-Schicht und einer darauf folgenden  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht, die mittels HF-Kathodenzerstäubung bei einer Substrattemperatur von 200 °C in einer Ar-O-Atmosphäre abgeschieden wurden. Die Grenzfläche bestand aus nanokristallinen Clustern und amorphen Phasenanteilen. Audronis [122] berichtete über die Abscheidung von kristallinen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten bei einer Substrattemperatur von 90 °C mittels gepulster DC-Kathodenzerstäubung. Barshilia [123] publizierte eine Arbeit über die erfolgreiche Herstellung von kristallinen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten mit amorphen Phasenanteilen mittels bipolarer gepulster Hochleistungskathodenzerstäubung bei einer Substrattemperatur von 60 °C und einer Substratvorspannung von -50 V. Die Verwendung des gepulsten Prozesses erlaubte eine deutliche Reduktion der Substrattemperatur während der Abscheidung von kristallinen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten.

Kristalline oder amorphe Cr-O-Schichten wurden durch Oxidation von Chrom in Luft oder in korrosiven Medien gebildet. Maurice [124] untersuchte die Oxidation einer Cr (110)-Oberfläche bei einer Temperatur von 27 °C und 352 °C. Bei einer Temperatur von 27 °C bildete sich eine 0,9 nm dicke und bei 352 °C eine 4,6 nm dicke  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht. Die 4,6 nm dicke  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht zeigte einen Übergang von einem zweidimensionalen Wachstum einer adsorbierten Schicht hin zu einem dreidimensionalen Wachstum einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht in der rhomboedrischen Phase. Kitamura [125] untersuchte mittels Raman-Spektroskopie die Eigenspannungen von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten, welche durch Oxidation eines austenitisch-ferritischen Stahls bei 900 °C gebildet wurden. Geng [126] untersuchte das Oxidationsverhalten einer mittels Kathodenzerstäubung hergestellten Dünnschicht und konnte die Bildung einer Schutzschicht nachweisen, welche  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  enthielt. Rao [127] berichtete über die Bildung von einer bisher unbekanntem kfz  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase auf {100}-orientierten Oberflächen und über die Bildung einer rhomboedrischen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase auf {110}-orientierten Oberflächen von

Würfeln aus Cr im Nanometermaßstab. In Tab. 1-6 ist eine Literaturübersicht zur Synthese von Cr-O-Schichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung dargestellt.

Verfahren	Prozessparameter					Charakterisierungsmethoden	Phase	Ref.
	Target	Gas	Plasma	Substrat	T <sub>S</sub> in °C			
HF	Cr	Ar O <sub>2</sub>	P = 50/200 W p <sub>Ges</sub> = 0,89 Pa U <sub>S</sub> = 0	Si Glas	-	MS REFLT TRANSM UPS XPS XRD	a	[128]
DC	Cr	Ar O <sub>2</sub>	p <sub>Ar</sub> = 0,2 Pa	Stahl	200 - 500	Dichte XPS XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[118]
UBM	-	O <sub>2</sub>	U <sub>S</sub> = -70 bis -120 V	Stahl	-	ESCA HRC HV REM XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[119]
HF	Cr	Ar O <sub>2</sub>	P/A = 66,3 kW/m <sup>2</sup> p <sub>Ges</sub> = 0,1 Pa	Si HSS Glas	87 - 287	AFM ELLIP ESMA NI XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[120]
HF	Cr	Ar O <sub>2</sub>	P = 350 W p <sub>Ges</sub> = 0,1 Pa	Stahl	200	AFM Opt REM TEM	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[121]
gepulst DC	Cr	Ar O <sub>2</sub>	P = 1200 W p <sub>Ges</sub> = 1,33 Pa ν = 130 - 250 kHz U <sub>S</sub> = 0 bis -40 V	Si	90	NI REM XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[122]
bipolar gepulst DC UBM	Cr	Ar O <sub>2</sub>	P = 300 W p <sub>Ges</sub> = 0,1 Pa ν = 100 kHz U <sub>S</sub> = -50 V	Si Stahl	60	AFM ELLIP NI Raman XPS XRD	a Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[123]

Tab. 1-6: Literaturübersicht zur Synthese von Cr-O-Schichten in der rhomboedrischen Phase. Dabei ist P<sub>HF</sub> die Kathodenleistung, p<sub>X</sub> der Partialdruck von Gas X, p<sub>Ges</sub> der Gesamtgasdruck, U<sub>S</sub> die Substratvorspannung, ν die Frequenz und P/A die Leistungsdichte. Die weiteren Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

Neben der beschriebenen Abscheidung mittels PVD-Methoden und/oder einer Oxidation können Cr-O-Schichten mittels CVD [129-132] oder Plasmaspritzen [133-136] hergestellt werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass kristalline  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten in der rhomboedrischen Phase bei sehr geringen Substrattemperaturen von deutlich unter  $100\text{ }^\circ\text{C}$  mittels physikalischer Gasphasenabscheidung hergestellt werden können.

### 1.3.2 Ternäre Stoffsysteme

Die Entwicklung von fortgeschrittenen oxidischen Werkstoffen, mit Gitterstrukturen ähnlich zu der von Korund, führte zu ternären Stoffsystemen vom Typ Al-O-X, wobei X ein Metall oder ein Nichtmetall sein kann. Die Zugabe einer metallischen Komponente zum Stoffsystem Al-O wurde von Schwingenschlögl [137] und von Wallin [138] untersucht. Schwingenschlögl untersuchte systematisch den Einfluss einer Substitution der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen durch die Ionen der 3d Übergangsmetalle von Ti bis Zn. In der Arbeit wurde gezeigt, dass die rhomboedrische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase durch alle 3d Übergangsmetalle, außer Zn, stabilisiert wird. In der Publikation von Wallin wird untersucht, wie sich die relative Stabilität von rhomboedrischem und monoklinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch die Zugabe von Additiven ändert.

Der Ansatz basiert darauf das binäre Al-O-Stoffsystem zu einem ternären Stoffsystem zu erweitern. Das dritte Element muss dabei so gewählt werden, dass sein Oxid isostrukturell zu rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist, die rhomboedrische Phase stabilisiert, die notwendige Mindestenergie reduziert und die Nukleation unterstützt wird. Also Elemente deren Oxide mit rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei niedriger Temperatur in Mischungen eine rhomboedrische Phase über einen weiten Mischungsbereich bilden und die sich bei höherer Temperatur nicht entmischen. Mögliche Elemente, die ein rhomboedrisches Gitter vom Typ  $\text{M}_2\text{O}_3$  bilden, sind B, Cr, Fe, Gd, La, Mg, Ti und V.

#### A) Schichten aus dem Stoffsystem Al-Cr-O

Die Synthese der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase erfolgt durch eine Kombination der beiden binären Stoffsysteme Al-O und Cr-O zum ternären Stoffsystem Al-Cr-O [139]. In den beiden binären Stoffsystemen kommt es zur Ausbildung einer rhomboedrischen Phase mit dem Raumgitter  $R\bar{3}c$  und einer  $\text{M}_2\text{O}_3$  Stöchiometrie (M = Al oder Cr). Das Design neuer Materialien kann auch vom klassischen Holleck'schen Dreieck abgeleitet werden [140-142]. Das Holleck'sche Dreieck klassifiziert Hartstoffe und ihre Eigenschaften nach den Bindungsanteilen der metallischen, kovalenten und ionischen Bindung (Abb. 1-10). Die Position der Materialien  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , AlN und CrN ist hervorgehoben, denn sie stellen die Randphase für die in dieser Forschungsarbeit hergestellten Schichten dar. Den drei Bindungstypen werden die in Abb. 1-10 gezeigten charakteristischen Eigenschaften zugeordnet.

Die simultane PVD-Abscheidung zweier oxidischer Hartstoffe mit derselben Gitterstruktur kann zum Wachstum von neuen metastabilen Nanokomposit-Schichten oder Mischkristallverfestigten Schichten führen [39]. Die Eigenschaften der Al-Cr-O-Schichten stellen aufgrund von ionischen und kovalenten Bindungsanteilen einen guten Kompromiss zwischen thermischer Stabilität, chemischer Trägheit, Hochtemperatur-Zähigkeit und Härte dar. Die physikalische Gasphasenabscheidung erlaubt es aufgrund der Kombination aus thermischer und kinetischer Energie, einphasige metastabile rhomboedrische  $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ -Schichten bei Substrattemperaturen deutlich unterhalb von  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  abzuscheiden. Witthaut [139] berichtete über die Abscheidung von rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ -Schichten mittels simultaner reaktiver Kathodenzerstäubung von einem Al-Target im HF-Modus und einem Cr-Target im DC-Modus bei einer Substrattemperatur von  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . In einer Patentanmeldung aus dem

Jahr 2008 von D. Kurapov mit der internationalen Patentnr. WO 2010/040494 A1 wird über die Synthese von kubischen  $(Al,Cr)_2O_3$ -Schichten mittels Lichtbogenverdampfung an einer Industrieanlage von Oerlikon Balzers berichtet.

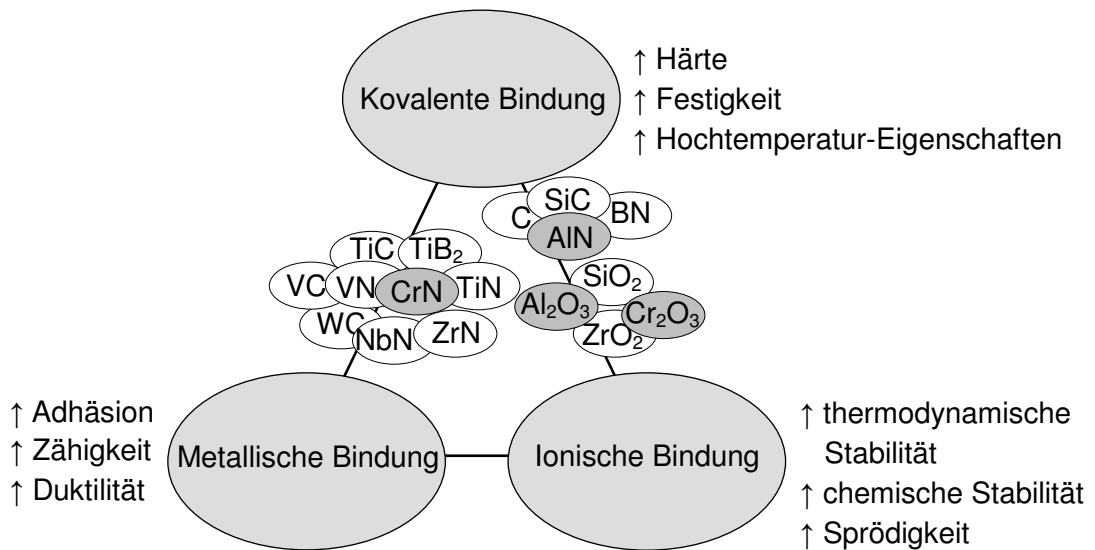


Abb. 1-10: Einordnung der Hartstoffe nach ihren chemischen Bindungen im Holleck'schen Dreieck [140,141]. Die ausgewählten Eigenschaften werden durch den jeweiligen Bindungstyp erhöht ↑.

Eine Übersicht über die in diesem Abschnitt angesprochene Literatur ist in Tab. 1-7 gegeben.

Verfahren	Prozessparameter					Charakterisierungsmethoden	Oxid-Phase	Ref.
	Target	Gas	Plasma	Substrat	T <sub>S</sub> in °C			
MBE	Al Cr	O <sub>2</sub>	P = 300 W p <sub>O2</sub> = 0,001 Pa	Saphir Werkzeugstahl	300 - 700	RHEED XRD	α-Al α-Al/Cr	[96]
HF/DC	Al Cr	Ar O <sub>2</sub>	P = 0 - 300 W p <sub>Ar</sub> = 0,34 Pa p <sub>O2</sub> = 0,024 - 0,19 Pa U <sub>S</sub> = -90 V	HM	500	AES XPS XRD	γ-Al α-Cr α-Al/Cr	[139]
gepulst ARC	Al/Cr	O <sub>2</sub>	I = 100 - 200 A p <sub>Ges</sub> = 2 - 3 Pa U <sub>S</sub> = -40 bis -150 V	HM	550	NI RBS REM XRD	α-Al/Cr	[143]

Tab. 1-7: Literaturübersicht zur Synthese von Schichten in der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase mittels physikalischer Gasphasenabscheidung. Die Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

Ramm [143] benutzte gepulste Lichtbogenverdampfung für die Abscheidung von rhomboedrischen  $\alpha-(Al_{1-x},Cr_x)_2O_3$ -Schichten bei einer Substrattemperatur von 550 °C. Es wurde gezeigt, dass höhere Al-Zugaben zu amorphen Schichten in der Röntgenfeinstrukturbeugung

führen. Ashenford [96] zeigte die Abscheidung von rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_2O_3$ -Schichten mittels Molekularstrahlepitaxie mit einem minimalen  $Cr/(Al+Cr)$ -Verhältnis von 0,65. Ein höherer Al-Anteil führte zu einem Wachstum von röntgenamorphen Schichten.

## B) Thermodynamische Grundlagen aus dem Stoffsystem Al-Cr-O

Die Solidus- und die Liquiduslinie des  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -Stoffsystems wurden bisher nur von Bunting [144] experimentell untersucht. Unterhalb der Soliduslinie entsteht zunächst ein einphasiger rhomboedrischer  $(Al_{1-x},Cr_x)_2O_3$ -Mischkristall, der sich bei weiterer Temperaturabsenkung in einen Al-reichen und einen Cr-reichen rhomboedrischen Al-Cr-O-Mischkristall entmischt. Es handelt sich um eine Phasenumwandlung im festen Zustand. Diese Entmischung beginnt erst unterhalb einer kritischen Temperatur in einem bestimmten Konzentrationsbereich. Von Neuhaus [145] wurde ein  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -Zustandsdiagramm mit einer kritischen Temperatur von 800 °C bei einer  $Cr_2O_3$ -Konzentration von 35 Mol% und einem Druck von 1961 bar veröffentlicht. In einer Veröffentlichung von Schultz und Stubican [146] wurde ein  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -Zustandsdiagramm publiziert, welches ursprünglich aus der Forschungsarbeit von Barks stammt. In einer Publikation von Roy und Barks [147] wurde ein weiteres  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -Zustandsdiagramm mit einer kritischen Temperatur von 945 °C bei einer  $Cr_2O_3$ -Konzentration von 45 Mol% bei einem Druck von 1000 bar veröffentlicht. Jacob [148] bestimmte experimentell die elektrochemische Aktivität von  $Cr_2O_3$ , berechnete die elektrochemische Aktivität von  $Al_2O_3$  mittels der Gibbs-Duhem Relation und leitete daraus ein  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -Zustandsdiagramm mit einer kritischen Temperatur von 900 °C bei 44 Mol%  $Cr_2O_3$  und einem Druck von 1 bar ab. Chatterjee [149] berechnete aus den Aktivitätsdaten von Jacob ein Druck- und Temperaturabhängiges Zustandsdiagramm mit einer kritischen Temperatur zwischen 945 °C und 989 °C bei einer Konzentration zwischen 44 Mol% und 45 Mol%  $Cr_2O_3$  und einem Druck zwischen 1 bar und 50000 bar. Von Sitte [150] wurde eine Arbeit zur elektromotorischen Kraft im  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$  Stoffsystem veröffentlicht. Daraus wurde ein  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -Zustandsdiagramm mit einer kritischen Temperatur von 1250 °C bei einer Konzentration von 34 Mol%  $Cr_2O_3$  und einem Druck von 1 bar berechnet. Sitte hat im Vergleich zur Arbeit von Roy und Barks bzw. Neuhaus eine um ca. 300 K höhere kritische Temperatur gemessen. Diese Abweichung erklärt Sitte damit, dass Roy und Barks bzw. Neuhaus bei einem Druck von 1000 bar bzw. 2000 bar gemessen haben. Im Vergleich zu den reinen Stoffen, ist das Molare Volumen des einphasigen Mischkristalls größer und somit führt ein höherer Druck zu einer geringeren kritischen Temperatur. Degterov und Pelton haben neue theoretische Berechnungen, basierend auf den Daten von Roy und Barks, durchgeführt und daraus ein  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -Zustandsdiagramm mit einer kritischen Temperatur von 945 °C bei einer  $Cr_2O_3$ -Konzentration von 45 Mol% und einem Druck von 1000 bar abgeleitet [151]. Kim und Sanders [152] haben die Daten von Sitte erneut ausgewertet und daraus ein Zustandsdiagramm berechnet. Von Murakami [153] wurde ein „metastabiles“ Zustandsdiagramm mit einer kritischen Temperatur von 1325 °C bei einer Konzentration von 50 Mol%  $Cr_2O_3$  und einem Druck von 1 bar publiziert. Außerdem wurde gezeigt, dass die kritische Temperatur durch das Erhöhen der Haltezeit von 10 h auf 500 h von 1325 °C auf 1200 °C erniedrigt werden konnte. Die Daten von Sitte wurden in einer theoretischen Arbeit von Besmann [154] erneut ausgewertet und ein Zustandsdiagramm mit einer kritischen Temperatur von 1295 °C bei einer Konzentration von 35 Mol% und einem Druck von 1 bar gezeigt. Bei Temperaturen oberhalb von 1295 °C tritt keine Entmischung mehr auf und es bildet sich ein einphasiger rhomboedrischer  $(Al_{1-x},Cr_x)_2O_3$ -Mischkristall über den gesamten Bereich der chemischen Zusammensetzung (stabile Phase). Wenn die Bereiche des einphasigen rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_2O_3$ -Mischkristalls bzw. die Bereiche der Entmischung in

Abhängigkeit der Temperatur und der Zusammensetzung systematisch aufgetragen werden, erhält man das  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Zustandsdiagramm. Das in Abb. 1-11 dargestellte  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Zustandsdiagramm zeigt zwei wichtige Phasenfelder: eine Mischungslücke und einen einphasigen Mischkristall [150,152,154].

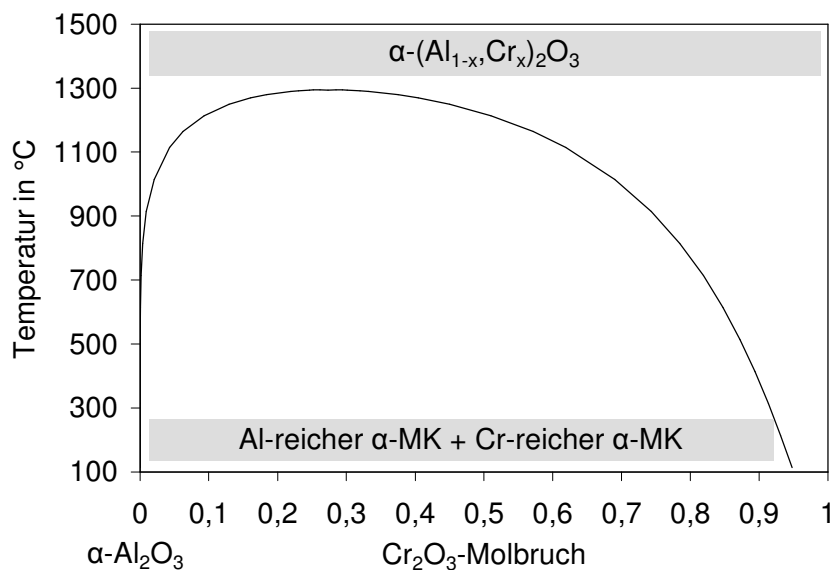


Abb. 1-11: Al-Cr-O-Zustandsdiagramm bei einem Druck von 1 bar [154].

Bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes von ungefähr 1295 °C bei 1 bar bildet sich eine Mischungslücke, d.h. es bildet sich ein Phasengemisch aus einem Al-reichen und einem Cr-reichen rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x},\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ -Mischkristall. Die Löslichkeitsgrenze für Al im Cr-reichen Mischkristall und die Löslichkeitsgrenze für Cr im Al-reichen Mischkristall nehmen entlang der eingezeichneten Phasengrenzen mit abnehmender Temperatur ab. Die Abkühlung eines Mischkristalls mit der kritischen Konzentration führt zu einem direkten Übergang des stabilen rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x},\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ -Mischkristalls in den instabilen Zweiphasen-Bereich. Sitte [150], Kim und Sanders [152] und Besmann [154] beschrieben das Zustandsdiagramm mit unterschiedlichen kritischen Temperaturen und Mischungslücken.

### C) Schichten aus dem Stoffsystem Al-O-N

Die Zugabe eines Nichtmetalls X zum Stoffsystem Al-O-X ist in der Literatur ausführlich beschrieben, wobei oft Stickstoff gewählt wurde. Es wurden in der Arbeit von Dehuang und Liang [155] Al-O-N-Schichten mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung in einer Argon-Sauerstoff-Atmosphäre abgeschieden. Es zeigte sich, dass das O/N-Verhältnis in den Schichten wesentlich größer war als nach den eingestellten Gasflüssen zu erwarten gewesen wäre. Eine Publikation von Richthofen und Domnick [156] zeigte die Synthese von Al-O-N-Schichten bei einer Substrattemperatur von 190 °C mittels HF-Kathodenzerstäubung. Die Sauerstoff-reichen Schichten zeigten eine nanokristalline spinell-ähnliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase und die Stickstoff-reichen Schichten eine hexagonale Phase ähnlich zu der von AlN. Cremer [73] untersuchte das Anwendungspotential von Al-O-N-Schichten für Diffusionsbarrieren bei hohen Temperaturen. Die Schichten wurden mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung hergestellt und die Al-O-N-Schichten wiesen nach dem Glühen (4 Stunden bei 1100 °C) eine amorphe Struktur auf. Zabinski [157] diskutierte die Anwendung von Al-O-N-Schichten als mögliche Matrix für Festschmierstoffe. Sie stellten kristalline Al-O-N-Schichten mittels Laserablation und Ionenbeschuss bei einer Substrattemperatur von 330 °C her.

## D) Schichten aus dem Stoffsystem Cr-O-N

Im Folgenden werden kurz ausgewählte Eigenschaften des Stoffsystems Cr-O-N dargestellt. Navinsek und Panjan [158] publizierten eine Arbeit über die Abscheidung und die Oxidationsbeständigkeit von Cr-O-N-Schichten mit ungefähr 10 At.% Sauerstoff in der kubischen CrN-Phase. Die Schichten wurden reaktiv in einer Ar-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei einer Substrattemperatur von 200 °C mittels einer Plasmastrahl-Quelle und einem Cr-Target abgeschieden. Castaldi [159] untersuchte den Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Struktur, Morphologie und Oxidationsbeständigkeit von Cr-O-N-Schichten, die mit reaktiver Lichtbogenverdampfung bei einer Substrattemperatur von 480 °C hergestellt wurden. Die Cr-O-N-Schichten mit einem Sauerstoffgehalt von bis zu 35 At.% sind in einer kubischen CrN-Phase aufgewachsen. Bei einem Sauerstoffgehalt von 58 At.% bildete sich eine rhomboedrische Phase mit 2 At.% Stickstoff. Collard [160] untersuchte Cr-O-N-Schichten, die mittels Hochleistungskathodenzerstäubung bei einer Substrattemperatur von 400 °C in einer reaktiven Ar-O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Atmosphäre hergestellt wurden. Schichten, die weniger als 5 At.% Stickstoff enthielten, sind in der rhomboedrischen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase kristallisiert. Bei einem Stickstoffgehalt von ca. 12 At.% gab es einen Übergang von der rhomboedrischen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase in die kubische CrN-Phase. In der Publikation von Suzuki [161] wurden Cr-O-N-Schichten mittels gepulster Laserablation bei einer Substrattemperatur von 400 °C hergestellt. Suzuki konnte kubische Cr-O-N-Schichten mit einem maximalen Sauerstoffgehalt von bis zu 46 At.% synthetisieren.

## E) Schichten aus dem Stoffsystem Al-Cr-N

In diesem Kapitel werden die für diese Arbeit wichtigen Aspekte des Stoffsystems Al-Cr-N vorgestellt. Schichten auf Basis des Stoffsystems Al-Cr-N gehören aufgrund einer hohen Härte und Oxidationsstabilität zu den Standardschneidstoffen in der Werkzeugindustrie [162]. Bei einem geringen Al-Gehalt bildet sich eine kubische NaCl-Gitterstruktur mit der Raumgruppe Fm $\bar{3}$ m aus [163]. Eine Erhöhung des Al-Gehalts  $x$  in Al <sub>$x$</sub> Cr<sub>1- $x$</sub> N auf Werte zwischen 0,6 und 0,7 führt zu einem Phasengemisch aus einer hexagonalen und einer kubischen Phase oder zu einem einphasigen hexagonalen Gitteraufbau [164,165]. Die hexagonale AlN-Phase besitzt eine ZnS-Wurtzit Struktur mit einer P6<sub>3</sub>mc-Raumgruppe [163]. Die Mikrohärtigkeit der Al <sub>$x$</sub> Cr<sub>1- $x$</sub> N-Schicht nimmt mit zunehmendem Al-Gehalt bis zur Löslichkeitsgrenze bei  $x \approx 0,65$  zu und anschließend wieder ab [165,166]. Mayrhofer [164] hat die Phasenanteile in Abhängigkeit der Glühtemperatur während einer Wärmebehandlung und in Abhängigkeit des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses sowohl für die kubische als auch für die hexagonale Phase systematisch untersucht und schematisch skizziert. Der Einfluss eines Ionenbeschusses auf die mechanischen Eigenschaften wurde systematisch von Ulrich [167] untersucht. Die Dichte von AlN in einer ZnS-Wurtzit Phase beträgt 3,26 g/cm<sup>3</sup> und die von kfz CrN 5,90 g/cm<sup>3</sup> [56].

### 1.3.3 Höherkomponentige Stoffsysteme

Die Verwendung von Schichten mit mehr als 3 Komponenten für hochbeanspruchte Bauteile wie zum Beispiel Werkzeuge in der Metallzerspanung basiert auf der Tatsache, dass es zu einer erhöhten Oxidationsbeständigkeit, einem reduzierten tribo-chemischen Verschleiß, einer Mischkristallhärtung und einer Korngrößenreduktion durch die Kombination von ausgewählten Elementen kommt [168]. Der Fokus von diesem Kapitel liegt auf dem Stoffsystem Al-Cr-O-N, wobei auch eine kurze Übersicht über die für diese Arbeit relevanten Eigenschaften des Stoffsystems Al-Cr-Si-O-N gegeben wird.

## A) Schichten aus dem Stoffsystem Al-Cr-O-N

In den letzten Jahren hat in den quaternären Stoffsystemen vor allem das Stoffsystem Al-Cr-O-N ein großes wissenschaftliches Interesse hervorgerufen [169-174]. Im vorherigen Abschnitt wurde die Zugabe von Cr zum Stoffsystem Al-O ausführlich beschrieben. Darauf aufbauend wird in diesem Kapitel die Stickstoffzugabe zum Stoffsystem Al-Cr-O erörtert.

Es ist zu erwähnen, dass bisher nicht viele Publikationen zu dem Stoffsystem Al-Cr-O-N veröffentlicht wurden. Hirai [169] berichtete über die Abscheidung von Al-Cr-O-N-Schichten mittels gepulster Laserabscheidung (Nd:YAG-Laser; Wellenlänge  $\lambda = 355$  nm) von Cr<sub>2</sub>N- und AlN-Platten auf Si-Substrate bei einer Substrattemperatur von 400 °C. Das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis in den Schichten konnte durch eine bevorzugte Bestrahlung der Cr<sub>2</sub>N- bzw. der AlN-Platte, erniedrigt bzw. erhöht werden. Bei einem Al-Gehalt in den Kationen zwischen 0 und 70 % konnte eine kfz Phase nachgewiesen werden und als Strukturmodell wurde ein Mischkristall vorgeschlagen. Die Abscheidung bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von nahezu 0 führte zur Bildung einer Wurtzit-Phase und bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis zwischen 10 % und 30 % wurde zusätzlich eine Cr<sub>2</sub>N-Phase gebildet. Des Weiteren berichtete Hirai [175] über eine Abhängigkeit der Vickershärte vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis in den Schichten und es wurde ein Maximum bei einem Aluminium-Gehalt in den Kationen von ungefähr 25 % gefunden. Es wurden Härtewerte von über 4000 HV gemessen. Diese hohen Härtewerte wurden durch eine Mischkristallverfestigung verbunden mit der Bildung von Kristalliten mit einem Durchmesser im Nanometer Bereich, dem Pinning von Versetzungen und einer Veränderung des Elastizitätsmoduls bzw. der Dehnung an der Oberfläche der Nanokristalle erklärt [169]. Erst bei Temperaturen oberhalb von 900 °C konnte eine Oxidation der Schichten bzw. die Bildung von rhomboedrischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> an der Oberfläche nachgewiesen werden. Choi [170] simulierte die elektronische Struktur (Valenzband) und die optischen Eigenschaften (insbesondere die Transmissionseigenschaften) von Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten, welche für Phasenmasken in lithographischen Anwendungen verwendet wurden. Die Simulationen wurden mit XPS-Messungen an Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten verglichen. Die Schichten wurden mittels ebener zylindrischer DC-Kathodenzerstäubung unter Verwendung eines Al-Cr-Targets auf Quarz- und Si-Substraten bei einer Substrattemperatur von 300 °C abgeschieden. Kayani [171] beschrieb die Verwendung von Al-Cr-O-N/Cr-O-N-Viellagenschichten auf 440A-Stahlsubstraten in Feststoff-Brennstoffzellen. Die Viellagenschicht reduzierte die Oxidationsrate gegenüber dem unbeschichteten Substrat und die Diffusion von Eisen aus dem Substrat durch die Schichten hindurch wurde reduziert. In einer weiteren Arbeit von Gannon [172] wurden die elektrischen und die Oxidationseigenschaften von Al-Cr-O-N/Cr-O-N-Viellagenschichten auf einer Hochtemperaturlegierung (Crofer 22 APU) untersucht. Durch die Al-Cr-O-N/Cr-O-N-Viellagenschichten konnte sowohl der spezifische Widerstand pro Fläche als auch die Oxidationseigenschaften verbessert werden. Michaeli [173] beschrieb die Anwendung von Al-Cr-O-N-Schichten auf Plastifizierschnecken, welche bei Kunststoffspritzgussmaschinen eingesetzt wurden. Durch die mittels Lichtbogenverdampfung hergestellten Al-Cr-O-N-Schichten konnte die Adhäsion des Kunststoffs (PMMA, PC, PES) auf der Plastifizierschnecke verringert werden und dadurch die Qualität der optischen Kunststoffteile verbessert werden. Stüber [174] hat Al-Cr-O-N-Schichten mittels nichtreaktiver und reaktiver Kathodenzerstäubung auf Hartmetall- und Si-Substraten mit einer Laborbeschichtungsanlage hergestellt. Während der Abscheidung wurde die Substrattemperatur unter 200 °C gehalten und das segmentierte Target bestand aus einer zylindrischen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und einer (Cr<sub>0,7</sub>,Al<sub>0,3</sub>)N-Hälfte. Das Gefüge der in einer Ar-Atmosphäre nichtreaktiv abgeschiedenen Schichten bestand aus amorphen bzw. nanokristallinen Phasen mit homogen verteilten Kristalliten und als Modell wurde eine kfz Gitterstruktur vorgeschla-



gen. Es wurden Vickershärtewerte von bis zu 1211 HV<sub>0,05</sub> für die nichtreaktiv abgeschiedenen Schichten gemessen. Das Gefüge der in einer Ar-N<sub>2</sub>-Atmosphäre reaktiv abgeschiedenen Schichten war nanokristallin mit einem säulenförmigen Wachstum und als Modell wurden kfz Phasen vorgeschlagen. Stüber berichtete über Vickers-Härtewerte von bis zu 2484 HV<sub>0,05</sub> für die reaktiv abgeschiedenen Schichten. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass keine dieser Publikationen die Abscheidung von Schichten in der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase nachgewiesen hat. Eine Übersicht über die in diesem Kapitel erwähnte Literatur zum Al-Cr-O-N-Stoffsystem ist in Tab. 1-8 wiedergegeben.

Verfahren	Prozessparameter					Charakterisierungsmethoden	Phase	Ref.
	Target	Gas	Plasma	Substrat	T <sub>s</sub> in °C			
PLD	AlN Cr <sub>2</sub> N	-	1 - 5 J/cm <sup>2</sup> ν = 10 Hz p <sub>Ges</sub> = 0,00133 Pa	Si	400	FTIR NI RBS STRESS TEM XRD	kfz CrN Cr <sub>2</sub> N w-AlN	[169]
planar zylindr. DC	Al/Cr	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Ar	P = 40 W p <sub>Ges</sub> = 0,63 Pa	Si Quarz	300	XPS TRANSM	-	[170]
LAFAD	Al Cr	O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	p <sub>Ges</sub> = 0,04 Pa U <sub>s</sub> = -50 V	440A Stahl Crofer 22 APU	500	AFM R RBS REM	-	[171] [172]
AIP	Al Cr	-	-	X35CrMo17	-	ABS CA	-	[173]
HF	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Cr,Al)N	Ar N <sub>2</sub>	P = 500 W p <sub>Ges</sub> = 0,6 Pa p <sub>N<sub>2</sub></sub> = 0,3 Pa	HM Si	< 200	ESMA HV TEM XRD	kfz	[174]

Tab. 1-8: Literaturübersicht zur Synthese von Al-Cr-O-N-Schichten mittels physikalischer Gasphasenabscheidung. Die Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

Eine andere Möglichkeit für die Herstellung von Al-Cr-O-N-Schichten ist die Oxidation von Al-Cr-N-Schichten. Dafür werden Al-Cr-N-Schichten mittels PVD-Verfahren hergestellt und anschließend in oxidativen Atmosphären geglüht. Für die Beschreibung dieser Reaktionen wird die freie Enthalpie G von ausgewählten Metall-Gas-Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht zu Hilfe genommen (Abb. 1-12). Dabei ist zu beachten, dass die Reaktionen während dem Glühen nur bedingt im thermodynamischen Gleichgewicht ablaufen, denn die Al-Cr-N-Schichten können ein metastabiles Gefüge aufweisen. Banakh [176] hat Al-Cr-N-Schichten mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,37 bis 1 in einer kfz CrN Kristallstruktur mittels reaktiver Kathodenzerstäubung hergestellt. Durch Glühen der Al-Cr-N-Schichten zwischen 400 °C und 900 °C in Luft oxidierten die Proben und bildeten eine rhomboedrische (Al<sub>1-x</sub>,Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristallstruktur. Ein zunehmender Al-Gehalt in den Proben führte zu einem Anstieg der Oxidationstemperatur und zur Bildung einer Schutzschicht auf der Oberfläche, die eine weitere Oxidation verhinderte. Lin [177] untersuchte die Zersetzung von Al-Cr-N-

Schichten an Luft auf atomarer Ebene mittels DSC, TGA, XRD und REM. Eine weitere wichtige Publikation auf diesem Gebiet stammt von Mayrhofer [178]. In dieser Studie wird die Zersetzung von kfz Al-Cr-N in einer Argon-Atmosphäre und in synthetischer Luft untersucht. Von besonderem Interesse ist dabei die thermische Stabilität der Al-N- bzw. der Cr-N-Bindung in Abhängigkeit der Glühtemperatur.

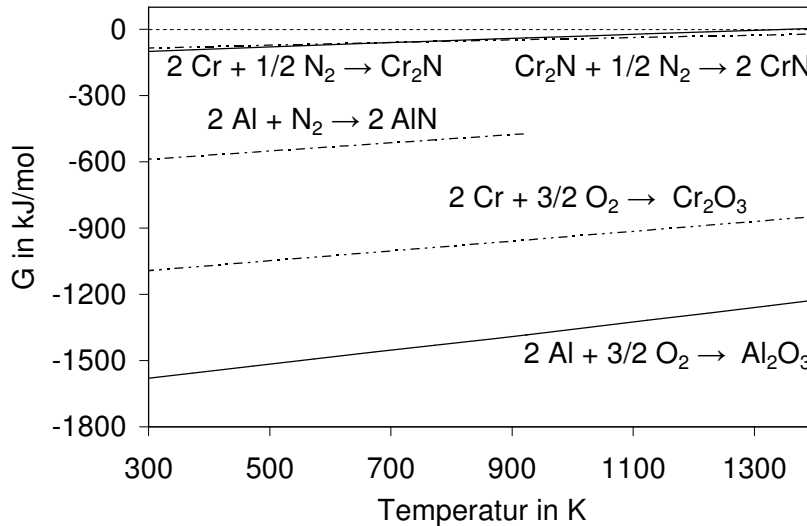


Abb. 1-12: Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie G für ausgewählte Metall-Gas-Reaktionen [179].

Die Abhängigkeit der freien Enthalpie G von der Temperatur T ist für verschiedene Reaktionen in Tab. 1-9 gezeigt. Die Oxidation der Al-Cr-N-Schichten und die Bildung von thermodynamisch stabilem rhomboedrischem  $(Al_{1-x},Cr_x)_2O_3$  lässt sich mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie G (Abb. 1-12) bzw. der Umwandlung von  $Al(OH)_3$  zu rhomboedrischem  $Al_2O_3$  (Abb. 1-4) verstehen. Die Bildung von  $Al_2O_3$  bzw.  $Cr_2O_3$  ist im Vergleich zu AlN bzw. CrN energetisch günstiger, denn die freien Enthalpien G der Oxide sind betragsmäßig größer als die der Nitride.

Chemische Reaktion	Temperatur in °C	Freie Enthalpie in J/Mol und T in K
$3/2 O_2 + 2 Al \rightarrow Al_2O_3$	24,85 bis 649,85	$-1676989,04 - 16,65 \cdot T \cdot \log_{10}(T) + 366,69 \cdot T$
	649,85 bis 1526,85	$-1697699,84 - 15,69 \cdot T \cdot \log_{10}(T) + 385,85 \cdot T$
$3/2 O_2 + 2 Cr \rightarrow Cr_2O_3$	24,85 bis 1826,85	$-1159762,96 + 222,80 \cdot T$
$N_2 + 2 Al \rightarrow 2 AlN$	24,85 bis 649,85	$-644336,00 + 186,19 \cdot T$
$1/2 N_2 + 2 Cr \rightarrow Cr_2N$	24,85 bis 1126,85	$-108574,8 - 24,06 \cdot T \cdot \log_{10}(T) + 138,07$
$1/2 N_2 + Cr_2N \rightarrow 2 CrN$	24,85 bis 1126,85	$-133888 - 24,06 \cdot T \cdot \log_{10}(T) + 174,05$

Tab. 1-9: Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie G für ausgewählte Metall-Gas-Reaktionen [179].

Somit kommt es während dem Glühen der Al-Cr-N-Schichten aufgrund der Diffusion von Sauerstoff in die Schichten zur Bildung der im thermodynamischen Gleichgewicht bevorzugten Phase. Unter diesen Bedingungen bildet sich die stabile rhomboedrische Al-Cr-O-Phase aus. Die Bildung einer dichten Oxidschicht, welche eine weitere Oxidation verhindert, äußert sich in einem Pilling-Bedworth-Verhältnis (P-B) > 1 für  $Al_2O_3$  und  $Cr_2O_3$ .

## B) Schichten aus dem Stoffsystem Al-Cr-Si-O-N

Das quinäre Stoffsystem Al-Cr-Si-O-N wurde in einer Veröffentlichung von Karimi [180] vorgestellt. Die Schichten wurden mittels HF-Kathodenerstäubung von einem  $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{2,5}\text{Si}_{17,5}$ -Target in einer reaktiven Ar-O-N-Atmosphäre bei einer Substrattemperatur von 400 °C bzw. 650 °C abgeschieden. Bis zu 40 At.% Sauerstoff konnte in der Nitridphase gelöst werden, wobei dieser in der Struktur interstitiell gelöst wurde und sich Leerstellen auf Metallplätzen bildeten [181]. Bei einer Substrattemperatur von 650 °C konnte bei einem Gasflussverhältnis  $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2) > 4\%$  keine Nitridphase mehr mittels XRD nachgewiesen werden und es bildete sich eine nicht näher spezifizierte Phase aus. In den Röntgenfeinstrukturbeugungskurven konnten schwache  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Reflexe identifiziert werden. Eine solche Gitterstruktur wurde bis zu einem Gasflussverhältnis  $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2)$  von 20 % beobachtet. Bei einem Gasflussverhältnis von 100 % bildete sich ein Phasengemisch aus einer rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase, dabei wurde die Bildung einer rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase durch eine Grenzflächenphase aus  $\text{SiO}_2$  unterstützt [182].

### 1.4 Zielsetzung und Inhalt

Steigende Anforderungen in der Fertigungstechnik und insbesondere der Zerspanungstechnik erfordern Hochleistungswerkzeuge. Die Leistung dieser Werkzeuge kann wesentlich durch eine Verschleißschutzbeschichtung gesteigert werden. Die physikalische Gasphasenabscheidung bzw. das Magnetronspütern ermöglicht die Abscheidung neuer Schichtmaterialien zum Verschleißschutz.

Das primäre Ziel der Arbeit war die Synthese neuartiger Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-PVD-Schichten mit kristalliner Mikrostruktur. Das sekundäre Ziel bestand darin, ausgewählte Eigenschaften wie zum Beispiel die Mikrohärtigkeit, den Elastizitätsmodul, die Eigenspannungen und die thermische Beständigkeit gezielt zu beeinflussen. Einen Schwerpunkt stellte die Entwicklung eines keramischen Schichtwerkstoffs auf Basis von Aluminiumoxid mit überwiegend ionischen Bindungen hin zu einem Werkstoff mit Eigenschaften, die eher kovalent oder metallisch gebundenen Werkstoffen zugeordnet werden konnten, dar. Eine schematische Übersicht über die Vorgehensweise ist in Abb. 1-13 dargestellt.

Als Substratmaterialien wurden Hartmetall, Silizium und TiAlNb gewählt. Bei der Materialauswahl für die Schichten wurden die Gitterstruktur, die Mischbarkeit und weitere thermodynamische Eigenschaften wie zum Beispiel die Bildungsenthalpien der Werkstoffe beachtet. Unter Berücksichtigung der Phasenausbildung bei der physikalischen Gasphasenabscheidung und den mechanischen bzw. physikalischen Eigenschaften wurden als Modell die Stoffsysteme Al-Cr-O und Al-Cr-O-N ausgewählt. Die Schichten wurden sowohl von einem segmentierten Al-Cr-Target als auch von monolithischen Al-Cr-Targets mit einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,5, 0,6 und 0,7 abgeschieden.

Es wurden neue Materialien durch Kombination moderner Schichtkonzepte (metastabile Schichten, nanokristalline Schichten, Kompositschichten, Mischkristallverfestigung) mittels Magnetronspütern hergestellt. Die Schichtherstellung wurde sowohl in der Laboranlage vom Typ Leybold Z 550 als auch in der Industrieanlage vom Typ Hauser HTC 1000 durchgeführt. Um ein systematisches Vorgehen zu gewährleisten, wurde zunächst ein kombinatorischer Ansatz für die Werkstoffentwicklung gewählt. Der kombinatorische Ansatz ermöglichte die systematische Untersuchung von unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen mit einem Abscheidvorgang und damit die Erstellung von Materialbibliotheken [183]. Hierdurch war es möglich, Zusammenhänge zwischen der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur zu analysieren. Prozessparameter wie die Substratvorspannung  $U_s$ , die

Substrattemperatur  $T_S$  und die Gasflüsse von  $O_2$ ,  $N_2$  und Ar wurden systematisch variiert. Weiterhin wurde die thermische Stabilität der Schichten in Wärmebehandlungen untersucht. Die Charakterisierungsmethoden wurden ausgewählt mit Hinblick auf die Konstitution, die Mikrostruktur und ausgewählte Eigenschaften. Die Konstitution der Schichten wurde mittels Elektronenstrahlmikroanalyse und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie analysiert. Die Mikrostruktur wurde mittels Röntgenfeinstrukturbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Weiterhin wurden ausgewählte Eigenschaften, wie zum Beispiel die Dichte, die Mikrohärtigkeit, der reduzierte Elastizitätsmodul oder die Eigenspannungen gemessen.

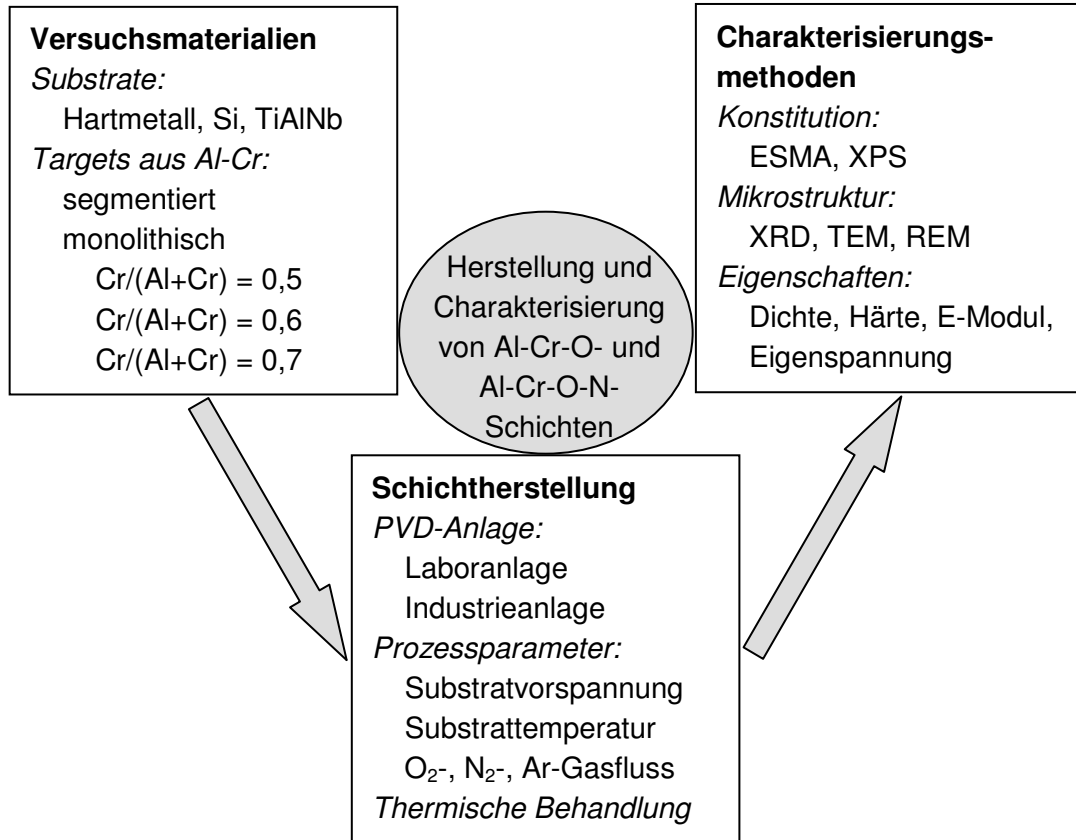


Abb. 1-13: Schematische Darstellung der verwendeten Materialien, der Schichtherstellung und der Vorgehensweise zur Charakterisierung der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten. Die Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

## 2 Versuchsmaterialien, Schichtherstellung und Charakterisierungsmethoden

### 2.1 Versuchsmaterialien und Schichtherstellung

In diesem Kapitel werden zunächst die Versuchsmaterialien und anschließend die Schichtherstellung in der Laboranlage und in der Industrieanlage beschrieben. Die Laboranlage wurde für eine systematische Materialentwicklung auf Basis eines kombinatorischen Ansatzes verwendet. Die Versuche auf der Industrieanlage waren anwendungsorientiert und durch die zusätzliche Rotation der Substrate wurde ein technisch relevanter Beschichtungsprozess durchgeführt.

#### 2.1.1 Versuchsmaterialien

In den Beschichtungsprozessen an der Leybold Z 550 Laboranlage wurden ein segmentiertes Target, bestehend aus einer zylindrischen Aluminium-Targethälfte und einer zylindrischen Chrom-Targethälfte, und drei monolithische Targets verwendet. Die monolithischen Targets wiesen eine einheitliche chemische Zusammensetzung auf. In Abb. 2-1 ist ein segmentiertes Target und ein monolithisches Target mit der Zusammensetzung von 40 At.% Al und 60 At.% Cr (entspricht einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,6) dargestellt.

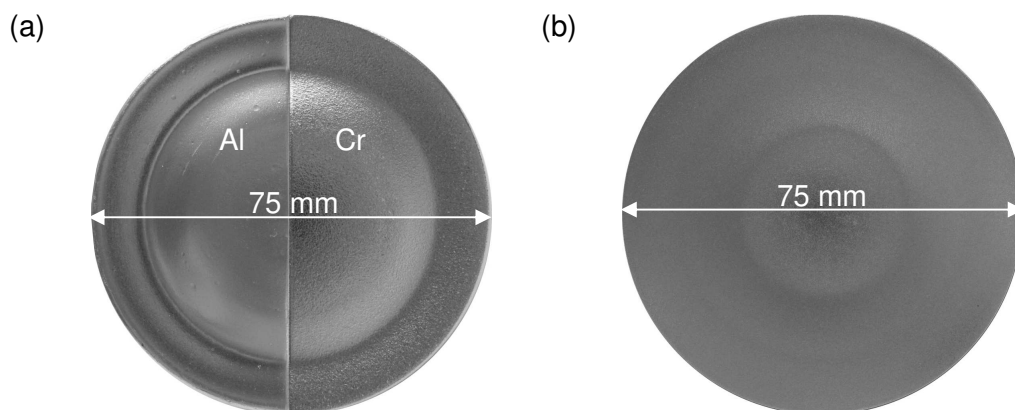


Abb. 2-1: (a) Segmentiertes Al-Cr-Target und (b) monolithisches Al-Cr-Target mit einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,6 bei einem Cr-Anteil von 60 At. %.

Die beiden dargestellten Targets wurden schon für die Schichtherstellung verwendet, so dass Erosionsgräben aufgrund von Materialabtrag zu erkennen sind. In Abb. 2-1 (a) ist die Unterteilung des segmentierten Targets in eine Aluminium-Targethälfte und in eine Chrom-Targethälfte zu erkennen. Die Positionierung eines Substrats unterhalb der Chrom-Targethälfte führte zur Abscheidung von Cr-reichen Schichten. Entsprechend wurden Al-reiche Schichten bei der Platzierung eines Substrats unterhalb der Aluminium-Targethälfte abgeschieden. Das segmentierte Target wurde durch Aufkleben der beiden Targethälften auf einen Kupferträger hergestellt. Die Ausgangsmaterialien (Firma Goodfellow) hatten eine Dicke von 6 mm und wiesen eine Reinheit von 99,5 % im Falle der Al-Targethälfte und 99,7 % im Falle der Cr-Targethälfte auf. Die Al-Targethälfte wurde schmelzmetallurgisch und die Cr-Targethälfte pulvermetallurgisch hergestellt. Die drei in dieser Arbeit eingesetzten monolithischen Al-Cr-Targets wiesen ein individuelles  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,5, 0,6 und 0,7 auf. Die monolithischen Targets (Firma Plansee) wurden pulvermetallurgisch hergestellt. Sie hatten eine Reinheit von 99,5 % und eine Dicke von 5 mm. Das Aufkleben der Targets

auf den Kupferhalter erfolgte mit einem Uhu-Endfest-Zweikomponenten-Kleber. Als Substratmaterialien für die Abscheidung der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten wurden Hartmetall, Silizium und die intermetallische Verbindung TiAlNb verwendet. Die Hartmetall-Substrate für die Deposition in der Laboranlage hatten die Abmessungen  $12 \times 12 \times 5 \text{ mm}^3$  und eine chemische Zusammensetzung von 70,5 At.% Wolframkarbid, 27,9 At.% Kobalt und 1,6 At.% Mischkarbide der Elemente Ta und Nb. Neben diesen Hartmetall-Substraten wurden Hartmetall-Streifen mit den Abmessungen  $12 \times 2 \times 0,3 \text{ mm}^3$  und derselben chemischen Zusammensetzung für Untersuchungen mittels TEM beschichtet. Die quadratischen Hartmetall-Substrate wurden von der Walter AG hergestellt und hatten teilweise eine zentrierte, durchgehende Bohrung, die einen Durchmesser von 2,7 mm aufwies (Abb. 2-2 (a)). Diese Bohrung wurde für die Halterung der Hartmetall-Substrate in Schneidwerkzeugen verwendet.

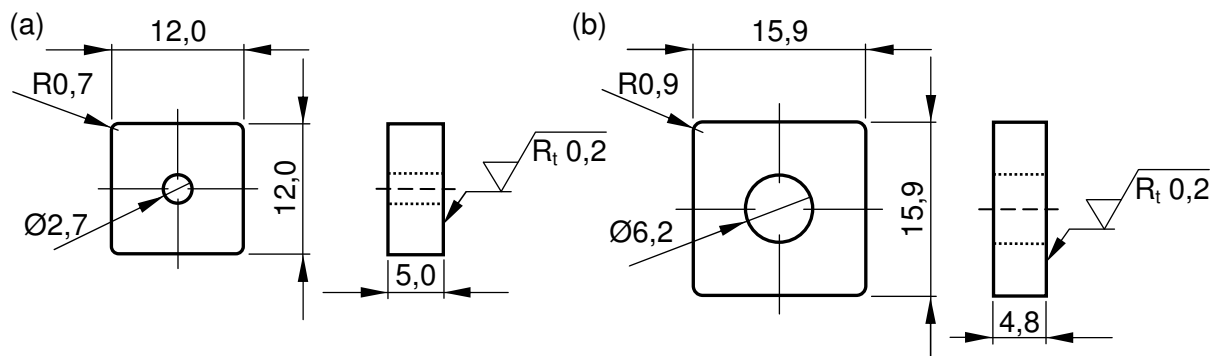


Abb. 2-2: Schematische Darstellung der beiden Geometrien der Hartmetall-Substrate für (a) die Laboranlage und (b) die Industrieanlage (alle Maßangaben in mm,  $R_t$  in  $\mu\text{m}$ ).

Silizium-Substrate, beschichtet für Untersuchungen mittels Röntgenreflektivität hatten die Abmessungen  $20 \times 10 \times 0,355 \text{ mm}^3$  und diejenigen für Untersuchung der Eigenspannungen hatten die Abmessungen  $10 \times 2 \times 0,355 \text{ mm}^3$ . Alle in dieser Arbeit verwendeten Si-Substrate waren einkristallin und (100) orientiert. Sie hatten eine polierte Oberfläche und eine natürliche Oxidschicht. Die verschiedenen Geometrien der Si-Substrate wurden durch Laserschneiden mit einem Yb:YAG-Faserlasersystem vom Typ Piranha der Firma Axsys hergestellt. Als Ausgangsmaterial wurden Si-Wafer mit einem Durchmesser von 76,2 mm oder 101,6 mm der Firma CrysTec GmbH Kristalltechnologie verwendet. Die TiAlNb-Substrate waren aus 47 At.% Ti, 45 At.% Al und 8 At.% Nb zusammengesetzt, hatten eine halbkreisförmige Geometrie, eine Dicke von 1 mm und einen Durchmesser von 15 mm. Die intermetallische TiAlNb-Legierung wurde für diese Experimente ausgewählt, denn sie weist eine Massenzunahme von weniger als  $3 \text{ mg/cm}^3$  bei einer Wärmebehandlung bestehend aus 500 Zyklen und einer maximalen Temperatur von  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  in Laborluft auf [184].

Als Versuchsmaterialien für die Industrieanlage vom Typ Hauzer HTC 1000 wurden monolithische Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5, d.h. 50 At.% Al und 50 At.% Cr, und den Abmessungen  $161 \times 821 \text{ mm}^2$  verwendet. Die beiden handelsüblichen Targets wurden pulvermetallurgisch hergestellt, hatten eine Reinheit  $> 99,0 \%$  und eine Dicke von 12 mm (Tab. 2-1). Die Schichten wurden auf Hartmetall-Substraten mit den Abmessungen  $15,9 \times 15,9 \times 4,8 \text{ mm}^3$  und einer zentrischen Bohrung mit einem Durchmesser von 6,2 mm abgeschieden (Abb. 2-2 (b)). Die chemische Zusammensetzung der Hartmetall-Substrate betrug 81,9 At.% WC, 17,5 At.% Co und 0,6 At.% Mischkarbide der Elemente Ta und Nb. In Tab. 2-1 ist eine tabellarische Übersicht über die verwendeten Materialien gezeigt.

Zur Probenvorbereitung wurden die Hartmetall-Substrate für die Versuche in der Laboranlage auf der Oberseite mit einer Poliermaschine bei einer Rotationsgeschwindigkeit von

800 Umdrehungen/min. und einer 3 µm-Diamantpaste von Hand spiegelpoliert ( $R_q$  zwischen 10 nm und 20 nm,  $R_t$  zwischen 100 nm und 200 nm).

	<b>Laboranlage</b>	<b>Industrieanlage</b>
<b>Substrate</b>	<b>Hartmetall</b>	<b>Hartmetall</b>
Geometrie	12 x 12 x 5 mm <sup>3</sup> 12 x 2 x 0,3 mm <sup>3</sup>	15,9 x 15,9 x 4,8 mm <sup>3</sup>
Zusammensetzung	70,5 At.% WC, 27,9 At.% Co, 1,6 At.% (Ta,Nb)C <sub>z</sub>	81,9 At.% WC, 17,5 At.% Co, 0,6 At.% (Ta,Nb)C <sub>z</sub>
	<b>Si</b>	
Geometrie	20 x 10 x 0,355 mm <sup>3</sup> 10 x 2 x 0,355 mm <sup>3</sup>	
Zusammensetzung	p-dotiert mit Bor	
	<b>TiAlNb</b>	
Geometrie	Durchmesser 15 mm, Dicke 1 mm	
Zusammensetzung	47 At.% Ti, 45 At.% Al und 8 At.% Nb	
<b>Targets</b>	<b>Segmentiert</b>	<b>Monolithisch</b>
Geometrie	Durchmesser 75 mm, Dicke 6 mm	821 x 161 x 12 mm <sup>3</sup>
Zusammensetzung	Al-Targethälfte, Cr-Targethälfte	50 At.% Al + 50 At.% Cr
Reinheit	≥ 99,5 % Al, ≥ 99,7 % Cr	≥ 99,0 %
	<b>Monolithisch</b>	
Geometrie	Durchmesser 75 mm, Dicke 5 mm	
Zusammensetzung	50 At.% Al + 50 At.% Cr	
Reinheit	≥ 99,5 %	
	<b>Monolithisch</b>	
Geometrie	Durchmesser 75 mm, Dicke 5 mm	
Zusammensetzung	40 At.% Al + 60 At.% Cr	
Reinheit	≥ 99,5 %	
	<b>Monolithisch</b>	
Geometrie	Durchmesser 75 mm, Dicke 5 mm	
Zusammensetzung	30 At.% Al + 70 At.% Cr	
Reinheit	≥ 99,5 %	
<b>Gase</b>	<b>Ar</b>	<b>Ar</b>
Reinheit	≥ 99,9999 %	≥ 99,999 %
	<b>N<sub>2</sub></b>	<b>O<sub>2</sub></b>
Reinheit	≥ 99,9997 %	≥ 99,998 %
	<b>80 Vol.% Ar + 20 Vol.% O<sub>2</sub></b>	
Reinheit	≥ 99,999 %	

Tab. 2-1: Übersicht über die für die Substrate und Targets verwendeten Materialien und die eingesetzten Gase.

Die TiAlNb-Substrate wurden mit Schleifpapier der Körnung 1000 für 30 s und mit Schleifpapier der Körnung 2400 für 60 s geschliffen. Danach wurden die TiAlNb-Substrate mit der Polierscheibe für Weichmetall zunächst mit einer 3 µm-Diamant-Suspension für 25 min. und anschließend mit einer 1 µm-Diamant-Suspension für 10 min. spiegelpoliert. Zur Entfernung der Rückstände aus dem Polierprozess und zur Reinigung der Oberfläche wurden die Hartmetall-, TiAlNb- und Si-Substrate, welche für die Deposition in der Laboranlage verwendet wurden, in einem Ultraschallbad mit Azeton für 15 min. gereinigt. Nach einem Trocknungsprozess an Luft wurden die Substrate in die Beschichtungsanlage eingebaut. Zur Probenvorbereitung wurden die Hartmetall-Substrate für die Versuche in der Industrieanlage

auf der Oberseite maschinell spiegelpoliert und anschließend mit einem schwachen Wasserstrahl gereinigt, um eventuell vorhandene Rückstände des Polierprozesses zu entfernen. Nach einem Trocknungsprozess an Luft wurden die Substrate in die Beschichtungsanlage eingebaut.

### 2.1.2 Laboranlage (Leybold Z 550)

Die Herstellung der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten erfolgte an einer PVD-Magnetronspalteranlage vom Typ Leybold Z 550. Die Einrichtung war mit einer Gasmischanlage bestehend aus 4 Massenflussreglern vom Typ Multi Gas Controller 547C der Firma MKS, einem Druckmessgerät vom Typ Baratron der Firma MKS, zwei Hochfrequenz-Generatoren (HF-Generatoren) vom Typ TIS 1,2/13560 der Firma Hüttinger Elektronik GmbH und zwei Gleichspannungs-Generatoren (DC-Generatoren) der Firma Elan ausgestattet. Der Rezipient hatte einen Durchmesser von 59 cm und eine Höhe von 10,5 cm. Mit einer Kombination aus einer Vorpumpe vom Typ D40B Trivac der Firma Oerlikon Leybold Vakuum und einer Turbo-Molekularpumpe der Firma Pfeiffer konnte ein Hochvakuum mit einem Restgasdruck von  $8 \cdot 10^{-6}$  mbar im Rezipienten erzeugt werden. Das Target war mit einem HF-Generator verbunden und es wurde eine Leistung  $P_{HF}$  von 500 W angelegt. In die Anlage war eine Heiz-Ätz-Station integriert, so dass die Substrate während der Abscheidung auf eine Substrattemperatur  $T_S$  von bis zu 500 °C erhitzt werden konnten. Die minimale Substrattemperatur  $T_S$  von 200 °C stellte sich ohne zusätzliche Heizung aufgrund der an dem Target angelegten Kathodenleistung  $P_{HF}$  von 500 W ein. An den Substraten wurde mit einem HF-Generator eine effektive DC-Spannung  $U_S$  von 0 bis -300 V induziert (Abb. 2-3).

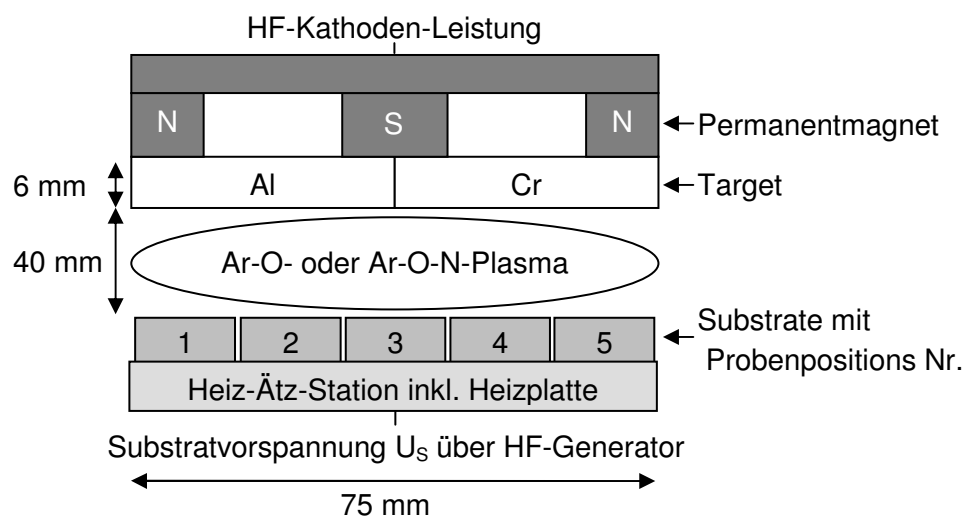


Abb. 2-3: Schematische Darstellung eines segmentierten Targets und der Heiz-Ätz-Station für eine Substrattemperatur  $T_S$  von bis zu 500 °C. Die Bezeichnung 1 bis 5 steht für die Positionen der zu beschichtenden Substrate. Die Abkürzung N steht für den Nordpol und S für den Südpol des Permanentmagneten.

Der vertikale Abstand zwischen der Targetoberfläche und der Substratoberfläche betrug 40 mm. Die Targets wurden auf einen wassergekühlten Kupferträger geklebt und hinter dem Target wurde ein Permanentmagnet montiert. Es wurden Targets aus den chemischen Elementen Aluminium und Chrom eingesetzt. In Abb. 2-3 ist ein Target bestehend aus einer zylindrischen Aluminium-Targethälfte und einer zylindrischen Chrom-Targethälfte dargestellt. Neben diesem segmentierten Target wurden auch monolithische Targets für die Experimente verwendet (Kapitel 2.1.1). Die Substrate wurden entsprechend Abb. 2-3 auf die Probenpo-



sitionen gelegt. Die Probenpositionen wurden in Bezug zum Target mit den Zahlen von 1 bis 5 nummeriert. Die Pos. 1 bezog sich immer auf die Al-reiche-Targethälfte und die Pos. 5 auf die Cr-reiche-Targethälfte. Als Arbeitgas wurde Argon und als Reaktivgase wurden Sauerstoff und Stickstoff verwendet. Die Zufuhr des Reaktivgases Sauerstoff erfolgte über ein Gasgemisch aus 20 Vol.% Sauerstoff und 80 Vol.% Argon. In die Heiz-Ätz-Station war eine wassergekühlte Heizplatte mit einem Widerstandsdraht aus NiCr 80/20 und kalten Enden integriert. Der Widerstandsdraht war mit einem Mantel aus X6CrNiNb18-10 umhüllt, der einen Außendurchmesser von 2 mm besaß. Der Widerstandsdraht war mit einem Gleichspannungsnetzgerät verbunden und die Substrattemperatur  $T_S$  konnte durch Regelung der Ausgangsleistung des Netzgeräts eingestellt werden. Bei der Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C betrug der Strom durch den Widerstandsdraht ungefähr 4,45 A bei der Spannung von 43,3 V. Die Messung der Substrattemperatur  $T_S$  erfolgte mit einem NiCr-Ni-Thermoelement und einem digitalen Messgerät vom Typ 54II der Firma Fluke. Um die Substrattemperatur  $T_S$  möglichst nahe der Substratoberfläche zu bestimmen, wurde ein Hartmetall-Substrat mit einer Bohrung parallel zur Substratoberfläche versehen, in welches ein NiCr-Ni-Thermoelement eingesteckt wurde (Abb. 2-4).

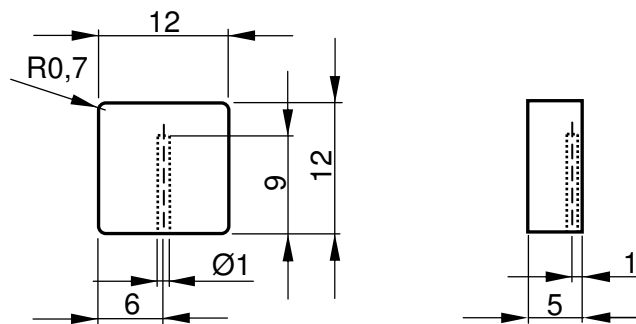


Abb. 2-4: Schematische Darstellung des für die Temperaturmessung verwendeten Hartmetall-Substrats für die Laboranlage mit einer Bohrung, um die Substrattemperatur  $T_S$  zu messen.

Die Außenhülle des NiCr-Ni-Thermoelements war über den Rezipienten geerdet und über das Hartmetall-Substrat elektrisch leitfähig mit der Heiz-Ätz-Station verbunden. Somit wurde die Heiz-Ätz-Station bei einer Temperaturmessung geerdet und entsprechend konnte keine Substratvorspannung  $U_S$  angelegt werden. Aus diesem Grund wurde die Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$  von der Ausgangsleistung des Gleichspannungsnetzgeräts durch eine Kalibrierkurve bestimmt. Das Thermoelement war mit einer Abschirmung aus Aluminiumoxid versehen. Die Keramikabschirmung verhinderte eine Beschichtung der Oberfläche des Thermoelements und eine Einkopplung der HF-Strahlung, denn die hochfrequenten Spannungen des Wechselfeldes konnten in Kombination mit dem Plasmapotential zu einer Zerstörung des Thermoelements führen.

### 2.1.3 Industrieanlage (Hauzer HTC 1000)

Neben der Laboranlage wurden Schichten mittels der dualen Kathodenzerstäubung (engl. dual magnetron sputtering, DMS) in der Industrieanlage vom Typ Hauzer HTC 1000 abgeschieden. In die Vakuumkammer wurden auf zwei gegenüberliegenden Seiten die beiden dafür notwendigen monolithischen Targets mit den Abmessungen 161 x 821 mm<sup>2</sup> und derselben chemischen Zusammensetzung von 50 At.% Aluminium und 50 At.% Chrom montiert. Bei der dualen Kathodenzerstäubung wurden die beiden Targets an einen Wechselspannungsgenerator angeschlossen. Der Generator vom Typ Crystal 60 der Firma Ad-

vanced Energy erzeugte eine sinusförmige Wechselspannung mit einer Frequenz zwischen 20 kHz und 100 kHz. Die beiden Targets wechselten sich entsprechend der Frequenz der Spannung in der Funktion als Kathode und Anode ab. Auf der Oberfläche beider Targets fand zeitversetzt ein Zerstäubungsprozess statt und es kam zur dualen Kathodenzerstäubung (Kapitel 1.2). Falls während der Abscheidung ein Lichtbogen am Drehteller registriert wurde, reduzierte der Generator die Leistung für 1 ms auf Null. Um einen zusätzlichen Ionenbeschuss zu induzieren, wurde während der Abscheidung eine Substratvorspannung  $U_S$  angelegt. Für die Erzeugung der Substratvorspannung  $U_S$  wurde ein Generator vom Typ PBP-36 der Firma Hüttinger Elektronik GmbH mit einer maximalen Leistung von 36 kW verwendet. Es wurde eine gepulste Substratvorspannung  $U_S$  mit einer maximalen Amplitude von 200 V und einer Frequenz von 100 kHz verwendet. Aus technischen Gründen kann die Substratvorspannung  $U_S$  nur auf Werte  $\leq -1$  V eingestellt werden. Der negative Puls hatte eine Einschaltzeit von 7,84  $\mu$ s und eine Ausschaltzeit von 2,16  $\mu$ s. Der Abstand zwischen den Oberflächen der beiden rechteckigen Targets betrug 104 cm. Der Drehteller hatte einen Durchmesser von 64 cm und konnte auf einer nutzbaren Höhe von 67 cm, bei einer Gesamthöhe von 94 cm, mit Substraten bestückt werden (Abb. 2-5).

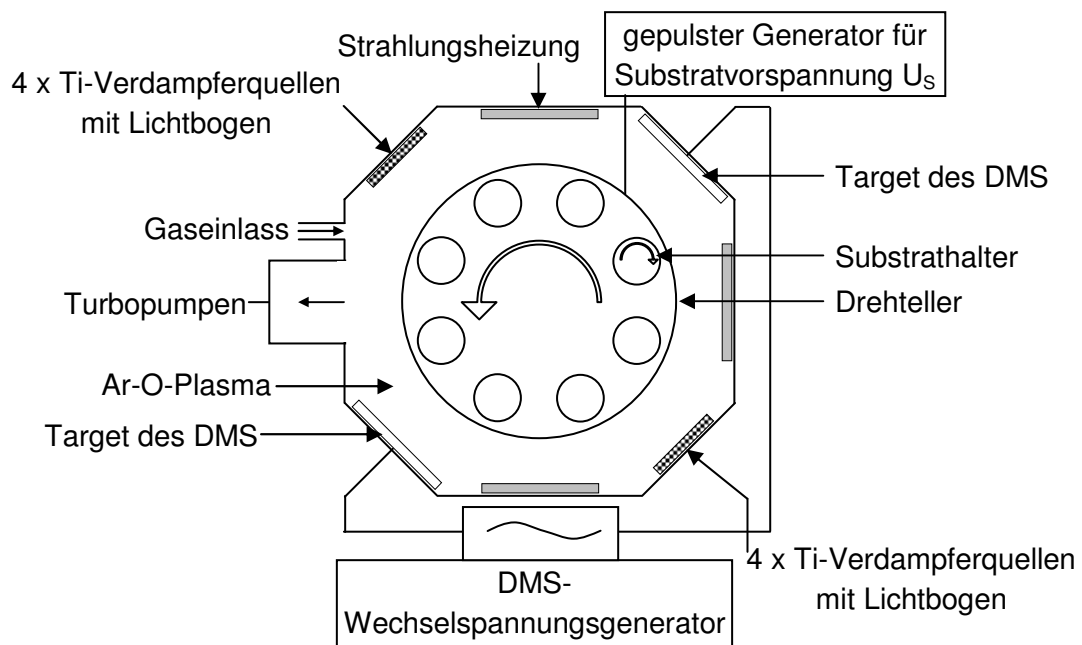


Abb. 2-5: Schematische Zeichnung der Industrieanlage vom Typ Hauzer HTC 1000. Die Abkürzung DMS steht für die duale Kathodenzerstäubung.

Neben den beiden Targets für die duale Kathodenzerstäubung waren in der Anlage auf zwei gegenüberliegenden Seiten je 4 Verdampferquellen (Lichtbogen) aus Ti mit einem Durchmesser von 63 mm eingebaut. Zur Reinigung der Substratoberfläche wurden positiv geladene Ionen aus den Ti-Lichtbogen-Verdampferquellen verwendet. Die Substrate wurden mittels einer Strahlungsheizung auf eine Substrattemperatur  $T_S$  von 550 °C erhitzt. Die Substrattemperatur  $T_S$  wurde mit zwei NiCr-Ni-Thermoelementen, die seitlich auf halber Höhe des Rezipienten an der Kammerwand mit einem Abstand zur Beladung von ungefähr 50 mm angebracht waren, gemessen. Vor der Abscheidung wurde die Vakuumkammer mit zwei Turbo-Molekularpumpen vom Typ TPH2200 Firma Pfeiffer Vacuum GmbH auf einen Restgasdruck kleiner  $4 \cdot 10^{-5}$  mbar evakuiert. Die Substrate wurden während des Beschichtungsprozesses um die beiden in Abb. 2-5 eingezeichneten Achsen 2-fach rotiert. Als Arbeitgas wurde Argon und als Reaktivgas Sauerstoff verwendet. Der Gaseinlass des Reaktivgases

Sauerstoff erfolgte durch ringförmig um die Targets angeordnete Rohrleitungen mit Austrittsöffnungen. Das Arbeitsgas Argon wurde durch den zentralen Gaseinlass in die Anlage eingebracht. Die Messung des Partialdrucks von Sauerstoff erfolgte mit zwei Lambdasonden, die jeweils ungefähr 60 mm vor und über der oberen Targetkante angebracht waren. Der Partialdruck von Sauerstoff wurde während des Abscheidungsprozesses mit Hilfe einer Computersteuerung durch Regelung des Sauerstoffgasflusses auf einem konstanten Wert gehalten. Hinter den beiden Targets waren Permanentmagnete angebracht und durch eine Variation des Abstands zwischen den Targets und den Permanentmagneten wurden die Spannungen der beiden Targets auf den gleichen Wert eingestellt. Aufgrund des symmetrischen Aufbaus, der Verschiebung der Magnetfelder und demselben Material war der Strom durch die beiden DMS Targets immer nahezu gleich groß. In jedem Abscheidungsprozess wurden ungefähr 10 polierte Hartmetall-Substrate beschichtet (Kapitel 2.1.1). Dieses Vorgehen sollte die Abscheidung der Al-Cr-O-Schichten unter Bedingungen gewährleisten, die möglichst nahe denen eines industriellen Produktionsprozesses sind. Die unpolierten Hartmetall-Substrate wurden nach den Abscheidungsprozessen mittels Sandstrahlen gereinigt und wieder für denselben Zweck eingesetzt.

### 2.1.4 Prozessparameter

Die Depositionsprozesse der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten in der Laboranlage und in der Industrieanlage wurden in Versuchsserien und Teilserien eingeteilt (Abb. 2-6).

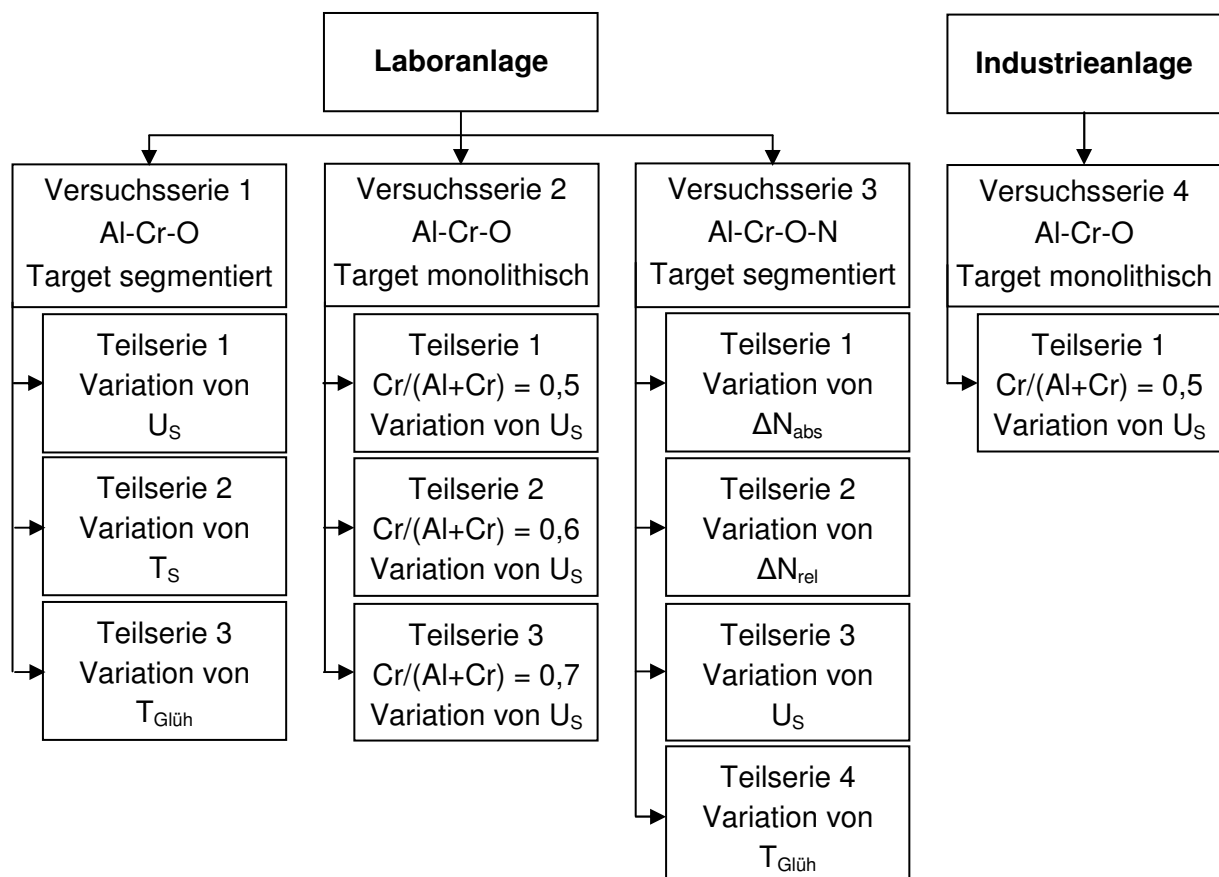


Abb. 2-6: Einteilung der durchgeführten Depositionsprozesse in die vier Versuchsserien und entsprechende Teilserien ( $T_S = 200\text{ °C bis }550\text{ °C}$ ,  $U_S = 0\text{ bis }-300\text{ V}$ ,  $p_{Ges} = 0,4\text{ Pa bis }1,34\text{ Pa}$ ,  $T_{Glueh} = 300\text{ °C bis }1350\text{ °C}$ ).

A) Laboranlage

In Experimenten in der Laboranlage wurde systematisch ein Schichtaufbau entwickelt, um ein Abplatzen der Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schichten von den Substraten zu verhindern. Das Konzept basierte auf einer Kombination aus einer dünnen Schicht aus Cr, die direkt auf die Substrate abgeschieden wurde und einer darauf folgenden Al-Cr-Schicht. Diese Kombination gewährleistete eine ausreichende Anbindung der Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schichten an das Substrat (Abb. 2-7 (a)). Die Zwischenlagen sollten zum einen die Adhäsion der Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schicht an das Substrat verbessern und zum anderen mechanische Kräfte, die durch thermische oder intrinsische Eigenspannungen in der Schicht entstanden sind, aufnehmen und abbauen.

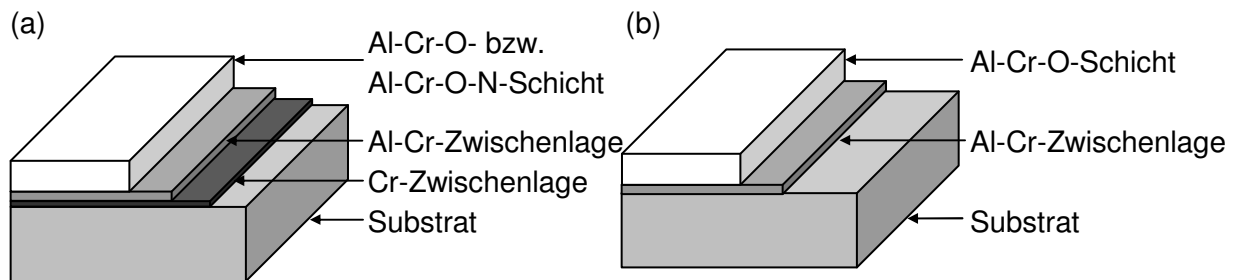


Abb. 2-7: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schichten, welche in der (a) Laboranlage und (b) Industrieanlage auf Hartmetall-Substrate abgeschieden wurden.

Vor der Abscheidung wurde die Substratoberfläche bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V und einem Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  von 0,4 Pa in einer Argon-Atmosphäre für 10 min. bei einer HF-Leistung  $< 20$  W gereinigt. Bei der Abscheidung auf Si-Substrate wurden die Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schichten mit einer Dicke von ungefähr 100 nm ohne Zwischenlagen abgeschieden. Bei den TiAlNb- bzw. Hartmetall-Substraten wurde eine Cr-Zwischenlage von einem Cr-Target mit einer DC-Kathodenleistung von 200 W in einer Ar-Atmosphäre bei einem Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  von 0,4 Pa und einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 abgeschieden. Nach der Deposition der Cr-Zwischenlage wurde die Vakuumkammer belüftet und anstelle des Cr-Targets wurde ein Al-Cr-Target (segmentiert oder monolithisch) eingebaut. Bevor die Deposition der Al-Cr-Zwischenlage stattfinden konnte, wurde die Substratoberfläche erneut bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V und einem Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  von 0,4 Pa in einer Argon-Atmosphäre für 5 min. mittels Ionenbeschuss bei einer HF-Leistung  $< 20$  W gereinigt. Darauf folgte die Deposition einer Al-Cr-Zwischenlage, die mit einer HF-Kathodenleistung  $P_{HF}$  von 500 W, einem Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  von 0,4 Pa und einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 in einer Argon-Atmosphäre abgeschieden wurde. Im Fall der Abscheidung in der Laboranlage wurde das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der Al-Cr-Zwischenlagen in Abhängigkeit der Targetzusammensetzung und der Position des Substrats unterhalb des Targets variiert. Auf die Al-Cr-Zwischenlage wurden die Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schichten abgeschieden.

Die Experimente in der Laboranlage lassen sich in drei Versuchsserien einteilen. In der ersten Versuchsserie wurden Al-Cr-O-Schichten mit einem segmentierten Target, in der zweiten Versuchsserie Al-Cr-O-Schichten mit monolithischen Targets und in der dritten Versuchsserie Al-Cr-O-N-Schichten mit einem segmentierten Target abgeschieden. Im Folgenden werden die Prozessparameter dieser Versuchsserien besprochen und anhand von Tabellen systematisch aufgelistet.

In einer **ersten Versuchsserie** wurden Al-Cr-O-Schichten mit einem segmentierten Al-Cr-Target abgeschieden. Das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis und damit die chemische Zusammensetzung der Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schichten variierte kontinuierlich von der Al-reichen Seite zur Cr-reichen Seite. Die Schichten wurden in einer Ar-O<sub>2</sub>-Atmosphäre mit einem Sauerstoffgasfluss von 9,4 sccm und einem Argongasfluss von 37,5 sccm abgeschieden. Dies entsprach einem konstanten Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  von 0,4 Pa. Das Target wurde im HF-Modus mit einer konstanten Leistung  $P_{HF}$  von 500 W betrieben. In Tab. 2-2 ist eine Übersicht über die Prozessparameter und die angewandten Charakterisierungsmethoden dargestellt.

Teilserie	Prozessparameter					Charakterisierungsmethoden	Variation
	Target	Gasfluss in sccm	Plasma	Substrat	$T_S$ in °C		
1	segmentiert Al/Cr	Ar: 37,5 O <sub>2</sub> : 9,4	$P_{HF} = 500 \text{ W}$ $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$ $U_S = 0 \text{ bis } -300 \text{ V}$	HM Si	500	ESMA HV KG REM STRESS TEM XRD XRR	$U_S = 0$ bis -300 V
2	segmentiert Al/Cr	Ar: 37,5 O <sub>2</sub> : 9,4	$P_{HF} = 500 \text{ W}$ $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$ $U_S = 0$	HM	200 - 500	HV KG XRD	$T_S = 200 \text{ °C}$ bis 500 °C
3	segmentiert Al/Cr	Ar: 37,5 O <sub>2</sub> : 9,4	$P_{HF} = 500 \text{ W}$ $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$ $U_S = 0$	TiAlNb	500	HTXRD XRD	$T_{Glüh} = 300 \text{ °C}$ bis 1350 °C

Tab. 2-2: Übersicht über die Prozessparameter und Charakterisierungsmethoden der Al-Cr-O-Schichten der ersten Versuchsserie, die mit einem segmentierten Target in der Laboranlage vom Typ Leybold Z 550 hergestellt wurden. Dabei bedeutet  $P_{HF}$  die HF-Kathodenleistung,  $p_{Ges}$  der Gesamtgasdruck und  $U_S$  die Substratvorspannung. Die Abkürzungen der Charakterisierungsmethoden sind im Abkürzungsverzeichnis aufgeführt.

Entsprechend der Gliederung in Tab. 2-2 bzw. Abb. 2-6 lassen sich die Experimente in drei Teilserien gliedern. In einer ersten Teilserie wurde die Substratvorspannung  $U_S$  systematisch im Bereich von 0 bis -300 V in Schritten von 100 V, bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C, variiert. In dieser Teilserie wurde das Verhalten der Al-Cr-O-Schichten bei einer konstanten thermischen Energie aufgrund der Substrattemperatur  $T_S$  und einer ansteigenden kinetischen Energie der Argon- und Sauerstoff-Ionen untersucht. Aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht war eine Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C für die Phasenausbildung günstig und bei einer Substratvorspannung  $U_S < -300 \text{ V}$  bildete sich eine inhomogene Schichtoberfläche (Kapitel 3.1.1). Aus technischer Sicht wurde die Substratvorspannung durch die elektrische Isolierung der Heiz-Ätz-Station eingeschränkt (Kapitel 2.1.2). Um die Adhäsion der Schichten mit einer Substratvorspannung  $U_S < 0$  weiter zu verbessern, wurde zunächst eine Al-Cr-O-Schicht mit einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 abgeschieden. Durch diesen Gradienten in der Substratvorspannung  $U_S$  wurde die Adhäsion der Schichten auf den

Substraten verbessert und ein Abplatzen verhindert. In den Abscheidungsprozessen wurden pro Probenposition ein oder eventuell zwei Hartmetall-Substrate verwendet. Bei der Untersuchung von Eigenspannungen wurden pro Probenposition 4 Substrate und bei der Untersuchung der Schichtdicke wurde pro Probenposition 1 Substrat verwendet. In den Experimenten mit den TiAlNb-Substraten wurde pro Probenposition ein Substrat beschichtet. In einer zweiten Teilserie wurde die thermische Energie systematisch variiert, wobei auf einen zusätzlichen Ionenbeschuss durch eine Substratvorspannung  $U_S < 0$  verzichtet wurde. Die thermische Energie wurde durch eine Variation der Substrattemperatur  $T_S$  auf Werte von 200 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C und 500 °C bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 verändert. In einer experimentellen Teilserie wurden Schichten, die bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C und einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 auf TiAlNb-Substraten abgeschieden wurden, in Wärmebehandlungen im Bereich von 300 °C bis 1350 °C untersucht. In einem Temperaturbereich unterhalb der Substrattemperatur  $T_S$  wurden keine Veränderungen der Mikrostruktur erwartet. Wärmebehandlungen oberhalb einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1350 °C konnten aufgrund einer Oxidation der TiAlNb-Substrate nicht durchgeführt werden. Bei einer Glühtemperatur von 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C und 950 °C wurde die Mikrostruktur mittels Hochtemperatur-Röntgenfeinstrukturbeugung untersucht. Dazu wurden die Proben sukzessive und ohne Abkühlphase zwischen den Glühtemperaturen  $T_{\text{Glüh}}$  mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 3600 K/Stunde erhitzt und ungefähr 30 min. auf der Solltemperatur gehalten, um die Messung durchzuführen (Kapitel 2.3.1). Nach Erreichen der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 950 °C wurden die Proben mit einer maximalen Abkühlrate von 3600 K/Stunde abgekühlt (Abb. 2-8 (a)).

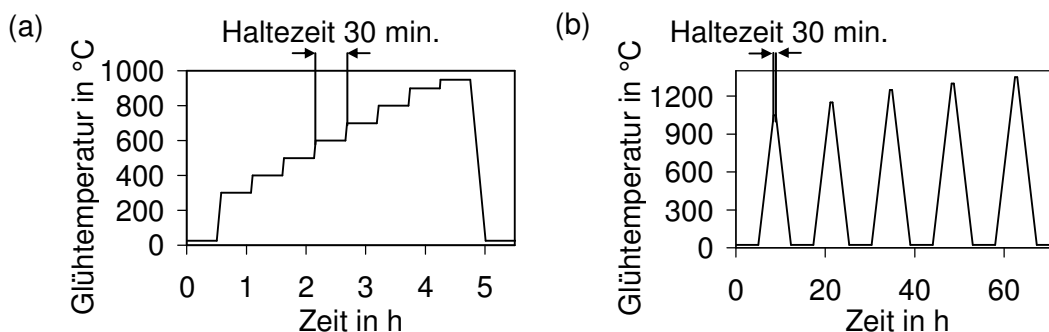


Abb. 2-8: Glühtemperatur-Zeit-Profile für die Wärmebehandlung mittels (a) HTXRD und (b) Glühofen der Al-Cr-O-Schichten.

In dem Temperaturbereich von 1050 °C bis 1350 °C wurden die Al-Cr-O-Schichten auf den TiAlNb-Substraten in einem Ofen an Luft geglüht. Diese Proben wurden zuvor nicht mittels HTXRD untersucht. In diesem Temperaturbereich wurden die Proben zunächst bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1050 °C und anschließend bei den höheren Temperaturen wärmebehandelt (Abb. 2-8 (b)). Die Proben wurden sukzessive mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 300 K/Stunde auf die Solltemperatur erwärmt und dort für 30 min. gehalten. Danach erfolgte eine Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur im Ofen mit einer maximalen Abkühlgeschwindigkeit von 300 K/Stunde. Die tatsächliche Abkühlgeschwindigkeit war bei niedrigen Temperaturen deutlich kleiner als die angegebenen 300 K/Stunde. Weiterhin ist die Zeit für die Messung bei Raumtemperatur variabel gewesen und wich von den Angaben aus Abb. 2-8 (b) ab.

In einer **zweiten Versuchsserie** wurden Al-Cr-O-Schichten mit drei monolithischen Targets auf Hartmetall- und Si-Substrate abgeschieden. In Tab. 2-3 ist eine Übersicht über die durchgeführten Versuche und die Charakterisierungsmethoden dargestellt.

Teilserie	Prozessparameter					Charakterisierungsmethoden	Variation
	Target	Gasfluss in sccm	Plasma	Substrat	T <sub>S</sub> in °C		
1	monolithisch Cr/(Al+Cr) = 0,5	Ar: 37,5 O <sub>2</sub> : 9,4	P <sub>HF</sub> = 500 W p <sub>Ges</sub> = 0,4 Pa U <sub>S</sub> = 0 bis -200 V	HM Si	500	ESMA HV STRESS XRD XRR	U <sub>S</sub> = 0 -100 V -200 V
2	monolithisch Cr/(Al+Cr) = 0,6	Ar: 37,5 O <sub>2</sub> : 9,4	P <sub>HF</sub> = 500 W p <sub>Ges</sub> = 0,4 Pa U <sub>S</sub> = 0 bis -200 V	HM Si	500	HV STRESS XRD XRR	U <sub>S</sub> = 0 -100 V -200 V
3	monolithisch Cr/(Al+Cr) = 0,7	Ar: 37,5 O <sub>2</sub> : 9,4	P <sub>HF</sub> = 500 W p <sub>Ges</sub> = 0,4 Pa U <sub>S</sub> = 0 bis -200 V	HM Si	500	HV STRESS XRD XRR	U <sub>S</sub> = 0 -100 V -200 V

Tab. 2-3: Tabellarische Übersicht über die Prozessparameter und Charakterisierungsmethoden der Al-Cr-O-Schichten der zweiten Versuchsserie, die mit drei monolithischen Targets in der Laboranlage vom Typ Leybold Z 550 hergestellt wurden. Dabei bedeutet P<sub>HF</sub> die HF-Kathodenleistung, p<sub>Ges</sub> der Gesamtgasdruck und U<sub>S</sub> die Substratvorspannung. Die Abkürzungen der Charakterisierungsmethoden sind im Abkürzungsverzeichnis aufgeführt.

In jeder Teilserie wurde eines der drei monolithischen Targets mit einem individuellen Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 (50 At.% Al und 50 At.% Cr), 0,6 (40 At.% Al und 60 At.% Cr) und 0,7 (30 At.% Al und 70 At.% Cr) verwendet. Alle Schichten wurden bei einer Substrattemperatur T<sub>S</sub> von 500 °C, einem Gesamtgasdruck p<sub>Ges</sub> von 0,4 Pa, einem Argongasfluss von 37,5 sccm und einem Sauerstoffgasfluss von 9,4 sccm hergestellt. Die Substrate wurden mittig auf die Heiz-Ätz-Station gelegt. In den Abscheidungsprozessen wurden pro Versuch ein oder zwei Hartmetall-Substrate verwendet. Bei der Untersuchung von Eigenspannungen wurden pro Versuch 4 Substrate und bei der Untersuchung der Dichte der Schichten wurde pro Versuch 1 Substrat verwendet. Die Substratvorspannung U<sub>S</sub> wurde systematisch für die drei monolithischen Targets auf Werte von 0, -100 V und -200 V eingestellt. Entsprechend der Deposition von Al-Cr-O-Schichten mit dem segmentierten Target wurde bei Schichten mit einer Substratvorspannung U<sub>S</sub> < 0 zunächst eine Al-Cr-O-Schicht mit einer Substratvorspannung U<sub>S</sub> von 0 abgeschieden.

In einer **dritten Versuchsserie** wurden Al-Cr-O-N-Schichten mit einem segmentierten Target auf Hartmetall- und Si-Substrate abgeschieden (Abb. 2-6). Im Gegensatz zu den Al-Cr-O-Schichten wurde bei der Deposition der Al-Cr-O-N-Schichten zusätzlich zum Reaktivgas Sauerstoff noch das Reaktivgas Stickstoff hinzugegeben. Die Substrate wurden mit der Heiz-Ätz-Station auf eine Substrattemperatur T<sub>S</sub> von 500 °C erhitzt und die Schichten wurden im HF-Modus mit einer konstanten Kathodenleistung P<sub>HF</sub> von 500 W abgeschieden. Eine tabellarische Übersicht ist in Tab. 2-4 gezeigt. Auch diese Experimente zu den Al-Cr-O-N-Schichten lassen sich in drei Teilserien gliedern. In der ersten Teilserie wurde der Argongasfluss konstant bei 37,5 sccm und der Sauerstoffgasfluss konstant bei 9,4 sccm gehalten. Der zusätzliche Stickstoffgasfluss ΔN<sub>abs</sub> (absolut) wurde systematisch auf Werte von 0, 3 sccm, 5 sccm, 10 sccm, 30 sccm, 50 sccm, 69 sccm und 100 sccm eingestellt. Ein Stickstoffgasfluss ΔN<sub>abs</sub> von 0 entspricht dabei den Bedingungen der Al-Cr-O-Schichten

unter Verwendung des segmentierten Al-Cr-Targets bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0. Durch die schrittweise Zugabe von Stickstoff erfolgt der Übergang vom Stoffsystem Al-Cr-O zum Stoffsystem Al-Cr-O-N.

Teilserie	Prozessparameter					Charakterisierungsmethoden	Variation
	Target	Gasfluss in sccm	Plasma	Substrat	$T_S$ in °C		
1	segmentiert Al/Cr	Ar: 37,5 O <sub>2</sub> : 9,4 N <sub>2</sub> : 0 bis 100	$P_{HF} = 500$ W $p_{Ges} = 0,4$ bis 1,34 Pa $U_S = 0$	HM Si	500	ESMA HV STRESS TEM XRD XRR	$\Delta N_{abs} = 0$ bis 100 sccm
2	segmentiert Al/Cr	Ar: 37,5 O <sub>2</sub> : 0 bis 9,4 N <sub>2</sub> : 0 bis 9,4	$P_{HF} = 500$ W $p_{Ges} = 0,4$ Pa $U_S = 0$	HM Si	500	ESMA HV STRESS XRD XRR	$\Delta N_{rel} = 0$ bis 100 %
3	segmentiert Al/Cr	Ar: 37,5 O <sub>2</sub> : 9,4 N <sub>2</sub> : 50	$P_{HF} = 500$ W $p_{Ges} = 0,81$ Pa $U_S = 0$ bis -300 V	HM Si	500	HV STRESS XRD XRR	$U_S = 0$ bis -300 V
4	segmentiert Al/Cr	Ar: 37,5 O <sub>2</sub> : 9,4 N <sub>2</sub> : 50	$P_{HF} = 500$ W $p_{Ges} = 0,81$ Pa $U_S = 0$	HM	500	HV XRD	$T_{Glüh} = 800$ °C bis 1200 °C

Tab. 2-4: Übersicht über Prozessparameter und Charakterisierungsmethoden der Schichten der dritten Versuchsserie aus dem Stoffsystem Al-Cr-O-N. Dabei bedeutet  $P_{HF}$  die HF-Kathodenleistung,  $p_{Ges}$  der Gesamtgasdruck und  $U_S$  die Substratvorspannung. Die Abkürzungen der Charakterisierungsmethoden sind im Abkürzungsverzeichnis aufgeführt.

In dem Stoffsystem Al-Cr-O-N wird der Einfluss des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  auf die Konstitution, die Mikrostruktur und ausgewählte Eigenschaften der Schichten untersucht. In den Experimenten erwies sich ein maximaler Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 100 sccm als ausreichend, um die zu erwartenden Veränderungen der Mikrostruktur zu beobachten. Die Stickstoffzugabe führte zu einer Variation des Gesamtgasdrucks  $p_{Ges}$  zwischen 0,4 Pa und 1,34 Pa. In der zweiten Teilserie wurde der Argongasfluss mit 37,5 sccm und die Summe aus dem Stickstoffgasfluss  $\Delta N$  und dem Sauerstoffgasfluss  $\Delta O$  mit 9,4 sccm konstant gehalten. In dieser Serie wurde das Verhältnis  $\Delta N_{rel} = \Delta N / (\Delta N + \Delta O)$  (relativ) aus Stickstoffgasfluss  $\Delta N$  und Gesamt-Reaktivgasfluss  $\Delta N + \Delta O$  systematisch auf Werte von 0, 24,6 %, 50,2 %, 62,5 %, 75,1 %, 78,0 %, 81,2 %, 87,4 % und 100 % variiert. Der Gesamtgasfluss wurde konstant gehalten und der sich daraus ergebende Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  war konstant bei 0,4 Pa. Der Einfluss einer Variation der kinetischen Energie der Argon-, Sauerstoff- und Stickstoff-Ionen auf die Al-Cr-O-N-Schichten wurde untersucht. Dazu wurde in einer dritten Teilserie die Substratvorspannung  $U_S$  systematisch auf Werte zwischen 0 und -300 V eingestellt und die Gasflüsse konstant gehalten. Der Gasfluss von Argon betrug 37,5 sccm, der Gasfluss von Sauerstoff  $\Delta O = 9,4$  sccm und der Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs} = 50$  sccm. Somit wurde der Gesamtgasfluss innerhalb dieser Teilserie konstant gehalten und der sich daraus



ergebende Gesamtgasdruck  $p_{\text{Ges}}$  betrug konstant 0,81 Pa. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 entsprach dies denselben Bedingungen wie für eine Schicht der ersten Teilserie mit einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm. Ein Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm führte zu einer Inkorporation von Stickstoff in die Schichten und der Einfluss einer systematischen Variation der Substratvorspannung  $U_S$  auf die Mikrostruktur bzw. die Eigenschaften konnte untersucht werden. Entsprechend der Deposition von Al-Cr-O-Schichten mit dem segmentierten Target wurde bei einer Substratvorspannung  $U_S < 0$  zunächst eine Al-Cr-O-N-Schicht bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 abgeschieden. In einer weiteren experimentellen Teilserie wurde der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur und die Eigenschaften von Al-Cr-O-N-Schichten untersucht. Entsprechend der Variation der Substratvorspannung  $U_S$  aus der oben beschriebenen dritten Teilserie wurde ein Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm gewählt. Die Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  der Wärmebehandlung wurde systematisch im Bereich von 800 °C bis 1200 °C in Schritten von 100 °C variiert. Die Proben wurden zunächst bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 800 °C und anschließend bei den höheren Temperaturen wärmebehandelt (Abb. 2-9).

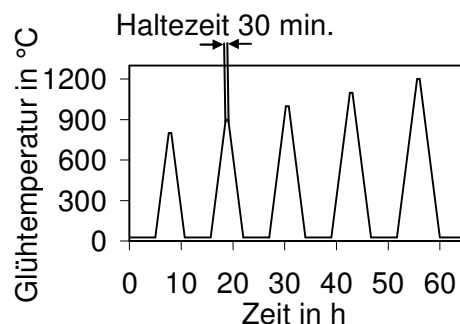


Abb. 2-9: Glühtemperatur-Zeit-Profile für die Wärmebehandlung mittels Glühofen der Al-Cr-O-N-Schichten.

Eine Wärmebehandlung bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  oberhalb von 1200 °C konnte nicht durchgeführt werden, denn die Al-Cr-O-N-Schicht platzte von dem Hartmetall-Substrat ab. Die Schichten wurden bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C abgeschieden und es wurde erst eine Veränderung der Mikrostruktur bzw. der Eigenschaften der Schichten bei Glühtemperaturen  $T_{\text{Glüh}}$  von 800 °C und höher erwartet. Die Schichten wurden bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 abgeschieden. Der Gasfluss von Argon betrug 37,5 sccm, der Gasfluss von Sauerstoff  $\Delta O = 9,4$  sccm und der Gasfluss von Stickstoff  $\Delta N_{\text{abs}} = 50$  sccm. Ohne Wärmebehandlung entspricht dies den gleichen Bedingungen wie für die Schicht mit einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm aus der ersten Teilserie der Al-Cr-O-N-Schichten (Tab. 2-4). Die Al-Cr-O-N-Schichten wurden in einem Vakuumofen bei einem Restgasdruck  $< 5 \cdot 10^{-5}$  mbar mit einer Aufheizrate von 300 K/Stunde erhitzt und 30 min. bei der Solltemperatur gehalten. Der Abkühlprozess bis zur Raumtemperatur erfolgte mit einer maximalen Abkühlrate von 300 K/Stunde im Vakuum. Die Charakterisierung der Schichten erfolgte bei Raumtemperatur. In den Abscheidungsprozessen wurden pro Probenposition ein oder eventuell zwei Hartmetall-Substrate verwendet.

## B) Industrieanlage

Für die Deposition in der Industrieanlage wurden monolithische Al-Cr-Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 (50 At.% Aluminium und 50 At.% Chrom) verwendet. Die Ti-Verdampferquellen mit Lichtbogen wurden mit einem Strom von 70 A betrieben und die Ti-Ionen mit einer Spannung von -1000 V auf die Substrate beschleunigt. Dieser Ätzvorgang

wurde bei einem Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  von 0,47 Pa und einem Argongasfluss von 200 sccm für 4 min. durchgeführt. Nach dem Ätzvorgang wurde eine Al-Cr-Zwischenlage zur Vergrößerung der Adhäsion der Al-Cr-O-Schichten auf den Hartmetall-Substraten abgeschieden (Abb. 2-7 (b)). Für die Deposition der Al-Cr-Zwischenlage wurden die beiden Targets der dualen Kathodenerstäubung mit einer Gesamtleistung von 4 kW und einer sinusförmigen Wechselspannung in einem Frequenzbereich zwischen 20 kHz und 100 kHz betrieben. Die Al-Cr-Zwischenlage hatte eine Dicke von ungefähr 300 nm und wurde bei einem Ar-Gesamtgasdruck von 0,47 Pa in 12 min. abgeschieden. Anschließend wurden die Al-Cr-O-Schichten mit einer Gesamtleistung  $P_{DMS}$  von 20 kW (also 10 kW je Target) abgeschieden. Der Partialdruck von Argon lag während der Deposition konstant bei ungefähr 0,46 Pa und der Partialdruck von Sauerstoff war kleiner 0,01 Pa bei einem Argongasfluss von 500 sccm und einem Sauerstoffgasfluss von 160 sccm.

Nun werden die Prozessparameter beschrieben, die für die Experimente in der Industrieanlage vom Typ Hauzer HTC 1000 in der **vierten Versuchsserie** verwendet wurden. In Tab. 2-5 ist eine Übersicht über die verwendeten Prozessparameter und Charakterisierungsmethoden für die Al-Cr-O-Schichten in der Industrieanlage gezeigt.

Teilserie	Prozessparameter					Charakterisierungsmethoden	Variation
	Target	Gasfluss in sccm	Plasma	Substrat	$T_S$ in °C		
1	monolithisch Cr/(Al+Cr) = 0,5	Ar: 500 O <sub>2</sub> : 160	$P_{DMS} = 20$ kW $p_{Ges} = 0,46$ Pa $U_S = 0$ bis -200 V	HM	550	ESMA TEM XRD	$U_S =$ -1 V bis -200 V

Tab. 2-5: Übersicht über die mittels dualer Kathodenerstäubung (DMS) in der Industrieanlage hergestellten Al-Cr-O-Schichten der vierten Versuchsserie. Dabei bedeutet  $P_{DMS}$  die DMS-Gesamtleistung,  $p_{Ges}$  der Gesamtgasdruck und  $U_S$  die Substratvorspannung. Die Abkürzungen der Charakterisierungsmethoden sind im Abkürzungsverzeichnis aufgeführt.

Die Substratvorspannung  $U_S$  wurde systematisch auf Werte von -1 V, -50 V, -100 V, -150 V und -200 V eingestellt. Das Verhalten der Al-Cr-O-Schichten wurde bei einer konstanten thermischen Energie aufgrund einer konstanten Substrattemperatur  $T_S$  und einer ansteigenden kinetischen Energie der Argon- und Sauerstoff-Ionen untersucht. Aus Sicht der Keimbildung und des Schichtwachstums war eine Substrattemperatur  $T_S$  von 550 °C für die Phasenausbildung günstig und bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V bildete sich eine inhomogene Schichtoberfläche. Somit wurde auf die Deposition bei einer Substratvorspannung  $U_S < -200$  V verzichtet. In jedem Abscheidungsprozess wurden 10 polierte Hartmetall-Substrate beschichtet.

### C) Schichtdicken

In Tab. 2-6 ist eine Übersicht über die Schichtdicken der Cr- und Al-Cr-Zwischenlagen auf den Hartmetall- und TiAlNb-Substraten dargestellt. Die Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schichten auf den Si-Substraten wurden ohne Zwischenlagen abgeschieden und hatten eine Dicke von 70 nm bis 120 nm. In Tab. 2-7 werden die Schichtdicken der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten auf den Hartmetall- und TiAlNb-Substraten in Abhängigkeit der Probenposition bei dem segmentierten Target bzw. in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  bei den monolithischen Targets gezeigt.

Anlage	Zwischenlage	Target	Probenposition	Schichtdicke in $\mu\text{m}$
Labor	Cr	monolithisch	1 - 5	0,2 - 0,3
	Al-Cr	segmentiert	1	0,5 - 0,8
			3	0,6 - 1,0
			5	0,5 - 0,9
Al-Cr	monolithisch		1,3 - 1,8	
Industrie	Al-Cr	monolithisch		0,3

Tab. 2-6: Übersicht über die Schichtdicken der Cr- und der Al-Cr-Zwischenlagen auf den Hartmetall- und TiAlNb-Substraten.

Um die Haftfestigkeit der Al-Cr-O-Schichten mit einer Substratvorspannung  $U_S < 0$  weiter zu verbessern, wurde zunächst eine Al-Cr-O-Schicht ohne Substratvorspannung  $U_S$  abgeschieden. Diese Schicht hatte im Fall einer Al-reichen Schicht der Pos. 1 eine Dicke von 1,1  $\mu\text{m}$ , im Fall einer Schicht der mittleren Pos. 3 von 1,4  $\mu\text{m}$  und im Fall einer Cr-reichen Schicht der Pos. 5 von 1,2  $\mu\text{m}$ . Entsprechend dem Vorgehen bei der Deposition von Al-Cr-O-Schichten mit dem segmentierten Target und einer Substratvorspannung  $U_S < 0$  wurde bei den monolithischen Targets von der Laboranlage zunächst eine ungefähr 0,9  $\mu\text{m}$  dicke Schicht mit einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 abgeschieden. In dem Stoffsystem Al-Cr-O-N wurde bei einer Substratvorspannung  $U_S < 0$  zunächst eine 0,8  $\mu\text{m}$  (Pos. 1), 1,4  $\mu\text{m}$  (Pos. 3) bzw. 1,2  $\mu\text{m}$  (Pos. 5) dicke Schicht ohne Substratvorspannung  $U_S$  abgeschieden.

Anlage	Versuchsserie	Target	Teilserie	Schichtdicke in $\mu\text{m}$		
Labor	1	segmentiert		Probenposition		
				1	3	5
			1	4,2 - 4,7	5,7 - 6,6	4,3 - 4,9
			2	4,1 - 4,9	5,4 - 6,6	4,2 - 5,1
		3		4,6	6,6	5,6
	2	monolithisch		Substratvorspannung $U_S$ in V		
				0	-100	-200
			1	6,0	5,2	4,7
			2	5,8	4,8	4,4
		3		6,1	5,3	4,7
	3	segmentiert		Probenposition		
				1	3	5
			1	4,4 - 5,3	6,4 - 7,4	5,5 - 6,2
2			4,8 - 16,6	6,5 - 29,3	5,5 - 23,1	
	3		4,4 - 4,7	5,8 - 7,4	5,2 - 6,2	
	4		5,1	8,5	7,2	
Industrie	4	monolithisch		Substratvorspannung $U_S$ in V		
				-1	-100	-200
			1	4,8	4,8	4,7

Tab. 2-7: Übersicht über die Dicken der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten auf den Hartmetall- und TiAlNb-Substraten.

## 2.2 Untersuchung der Konstitution

### 2.2.1 Elektronenstrahlmikroanalyse

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) untersucht [185]. Es handelt sich um eine zerstörungsfreie Messmethode mit der chemische Elemente, die eine Ordnungszahl  $> 3$  haben, nachgewiesen werden können [186]. Für die Analysen wurde eine Elektronenstrahlmikrosonde vom Typ Camebax Microbeam der Firma Cameca verwendet. Die Probenoberfläche wird mit hochenergetischen Elektronen beschossen, welche dann mit stark gebundenen Elektronen aus einer inneren Schale der Atome in Wechselwirkung treten. Durch diesen Wechselwirkungsprozess werden von der Probenoberfläche sowohl Elektronen (Augerelektronen, Sekundärelektronen und Rückstreuungselektronen) als auch elektromagnetische Strahlungen (charakteristische Röntgenstrahlung, Bremsstrahlung und Kathodenlumineszenz) emittiert. Dabei wird Energie auf das gestoßene Elektron übertragen, die mindestens so groß ist, dass das gestoßene Elektron auf eine äußere Schale angeregt wird. Der Energieübertrag führt oft zu einer Ionisierung des Atoms. In die entstandene Lücke springt ein schwach gebundenes Elektron von einer äußeren und damit schwach gebundenen Schale. Die dabei frei werdende Bindungsenergie des Elektrons wird in Form einer charakteristischen Röntgenstrahlung ausgesendet und für die Analysen verwendet. Diese charakteristische Röntgenstrahlung wird bei der Elektronenstrahlmikroanalyse über wellenlängendispersive Spektrometer mit Analysatorkristallen gebeugt und mit Hilfe von Proportionalzählrohren detektiert [186]. Eine qualitative Analyse der chemischen Zusammensetzung erfolgt aus einem Vergleich der Wellenlängen der Spektrallinien mit den theoretischen Linienlagen und eine quantitative Analyse aus einem Vergleich der Intensitäten der Spektrallinien mit entsprechenden Intensitäten der Spektrallinien von Standardproben, deren chemische Zusammensetzung exakt bekannt ist. In Abhängigkeit der Beschleunigungsspannung und der elementaren Zusammensetzung der Probe beträgt die übliche Informationstiefe  $0,4 \mu\text{m}$  bis  $1 \mu\text{m}$ , die laterale Auflösung  $1 \mu\text{m}$  bis  $2 \mu\text{m}$  und die Nachweisgrenze ungefähr  $0,05 \text{ At.}\%$  [186]. Um Aufladungseffekte zu verhindern, wurde die elektrische Leitfähigkeit der Probenoberfläche teilweise durch eine dünne Kohlenstoffschicht, welche durch einen Zerstäubungsprozess aufgebracht wurde, erhöht.

### 2.2.2 Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Zur Untersuchung der Bindungszustände in den Schichten wurden diese mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie analysiert. Das Messprinzip beruht auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem Atome durch monochromatische Röntgenstrahlung ionisiert werden. Die Bindungsenergie des Elektrons kann mit folgender Formel nach A. Einstein [187] berechnet werden.

$$E_B = h\nu - E_A - E_K \quad (2.1)$$

Dabei ist

$E_B$	=	Bindungsenergie des Elektrons im Atom
$h\nu$	=	Energie des Photons ( $h = 6,62606896 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$ )
$E_A$	=	Austrittsarbeit
$E_K$	=	kinetische Energie des Elektrons

Infolge dieser Anregung kommt es zu einem Energieübertrag von den hochenergetischen Photonen auf gebundene Elektronen. Der Energieübertrag auf die Elektronen kann so groß sein, dass diese den Werkstoff mit einer kinetischen Energie  $E_K$  unter Abgabe der Austrittsarbeit  $E_A$  verlassen [188]. Die Kalibrierung des Geräts erfolgte durch Messung der Bindungs-

energie von Standards aus Kupfer, Gold, Silber und Polyethylenterephthalat (Fixpunkt). Die Oberfläche wurde zur Entfernung von unerwünschten Adsorbaten mit Ar-Ionen beschossen. Dabei musste beachtet werden, dass die Bindungen durch den Beschuss mit Ar-Ionen zerstört werden konnten und die Messergebnisse entsprechend verfälscht wurden. In den Analysen wurde die kinetische Energie  $E_K$  der Elektronen gemessen. Die Bindungsenergie  $E_B$  konnte aus diesen Messungen nach Gl. (2.1) berechnet werden, denn sowohl die Energie des Photons  $h\nu$  als auch die Austrittsarbeit  $E_A$  des Elektrons konnten gemessen werden [188]. Die kinetische Energie und die Intensität der austretenden Elektronen wurden mittels eines Elektronen-Energie-Analysators bestimmt.

Als Beispiel wird die Nomenklatur des  $O2p_{3/2}$ -Reflexes beschrieben [17,188]. Zunächst wird das chemische Element angegeben, in diesem Fall Sauerstoff mit der Abkürzung O. Danach werden die drei Quantenzahlen  $n$ ,  $l$  und  $j$  in der Form  $Onl_j$  dargestellt. Die Hauptquantenzahl  $n$  des Elektrons wird zuerst genannt (in diesem Fall 2). Als nächstes wird die Bahndrehimpulsquantenzahl  $l$  mit den üblichen Buchstaben s für  $l = 0$ , p für  $l = 1$ , d für  $l = 2$  usw. gekennzeichnet (in diesem Fall p). Zum Schluss wird der Gesamtdrehimpuls  $j$  aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung angegeben (in diesem Fall  $3/2$ ). Die Messungen wurden an einem Gerät vom Typ PHI5000 Versaprobe der Firma ULVAC-PHI durchgeführt. Als Quelle für die monochromatische Röntgenstrahlung wurde  $Al-K_\alpha$  verwendet. Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie hat eine Informationstiefe von ungefähr 1 nm bis 3 nm und eine Nachweisgrenze von ungefähr 0,1 At.% [188]. In der vorliegenden Arbeit wurden die Bindungsenergien mit einer Auflösung von 0,1 eV gemessen. Eine Übersicht über die Bindungsenergien in unterschiedlichen Materialien ist in Tab. 2-8 anhand von Literaturdaten dargestellt.

Reflex	Chemische Verbindungen und Bindungsenergien in eV			
	AlN	CrN	Al-O-N	Cr-O-N
N1s	397,2 - 397,5	396,3 - 396,9	395,9 - 396,6	397,4 - 399,7
	CrN	Cr <sub>2</sub> N	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Cr2p <sub>3/2</sub>	575,5 - 575,8	574,8 - 576,1	575,9 - 577,1	
	AlN	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
Al2s	119,4	117,9 - 121,0		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
O1s	530,3 - 532,7	529,8 - 530,8		

Tab. 2-8: Übersicht über die Bindungsenergien in den Materialien AlN, CrN, Cr<sub>2</sub>N, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al-O-N und Cr-O-N [189-204].

## 2.3 Untersuchung der Mikrostruktur

### 2.3.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde verwendet, um die Oberflächentopographie und das Wachstum der Schichten anhand von Bruchflächen zu untersuchen. Die Probenoberfläche wird mit hochenergetischen Elektronen beschossen, welche dann durch Wechselwirkung mit der Probe unter anderem Sekundärelektronen emittieren (Kapitel 2.2.1). Die Sekundärelektronen werden aus oberflächennahen Bereichen mit einer Austrittstiefe  $< 5$  nm emittiert und mit einem Sekundärelektronendetektor registriert. Ein gebündelter Elektronenstrahl wird mit Hilfe von elektromagnetischen Feldern auf die Oberfläche fokussiert und zeilenweise über die Oberfläche der Probe geführt. Die Intensität der mit dem Sekundärelektronendetektor nachgewiesenen Elektronen wird registriert und in ein entsprechendes

Bildsignal in Form von Grauwerten umgewandelt. Die Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen der Bruchflächen wurden unter dem Winkel von  $60^\circ$  zur Normalen der Bruchfläche aufgenommen. Um Aufladungseffekte zu verhindern, wurde die elektrische Leitfähigkeit der Oberfläche teilweise durch eine wenige Nanometer dicke Goldschicht erhöht. Diese Goldschicht wurde durch einen Zerstäubungsprozess auf die Oberfläche aufgebracht. Die Hartmetall-Substrate wurden für die Herstellung der Bruchflächen von der Rückseite angesägt und anschließend auseinander gebrochen. Es wurden Rasterelektronenmikroskope der Firma Jeol vom Typ 6100 und JSM-840 für die Untersuchungen verwendet.

### 2.3.2 Röntgenfeinstrukturbeugung

Mittels der Röntgenfeinstrukturbeugung (engl. X-ray diffraction, XRD) in Bragg-Brentano-Geometrie wurden die Netzebenenabstände und Korngrößen der kristallinen Schichtanteile bestimmt. Für die Messungen wurde Cu- $K_{\alpha 1}$ -Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von  $0,154056 \text{ nm}$  für  $K_{\alpha 1}$  und  $0,1544426 \text{ nm}$  für  $K_{\alpha 2}$  ( $K_{\alpha 1}$  und  $K_{\alpha 2}$  kennzeichnen die beiden Übergangslinien von der  $L_3$ - und der  $L_2$ -Schale auf die K-Schale in Kupfer) verwendet. Ein Röntgenfeinstruktur-Diffraktometer vom Typ C 3000 der Firma Seifert und ein Mikro-Diffraktometer der Firma Philipps vom Typ X'PERT PRO MRD (Durchmesser des Messflecks ungefähr  $200 \mu\text{m}$ ) wurden für die Messungen verwendet. Die Netzebenenabstände wurden aus den XRD-Kurven nach der Bragg-Formel

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\Theta) \quad (2.2)$$

mit

$n$	=	Beugungsordnung
$\lambda$	=	Wellenlänge der Cu- $K_{\alpha 1}$ -Röntgenstrahlung
$d_{hkl}$	=	Ebenenabstand der Netzebenenschar (hkl)
$\Theta$	=	halber Beugungswinkel in grad

berechnet. Bei einem Vergleich von mehreren XRD-Kurven wurden diese systematisch entlang der Intensitätsachse gegeneinander verschoben. Um die Signale der Zwischenlagen zu identifizieren, wurde ein Hartmetall-Substrat nur mit den beiden Zwischenlagen beschichtet und mittels XRD untersucht. Die Korngröße einer Phase wird aus der Halbwertsbreite der zugehörigen Reflexe in einer XRD-Kurve ermittelt. Dabei ist zu beachten, dass die Korngrößenbestimmung mittels XRD die Größe des Interferenzvolumens misst, in dem die Röntgenstrahlen kohärent gestreut werden. Die Größe dieses Interferenzvolumens stimmt nicht zwangsläufig mit der Korngröße des Materials überein, welche mittels Transmissionselektronenmikroskopie bestimmt wird [205,206]. Die Bestimmung der Korngröße erfolgte nach der Methode der Fourieranalyse mit dem Programm Parsize der Firma Seifert [207]. Die Halbwertsbreite eines Reflexes setzt sich aus der Korngröße der Proben, der Instrumentenverbreiterung und einer Verbreiterung aufgrund von Spannungen in der Schicht zusammen. Die Instrumentenverbreiterung ist abhängig von dem verwendeten Diffraktometer und der Konfiguration wie zum Beispiel der Breite der Blenden. Die Instrumentenverbreiterung in Bragg-Brentano-Geometrie wurde mit einem polykristallinen Substrat aus Silizium (mittlere Korngröße  $80 \pm 30 \mu\text{m}$ ) bestimmt. Die Reflexe der XRD-Kurven wurden aufgrund von ungewünschten Beugungs- und Streueffekten mit einer Untergrundkurve überlagert. Diese Untergrundkurve wurde bei allen XRD-Kurven dieser Forschungsarbeit durch Subtraktion einer Funktion vom Beugungsprofil  $I(2\Theta)$  korrigiert. Anschließend wurde eine Summe aus zwei Pseudo-Voigt-Funktionen für die  $K_{\alpha 1}$ - und  $K_{\alpha 2}$ -Strahlung der Röntgenquelle an  $I(2\Theta)$  mit Hilfe des Programm Parsize der Firma Seifert angepasst. Aus dem angepassten Linienprofil berechnete das Programm die über das Volumen gemittelte Korngrößenverteilung  $p_V(L)$ . Die

über das Volumen gemittelte Korngröße  $D$  wurde nach der Bedienungsanleitung des Programms Parsize durch

$$D = \frac{\int_0^{\infty} L p_V(L) dL}{\int_0^{\infty} p_V(L) dL} \quad (2.3)$$

angegeben.

Es wurden außerdem Hochtemperatur-Röntgenfeinstrukturbeugungskurven (engl. high temperature X-ray diffraction, HTXRD) an einer Anlage vom Typ X'Pert-MPD der Firma Philips mit einem Proportionaldetektor vom Typ PW3011 (Miniprop.) gemessen. Für die Messung der HTXRD-Kurven in Bragg-Brentano-Geometrie wurden die Schichten auf dem TiAlNb-Substrat über ein Pt-Filament auf Temperaturen von bis zu 950 °C erhitzt. Die Proben wurden auf dem Pt-Filament mit Silberkleber befestigt.

Mit einem von L. Lutterotti programmierten Rietveld-Simulationsprogramm namens MAUD wurden aus den XRD-Kurven die Gitterkonstanten der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten berechnet [208,209]. Um eine systematische Verschiebung der Reflexe aufgrund der Kalibrierung bzw. der Justierung der Schichten zu vermeiden, wurden die Gitterkonstanten des Substrats in die Simulation miteinbezogen und dienten als Vergleichsgrößen. Die XRD-Anlage wurde direkt vor den Messungen mit einem polykristallinen Si-Substrat kalibriert und größte Sorgfalt auf einen exakten Einbau der Substrate gelegt. In dem Simulationsprogramm MAUD werden die Phasen durch ihre Raumgruppe und die atomaren Positionen der einzelnen Atome innerhalb der Einheitszelle beschrieben. Das Programm approximiert die XRD-Kurven mit der Methode der kleinsten Quadrate [210]. Des Weiteren können mit diesem Programm die Abstände der Netzebenen durch die Eingabe der Raumgruppe und der atomaren Positionen berechnet werden. Die Qualität der Simulation d.h. die Abweichung zwischen der Messung und der Simulation, wird mit dem Parameter  $R_{wp}$  beurteilt. Der Parameter stellt die normalisierte Summe aus der quadratischen Abweichung zwischen Simulation und Experiment dar [211]. Der Parameter  $R_{wp}$  kann aus der Formel

$$R_{wp} = \frac{\sum_{\theta} (y_{\theta}^{Sim} - y_{\theta}^{Exp})^2}{\sum_{\theta} (y_{\theta}^{Exp})^2} \quad (2.4)$$

mit

$$\begin{aligned} y_{\theta}^{Exp} &= \text{gemessener Intensitätswert beim halben Beugungswinkel } \theta \\ y_{\theta}^{Sim} &= \text{simulierter Intensitätswert beim halben Beugungswinkel } \theta \end{aligned}$$

berechnet werden. Bei einer idealen Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment würde  $R_{wp}$  den Wert 0 annehmen, was jedoch aufgrund des Rauschens der experimentell ermittelten XRD-Kurve und der damit verbundenen Statistik nicht erreicht wird.

### 2.3.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie (engl. transmission electron microscopy, TEM) ermöglicht es, die Mikrostruktur sichtbar zu machen. Sie bietet im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie ein wesentlich höheres Auflösungsvermögen und im hochauflösenden Modus (engl. high resolution transmission electron microscopy, HRTEM) können einzelne Netzebenen dargestellt werden. Bei der Transmissionselektronenmikroskopie muss neben der Hochauflösung zwischen Hellfeldaufnahmen, Dunkelfeldaufnahmen und Elektronenbeugungsdiagrammen unterschieden werden. Bei den Hellfeldaufnahmen wird die Objektivapertur in die hintere Beugungsebene eingebracht, so dass nur der direkte Strahl für die Aufnahmen verwendet wird. Diese Bild wird dann auf den Leuchtschirm bzw. den CCD-

Sensor über die Projektivlinsen fokussiert. In den Hellfeldaufnahmen kann ein Massendickenkontrast und Beugungskontrast beobachtet werden und somit können zum Beispiel die Größe, Form und Verteilung der Körner bestimmt werden. Bei den Dunkelfeldaufnahmen wird der direkte Strahl durch die Objektivapertur blockiert und es werden gezielt ein oder mehrere Beugungsreflexe ausgewählt. Aufgrund der Beugung des Elektronenstrahls in den Dunkelfeldaufnahmen können dort Gitterbaufehler beobachtet werden und es können gezielt Kristallite einer bestimmten Orientierung beobachtet werden. Die Elektronenbeugungsdiagramme dienen dazu, die Gitterparameter oder die Kristallsymmetrie bzw. Orientierung zu bestimmen. Aus den Radien der Ringe in den Elektronenbeugungsdiagrammen wurden mit Hilfe der Formel

$$d_{hkl} = \frac{\lambda_{EI} L_C}{r} \quad (2.5)$$

mit

$d_{hkl}$	=	Ebenenabstand der Netzebenenschar (hkl)
$L_C$	=	Kameralänge
$\lambda_{EI}$	=	Wellenlänge der Elektronen
$r$	=	Radius eines Beugungsringes

die Ebenenabstände der Netzebenen berechnet. Auf Basis dieser Daten konnte eine Phasenanalyse durch einen Vergleich mit den Literaturdaten durchgeführt werden. Bei großen Korndurchmessern der Schicht und bei Verwendung einer Bildfeldblende mit einem kleinen Radius kam es zu einer unterteilten Ringstruktur. Bei der Hochauflösung wird eine große Apertur in die hintere Beugungsebene gelegt. Dadurch kommt es zu einer Interferenz zwischen dem direkten Strahl und den gebeugten Strahlen und ein Phasenkontrast mit hoher Auflösung entstand. Die Wellenlänge der Elektronen  $\lambda_{EI}$  beträgt bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV unter Berücksichtigung der relativistischen Korrektur ungefähr 0,001968 nm und ist somit wesentlich kleiner als die Photonwellenlänge der Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einem Wert von 0,154056 nm. Dies führt dazu, dass der Radius der Ewaldkugel im reziproken Raum bei der Transmissionselektronenmikroskopie so groß ist, dass es zu einem quasi-ebenen Schnitt durch den reziproken Raum kommt. Weiterhin führt die geringe Dicke der Probe zu einer Verlängerung der Gitterpunkte im Reziprokenraum. Die kürzere Wellenlänge der Elektronen resultiert nach der Bragg-Formel (2.2) in Beugungswinkeln  $\Theta < 2$  grad. Die Elektronen wechselwirken mit dem positiven Coulomb-Potential der Atome und nicht wie die Röntgenstrahlen mit der Elektronenwolke. Die kürzere Wellenlänge der Elektronen führt auch dazu, dass die Elektronenmikroskopie sensitiver für kleine Kristallite war, denn ein geringeres Volumen wurde für eine konstruktive bzw. destruktive Interferenz benötigt. Für die Messungen wurde ein Gerät vom Typ Philips CM 30 mit einer Elektronenbeschleunigungsspannung von 300 kV verwendet. Die hochauflösenden Messungen wurden an einem Gerät vom Typ Philips Technai mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt. Die Schichten wurden auf zwei Hartmetall-Streifen mit den Abmessungen  $12 \times 2 \times 0,3 \text{ mm}^3$  abgeschieden und anschließend im Querschnitt präpariert. Dazu wurden die beiden Hartmetall-Streifen mit einem Zweikomponenten-Kleber in ein Rohr mit einem Innendurchmesser von ungefähr 2 mm aus Kupfer in Form einer Sandwich-Struktur eingebettet. Nach dem Aushärten des Klebers wurden das Rohr in 10 Scheiben mit einer Dicke von ungefähr 300  $\mu\text{m}$  zugeschnitten. Die Dicke von einer dieser Scheiben wurde mit einer Schleifscheibe auf 85  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  reduziert. Anschließend wurde die Dicke in der Mitte der Scheibe auf 15  $\mu\text{m}$  bis 20  $\mu\text{m}$  durch Kugelschleifen (Dimpeln) verringert. Mittels Ätzen durch einen Ar-Ionen-Strahl wurde die Schicht auf eine Dicke von wenigen 10 nm ausgedünnt, um bei den TEM Aufnahmen einen maximalen Kontrast zu erhalten.



## 2.4 Untersuchung mechanischer und physikalischer Eigenschaften

### 2.4.1 Schichtdicke

Die Schichtdicke wurde mit dem Kalottenschliffverfahren bestimmt. Dazu wurde mit Hilfe einer rotierenden Kugel (100Cr6 Stahl, Radius 15 mm) und einer Diamantpaste mit einer Körnung von 1  $\mu\text{m}$  eine sphärische Vertiefung durch die Schicht bis in das Substrat geschliffen. Mit Hilfe des Lichtmikroskops wurde die Projektion der Kalotten aufgenommen. Beim Einbringen der Kalotten entstanden konzentrische Kreise an den Übergängen vom Substrat zu den Schichten und zwischen den Schichten. Aus dem Radius der Stahlkugel und den Radien der konzentrischen Kreise wurde die Schichtdicke mit Hilfe des Bildauswertungssystems Lucia G berechnet. Für die Berechnung der Schichtdicke wurde folgende Formel verwendet.

$$d = \sqrt{r_{\text{Kugel}}^2 - \frac{D_{\text{S-S}}^2}{4}} - \sqrt{r_{\text{Kugel}}^2 - \frac{D_{\text{Kalotte}}^2}{4}} \quad (2.6)$$

Dabei war

$d$	=	Schichtdicke
$r_{\text{Kugel}}$	=	Radius der rotierenden Kugel (15 mm)
$D_{\text{S-S}}$	=	Durchmesser des Kalottenschliffs am Übergang Substrat-Schicht
$D_{\text{Kalotte}}$	=	Durchmesser des Kalottenschliffs an der Oberfläche der Schicht.

Die Kalottenschliffe wurden mit einem Gerät der Firma CSM vom Typ Calotest durchgeführt und mit einem Lichtmikroskop der Firma Ernst Leitz Wetzlar mit Hilfe einer CCD-Kamera ausgemessen.

### 2.4.2 Oberflächenrauheit

Das Tastschnittverfahren wurde zur Bestimmung der Aufwachsrate und ausgewählter Rauheitswerte verwendet. Die Schichtoberfläche wurde mit einem Tastschnittgerät (auch Profilometer genannt) vom Typ P-10 der Firma KLA Tencor abgetastet. An der Spitze der Tastnadel befand sich eine Diamantkugel mit dem Radius von 5  $\mu\text{m}$ . Die Nadel übte bei den Messungen eine Kraft von 4,91 mN auf die Probe aus. Der maximale Messbereich bzw. die maximale Auslenkung der Tastnadel senkrecht zur Probenoberfläche betrug 131  $\mu\text{m}$ . Jede Profilform wurde mit einer Geschwindigkeit von 200 mm/s und einer Messfrequenz von 200 Hz aufgezeichnet.

Zur Charakterisierung der Rauheit wurden pro Probe drei gleichmäßig über die Oberfläche verteilte Messungen durchgeführt. Das ungefilterte Profil wurde mittels eines Filters in Rauheit und Welligkeit aufgeteilt. Für einen zu erwartenden arithmetischen Mittenrauwert  $R_a$  von 0,1  $\mu\text{m}$  bis 2  $\mu\text{m}$  bzw. für einen zu erwartenden  $R_z$ -Wert von 0,5  $\mu\text{m}$  bis 10  $\mu\text{m}$  gilt für die Grenzwellenlänge des Cut-off Wellenfilters  $\lambda_c$  und die Gesamtmessstrecke  $l_m$  der folgende Zusammenhang  $l_m = 5 \cdot \lambda_c = 4 \text{ mm}$  [212]. Für diese Arbeit war die Gesamthöhe des Rauheitsprofils  $R_t$  wichtig, die den Abstand zwischen der höchsten Spitze und der tiefsten Riefe beschrieb [213]. Dieser Wert wurde für die Charakterisierung der Oberfläche vor der instrumentellen Eindringprüfung verwendet (Kapitel 2.4.5).

Die Messung der Aufwachsrate wurde mit einem Si-Substrat, welches teilweise mit einem schmalen Streifen Kapton-Klebeband aus dem Polymer Polyimid mit einer Dicke von 0,06 mm der Firma Goodfellow zum Schutz gegen Ätzabtrag und Beschichtung abgeklebt wurde, durchgeführt. Das Substrat wurde in die Beschichtungsanlage eingebaut. Vor dem Beschichtungsprozess wurden die Substratoberfläche und die Oberfläche des Klebebandes mittels Ionenbeschuss gereinigt. Der Materialabtrag von dem Si-Substrat durch den Ionen-

beschuss wurde Ätztiefe genannt und wurde in Referenzversuchen ermittelt. Danach wurde eine Schicht mit einer Dicke von mehreren 100 nm bis zu wenigen  $\mu\text{m}$  auf das Substrat abgeschieden (Abb. 2-10).

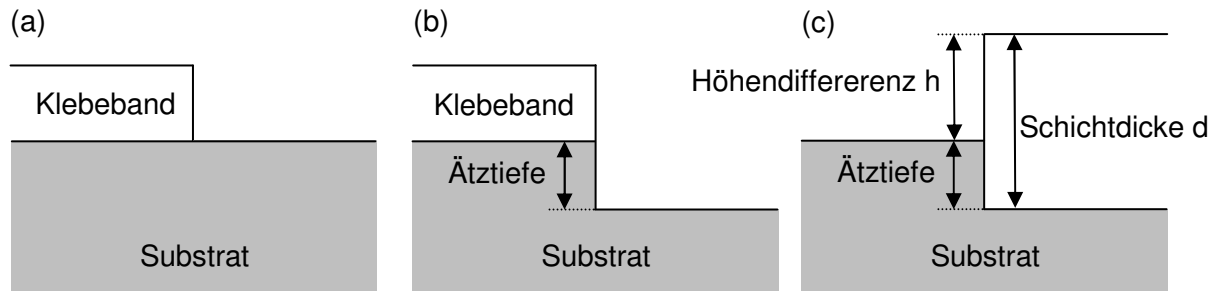


Abb. 2-10: Bestimmung der Schichtdicke mittels Profilometer: (a) Substrat mit Klebeband vor dem Einbau in die Laboranlage, (b) nach dem Ätzprozess, (c) nach dem Ätzen, Beschichten und Entfernen des Klebebands.

Die Parameter wurden so gewählt, dass die Ätztiefe immer kleiner als die Schichtdicke  $d$  war. Nach dem Ende des Beschichtungsprozesses wurde das Klebeband entfernt und die Oberfläche von Kleberückständen gesäubert. Anschließend wurde die Höhendifferenz  $h$  zwischen der Schichtoberfläche und der Substratoberfläche mit dem Profilometer gemessen. Die Schichtdicke  $d$  ergab sich aus der Summe der Höhendifferenz  $h$  und der Ätztiefe des Substratmaterials. Die Aufwachsrate konnte aus dem Quotienten der Schichtdicke und der Dauer des Beschichtungsprozesses berechnet werden.

### 2.4.3 Dichte

Die Röntgenreflektivität (engl. X-ray reflection, XRR) ermöglicht die Messung der Dichte des Schichtmaterials. Die Röntgenreflektivitätsmessungen wurden an einer Seifert C 3003 PTS Anlage mit einem Szintillationsdetektor und einer  $\text{Cu-K}_\alpha$ -Röntgenquelle durchgeführt. Trifft ein Röntgenstrahl unter einem Winkel, der kleiner ist als der Grenzwinkel für die Totalreflexion, auf die Probenoberfläche, so wird dieser nahezu vollständig reflektiert. Der Winkel für die Totalreflexion hängt von der Elektronendichte des Werkstoffs ab. Die Dichte der Schichten wird dann unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung aus der Elektronendichte berechnet. Die Eindringtiefe des Röntgenstrahls in das Material hängt von dessen Intensität, dem Beugungswinkel, der Reflektion an der Oberfläche und dem komplexen Brechungsindex bzw. der Elektronendichte des Schichtmaterials ab. Falls die Dicke der Schicht größer ist als die Eindringtiefe des Röntgenstrahls, führt eine weitere Vergrößerung des Einfallswinkels zu einer kontinuierlichen Abnahme der reflektierten Intensität. Im Falle von dünnen Einlagenschichten ist die Eindringtiefe des Röntgenstrahls größer als die Schichtdicke. Es kommt zu einer konstruktiven bzw. destruktiven Interferenz zwischen den an der Schicht und den am Substrat reflektierten Strahlteilen. Die XRD-Kurven wurden für Beugungswinkel im Bereich von  $0,2 \text{ grad} < 2\theta < 2 \text{ grad}$  gemessen. Die Diagramme wurden mit der Software Analyze von der Firma Seifert analysiert. Aus den Simulationen wurde sowohl die Dichte des Werkstoffs als auch die Dicke bei dünnen Einlagenschichten bestimmt. Die chemische Zusammensetzung der Schichten musste eingegeben werden. Als variable Parameter in der Simulation wurden die Rauheit der Schicht und des Substrats sowie mehrere Faktoren zur Charakterisierung des Strahls, der Probengeometrie und des diffusen Untergrunds verwendet. Für die Messung der Dichte wurde pro Probe eine Messung durchgeführt. Für die Untersuchung der Dichte wurden 70 nm bis 120 nm dicke Schichten auf Si-Substrate abgeschieden.

#### 2.4.4 Mikrohärte

Die Mikrohärte der Proben wurde mit dem Verfahren nach Vickers bestimmt. Dazu wurde eine vierseitige quadratische Diamantpyramide mit dem Öffnungswinkel von 136 grad verwendet. Es wurde eine Belastungsdauer von 10 s und eine Prüfkraft von 0,49 N gewählt. Nach dem Entlasten wurden die Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  der projizierten Querschnittsfläche des bleibenden Eindrucks mit einem optischen Mikroskop ermittelt. Die Eindringtiefe der Diamantpyramide betrug ungefähr 1/7 des Mittelwerts der beiden Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$ . Bei dünnen Schichten war zu beachten, dass die Eindringtiefe der Diamantpyramide  $\leq 1/10$  der Schichtdicke betrug und die Eindrücke einen minimalen Abstand von mindestens 2,5 x dem Mittelwert der beiden Diagonalen  $d_1$  und  $d_2$  hatten (DIN 50133). Ansonsten wurde der gemessene Härtewert durch das Substrat oder die darunter liegenden Schichten beeinflusst. Dieses Kriterium konnte nicht bei allen Messungen mit einer Prüfkraft von 0,49 N erfüllt werden. Die Alternative wären Messungen mit einer geringeren Last gewesen, wobei sich dann jedoch der Messfehler bei der Auswertung mit dem optischen Mikroskop vergrößert hätte, denn die Diagonalen der Eindrücke wären kleiner geworden. Die Messung mit einer Last von 50 g stellte somit einen Kompromiss zwischen den theoretischen Anforderungen und der praktischen Umsetzbarkeit dar. Der Härtewert nach Vickers wurde mit folgender Formel berechnet.

$$HV = 0,102 \cdot \frac{F}{A} = 0,102 \cdot \frac{F \cdot 2 \cdot \sin(136 \text{ grad}/2)}{d_{\text{Mittel}}^2} = 0,1891 \cdot \frac{F}{d_{\text{Mittel}}^2} \quad (2.7)$$

Dabei war

HV	=	dimensionslose Härtezahl nach Vickers
F	=	Prüfkraft in N
A	=	projizierte Querschnittsfläche des bleibenden Eindrucks in mm <sup>2</sup>
$d_{\text{Mittel}}$	=	$(d_1 + d_2)/2$ in mm
$d_{1,2}$	=	Diagonalen der projizierten Querschnittsfläche des bleibenden Eindrucks in mm.

Die Eindrücke wurden mit 1250-facher Vergrößerung an einem Lichtmikroskop der Firma Ernst Leitz Wetzlar mit Hilfe einer CCD-Kamera und des Bildauswertungssystems Lucia G ausgemessen. Der für die jeweilige Probe angegebene Härtewert stellt den arithmetischen Mittelwert aus fünf Einzelmessungen dar.

#### 2.4.5 Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul

Die Eindringhärte  $H_{IT}$  und der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{\text{red}}$  der Schicht wurden aus Kraft-Eindring-Kurven ermittelt (nach DIN-EN ISO 14577-1:2002 (D)). Die Prüfkraft wird bei diesem Verfahren quasi-kontinuierlich aufgebracht und die resultierende Eindringtiefe des verwendeten Vickers-Eindringkörpers (vierseitige Pyramide mit einem Öffnungswinkel von 136 grad) wird gemessen. Die Experimente werden Kraft-gesteuert durchgeführt und die Wahl der maximalen Last  $F_{\text{max}}$  in den Messungen stellt einen Kompromiss zwischen der Oberflächenrauheit und der Schichtdicke  $d$  dar. Um eine Wechselwirkung zwischen der Schicht und dem Substrat auszuschließen, sollte eine möglichst geringe Eindringtiefe gewählt werden. Jedoch sollte auch eine möglichst große Eindringtiefe gewählt werden, um einen Einfluss des Oberflächenprofils bzw. der Rauheit auszuschließen. Vor der Messung wurde die Oberfläche der Schichten mit einer Diamantpaste der Körnung 1  $\mu\text{m}$  poliert. Der Poliervorgang wurde solange fortgesetzt bis die Gesamthöhe des Rauheitsprofils  $R_t < 100$  nm war. Für die Messungen wurde eine maximale Last  $F_{\text{max}}$  von 150 mN gewählt, was einer maximalen Eindringtiefe  $h_{\text{max}}$  von 470 nm bis 670 nm entsprach. Die Eindringtiefe stellte einen Kompro-

miss zwischen einem möglichst hohen  $h_{\max}/R_t$  Verhältnis und einem möglichst geringen  $h_{\max}/d$  Verhältnis dar. Die Messungen wurden mit einem Mikrohärtete-Tester der Firma CSM Instruments durchgeführt. Die Kraftaufbringung und die Entlastung erfolgten mit einer Geschwindigkeit von 150 mN/min. und die maximale Last wurde für 10 s gehalten. In jeder Messung wurden 20 Eindrücke in einem Abstand von 20  $\mu\text{m}$  durchgeführt. Für die Auswertung der Kraft-Eindringtiefen-Kurven wurde an die Entlastungskurven ein Modell  $F = F(h)$  nach Oliver und Pharr durch eine Software angepasst [214]. An die Entlastungskurve wurde eine Tangente mit der Steigung  $S_{\text{Tan}}$  bei  $F = F_{\max}$  angelegt (Abb. 2-11).

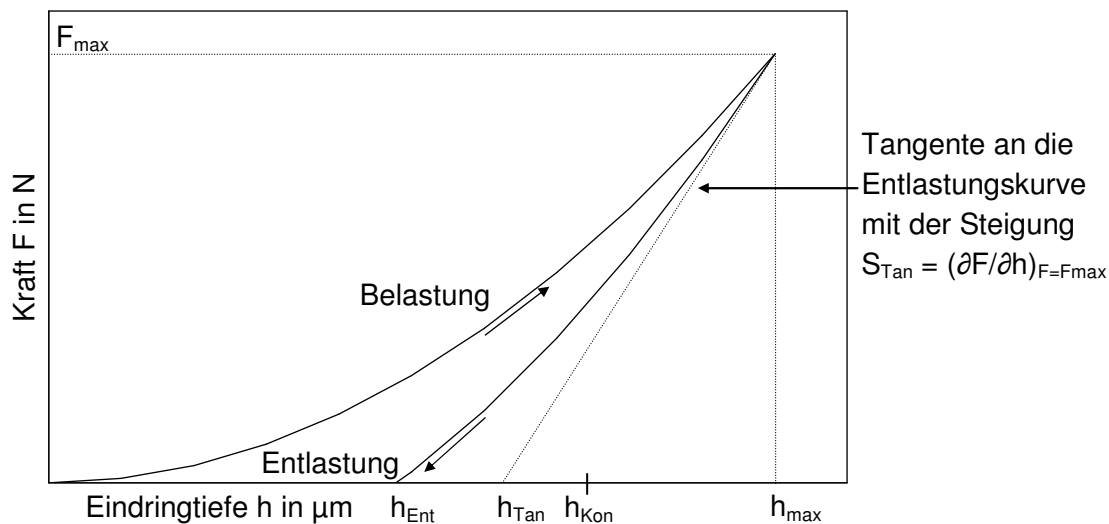


Abb. 2-11: Schematische Darstellung einer Kraft-Eindringtiefen-Kurve.

Die Entlastungseindringtiefe  $h_{\text{Kon}}$  wurde aus der Kraft-Eindringtiefen-Kurve ermittelt und mit der Kalibrierung wurde die projizierte Kontaktfläche  $A_{\text{Pro}}(h_{\text{Kon}})$  berechnet.

$$h_{\text{Kon}} = h_{\max} - \varepsilon \cdot \frac{F_{\max}}{S_{\text{Tan}}} \quad (2.8)$$

Dabei war

- $h_{\text{Kon}}$  = Entlastungseindringtiefe
- $h_{\max}$  = maximale Eindringtiefe
- $F_{\max}$  = maximale Kraft
- $S_{\text{Tan}}$  = Steigung der Tangente an die Entlastungskurve bei  $F = F_{\max}$
- $\varepsilon$  = Geometriefaktor (für Vickers-Eindringkörper 0,75).

Die Eindringhärte  $H_{\text{IT}}$  der Probe berechnete sich aus der Formel

$$H_{\text{IT}} = \frac{F_{\max}}{A_{\text{Pro}}} \quad (2.9)$$

Dabei war

- $F_{\max}$  = maximale Kraft
- $A_{\text{Pro}}$  = projizierte Kontaktfläche an der Probenoberfläche bei der Entlastungseindringtiefe  $h_{\text{Kon}}$ .

Der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{\text{red}}$  der Dünnschicht konnte mit Hilfe der folgenden Formel ermittelt werden [215].

$$E_{\text{red}} = \frac{E_{\text{IT}}}{1 - \nu_s^2} = \frac{1}{\frac{1}{E} - \frac{1 - \nu_{\text{Ind}}^2}{E_{\text{Ind}}}} \quad \text{mit} \quad E = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\beta} \cdot \sqrt{\frac{\pi}{A_{\text{Pro}}}} \cdot S_{\text{Tan}} \quad (2.10)$$

Dabei war

$E_{IT}$	=	elastischer Eindringmodul der Schicht
$\nu_s$	=	Querkontraktionszahl der Dünnschicht
$\nu_{Ind}$	=	Querkontraktionszahl des Eindringkörpers (für Diamant 0,07)
$E$	=	Elastizitätsmodul ermittelt aus der Tangentensteigung und der projizierten Kontaktfläche
$\beta$	=	Korrekturfaktor (für Vickers-Eindringkörper 1,0124)
$E_{Ind}$	=	Elastizitätsmodul des Eindringkörpers (für Diamant 1140 GPa).

#### 2.4.6 Eigenspannungen

Innere Spannungen in der Schicht, auch Eigenspannungen genannt, setzten sich aus mehreren Anteilen zusammen. Die thermischen Eigenspannungen können durch unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Schicht und Substrat bei der Abkühlung der Proben auf Raumtemperatur nach dem Beschichtungsprozess induziert werden. Eigenspannungen können als Druckspannungen (Schicht dehnt sich parallel zur Substratoberfläche aus) oder Zugspannungen (Schicht zieht sich parallel zur Substratoberfläche zusammen) auftreten. Für die Untersuchung der Eigenspannungen wurden 70 nm bis 120 nm dicke Schichten auf Si-Substrate abgeschieden (Abb. 2-12). Vor und nach dem Depositionsprozess wurde ein Durchbiegungsprofil mit einem Gerät vom Typ P-10 der Firma KLA Tencor gemessen [213].

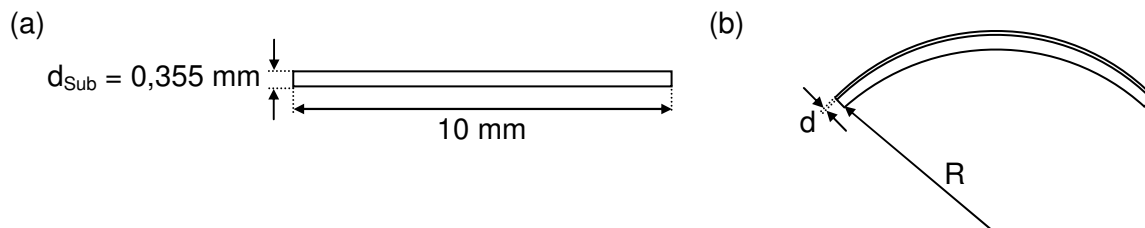


Abb. 2-12: Skizze mit zwei Si-Substraten (a) ohne und (b) mit einer druckverspannten Schicht ( $d_{Sub}$  = Substratdicke,  $d$  = Schichtdicke,  $R$  = Radius der Krümmung).

Diese beiden Profile wurden voneinander subtrahiert und die Krümmung  $R$  der Differenz wurde mit einer Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt. Die Eigenspannung wurde mit der Stoney-Formel berechnet [213].

$$\sigma = \frac{1}{6 \cdot R} \frac{E_{Sub}}{1 - \nu_{Sub}} \frac{d_{Sub}^2}{d} \quad (2.11)$$

Dabei war

$R$	=	Radius der Krümmung
$d_{Sub}$	=	Substratdicke
$d$	=	Schichtdicke
$E_{Sub}$	=	Elastizitätsmodul des Substrats (159,6 bis 165,9 GPa für Si [216])
$\nu_{Sub}$	=	Querkontraktionszahl (0,217 bis 0,228 für Si [216]).

Es wurden für Zugeigenspannungen positive  $\sigma$ -Werte und für Druckeigenspannungen negative  $\sigma$ -Werte verwendet. Die Stoney-Formel war nur in dem Grenzfall gültig, in dem die Bogenlänge bzw. Messlänge  $L$  wesentlich kleiner war als der Radius  $R$ . Die elastische Anisotropie des Si-Substrats führte dazu, dass der Faktor  $E_{Sub}/(1-\nu_{Sub})$  in der Stoney-Formel (2.11) durch einen Wert von 180,5 GPa ersetzt wurde [216]. Die Schichten wurden bei Substrattemperaturen  $T_s$  zwischen 200 °C und 500 °C abgeschieden und die Bestimmung der Substratdurchbiegung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Alle in dieser Arbeit

berichteten Eigenspannungen wurden nicht um die thermisch induzierten Eigenspannungen korrigiert, denn die thermischen Ausdehnungskoeffizienten, die Elastizitätsmodule und die Querkontraktionszahlen der Dünnschichten waren nicht mit hinreichender Genauigkeit bekannt. Die angegebenen Eigenspannungswerte stellen arithmetische Mittelwerte aus mindestens drei Messungen dar.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Al-Cr-O-Schichten abgeschieden mit segmentiertem Target (Laboranlage)

In diesem Kapitel werden die Charakterisierungsergebnisse von Schichten aus dem Stoffsystem Al-Cr-O vorgestellt. Die Al-Cr-O-Schichten wurden mit einem segmentierten Target in der Laboranlage mittels reaktiver Hochleistungskathodenzerstäubung auf Hartmetall- und Silizium-Substrate abgeschieden (Kapitel 2.1.1 bzw. Tab. 2-1). Die Substratvorspannung  $U_S$  und die Substrattemperatur  $T_S$  wurden systematisch variiert und die Schichten wurden nach durchgeführten Wärmebehandlungen untersucht. Der Schichtaufbau auf den Hartmetall-Substraten bestand aus einer Cr-Zwischenlage, einer Al-Cr-Zwischenlage und einer Al-Cr-O-Deckschicht (Kapitel 2.1.4).

##### 3.1.1 Einfluss der Substratvorspannung

###### A) Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung dieser Schichten wurde mittels Elektronenstrahlmikrosonde in Abhängigkeit der Probenposition gemessen (Kapitel 2.2.1). Neben den elementaren Konzentrationen von Aluminium, Chrom, Sauerstoff, Argon und Stickstoff ist in Tab. 3-1 ergänzend die Summe aus der Aluminium- und der Chrom-Konzentration dargestellt. Weiterhin wurden das Verhältnis  $x$  aus Chrom-Anteil zu Metall-Anteil, im Folgenden rel. Chrom-Anteil genannt,

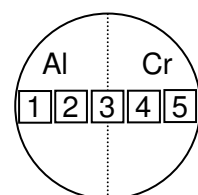
$$x = \frac{\text{Cr}}{(\text{Al} + \text{Cr})} \quad (3.1)$$

und die Abweichungen von einem idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis durch den Parameter

$$\delta = 3 \cdot \frac{(\text{Al} + \text{Cr})}{\text{O}} - 2 \quad (3.2)$$

berechnet.

Probenposition	Konzentration in At.%				Al+Cr	x	$\delta$
	Al	Cr	O	Ar			
1	27,4	11,3	61,1	0,2	38,7	0,29	-0,10
2	25,0	14,2	60,6	0,2	39,2	0,36	-0,06
3	17,8	22,4	59,6	0,2	40,2	0,56	0,02
4	13,5	26,9	59,4	0,2	40,4	0,67	0,04
5	9,8	30,1	59,8	0,2	39,9	0,75	0,00



Tab. 3-1: Chemische Zusammensetzung von Al-Cr-O-Schichten in Abhängigkeit der Probenposition d.h. dem  $\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr})$ -Verhältnis (Gl. (3.1),  $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = -100 \text{ V}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ ).

Die Al-reiche Schicht (Pos. 1) wies die höchste Aluminium-Konzentration mit 27,4 At.% und die Cr-reiche Schicht (Pos. 5) wies die höchste Chrom-Konzentration mit 30,1 At.% auf. Die Al-Konzentration nahm mit steigender Probenposition von 27,4 At.% auf 9,8 At.% ab und die Cr-Konzentration entsprechend zu. Das  $\text{Cr}/(\text{Al} + \text{Cr})$ -Verhältnis bzw. der Wert  $x$  stieg mit der Probenposition an. Die Summe aus der Al- und der Cr-Konzentration zeigte keine systematische Abhängigkeit von der Nummer der Probenposition und variierte zwischen 38,7 At.%

und 40,4 At.%. Die Berechnung des Parameters  $\delta$  war auf eine Summenformel vom Typ  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$  zurückzuführen. Die Werte des Parameters  $\delta$  variierten zwischen -0,10 und 0. Die Al-Cr-O-Schichten wiesen somit eine nahezu ideale stöchiometrische Zusammensetzung auf. Das für die Deposition verwendete Arbeitsgas Argon wurde nur in geringen Konzentrationen von 0,2 At.% nachgewiesen. Verunreinigungen durch Stickstoff oder Kohlenstoff wurden nicht festgestellt.

### B) Schichtwachstum

Zur Aufklärung des Schichtwachstums wurden Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop gemacht. In Abb. 3-1 sind REM-Aufnahmen von Schichten der Pos. 1, 3 und 5 gezeigt, die mit einer Vergrößerung von 15 000-fach aufgenommen wurden.

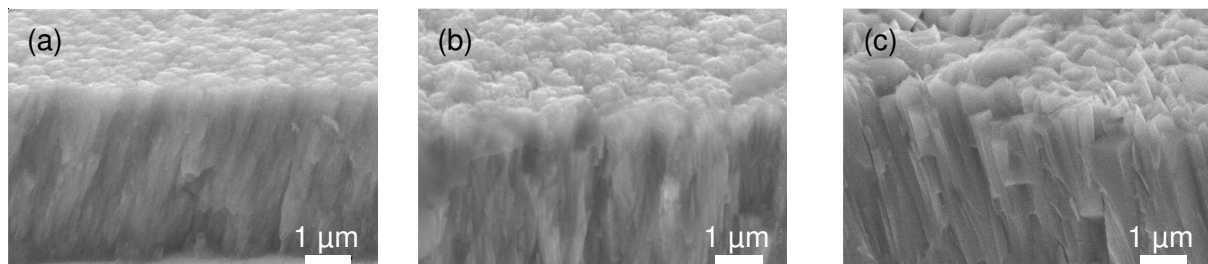


Abb. 3-1: REM-Aufnahmen der Al-Cr-O-Bruchflächen von den Probenpositionen (a) 1 mit einer Schichtdicke  $d = 4,5 \mu\text{m}$ , (b) 3 mit  $d = 6,2 \mu\text{m}$  und (c) 5 mit  $d = 4,6 \mu\text{m}$  auf Hartmetall-Substraten ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = -100 \text{ V}$ ,  $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$ ).

In den REM-Aufnahmen sind sowohl die Schichtoberflächen als auch die Bruchflächen der Al-Cr-O-Schichten zu erkennen. Am unteren Rand von Abb. 3-1 (a) war noch ein kleiner Teil der Al-Cr-Zwischenlage zu erkennen. Die Schichten waren frei von Poren und die Bruchflächen zeigten ein stängelförmiges Schichtwachstum mit Stängeldurchmessern im Bereich von wenigen 100 nm. Eine exaktere Bestimmung der Durchmesser war aufgrund der nicht eindeutig erkennbaren Grenzen zwischen den Stängeln nicht durchführbar. Im Vergleich zu einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) war die Oberfläche einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5) rauer, der Stängelquerschnitt inhomogener und die Bruchfläche grober strukturiert. Die Aufnahmen einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) und die einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5) zeigten zur Substratoberfläche geneigte Stängel in Richtung Targetmitte bzw. der Partikelströme der schichtbildenden Teilchen.

### C) Aufwachsrate

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Probenposition und von der Substratvorspannung  $U_S$  dargestellt (Abb. 3-2). Neben dem Diagramm ist eine schematische Skizze mit einem segmentierten Al-Cr-Target und den fünf Probenpositionen dargestellt. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 zeigte sich ein Maximum in der Aufwachsrate von 21,6 nm/min. auf der mittleren Pos. 3. In den Aufnahmen der Targetoberflächen aus Abb. 2-1 war zu erkennen, dass die Aluminium- bzw. Chrom-Atome und -Ionen vorzugsweise von einem Erosionsgraben, der sich oberhalb der Probenpositionen 2 und 4 befand, abgetragen wurden. In der Summe führte dies zu einem Maximum der Aufwachsrate auf der mittleren Pos. 3. Die Aufwachsrate war auf den Pos. 5 bzw. 4 höher als auf den Pos. 1 bzw. 2. Das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V bzw. -200 V führte zur Abnahme der Aufwachsrate auf allen fünf Probenpositionen. Eine Substratvorspannung  $U_S$  von -300 V führte zu einer weiteren und deutlich stärkeren Abnahme der Aufwachsrate mit einem Maxi-



zum von 15,9 nm/min. auf der Pos. 3. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -300 V ist zu erkennen, dass die Aufwachsrate auf den Pos. 5 bzw. 4 geringer sind als auf den Pos. 1 bzw. 2. Die hohen Substratvorspannungen  $U_S$  von bis zu -300 V führen zu einer Zerstäubung der wachsenden Al-Cr-O-Schicht und daher zu einem Rückgang der Aufwachsrate.

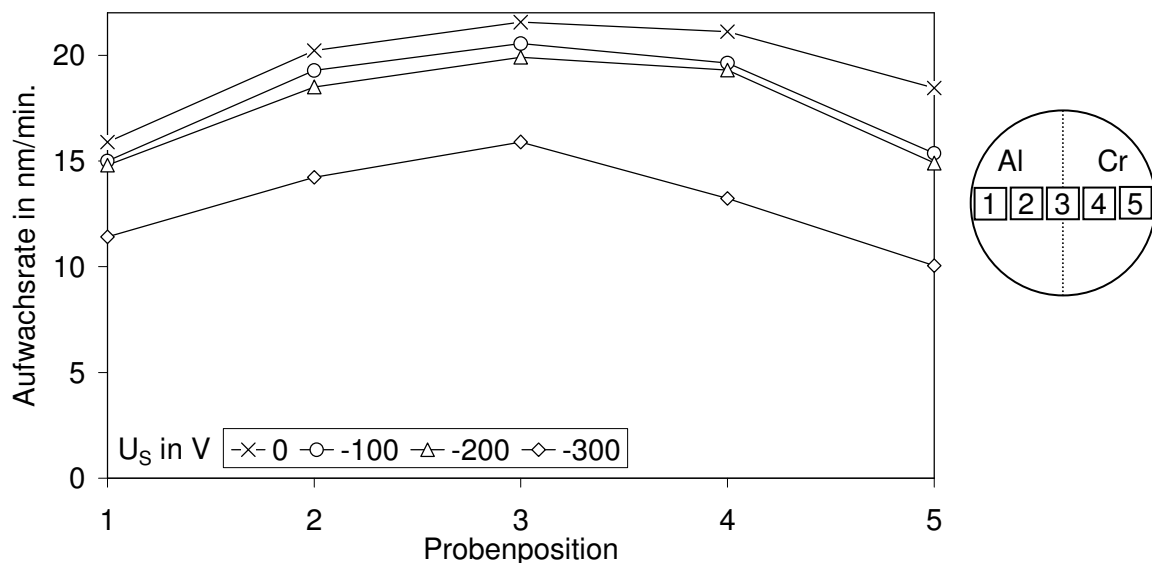


Abb. 3-2: Abhängigkeit der Al-Cr-O-Aufwachsrate von der Probenposition und der angelegten Substratvorspannung  $U_S$  ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

#### D) Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Al-Cr-O-Schichten wurde mittels Röntgenfeinstrukturbeugung in der Bragg-Brentano-Geometrie untersucht. Es wurde eine Phasenanalyse durch Vergleich der XRD-Kurven mit den Beugungswinkeln von ausgewählten Phasen der ICDD-Datenbank durchgeführt. Aus diesem Vergleich wurden dann Rückschlüsse auf die Mikrostruktur der Al-Cr-O-Schichten gezogen. In Abb. 3-3 sind die XRD-Kurven von Al-Cr-O-Schichten dargestellt. Die Reflexe des Hartmetall-Substrats wurden durch Analyse eines unbeschichteten Hartmetall-Substrats mittels Röntgenfeinstrukturbeugung ermittelt (Anhang A). Dabei zeigten sich hauptsächlich Signale einer WC-Phase (PDF-Nr. 25-1047) und schwächere Anteile einer TaC-Phase (PDF-Nr. 35-801) bzw. einer Co-Phase (PDF-Nr. 15-806). Diese identifizierten Signale wurden mit einem S für Substrat markiert (Abb. 3-3). Die Reflexe der Zwischenlagen sind als fein gestrichelte Linien eingezeichnet und eine Kombination aus dem (820)-Reflex einer  $Al_{13}Cr_2$ -Phase bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 43,872 grd (PDF-Nr. 29-14), dem (303)- bzw. dem (223)-Reflex einer  $Al_8Cr_5$ -Phase bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 42,071 grd bzw. 44,508 grd (PDF-Nr. 29-15), dem (110)- bzw. dem (103)-Reflex einer  $AlCr_2$ -Phase bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 42,570 grd bzw. 43,517 grd (PDF-Nr. 29-16), und dem (110)-Reflex einer Cr-Phase bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 44,393 grd (PDF-Nr. 6-694). Ein Vergleich der bisher nicht zugeordneten Reflexe mit den Kurven einer rhomboedrischen  $Al_2O_3$ -Phase (PDF-Nr. 10-173) und einer  $Cr_2O_3$ -Phase (PDF-Nr. 38-1479) zeigte, dass die gemessenen Reflexe jeweils zwischen denen der reinen Phasen von rhomboedrischem  $Al_2O_3$  und  $Cr_2O_3$  lagen. Diesen Reflexen konnten somit die kristallographischen Orientierungen (Miller'sche Indizes) entsprechend der PDF-Karteikarten von rhomboedrischem  $Al_2O_3$  und  $Cr_2O_3$  zugeordnet werden. In Abb. 3-3 kennzeichnen die senkrechten Linien die theoretischen Signallagen einer  $Cr_2O_3$ - (durchgezogen) und einer rhomboedri-

schen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - (gestrichelt) Phase. Aus dieser Analyse ließ sich ableiten, dass die Al-Cr-O-Schichten unabhängig von der Probenposition eine rhomboedrische Phase mit der Korundstruktur aufwiesen.

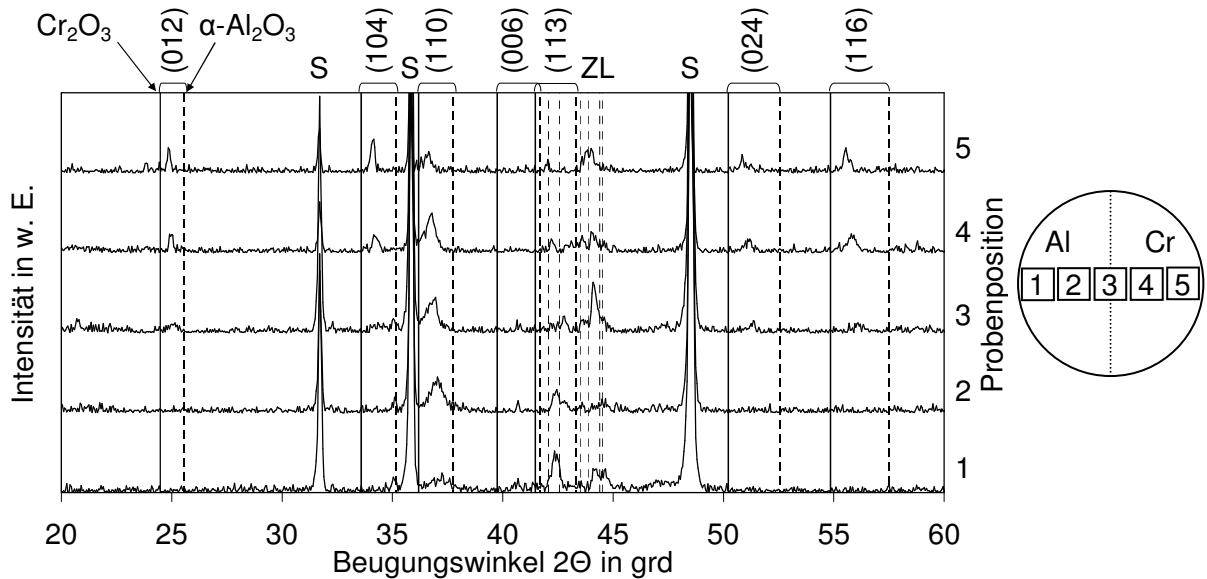


Abb. 3-3: XRD-Kurven von Al-Cr-O-Schichten. Die Abkürzung S bezieht sich auf Reflexe des Hartmetall-Substrats und ZL auf Reflexe der Zwischenlagen ( $T_s = 500\text{ °C}$ ,  $U_s = -100\text{ V}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ ).

In Abb. 3-4 sind die (012)-Beugungsreflexe der Schichten aus Abb. 3-3 in Abhängigkeit der Probenpositionen 2 bis 5 vergrößert dargestellt.

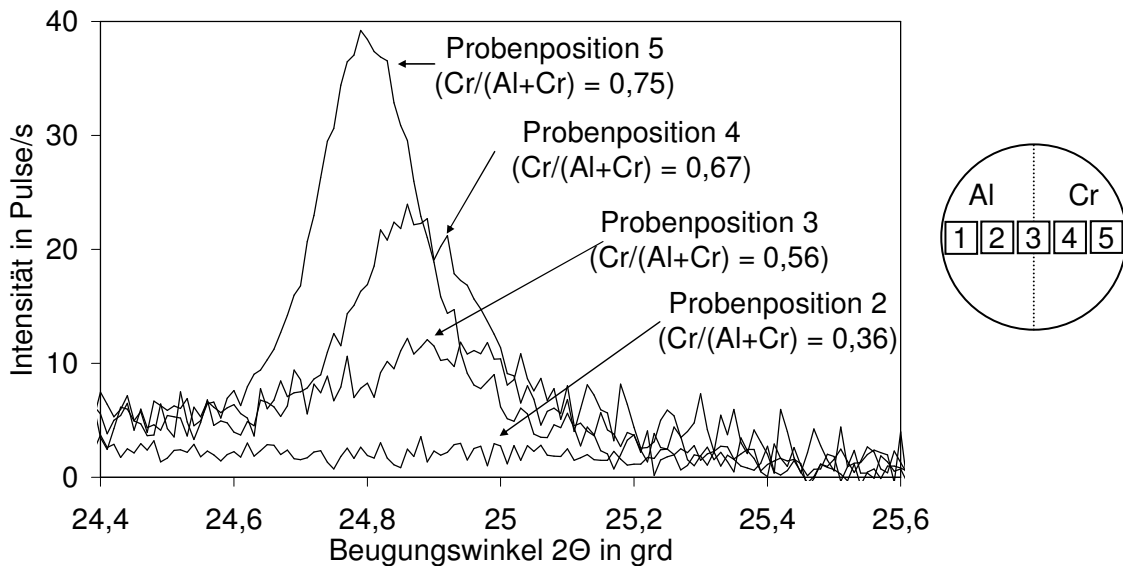


Abb. 3-4: Vergleich des (012)-XRD-Reflexes in Abhängigkeit der Probenpositionen 2 bis 5 ( $T_s = 500\text{ °C}$ ,  $U_s = -100\text{ V}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ ).

Die Messkurve einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) ist in Abb. 3-4 nicht enthalten, denn der (012)-Beugungsreflex konnte nicht nachgewiesen werden. In dem Ausschnitt ist zu erkennen, dass das Maximum der Beugungsreflexe mit einem steigenden  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis, d.h. mit einer steigenden Nummer der Probenposition, zu kleineren Beugungswinkeln verschoben wurde. Weiterhin nahm die maximale Intensität der Reflexe mit einem steigenden

Cr/(Al+Cr)-Verhältnis zu. Die Zunahme der maximalen Intensität hätte durch einen größeren Anteil der kristallinen Phase in der Schicht erklärt werden können, wobei jedoch auch weitere Einflüsse wie Korngrößen, Eigenspannungen und Defekte zu beachten waren. Die Verschiebung der Reflexe hin zu kleineren Beugungswinkeln war auf eine Vergrößerung der Gitterkonstanten mit zunehmendem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis zurückzuführen. In Kapitel 1.1 wird berichtet, dass die Gitterkonstanten von Eskolait größer sind als diejenigen von Korund. Des Weiteren lässt sich in Abb. 3-4 beobachten, dass die Halbwertsbreite der (012)-Beugungsreflexe mit zunehmendem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis abnimmt.

In Abb. 3-5 ist die XRD-Kurve der Pos. 5, die dazugehörige Rietveld-Simulation und die Differenz dieser beiden Kurven dargestellt. Für die in Abb. 3-5 dargestellte Simulation wurden drei Phasen entsprechend der Phasenanalyse zu Abb. 3-3 verwendet. Die Röntgenfeinstrukturbeugungsreflexe des Hartmetall-Substrats wurden mit einer hexagonalen WC-Phase (Raumgruppe P6/mmm) simuliert. Die Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment wurde mit dem Parameter  $R_{wp}$  beurteilt (Kapitel 2.3.2). Weiterhin war die Differenz zwischen der Simulation und dem Experiment im Bereich des Rauschens, woran die gute Qualität der Simulation zu erkennen war.

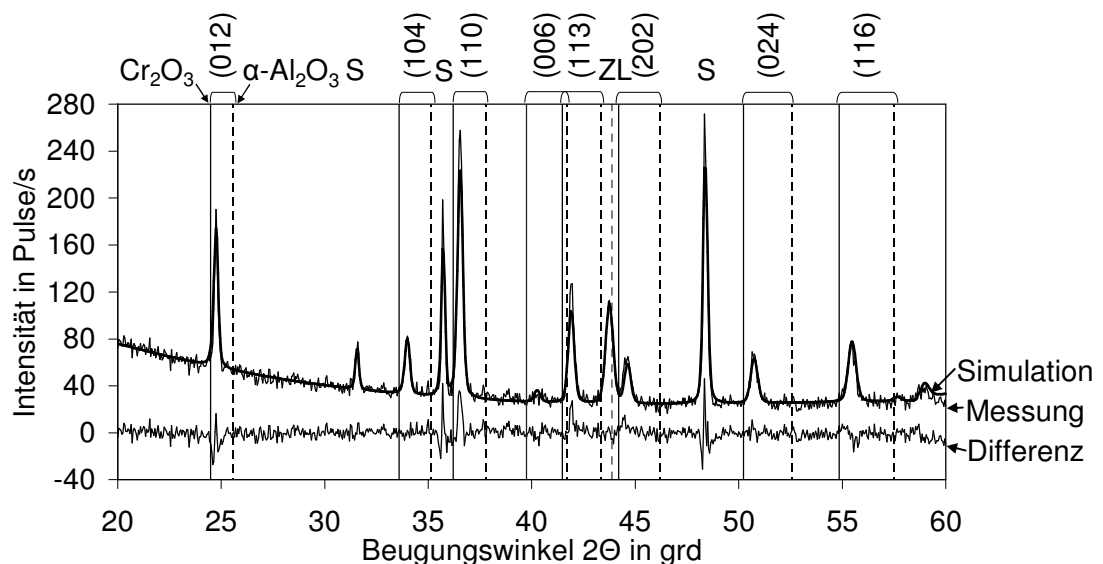


Abb. 3-5: XRD-Kurve, eine Rietveld-Simulation mit  $R_{wp} = 0,04$  und die Differenz der beiden Kurven von einer Cr-reichen Al-Cr-O-Schicht in der Korundstruktur, die auf der Cr-reichen Pos. 5 abgeschieden wurde ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Die Simulation ergab für die Gitterkonstante a einen Wert von  $0,29061 \pm 0,00003 \text{ nm}$  und für die Gitterkonstante c einen Wert von  $0,28381 \pm 0,00004 \text{ nm}$ . Entsprechend der Datenbank besaß eine WC-Phase (PDF-Nr. 25-1047) die Gitterkonstanten a bzw. c mit einem Wert von  $0,29062 \text{ nm}$  bzw.  $0,28378 \text{ nm}$ . Für die Simulation der Cr-Zwischenlage wurde eine kubische Cr-Phase mit der Raumgruppe  $Im\bar{3}m$  und einer Gitterkonstanten von  $0,29297 \pm 0,00005 \text{ nm}$  verwendet. Die kubische Cr-Phase mit der PDF-Nr. 6-694 besaß eine Gitterkonstante von  $0,28839 \text{ nm}$ . Aus der in Abb. 3-5 dargestellten Rietveld-Simulation ließen sich auch die für diese Arbeit interessanten Gitterkonstanten der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase ermitteln. Für die Gitterkonstante a ergab sich ein Wert von  $0,49244 \pm 0,00004 \text{ nm}$  und für die Gitterkonstante c ein Wert von  $1,3460 \pm 0,0003 \text{ nm}$ . Die Literaturwerte für die Gitterkonstanten der rhomboedrischen  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase (Korund) waren  $a = 0,4758 \text{ nm}$  und  $c = 1,2991 \text{ nm}$  (PDF-

Nr. 10-173) und für die der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase (Eskolait)  $a = 0,495876 \text{ nm}$  und  $c = 1,35942 \text{ nm}$  (PDF-Nr. 38-1479). Somit lagen die mittels Simulation ermittelten Werte für  $a$  und  $c$  zwischen den Literaturwerten einer rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase. In Abb. 3-6 ist die XRD-Kurve einer Al-reichen Schicht (Pos. 1), die entsprechende Rietveld-Simulation und die Differenz zwischen diesen beiden Kurven dargestellt.

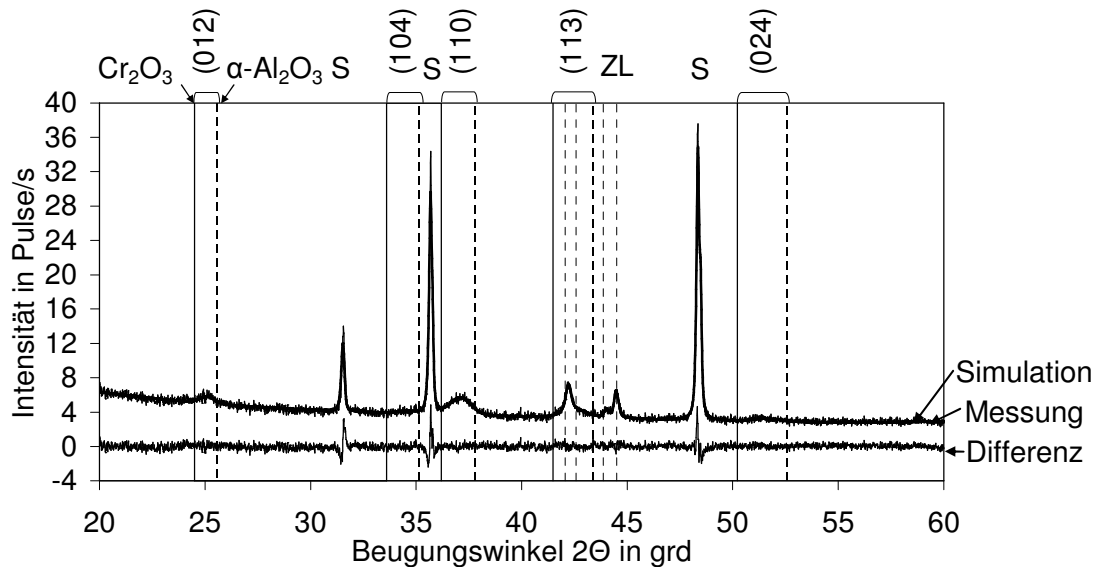


Abb. 3-6: XRD-Kurve, Rietveld-Simulation mit  $R_{wp} = 0,07$  und die Differenz zwischen den beiden Kurven von einer Al-reichen Al-Cr-O-Schicht in der Korundstruktur, die auf der Pos. 1 abgeschieden wurde ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$ ,  $S = \text{Substrat}$ ,  $ZL = \text{Zwischenlage}$ ).

Die Rietveld-Simulation zeigte eine gute Übereinstimmung mit der XRD-Kurve. Dies zeigte sich auch in dem geringen Wert von  $R_{wp}$  mit  $0,07$ . Die mittels Simulation berechneten Gitterkonstanten der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase betragen  $a = 0,4841 \pm 0,0002 \text{ nm}$  und  $c = 1,3211 \pm 0,003 \text{ nm}$ . Die Rietveld-Simulationen wurden systematisch für die Probenpositionen 1 bis 5 durchgeführt (Abb. 3-7). Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  nahmen monoton mit ansteigender Nummer der Probenposition zu. Dies war in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass die Gitterkonstanten von Eskolait größer waren als diejenigen von Korund (Kapitel 1.1). Alle mittels Simulation berechneten Gitterkonstanten lagen zwischen den theoretischen Werten von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Die Standardabweichung war bei Al-reichen Schichten größer als bei Cr-reichen Schichten, denn die Anzahl der für die Simulation zur Verfügung stehenden Beugungsreflexe nahm mit einem abnehmenden  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis ab.

Der Einfluss einer Substratvorspannung  $U_S$  von bis zu  $-300 \text{ V}$  auf die XRD-Kurven von Cr-reichen Schichten (Pos. 5, Abb. 3-8) wurde untersucht. Die Kurve bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von  $0$  entsprach derjenigen aus Abb. 3-5. Die Reflexe des Hartmetall-Substrats und der Zwischenlagen wurden analog zur Phasenanalyse von Abb. 3-3 zugeordnet. Ein Vergleich der Reflexe der Al-Cr-O-Schicht mit den theoretischen Linienlagen einer rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase (PDF-Nr. 10-173) und einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase (PDF-Nr. 38-1479) zeigte, dass die gemessenen Reflexe jeweils zwischen denen der Phasen von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lagen. Die Anzahl der rhomboedrischen Al-Cr-O-Reflexe blieb durch eine Variation der Substratvorspannung  $U_S$  unverändert, jedoch änderte sich die relative Intensität der Reflexe.

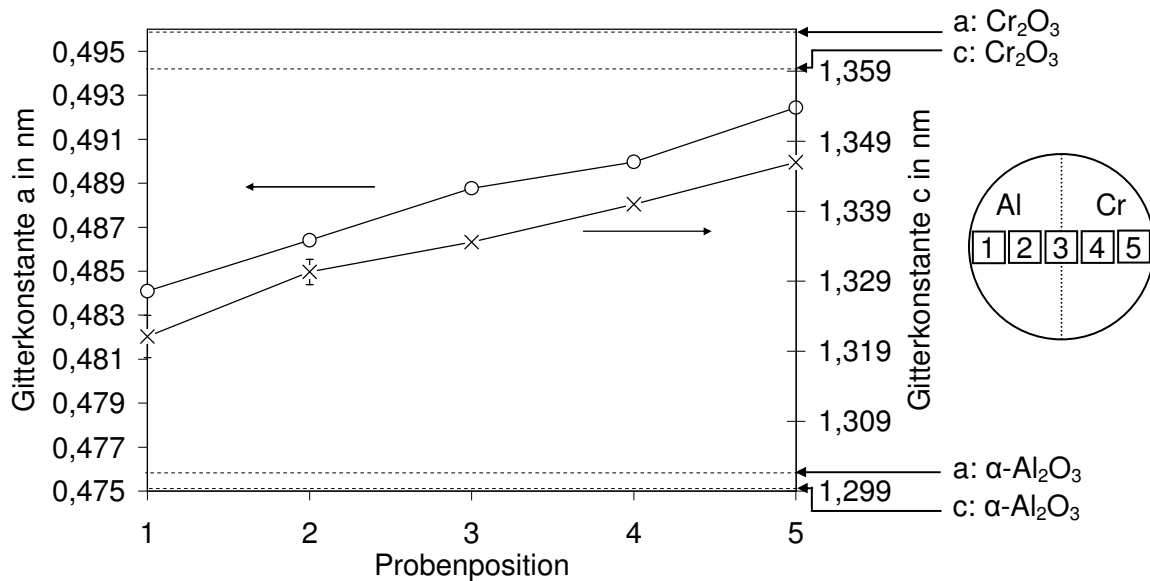


Abb. 3-7: Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der hexagonalen Einheitszelle von den Al-Cr-O-Schichten in der Korundstruktur. Weiterhin sind die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eingezeichnet (Kapitel 1.1,  $T_S = 500^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ ).

Zu beachten ist, dass das kristalline Gitter der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase durch den mittels Substratvorspannung  $U_S$  induzierten Ionenbeschuss nicht zerstört wurde. Auch bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von  $-300 \text{ V}$  bildete sich eine kristalline rhomboedrische Al-Cr-O-Phase.

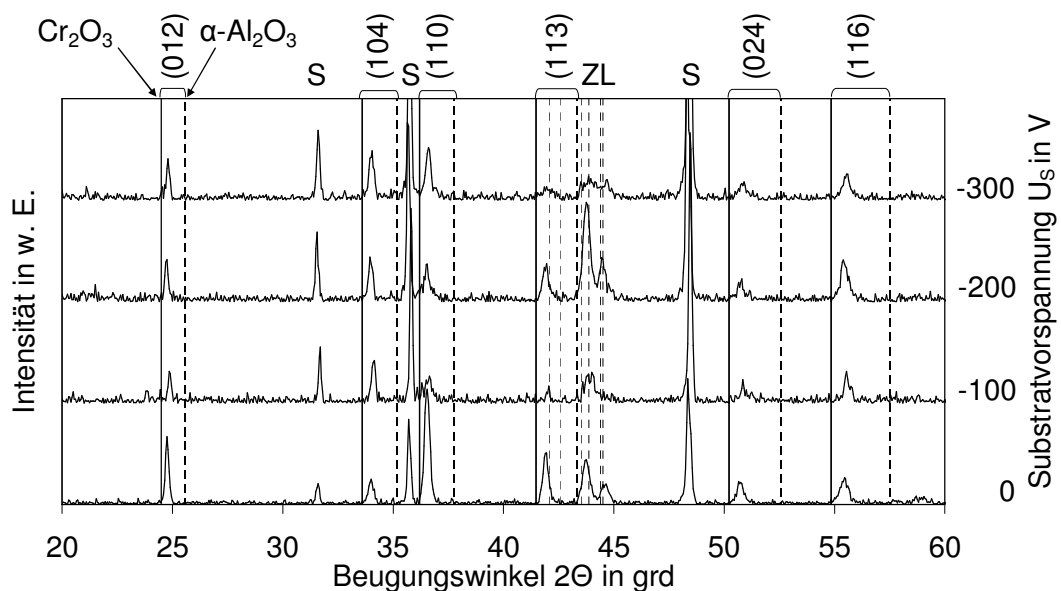


Abb. 3-8: XRD-Kurven von Cr-reichen Al-Cr-O-Schichten der Pos. 5, die bei einer Substratvorspannung  $U_S$  zwischen 0 und  $-300 \text{ V}$  abgeschieden wurden ( $T_S = 500^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Im Folgenden werden die XRD-Kurven von Al-reichen Schichten (Pos. 1) in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  dargestellt (Abb. 3-9). Die Kurve bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 entspricht derjenigen aus Abb. 3-6.

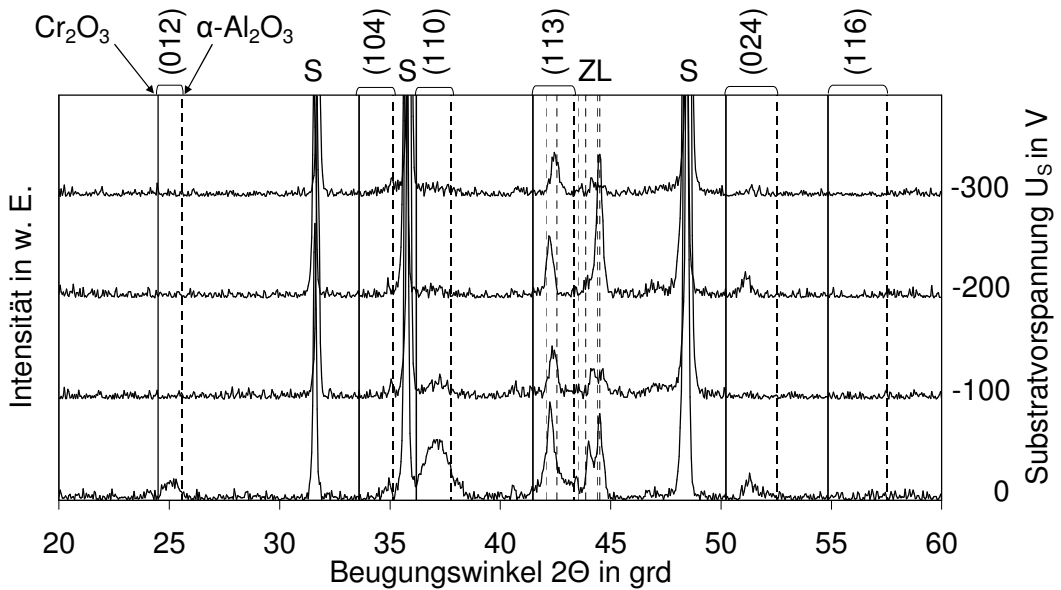


Abb. 3-9: XRD-Kurven von Al-reichen Al-Cr-O-Schichten (Pos. 1), die bei einer Substratvorspannung  $U_s$  zwischen 0 und -300 V abgeschieden wurden ( $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Eine Phasenanalyse der Kurven bei einer Substratvorspannung  $U_s$  von 0 zeigte die Bildung einer rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase. Das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_s$  von -100 V führte nur zur Bildung von einem (110)-Reflex. Die Intensität des (110)-Reflexes nahm bei einer Substratvorspannung  $U_s$  von -200 V bzw. von -300 V ab und die Halbwertsbreite entsprechend zu. Diese Zunahme der Halbwertsbreite konnte mit einer Abnahme der Korngröße korreliert werden.

In Abb. 3-10 ist die Abhängigkeit der Korngröße der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase von der Substratvorspannung  $U_s$  und der Probenposition gezeigt.

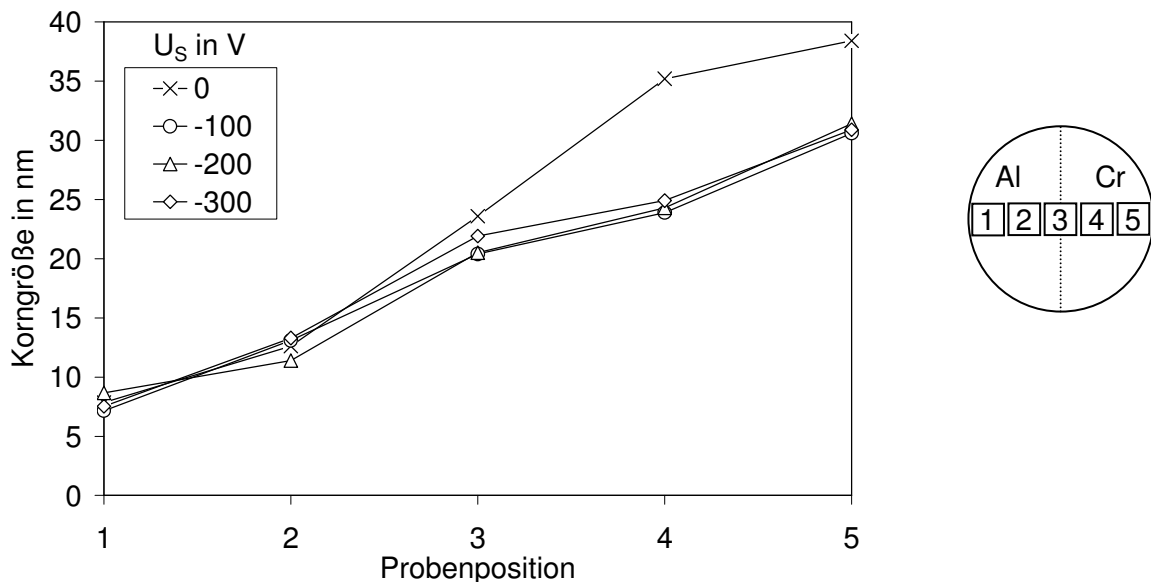


Abb. 3-10: Korngröße der rhomboedrischen Al-Cr-O-Schichten in Abhängigkeit der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_s$  ( $T_s = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ ).

Die Korngröße nahm mit einer ansteigenden Nummer der Probenposition zu. Eine betragsmäßig ansteigende Substratvorspannung  $U_s$  führte zu einer Verringerung der Korngröße der

Cr-reichen Al-Cr-O-Schichten. Um die Substratvorspannung  $U_S$  betragsmäßig zu erhöhen, musste die Ausgangsleistung des HF-Generators erhöht werden, wodurch zusätzlich Energie in das System eingebracht wurde. Der Ionenbeschuss mit vorwiegend positiv geladenen Argon- und Sauerstoff-Ionen aus dem Plasma führte nicht zu einem weiteren Kornwachstum aufgrund des zusätzlichen Energieeintrags. Zu beachten war, dass sich dieser Effekt durch eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf Werte  $\geq 100$  V nicht verstärkte. Auf der Al-reichen Seite hatte die Substratvorspannung  $U_S$  nahezu keinen Einfluss auf die Korngröße und eine systematische Variation konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Mikrostruktur der Al-Cr-O-Schichten wurde neben der XRD auch mittels TEM untersucht. Für die TEM-Aufnahmen wurde eine Al-reiche Schicht (Pos. 2) und eine Cr-reiche Schicht (Pos. 5) im Querschnitt präpariert. Die Dunkelfeldaufnahmen, Elektronenbeugungsdiagramme und Hellfeldaufnahmen dieser beiden Al-Cr-O-Schichten sind in Abb. 3-11 gezeigt.

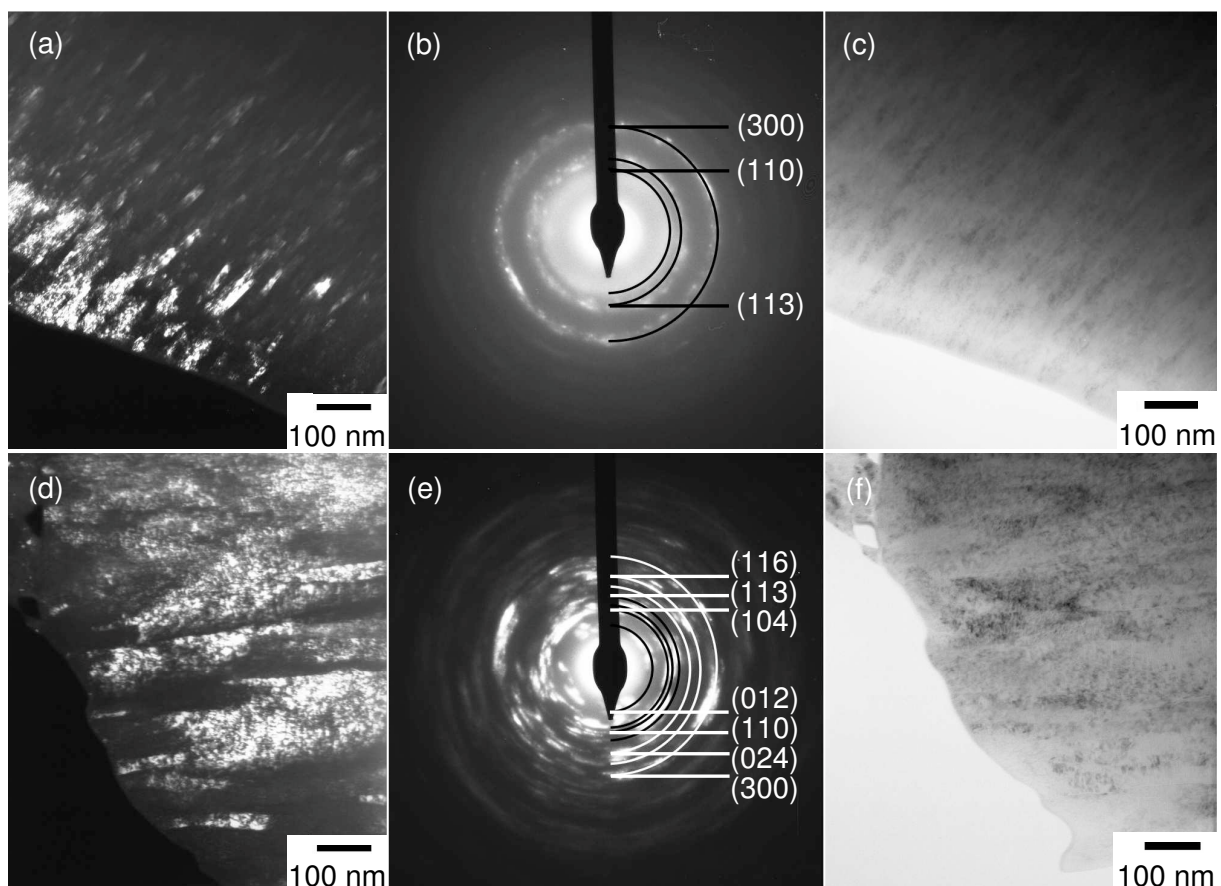


Abb. 3-11: (a) bzw. (d) TEM-Dunkelfeldaufnahmen, (b) bzw. (e) Elektronenbeugungsdiagramme und (c) bzw. (f) Hellfeldaufnahmen einer Al-reichen Al-Cr-O-Schicht der Pos. 2 bzw. einer Cr-reichen Al-Cr-O-Schicht der Pos. 5 ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = -100$  V,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Zunächst wurden die Dunkelfeldaufnahmen einer Al-reichen Schicht (Pos. 2) und einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5) miteinander verglichen. Für die Dunkelfeldaufnahmen aus (a) wurde der (113)-Beugungsring verwendet und für die Dunkelfeldaufnahme aus (d) wurden die (104)-, (110)- und (113)-Beugungsringe eines rhomboedrischen Al-Cr-O-Mischkristalls selektiert. Die Dunkelfeldaufnahmen zeigten ein säulenförmiges Wachstum der Schichten. Eine eindeutige Festlegung der Korngrenzen und damit der Säulendurchmesser war bei sehr kleinen Körnern, verbunden oft mit einer geringen Intensität der Körner in den Dunkelfeldaufnahmen, schwierig. Der Durchmesser der Säulen wurde über drei Dunkelfeldaufnahmen

gemittelt. Für die Al-reiche Schicht (Pos. 2) wurde ein Wert von  $27 \pm 6$  nm und für die Cr-reiche Schicht (Pos. 5) wurde ein Wert von  $44 \pm 17$  nm ermittelt. Zur Analyse der Kristallstruktur wurden die Elektronenbeugungsdiagramme aus Abb. 3-11 (b) und (e) verwendet. Die Auswertung der Durchmesser der Ringe und der daraus ermittelten Netzebenenabstände ergab das Vorhandensein einer rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase. In beiden Diagrammen konnten mehrere Ringe eindeutig einer Phase, ähnlich zu der von Korund bzw. Eskolait, zugeordnet werden. Im Vergleich zu den Analysen der XRD konnten mittels Elektronenmikroskopie (300)-Netzebenen identifiziert werden. Das Elektronenbeugungsdiagramm einer Al-reichen Schicht (Pos. 2) zeigte ein Ringdiagramm mit kontinuierlichen, leicht diffusen Ringen, die eine hohe Intensität aufwiesen. Eine Al-reiche Al-Cr-O-Schicht (Pos. 2) wies demzufolge eine texturfreie, poly- und nanokristalline Mikrostruktur auf. Das Beugungsbild einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5) bestand aus mehreren diskontinuierlichen Ringen, wobei jeder Ring ähnlich einem Punktdiagramm in Teile mit höherer und geringerer Intensität unterteilt war. Im Vergleich zur Al-reichen Schicht führte der vergrößerte Korndurchmesser der Cr-reichen Schicht zu einer unterteilten Ringstruktur. In Abb. 3-11 (c) und (f) sind die Hellfeldaufnahmen einer Al-reichen Schicht (Pos. 2) und einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5) zu sehen. Es zeigte sich ein säulenförmiges Wachstum der Schichten. Analog zu den Dunkel-feldaufnahmen wies die Aluminium-reiche Schicht ein feineres Gefüge auf als die Chrom-reiche Schicht.

In Abb. 3-12 ist eine hochauflösende TEM-Aufnahme einer Al-reichen Schicht (Pos. 2) inklusive einer vergrößerten Darstellung von zwei selektierten Bereichen zu sehen.

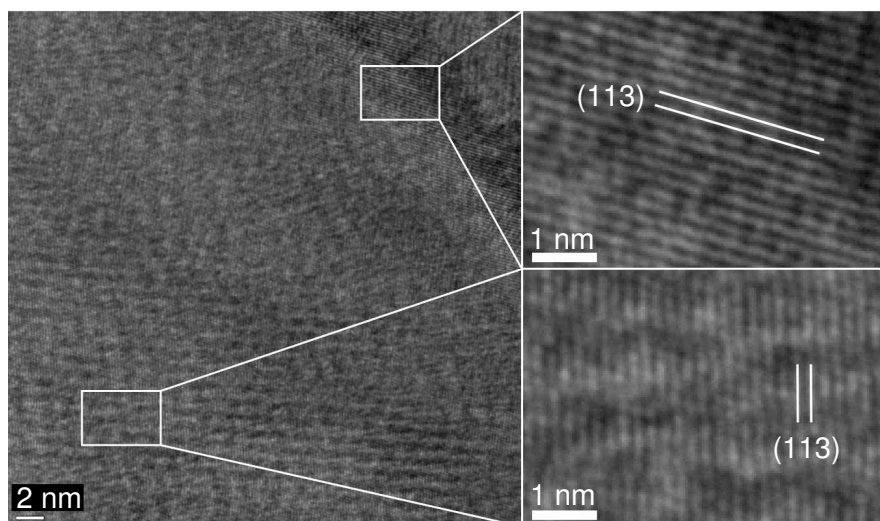


Abb. 3-12: Hochauflösende TEM-Aufnahme einer Al-reichen Al-Cr-O-Schicht der Pos. 2 und zwei Ausschnitte. In den beiden Ausschnittsvergrößerungen sind die (113)-Netzebenen eingezeichnet ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = -100$  V,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

In der hochauflösenden Aufnahme waren parallele Strukturen zu erkennen, die als Netzebenen interpretiert wurden. Die erkennbaren Netzebenen konnten den Gitterebenen einer rhomboedrischen  $(Al_{1-x}, Cr_x)_{2+o}O_3$ -Phase zugeordnet werden. Dazu wurden die Gitterabstände durch Mittelung über ungefähr 50 Netzebenen bestimmt. Die Ergebnisse sind in den vergrößerten Darstellungen auf der rechten Seite von Abb. 3-12 gezeigt. In der oberen Darstellung wurde ein Wert von 0,212 nm und in der unteren ein Wert von 0,210 nm ermittelt. Diese Gitterabstände konnten den (113)-Netzebenen zugeordnet werden, die in Eskolait einen Abstand von 0,218 nm und in Korund einen Abstand von 0,209 nm aufwiesen. Die gemessenen Netzebenenabstände lagen zwischen denen von Eskolait und Korund, jedoch näher an



den Literaturwerten von Korund als an denen von Eskolait. Zu beachten war, dass auch in dem Elektronenbeugungsdiagramm aus Abb. 3-11 (b) die (113)-Netzebenen identifiziert wurden. Es bildete sich ein Al-reicher rhomboedrischer  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}\text{O}_3$ -Mischkristall auf der Pos. 2. Ferner waren in der Aufnahme der Schicht keine Einschlüsse zu erkennen und das Wachstum war auch auf der nm-Skala porenfrei.

### E) Dichte

Die Dichte der Schichten wurde mittels Röntgenreflektivitätsmessungen bestimmt (Kapitel 2.4.3). Dafür wurden Si-Substrate mit Al-Cr-O-Schichten beschichtet und anschließend in XRR-Messungen analysiert. In Abb. 3-13 ist eine XRR-Kurve einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) und einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5) dargestellt.

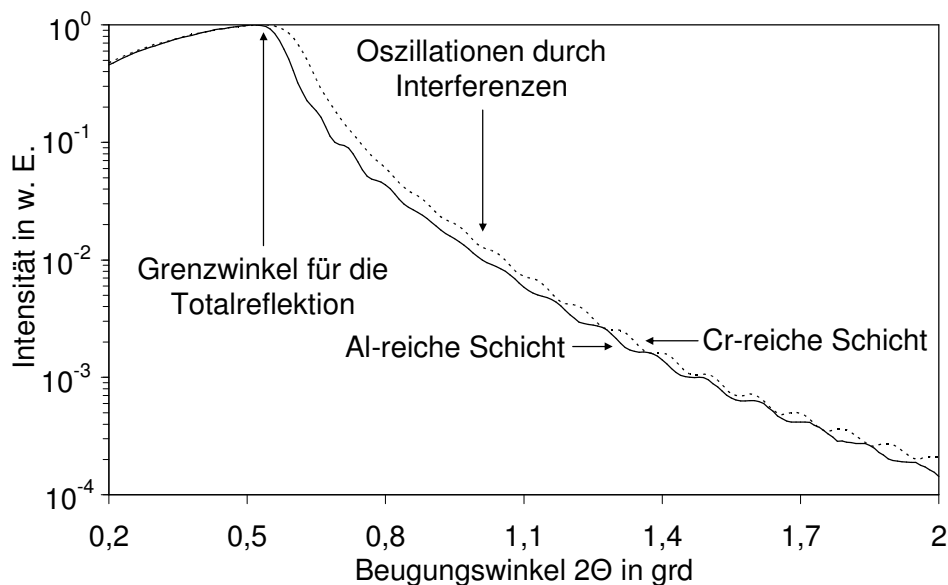


Abb. 3-13: XRR-Kurven einer Al-reichen bzw. einer Cr-reichen Al-Cr-O-Schicht (Pos. 1 bzw. Pos. 5,  $T_S = 500\text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ ).

Der Grenzwinkel für die Totalreflexion stieg mit einer zunehmenden Dichte der Al-Cr-O-Schichten an. Die Cr-reiche Schicht (Pos. 5) zeigte im Experiment einen höheren Grenzwinkel für die Totalreflexion als die Al-reiche Schicht (Pos. 1). Eine Auswertung der Diagramme mit der Software Analyze ergab eine Dichte von  $3,97\text{ g/cm}^3$  für die Al-reiche Schicht (Pos. 1) und von  $4,69\text{ g/cm}^3$  für die Cr-reiche Schicht (Pos. 5). In den beiden XRR-Kurven zeigten sich aufgrund von Interferenzen entsprechende Oszillationen bei einem Beugungswinkel  $2\Theta > 0,7\text{ grad}$ , woraus die Schichtdicke berechnet werden konnte. Im Fall der Al-reichen Schicht (Pos. 1) wurde eine Dicke von  $73\text{ nm}$  und im Fall der Cr-reichen Schicht (Pos. 5) eine Dicke von  $83\text{ nm}$  ermittelt. Dieses Verfahren wurde für Schichten von den fünf Probenpositionen und für Substratvorspannungen  $U_S$  zwischen  $0$  und  $-300\text{ V}$  durchgeführt (Abb. 3-14).

Die Dichte der Schichten variierte zwischen  $3,76\text{ g/cm}^3$  für eine Al-reiche Schicht (Pos. 1) und  $4,86\text{ g/cm}^3$  für eine Cr-reiche Schicht (Pos. 5). Die theoretische Dichte von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt  $3,97\text{ g/cm}^3$  und die von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $5,21\text{ g/cm}^3$  (Kapitel 1.1 und horizontale Linien in Abb. 3-14). Somit waren die experimentell ermittelten Werte einer Al-reichen Schicht geringer als die theoretische Dichte von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und die einer Cr-reichen Schicht geringer als die von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

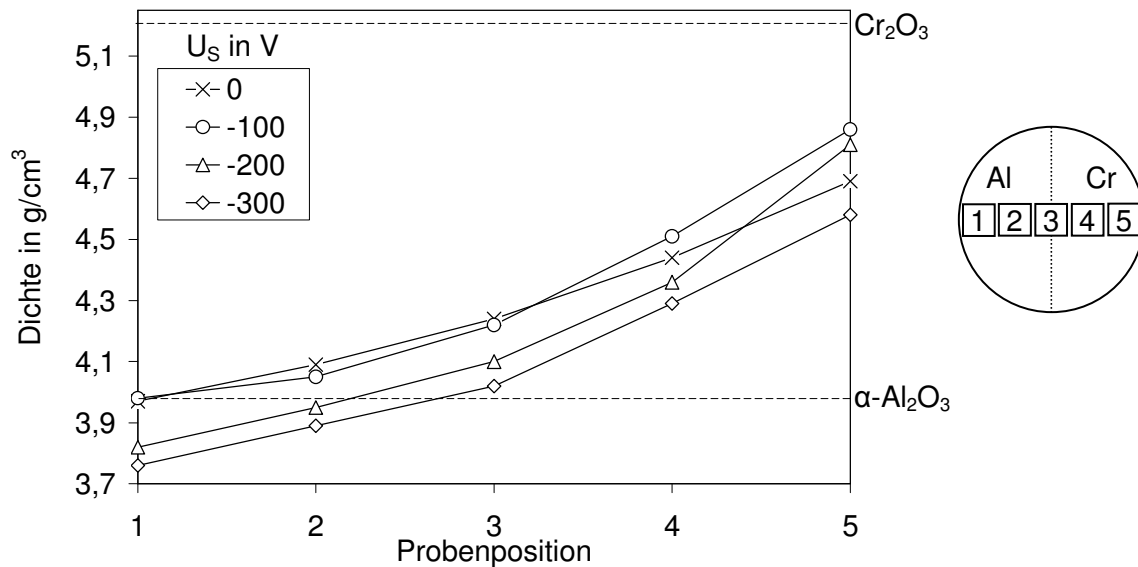


Abb. 3-14: Abhängigkeit der Dichte von der Probenposition und von der Substratvorspannung  $U_S$  bei Al-Cr-O-Schichten ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Unabhängig von der Substratvorspannung  $U_S$  stieg die Dichte der Al-Cr-O-Schichten mit der Nummer der Probenposition an. Im Vergleich zu einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 führte das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V zu einem Anstieg der Dichte einer Cr-reichen Schicht der Pos. 5 und nur zu einer geringen Veränderung der Dichte von Al-reichen Schichten. Im Vergleich zu einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V nahm die Dichte der Schichten bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V auf allen fünf Probenpositionen ab. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -300 V sank die Dichte der Schichten auf allen fünf Probenpositionen unter die Werte bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0. Bei Al-reichen Schichten (Pos. 1) führte das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  zu einer Abnahme der Dichte, wohingegen auf der Cr-reichen Seite die Dichte zunächst anstieg und ab einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V geringer wurde.

## F) Mikrohärte

Im Folgenden wird die Abhängigkeit der Mikrohärte von der Probenposition, d.h. dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis, und der Substratvorspannung  $U_S$  erläutert. In Abb. 3-15 ist zu erkennen, dass die Mikrohärte unabhängig von der Substratvorspannung  $U_S$  ein Maximum auf der Al-reichen Seite besaß. Weiterhin nahm die Mikrohärte der Schichten mit einem zunehmenden Cr/(Al+Cr)-Verhältnis ab. In Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  bildete die Mikrohärte ein Maximum bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V. Eine weitere betragsmäßige Zunahme der Substratvorspannung  $U_S$  auf Werte von -200 V oder -300 V führte zu einer Abnahme der Mikrohärte. Diese Abnahme war auf der Al-reichen Seite relativ gering im Vergleich zur Cr-reichen Seite. Somit führte der Ionenbeschuss zu einer deutlich größeren Variation der Mikrohärte auf der Cr-reichen Seite. Zu beachten war, dass die Werte der Mikrohärte selbst bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -300 V deutlich über den Werten bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 lagen.

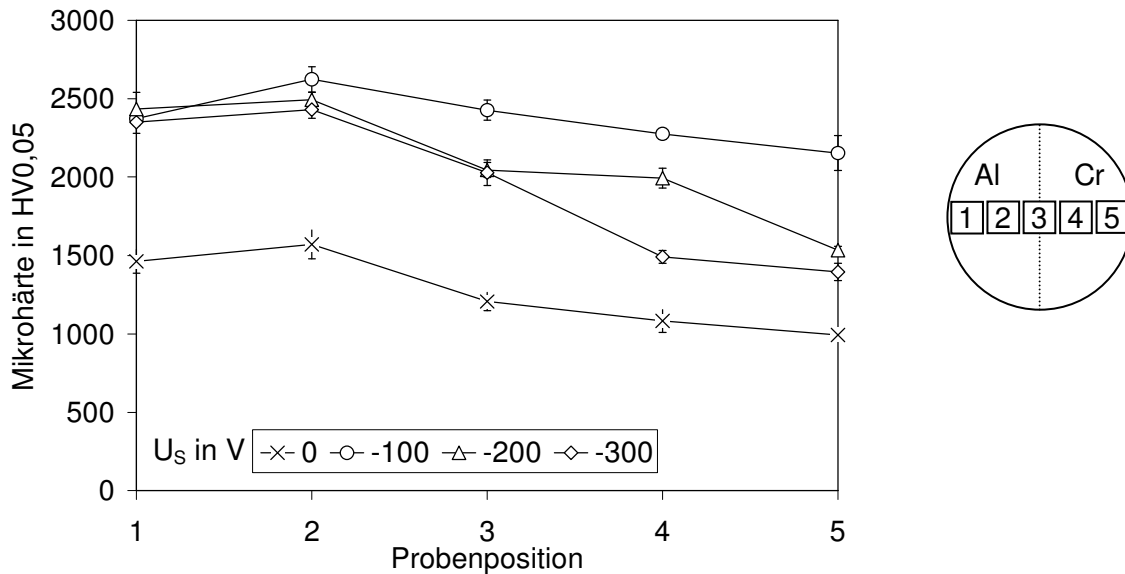


Abb. 3-15: Mikrohärtigkeit der Al-Cr-O-Schichten bei variabler Substratvorspannung  $U_S$  zwischen 0 und -300 V ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

### G) Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul

Die Eindringhärte und der reduzierte Elastizitätsmodul wurden mittels instrumentierter Eindringprüfung an Al-Cr-O-Schichten gemessen. Die Al-Cr-O-Schichten wurden mit einer maximalen Last von 150 mN und einer Haltezeit von 10 s mit einem Vickers-Eindringkörper gemessen (Kapitel 2.4.5). Die maximale Last war bei diesem Verfahren deutlich geringer als bei der Mikrohärtigkeitprüfung nach Vickers, so dass die maximale Eindringtiefe entsprechend reduziert war. In Abb. 3-16 ist die Eindringhärte  $H_{IT}$  in Abhängigkeit der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_S$  dargestellt.

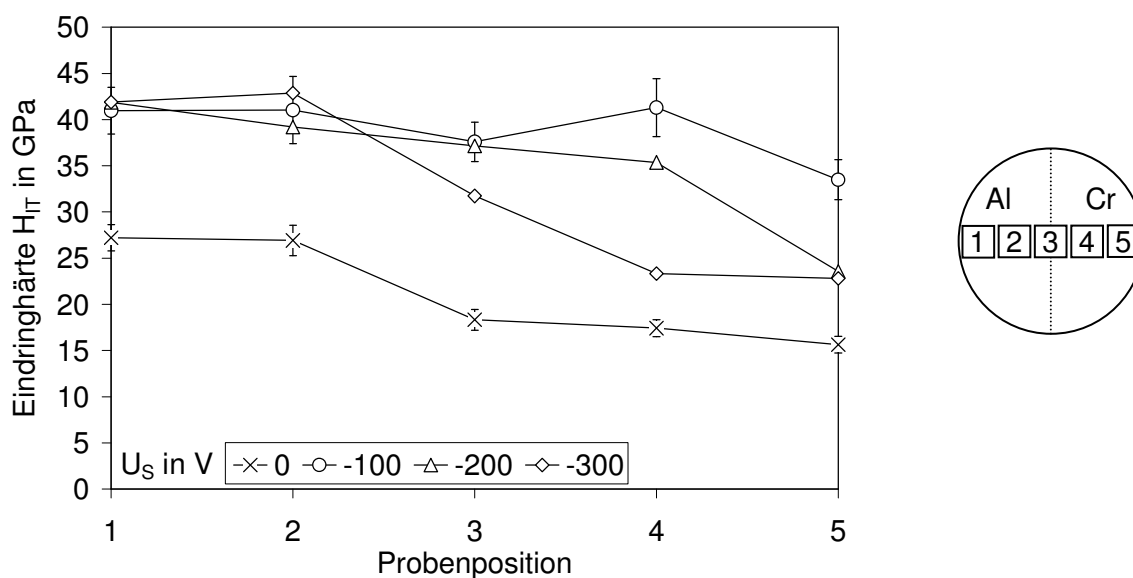


Abb. 3-16: Eindringhärte  $H_{IT}$  von Al-Cr-O-Schichten in Abhängigkeit der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_S$  ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0, d.h. geerdeten Substraten, zeigte sich ein Maximum der Eindringhärte  $H_{IT}$  auf der Al-reichen Seite. Die Eindringhärte  $H_{IT}$  nahm mit einem

zunehmenden Cr/(Al+Cr)-Verhältnis ab. Eine Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V führte zu einem deutlichen Anstieg der Eindringhärte  $H_{IT}$  auf Werte größer 40 GPa. Eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf -200 V bzw. -300 V führte zu einer Abnahme der Eindringhärte  $H_{IT}$  auf der Cr-reichen Seite und nur zu geringen Veränderungen der Eindringhärte  $H_{IT}$  auf der Al-reichen Seite. Somit hatte eine Variation der Substratvorspannung  $U_S$  im Bereich von -100 V bis -300 V nahezu keinen Einfluss auf die Eindringhärte  $H_{IT}$  der Al-reichen Seite. Die Schichtdicken der Al-Cr-O-Schichten sind in Tab. 2-7 unter Versuchsserie 1 und Teilsérie 1 dargestellt. Die maximale Eindringtiefe des Indentors lag bei  $670 \pm 23$  nm für eine Cr-reiche Schicht der Pos. 5 und einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0. Dies entsprach einem Verhältnis zwischen maximaler Eindringtiefe des Indentors und der Schichtdicke von  $0,67/4,9 \approx 0,14$ . Im Falle einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) und einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V war die maximale Eindringtiefe minimal und lag bei  $466 \pm 17$  nm. Somit betrug das Verhältnis zwischen maximaler Eindringtiefe des Indentors und der Schichtdicke  $0,466/4,2 \approx 0,11$ .

Neben der Eindringhärte  $H_{IT}$  wurde noch der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{red}$  in Abhängigkeit der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_S$  untersucht (Abb. 3-17).

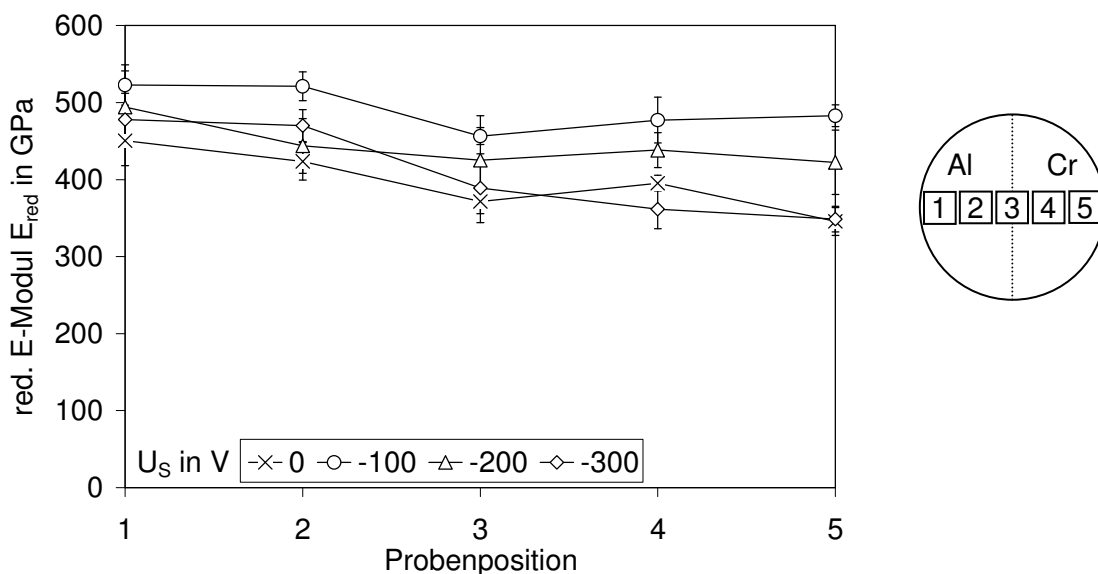


Abb. 3-17: Reduzierter Elastizitätsmodul  $E_{red}$  von Al-Cr-O-Schichten in Abhängigkeit der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_S$  ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Die Abscheidung der Schichten bei einer Substratvorspannung  $U_S = 0$  führte tendenziell zu einer Abnahme des reduzierten Elastizitätsmoduls mit einer steigenden Nummer der Probenposition. Bei der Beurteilung der vorliegenden Ergebnisse war zu beachten, dass der Einfluss einer Substratvorspannung  $U_S$  auf den reduzierten Elastizitätsmodul  $E_{red}$  relativ gering war im Vergleich zur Höhe der Standardabweichungen. Durch das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V stieg der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{red}$  auf bis zu  $523 \pm 26$  GPa an. Eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf -200 V führte zu einer Abnahme des reduzierten Elastizitätsmodul  $E_{red}$  im Vergleich zu einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V. Eine noch höhere Substratvorspannung  $U_S$  von -300 V führte zu einem reduzierten Elastizitätsmodul  $E_{red}$  von  $478 \pm 34$  GPa für eine Al-reiche Schicht (Pos. 1), also Werte ähnlich zu denen bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V, und zu einem reduzierten Elastizitätsmodul  $E_{red}$  von  $349 \pm 17$  GPa für eine Cr-reiche Schicht der Pos. 5, also Werte ähnlich zu denen bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0. Somit

zeigte sich auch in den Werten des reduzierten Elastizitätsmoduls  $E_{\text{red}}$  ein größerer Einfluss der Substratvorspannung auf der Cr-reichen Seite als auf der Al-reichen Seite.

## H) Eigenspannungen

Die Eigenspannungen der Al-Cr-O-Schichten wurden mittels Substratdurchbiegung in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  und der Probenposition auf Si-Substrate gemessen (Kapitel 2.4.6). Die Ergebnisse der Analysen sind in Abb. 3-18 dargestellt.

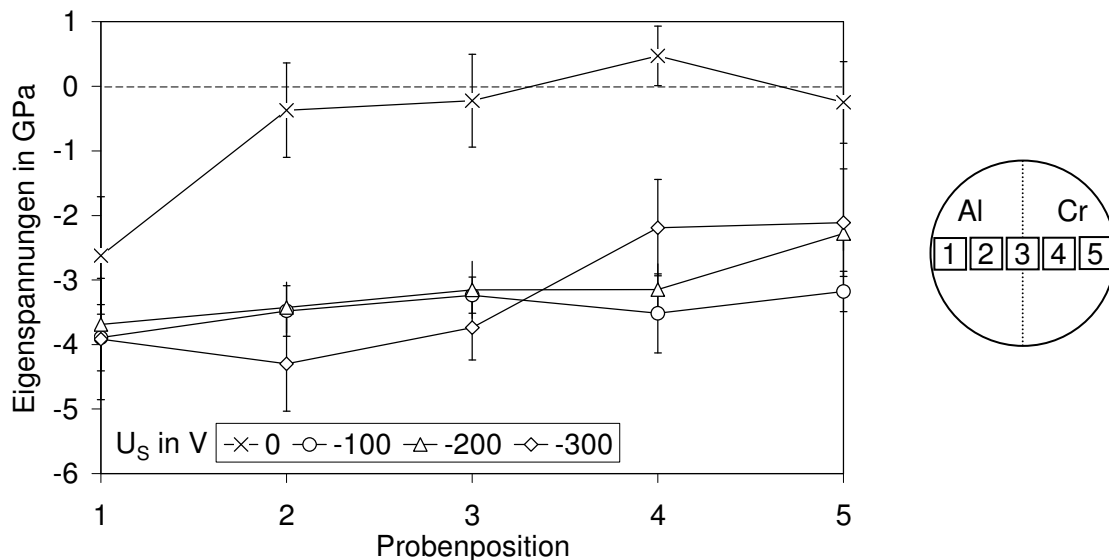


Abb. 3-18: Eigenspannungen von Al-Cr-O-Schichten auf Si-Substraten in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  und der Probenposition ( $T_S = 500$  °C,  $p_{\text{Ges}} = 0,4$  Pa).

Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 wies eine Al-reiche Al-Cr-O-Schicht (Pos. 1) Eigenspannungen mit einem Wert von  $-2,6 \pm 0,9$  GPa und eine Cr-reiche Al-Cr-O-Schicht (Pos. 5) Eigenspannungen mit einem Wert von  $-0,2 \pm 0,6$  GPa auf. Auf der Al-reichen Seite gab es somit kompressive Eigenspannungen, wohingegen auf der Cr-reichen Seite eine eindeutige Zuordnung zu kompressiven oder tensilen Eigenspannungen nicht möglich war. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V zeigte sich ein Anstieg der kompressiven Eigenspannungen auf Werte von  $-3,9 \pm 0,5$  GPa für eine Al-reiche Schicht (Pos. 1) und von  $-3,2 \pm 0,2$  GPa für eine Cr-reiche Schicht (Pos. 5). Vor allem auf der Cr-reichen Seite kam es zu einer starken Veränderung der Eigenspannungen im Vergleich zu den Werten bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0. Eine Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V bzw. -300 V hatte nahezu keinen Einfluss auf die Eigenspannungen einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) und führte zu einer Abnahme der kompressiven Eigenspannung einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5). Die Werte der kompressiven Eigenspannungen waren auf der Cr-reichen Seite bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -300 V wesentlich höher als bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0.

### 3.1.2 Einfluss der Substrattemperatur

#### A) Mikrostruktur

In Abb. 3-19 sind XRD-Kurven von Al-reichen Schichten (Pos. 1) dargestellt, die bei einer Substrattemperatur  $T_S$  zwischen 200 °C und 500 °C auf HM-Substrate abgeschieden wurden.

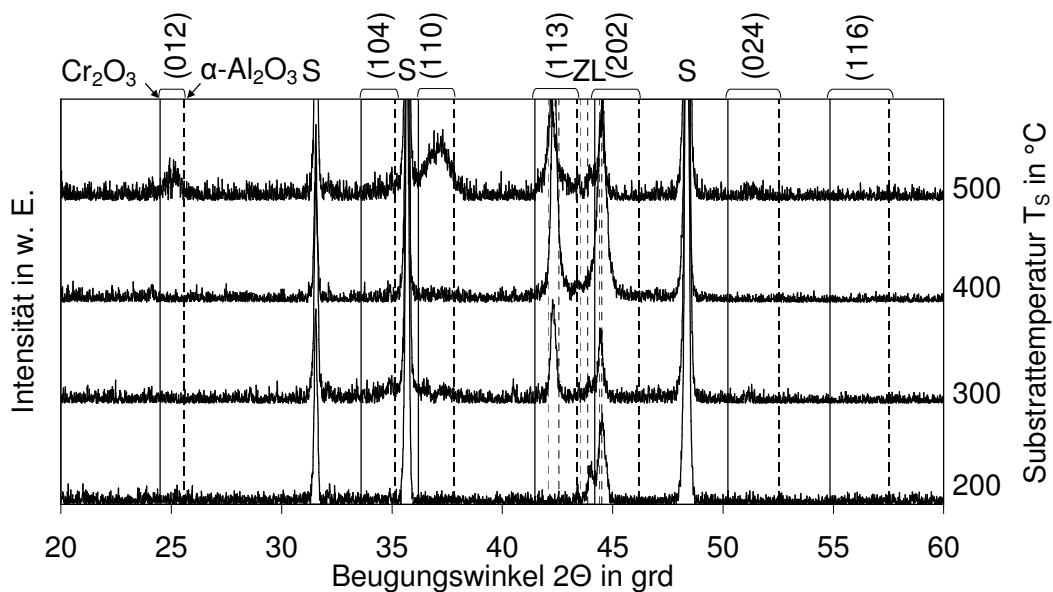


Abb. 3-19: XRD-Kurven von Al-reichen Al-Cr-O-Schichten, die bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 und einer Substrattemperatur  $T_S$  zwischen 200 °C und 500 °C auf Hartmetall-Substraten der Pos. 1 abgeschieden wurden ( $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C zeigten sich mehrere Reflexe, die einer Al-Cr-O-Schicht in der Korund-Phase zugeordnet werden konnten. Eine Abnahme der Substrattemperatur  $T_S$  auf 400 °C bzw. 300 °C führte zu einer deutlichen Abnahme der maximalen Intensität der Reflexe des rhomboedrischen Al-Cr-O-Mischkristalls. Die thermische Energie war bei diesen Substrattemperaturen  $T_S$  nur noch bedingt für die Bildung einer kristallinen Schicht ausreichend, so dass die Intensität der  $\alpha\text{-Al-Cr-O}$ -Phasen-Reflexe zurückging und deren Halbwertsbreite anstieg. Bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 200 °C wurde eine röntgenamorphe Al-Cr-O-Schicht abgeschieden, bei der nur die Reflexe des Hartmetall-Substrats bzw. der Zwischenlagen identifiziert werden konnten. Durch eine Reduktion der Substrattemperatur  $T_S$  kam es zu einer Verringerung der thermischen Energie, welche für den Keimbildungs- bzw. den Wachstumsprozess der Schichten wichtig war. In Abb. 3-20 sind die XRD-Kurven von Cr-reichen Schichten der Pos. 5 in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$  dargestellt. Im Vergleich zu Al-reichen Schichten (Pos. 1) sind die Reflexe der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase bei derselben Substrattemperatur  $T_S$  deutlich ausgeprägter und weisen eine geringere Halbwertsbreite auf. Eine Reduktion der Substrattemperatur  $T_S$  auf 400 °C bzw. 300 °C änderte die Textur der Schichten, verhinderte jedoch nicht die Bildung eines kristallinen rhomboedrischen Al-Cr-O-Mischkristalls. Bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 200 °C war die thermische Energie für die Bildung einer kristallinen Phase zu gering und es kam zum Wachstum einer röntgenamorphen Schicht. Die für das Wachstum einer rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase notwendige thermische Energie war bei einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5) mit einer Substrattemperatur  $T_S$  zwischen 200 °C und 300 °C deutlich geringer als bei einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) mit einer Substrattemperatur  $T_S$  zwischen 400 °C und 500 °C.

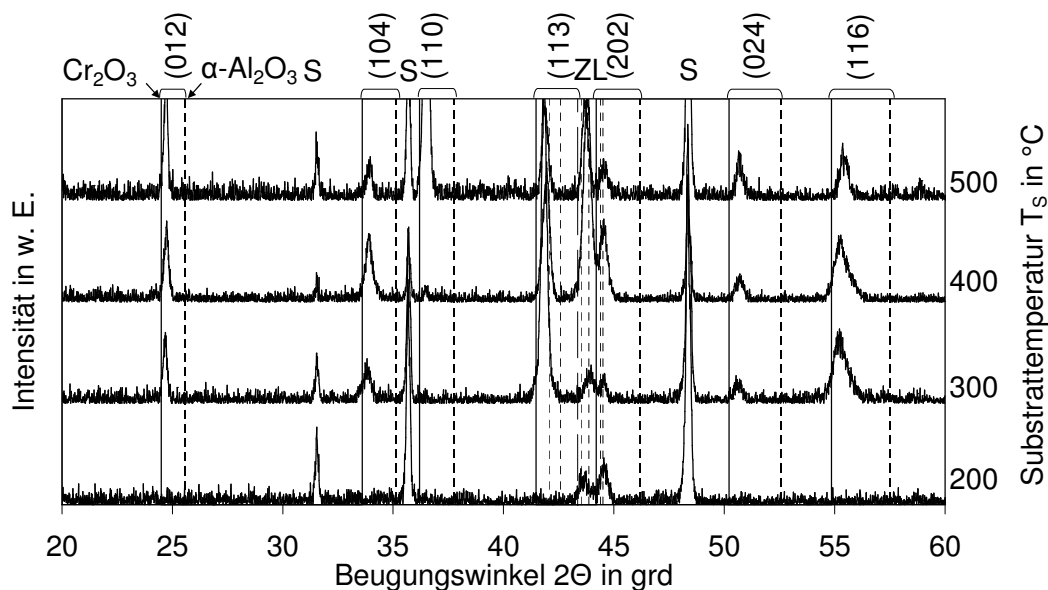


Abb. 3-20: XRD-Kurven von Cr-reichen Al-Cr-O-Schichten, die bei einer Substrattemperatur  $T_S$  zwischen 200 °C und 500 °C auf der Pos. 5 abgeschieden wurden ( $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa, S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Basierend auf den XRD-Kurven des vorherigen Kapitels wurde die Korngröße in Abhängigkeit der Probenposition und der Substrattemperatur  $T_S$  berechnet (Abb. 3-21).

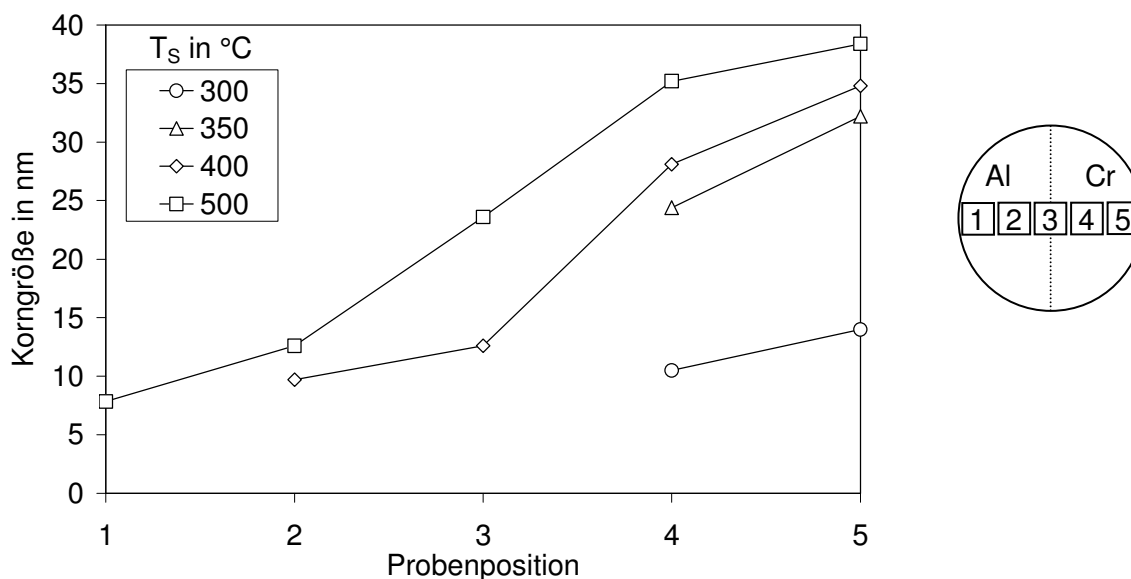


Abb. 3-21: Korngröße von Al-Cr-O-Schichten, die in Abhängigkeit der Probenposition und der Substrattemperatur  $T_S$  abgeschieden wurden ( $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Die Korngröße der Schichten in der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase wurde mit dem in Kapitel 2.3.2 beschriebenen Verfahren abgeschätzt. Dafür wurde die Halbwertsbreite der zur rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase gehörenden Reflexe analysiert und ausgewertet. Die Textur der XRD-Kurven variierte in Abhängigkeit der Depositionsparameter. Um dies zu berücksichtigen wurde entweder der Beugungsreflex mit der Orientierung (104) und/oder der Beugungsreflex mit der Orientierung (110) ausgewertet (Kapitel 2.3.2). In Abb. 3-21 ist die Abhängigkeit der Korngröße von der Probenposition und der Substrattemperatur  $T_S$  von 300 °C bis 500 °C gezeigt. Die angegebenen Werte für die Korngrößen variierten zwischen

7,8 nm und 38,4 nm. In Abb. 3-21 nahm bei einer konstanten Substrattemperatur  $T_S$  die Korngröße mit der Nummer der Probenposition bzw. mit dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis in den Schichten zu. Die Korngröße nahm weiterhin auf allen Probenpositionen mit der Substrattemperatur  $T_S$  zu. An Al-reichen Schichten der Probenpositionen mit den Nummern 1 bis 3 konnte bei einer Substrattemperatur  $T_S \leq 350$  °C keine Korngröße gemessen werden, weil die Al-Cr-O-Schichten röntgenamorph waren. Auf allen Probenpositionen konnte bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 200 °C ein röntgenamorphes Wachstum festgestellt werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass je höher die Substrattemperatur  $T_S$  und je größer das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis war, umso größer war die Korngröße der Al-Cr-O-Schichten.

## B) Mikrohärte

Die Mikrohärte nach Vickers der Al-Cr-O-Schichten wurde in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_S$  und der Probenposition bestimmt (Abb. 3-22).

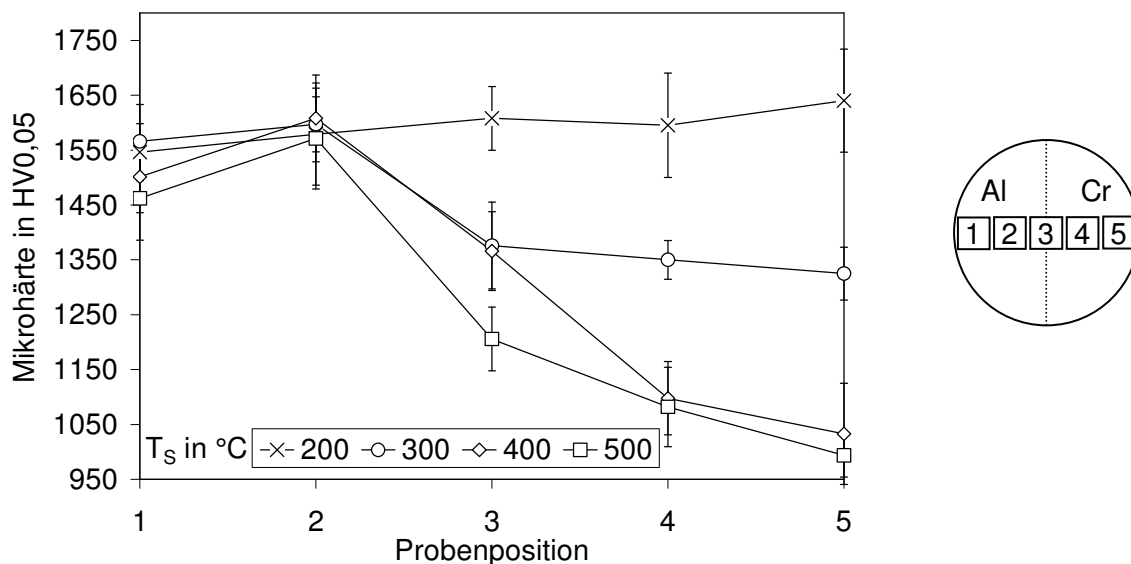


Abb. 3-22: Mikrohärte von Al-Cr-O-Schichten bei einer Substrattemperatur  $T_S$  zwischen 200 °C und 500 °C ( $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Bei einer Substrattemperatur  $T_S = 500$  °C besaß die Mikrohärte ein Maximum auf der Al-reichen Seite und sank mit zunehmendem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis ab. Eine Substrattemperatur  $T_S$  von 400 °C führte zu einem Anstieg der Mikrohärte auf der Cr-reichen Seite und nur zu geringen Veränderungen auf der Al-reichen Seite. Dieser Trend setzte sich bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 300 °C fort und die Mikrohärte von Cr-reichen Schichten stieg weiter an. Bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 200 °C bildete sich in erster Näherung ein vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis unabhängiger Wert der Mikrohärte von ungefähr 1600 HV0,05 aus. Bei Al-reichen Schichten war die Mikrohärte nahezu unabhängig von der Substrattemperatur  $T_S$ , wohingegen es bei Cr-reichen Schichten zu einem Anstieg der Mikrohärte mit abnehmender Substrattemperatur  $T_S$  kam.

### 3.1.3 Einfluss einer Wärmebehandlung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Al-Cr-O-Schichten, welche auf TiAlNb-Substrate abgeschieden wurden, untersucht. Die Temperatur-Zeit-Diagramme der Wärmebehandlungen sind in Abb. 2-8 angegeben. Bei einer Glühstemperatur



$T_{\text{Glüh}}$  von 300 °C bis 950 °C wurde die Mikrostruktur mittels Hochtemperatur-Röntgenfeinstrukturbeugung untersucht. In dem Temperaturbereich von 1050 °C bis 1350 °C wurden Al-Cr-O-Schichten, die zuvor nicht mittels HTXRD untersucht wurden, auf den TiAlNb-Substraten in einem Ofen an Luft geblüht. In diesem Temperaturbereich wurden die Proben zunächst bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1050 °C und anschließend bei den höheren Temperaturen wärmebehandelt. Die Schichten wurden mittels XRD bei Raumtemperatur untersucht.

In Abb. 3-23 sind die XRD-Kurven einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) ohne Wärmebehandlung und mit einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 300 °C bis 950 °C dargestellt. Zunächst wird die XRD-Kurve im ungeglühten Zustand, d.h.  $T_{\text{Glüh}} = \text{RT}$ , erläutert.

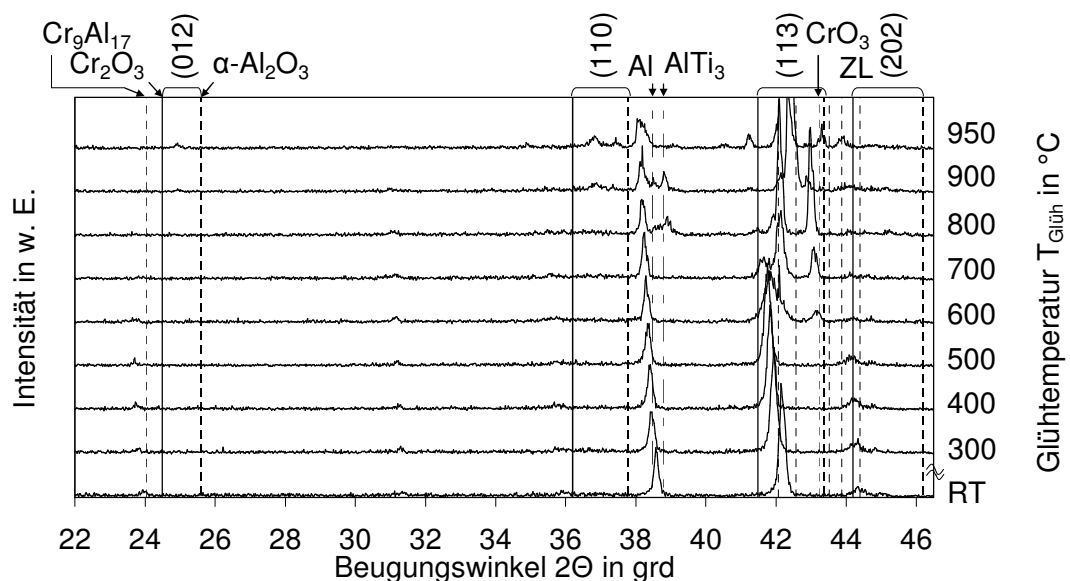


Abb. 3-23: HTXRD-Kurven einer Al-reichen Al-Cr-O-Schicht auf einem TiAlNb-Substrat der Pos. 1. Die Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  und die Miller'schen Indizes der Reflexe von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sind angegeben ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4$  Pa, ZL = Zwischenlage).

Die Reflexe des TiAlNb-Substrats und der Zwischenlagen wurden identifiziert. Die Reflexe des Substrats sind mit Al (PDF-Nr. 4-787 aus der ICDD-Datenbank) bzw.  $\text{AlTi}_3$  (PDF-Nr. 9-98) markiert. Es konnte ein Reflex von  $\text{Cr}_9\text{Al}_{17}$  (PDF-Nr. 22-501) den Zwischenlagen und ein Reflex von  $\text{CrO}_3$  (PDF-Nr. 32-285) den oxidierten Zwischenlagen zugeordnet werden. Im ungeglühten Zustand konnten keine Reflexe einer rhomboedrischen Al-Cr-O-Schicht identifiziert werden. Die Deposition der Schichten erfolgte bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C, so dass bei einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich  $T_{\text{Glüh}}$  von 300 °C bis 500 °C keine Veränderungen erwartet wurden. Durch die Erhöhung der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  auf 950 °C zeigte sich die Bildung einer rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase. Dabei bildete sich ein rhomboedrischer Al-Cr-O-Mischkristall und kein Zweiphasengemisch aus rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Nach dem Abkühlen wurde eine XRD-Kurve aufgenommen und es konnten dort keine wesentlichen Veränderungen gegenüber der HTXRD-Kurve bei 950 °C festgestellt werden (hier nicht gezeigt). In Abb. 3-24 sind die HTXRD-Kurven von einer Schicht der Pos. 3 gezeigt. Im ungeglühten Zustand zeigten sich neben den Reflexen der Zwischenlagen, Al (PDF-Nr. 4-787) und  $\text{AlTi}_3$  (PDF-Nr. 9-98), schwach ausgeprägte Reflexe einer rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase.

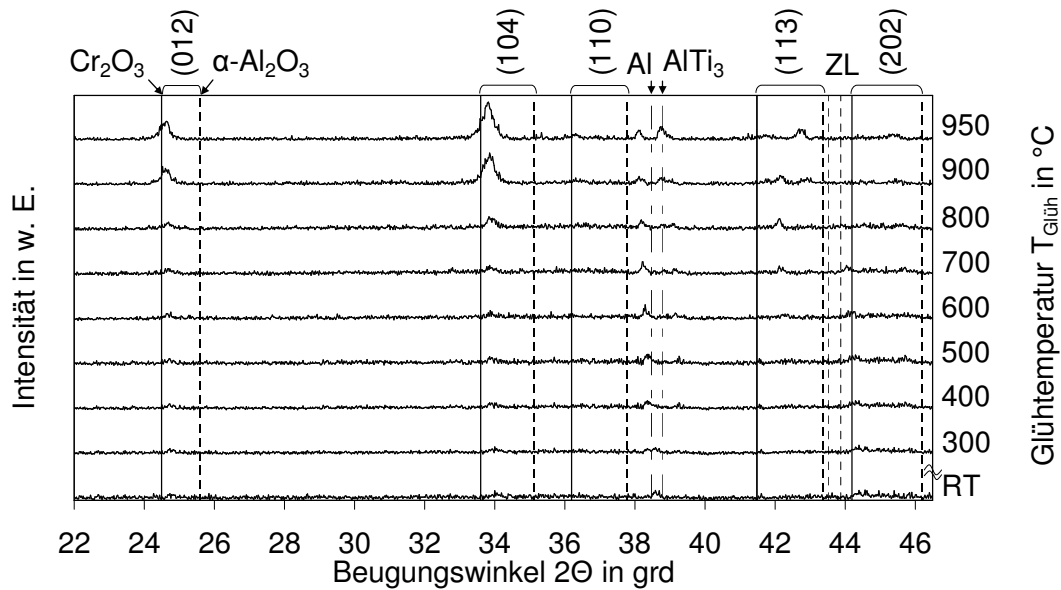


Abb. 3-24: HTXRD-Kurven einer Al-Cr-O-Schicht auf einem TiAlNb-Substrat der Pos. 3. Die Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  und die Miller'schen Indizes der Reflexe von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sind angegeben ( $T_S = 500 \text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ , ZL = Zwischenlage).

Das Glühen der Schichten im Temperaturbereich von  $300 \text{ °C}$  bis  $500 \text{ °C}$  führte zu keiner Veränderung der Al-Cr-O-Phase. Bei den höheren Glühtemperaturen bis zu  $950 \text{ °C}$  kam es zu einem Kristallwachstum der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase. Dies führte zu deutlich ausgeprägteren Reflexen des rhomboedrischen Al-Cr-O-Mischkristalls. Es bildete sich kein Zweiphasengemisch sondern ein einphasiger Al-Cr-O-Mischkristall. Nach der HTXRD-Messung bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von  $950 \text{ °C}$  wurde die Schicht abgekühlt und bei Raumtemperatur mittels XRD untersucht. Die XRD-Kurve bei Raumtemperatur zeigte nahezu keine Veränderungen gegenüber der HTXRD-Kurve bei  $950 \text{ °C}$  (hier nicht gezeigt). In Abb. 3-25 sind die HTXRD-Kurven einer Cr-reichen Al-Cr-O-Schicht der Pos. 5 dargestellt. Dazu wurden die Reflexe des TiAlNb-Substrats und der Zwischenlagen identifiziert. Die Reflexe des Substrats sind mit Al (PDF-Nr. 4-787) bzw.  $\text{AlTi}_3$  (PDF-Nr. 9-98) markiert. In Abb. 3-25 sind fünf Al-Cr-O-Schichtreflexe zu erkennen, die zwischen Reflexen mit denselben Miller'schen Indizes von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF-Nr. 10-173) und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (PDF-Nr. 38-1479) liegen. Die Al-Cr-O-Schicht war somit in einer einphasigen rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase aufgewachsen. Weiterhin zeigte sich nahezu keine Veränderung der XRD-Kurven bis zur maximalen Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von  $950 \text{ °C}$ . Dies bestätigte die gute thermische Stabilität der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase in dem untersuchten Temperaturbereich. Aus den XRD-Kurven konnten die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der hexagonalen Einheitszelle mit Hilfe einer Rietveld-Simulation berechnet werden (Abb. 3-26). Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  wurden mit ansteigender Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  größer. Aus den Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  konnte der thermische Ausdehnungskoeffizient  $\alpha$  über die Formel

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dl}{dT} \approx \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \quad (3.3)$$

mit

$l_0$	=	Ausgangslänge
$\Delta l$	=	Verlängerung
$\Delta T$	=	Temperaturveränderung

berechnet werden. Für die Gitterkonstante  $a$  wurde ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von  $9,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und für die Gitterkonstante  $c$  ein Wert von  $6,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ermittelt.

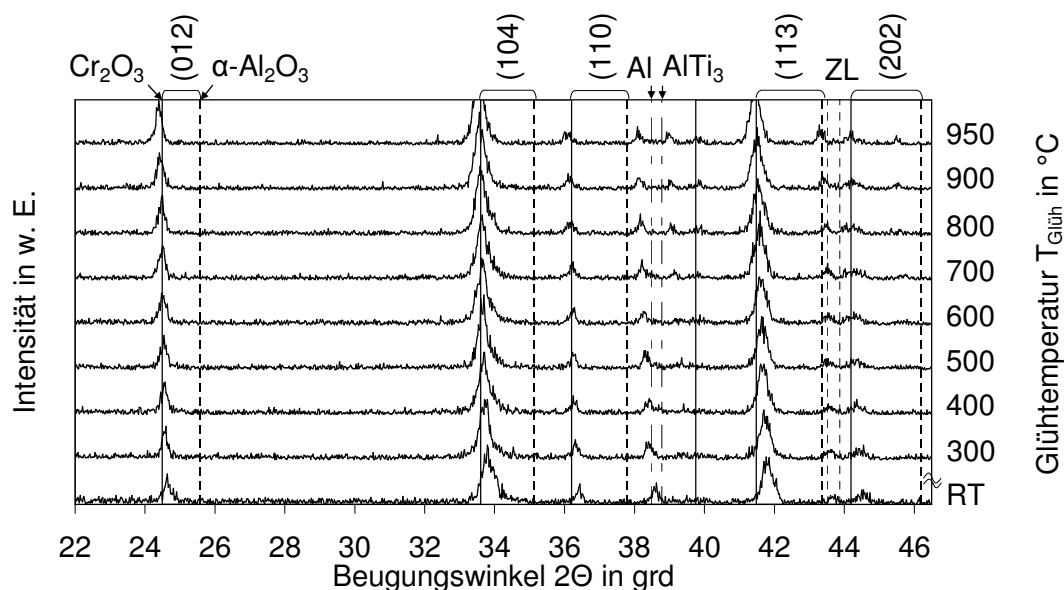


Abb. 3-25: HTXRD-Kurven einer Cr-reichen Al-Cr-O-Schicht auf einem TiAlNb-Substrat der Pos. 5. Die Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  und die Miller'schen Indizes der Reflexe von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sind angegeben ( $T_S = 500 \text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ , ZL = Zwischenlage).

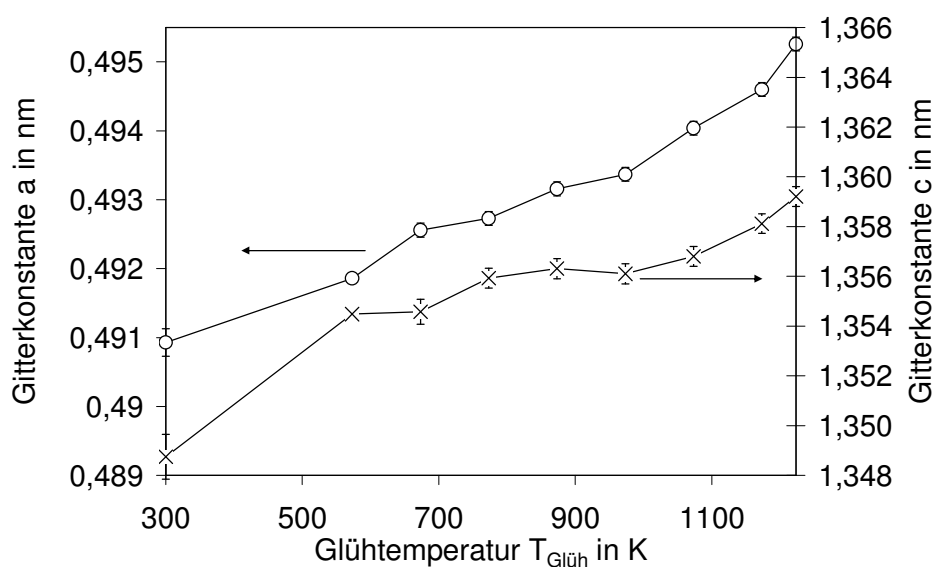


Abb. 3-26: Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  einer Cr-reichen Al-Cr-O-Schicht auf einem TiAlNb-Substrat der Pos. 5 in Abhängigkeit der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  ( $T_S = 500 \text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ ).

Die Schichten wurden in Abhängigkeit der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  in einem Temperaturbereich von  $1050 \text{ °C}$  bis zu  $1350 \text{ °C}$  in einem Ofen gegläht. Anschließend wurde die Mikrostruktur mittels XRD bei Raumtemperatur untersucht. In Abb. 3-27 sind XRD-Kurven einer Cr-reichen Schicht (Pos. 1) bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  zwischen  $1050 \text{ °C}$  und  $1350 \text{ °C}$  dargestellt.

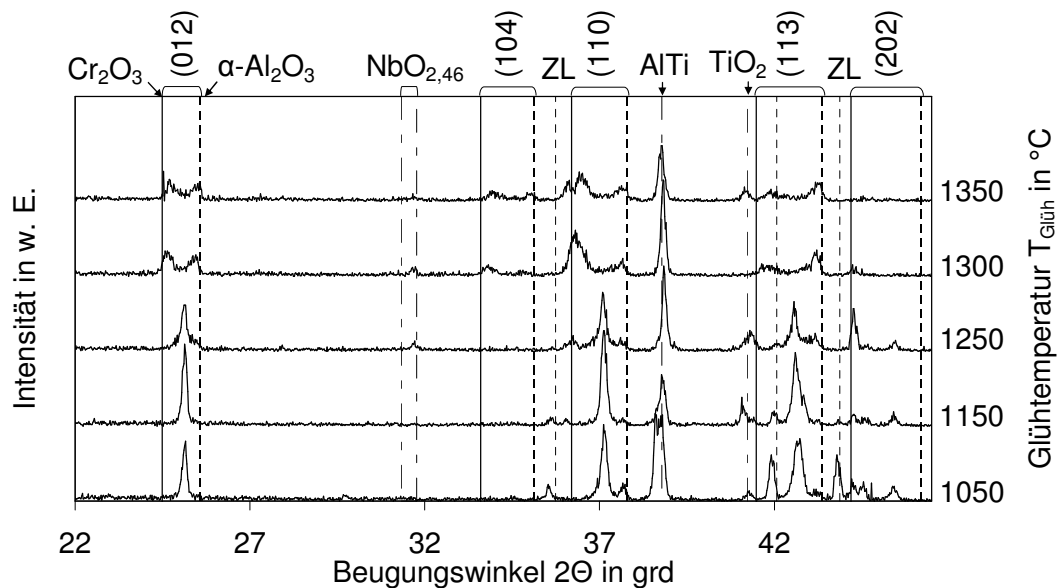


Abb. 3-27: XRD-Kurven einer Al-reichen Al-Cr-O-Schicht auf einem TiAlNb-Substrat der Pos. 1 in Abhängigkeit der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4$  Pa, ZL = Zwischenlage).

Neben den Reflexen der Al-Cr-O-Schicht waren auch Reflexe des TiAlNb-Substrats, welches zum Teil oxidiert wurde, zu erkennen. In Abb. 3-27 sind die Reflexe von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF-Nr. 10-173) und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (PDF-Nr. 38-1479) eingezeichnet. Die Al-Cr-O-Schicht war in einer amorphen Al-Cr-O-Phase auf dem TiAlNb-Substrat aufgewachsen (Abb. 3-23). Nach einer Wärmebehandlung bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1050 °C zeigte die XRD-Kurve eine rhomboedrische Al-Cr-O-Phase. Eine Erhöhung der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  auf 1150 °C führte zu einer geringeren Halbwertsbreite der Al-Cr-O Reflexe und somit zu einem Wachstum der Kristallite in der Schicht. Bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1250 °C kam es zu einer Entmischung des einphasigen rhomboedrischen Al-Cr-O-Mischkristalls in einen Al-reichen und einen Cr-reichen rhomboedrischen Mischkristall. Das Glühen bei einer Temperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1300 °C führte zu einer weiteren Entmischung und der Anteil an gelöstem Cr in dem Al-reichen bzw. an gelöstem Al in dem Cr-reichen Mischkristall ging zurück. Diese Reaktion ging durch das Glühen bei  $T_{\text{Glüh}} = 1350$  °C weiter und es kam zu einer vollständigen Umwandlung des einphasigen rhomboedrischen Al-Cr-O-Mischkristalls in zwei separierte Phasen. Die XRD-Kurven einer Al-Cr-O-Schicht der Pos. 3 sind in Abb. 3-28 in Abhängigkeit der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  dargestellt. Sowohl die Prozessparameter als auch das Vorgehen bezüglich der Wärmebehandlung war analog zu der Al-reichen Schicht (Pos. 1, Abb. 3-27). Die Reflexe von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF-Nr. 10-173) und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (PDF-Nr. 38-1479) wurden eingezeichnet. Die Al-Cr-O-Schicht war in einer einphasigen rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase aufgewachsen. Nach der Wärmebehandlung bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1050 °C bis 1250 °C konnte weiterhin ein einphasiger rhomboedrischer Al-Cr-O-Mischkristall mittels XRD nachgewiesen werden. Aufgrund des Glühens bei einer Temperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1300 °C kam es zu einer Entmischung des einphasigen Mischkristalls in eine Al-reiche und eine Cr-reiche rhomboedrische Al-Cr-O-Phase. Diese Phasenumwandlung wurde durch die Wärmebehandlung induziert (siehe Zustandsdiagramm in Abb. 1-11).

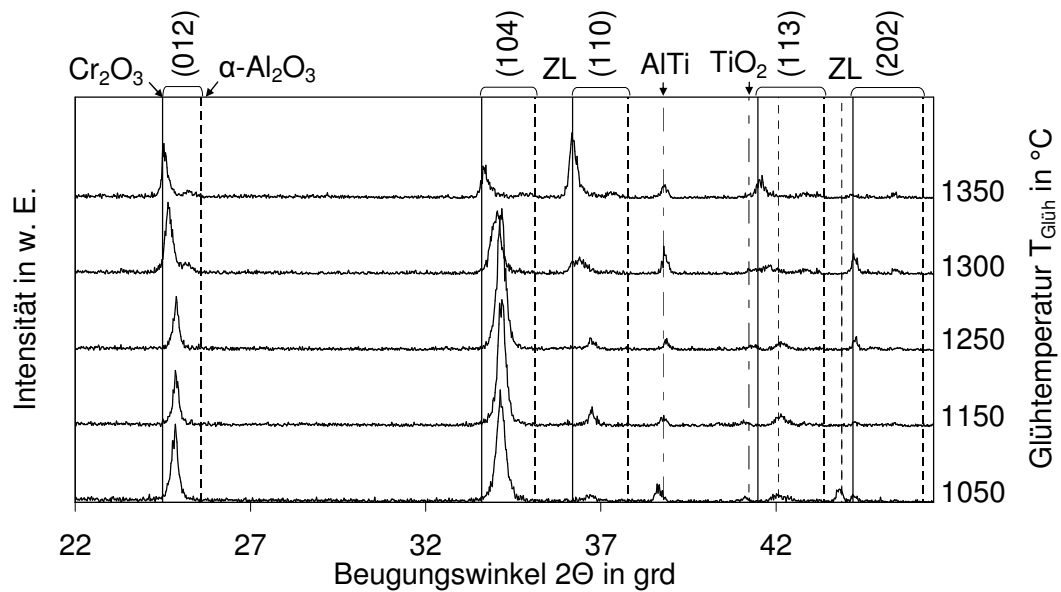


Abb. 3-28: XRD-Kurven einer Al-Cr-O-Schicht auf einem TiAlNb-Substrat der Pos. 3 in Abhängigkeit der Glüh Temperatur  $T_{\text{Glüh}}$  ( $T_S = 500 \text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ , ZL = Zwischenlage).

In Abb. 3-29 sind die XRD-Kurven einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5) nach dem Glühen bei  $T_{\text{Glüh}}$  von 1050 °C bis 1300 °C gezeigt.

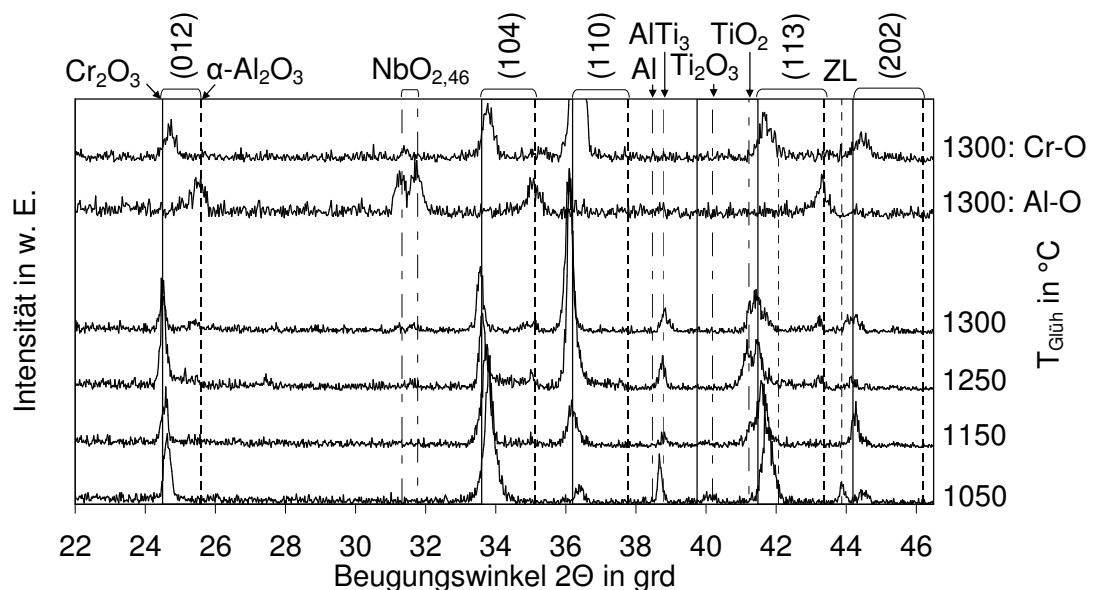


Abb. 3-29: XRD-Kurven einer Cr-reichen Al-Cr-O-Schicht auf einem TiAlNb-Substrat der Pos. 5 in Abhängigkeit der Glüh Temperatur  $T_{\text{Glüh}}$ . Bei einer Glüh Temperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1300 °C wurden zusätzlich zwei Messkurven mittels eines Mikro-Diffraktometers aufgenommen ( $T_S = 500 \text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ , ZL = Zwischenlage).

Ähnlich zu den Ergebnissen einer Al-reichen Schicht der Probenpositionen 1 kam es im Temperaturbereich von 1050 °C bis 1150 °C zu einer abnehmenden Halbwertsbreite der rhomboedrischen Al-Cr-O-Reflexe aufgrund einer Vergrößerung der Korngröße. Nach dem Glühen bei einer Temperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1300 °C waren auf der Schichtoberfläche separierte Bereiche zu erkennen, an denen dann XRD-Experimente mit einem Mikro-Diffraktometer durchgeführt wurden. Der Messfleck des Mikro-Diffraktometers hatte einen Durchmesser von

200  $\mu\text{m}$ . Die mit Al-O und Cr-O markierten Kurven in Abb. 3-29 wurden mit einem Mikro-Diffraktometer gemessen (Kapitel 2.3.2). Der eine Bereich zeigte eine XRD-Kurve von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit geringen Al-Anteilen und der andere Bereich eine XRD-Kurve von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit geringen Cr-Anteilen. Des Weiteren waren in diesen beiden Kurven noch Reflexe von Nb-O, Ti-O und evtl. Al-O, also des oxidierten Substrats, zu erkennen. Diese XRD-Untersuchungen wurden systematisch für alle fünf Probenpositionen durchgeführt und es zeigte sich eine Abhängigkeit der Entmischungstemperatur von der Probenposition bzw. dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis. In Abb. 3-27 und Abb. 3-29 wurde gezeigt, dass die Entmischung bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1250 °C sowohl für Al-reiche Schichten (Pos. 1) als auch für Cr-reiche Schichten (Pos. 5) stattfand. Die Ergebnisse aus Abb. 3-28 zeigten eine Separation in zwei Phasen bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1300 °C. Für die Probenpositionen 2 und 4 wurde durch dasselbe Vorgehen eine Entmischungstemperatur von 1300 °C bestimmt.

### 3.2 Al-Cr-O-Schichten abgeschieden mit monolithischen Targets (Laboranlage)

Die Al-Cr-O-Schichten wurden unter Verwendung von drei monolithischen Targets mit einer hochfrequenten Substratvorspannung  $U_S$  in der Laboranlage vom Typ Leybold Z 550 abgeschieden. Die monolithischen Targets hatten ein Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 (50 At.% Al und 50 At.% Cr), 0,6 (40 At.% Al und 60 At.% Cr) und 0,7 (30 At.% Al und 70 At.% Cr). Die Schichten wurden bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C, einer HF-Kathodenleistung  $P_{\text{HF}}$  von 500 W, einem Gesamtgasdruck  $p_{\text{Ges}}$  von 0,4 Pa und einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0, -100 V und -200 V hergestellt (Kapitel 2.1.4).

#### 3.2.1 Einfluss der Substratvorspannung

##### A) Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde mittels ESMA exemplarisch bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 für alle drei monolithischen Targets und bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V bzw. -200 V für das monolithische Target mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 ermittelt. Die Ergebnisse der Elektronenstrahlmikroanalysen sind in Tab. 3-2 aufgelistet. Neben den Konzentrationen der Elemente von Aluminium, Chrom, Sauerstoff, Stickstoff und Argon sind die Summe aus der Aluminium- und Chrom-Konzentration, der rel. Chrom-Anteil  $x$  (Gl. (3.1)) und die Abweichung  $\delta$  vom idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis von 2/3 (Gl. (3.2)) gezeigt. In den untersuchten Al-Cr-O-Schichten wurde eine Sauerstoff-Konzentration zwischen 58,8 At.% und 59,9 At.% nachgewiesen. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 stieg der rel. Chrom-Anteil  $x$  von 0,48 für ein Cr/(Al+Cr)-Verhältnis des Targets von 0,5 auf 0,68 für ein Cr/(Al+Cr)-Verhältnis des Targets von 0,7 an. Bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis des Targets von 0,5 sank das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis durch das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V auf 0,43 bzw. einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V auf 0,38 ab. Durch das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  nahm die Aluminium-Konzentration zu und die Chrom-Konzentration entsprechend ab. In den chemischen Analysen der untersuchten Al-Cr-O-Schichten variierte der Parameter  $\delta$  zwischen -0,02 und 0,06. Somit wiesen die Schichten nur geringe Abweichungen von der idealen Stöchiometrie mit einem (Al+Cr)/O Verhältnis von 2/3 auf.

Prozessparameter		Konzentration in At.%					Al+Cr	x	$\delta$
Cr/(Al+Cr)	$U_S$ in V	Al	Cr	O	N	Ar			
0,5	0	20,6	19,2	59,9	0,3	0,0	39,8	0,48	-0,01
0,5	-100	23,1	17,1	59,3	0,1	0,2	40,2	0,43	0,03
0,5	-200	24,3	15,2	59,7	0,2	0,6	39,6	0,38	-0,01
0,6	0	13,2	26,3	59,9	0,0	0,0	39,4	0,67	-0,02
0,7	0	13,0	27,4	58,8	0,0	0,0	40,4	0,68	0,06

Tab. 3-2: Chemische Zusammensetzung von Al-Cr-O-Schichten, die mit monolithischen Targets und einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5, 0,6 und 0,7 hergestellt wurden. Die Substratvorspannung wird mit  $U_S$  abgekürzt. Die Parameter x und  $\delta$  sind in Gl. (3.1) und Gl. (3.2) definiert ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Die chemische Zusammensetzung der Schichten konnte deshalb mit einer Summenformel vom Typ  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$  beschrieben werden. Die Argon-Konzentration stieg in den Schichten von 0,0 At.% bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 auf 0,6 At.% bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V an. Der erhöhte Ionenbeschuss führte also zu einer zunehmenden Inkorporation von Argon. Die Stickstoff-Konzentration war mit Werten zwischen 0 und 0,3 At.% für die weiteren Betrachtungen nicht von Bedeutung.

## B) Aufwachsrate

Die Abhängigkeit der Aufwachsrate von der Substratvorspannung  $U_S$  und dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der monolithischen Targets ist in Abb. 3-30 dargestellt.

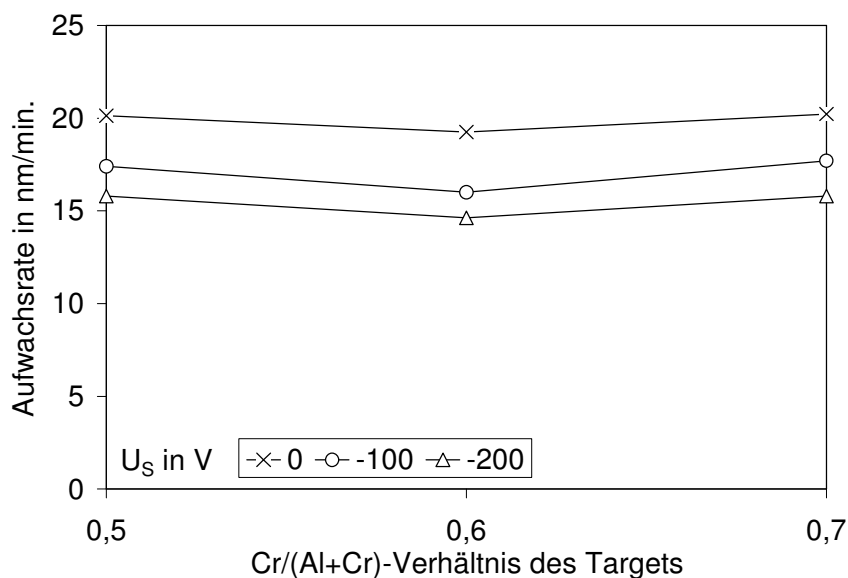


Abb. 3-30: Aufwachsrate von Al-Cr-O-Schichten in Abhängigkeit von dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der drei monolithischen Targets und der angelegten Substratvorspannung  $U_S$  ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Die Aufwachsrate besaß mit Werten zwischen 19,3 nm/min. und 20,2 nm/min. ein Maximum bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0. Die Aufwachsrate nahm durch das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V auf Werte zwischen 16,0 nm/min. und 17,7 nm/min. ab. Das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V führte zu einer weiteren Abnahme der Aufwachsrate auf Werte zwischen 14,6 nm/min. und 15,8 nm/min.. Die Aufwachsrate

zeigte bei allen drei Substratvorspannungen  $U_S$  nur eine geringe Abhängigkeit von dem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis der monolithischen Targets.

### C) Mikrostruktur

In den folgenden Diagrammen gehören die mit Miller'schen Indizes markierten gestrichelten Linien zu den Reflexen von Korund (PDF-Nr. 10-173) und die durchgezogenen Linien zu den Reflexen von Eskolait (PDF-Nr. 38-1479). Die Reflexe der Al-Cr-Phasen sind als fein gestrichelte Linien zu sehen (Anhang A). In Abb. 3-31 sind XRD-Kurven von drei Al-Cr-O-Schichten dargestellt, die mit monolithischen Targets auf einem HM-Substrat abgeschieden wurden.

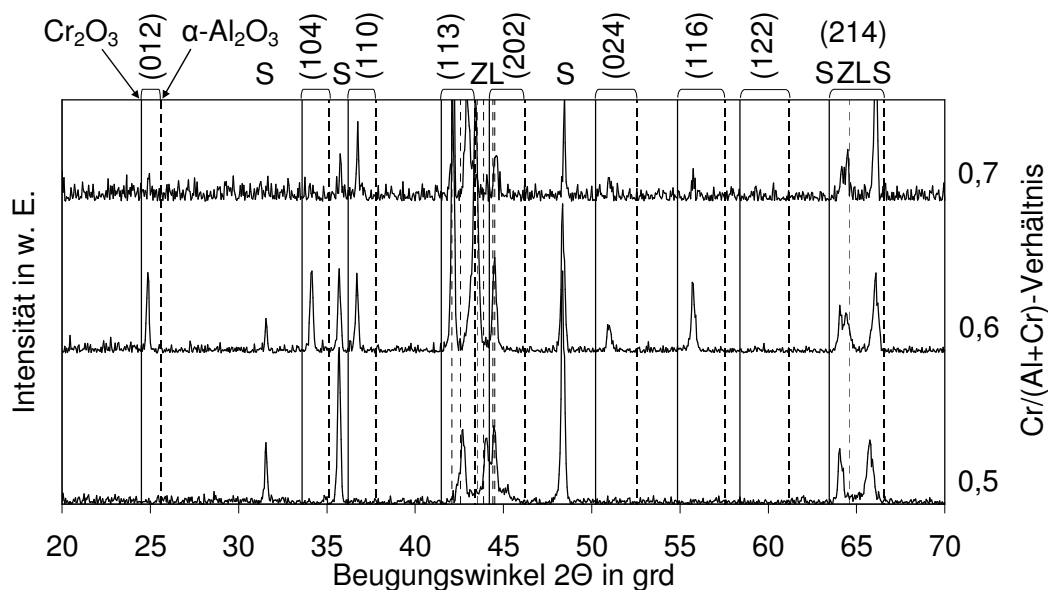


Abb. 3-31: XRD-Kurven von Al-Cr-O-Schichten in Abhängigkeit des  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnisses der monolithischen Targets ( $T_S = 500\text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ ,  $S = \text{Substrat}$ ,  $ZL = \text{Zwischenlage}$ ).

Die monolithischen Targets hatten ein  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,5, 0,6 und 0,7. Die Reflexe des Hartmetall-Substrats wurden durch Analyse eines unbeschichteten Substrats mittels XRD ermittelt (Anhang A). Dabei zeigten sich hauptsächlich Reflexe einer WC-Phase (PDF-Nr. 25-1047) und schwächere Anteile einer TaC-Phase (PDF-Nr. 35-801) bzw. einer Co-Phase (PDF-Nr. 15-806). Um die Signale der Zwischenlagen zu identifizieren, wurde ein Hartmetall-Substrat mit den beiden Zwischenlagen beschichtet und mittels XRD untersucht. Bei einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,5 des monolithischen Targets bildete sich eine röntgenamorphe Al-Cr-O-Schicht aus, denn alle Reflexe konnten den Zwischenlagen oder dem HM-Substrat zugeordnet werden. Bei einem monolithischen Target mit einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,6 bzw. 0,7 zeigten die Schichten mehrere Reflexe, die zwischen Netzebenen mit denselben Miller'schen Indizes von Korund und Eskolait lagen. Somit führte eine erhöhte Chrom-Konzentration in den Schichten zu einem erhöhten Anteil einer kristallinen rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase. Die Gitterkonstanten der synthetisierten rhomboedrischen Al-Cr-O-Schichten lagen zwischen denen von Korund und Eskolait.

In Abb. 3-32 sind XRD-Kurven in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  dargestellt. Die Schichten wurden mit einem monolithischen Target und einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,5 hergestellt.



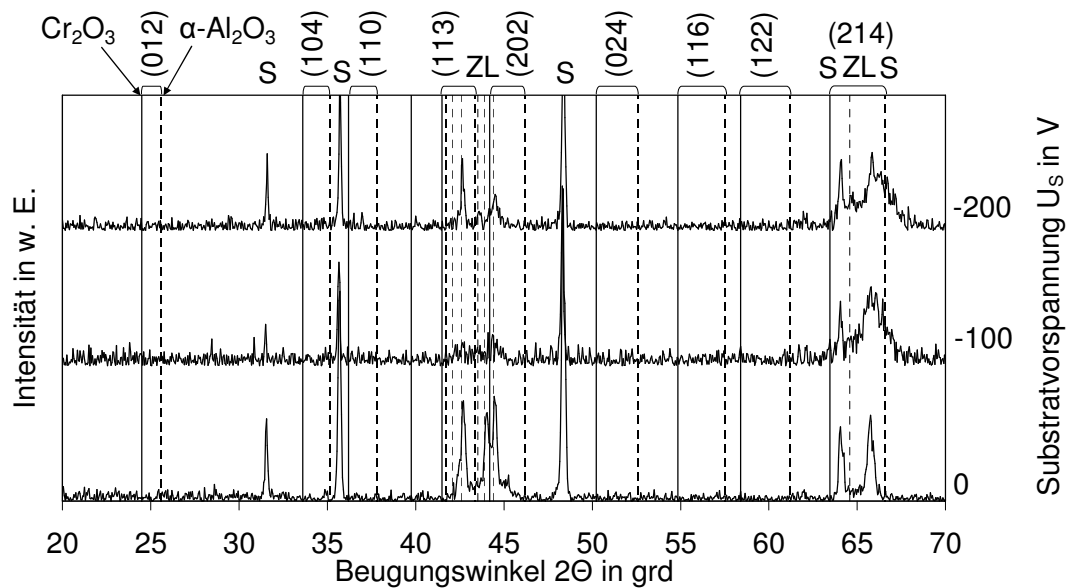


Abb. 3-32: XRD-Kurven von Al-Cr-O-Schichten, die unter Verwendung eines monolithischen Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 abgeschieden wurden. Die Abkürzung  $U_s$  bezieht sich auf die Substratvorspannung ( $T_s = 500\text{ °C}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Wie bereits in Bezug auf Abb. 3-31 erläutert wurde, bildete sich bei einer Substrattemperatur  $T_s$  von  $500\text{ °C}$  und einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis des Targets von 0,5 eine röntgenamorphe Al-Cr-O-Schicht. Bei einer Substratvorspannung  $U_s$  von  $-100\text{ V}$  entstand ein Reflex bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  von  $66,0\text{ grad}$ . Eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_s$  auf  $-200\text{ V}$  führte zu einem Beugungsreflex bei  $2\theta$  von  $66,3\text{ grad}$ . Dieser Reflex lag zwischen den (214)-Reflexen von Korund und Eskolait. Auf Basis dieser Daten wurde ein rhomboedrischer Al-Cr-O-Mischkristall als Modell für den Gitteraufbau vorgeschlagen (siehe Erläuterungen zu Abb. 3-31). Die zusätzliche Energie durch das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_s$  von  $-100\text{ V}$  und  $-200\text{ V}$  führte dazu, dass die Energie für einen Keimbildungs- und Wachstumsprozess einer rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase ausreichend war. Der Einfluss einer Substratvorspannung  $U_s$  bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,6 des monolithischen Targets wird anhand der XRD-Kurven aus Abb. 3-33 besprochen. Wie bereits in Bezug auf Abb. 3-31 erläutert, bildete sich bei einer Substrattemperatur  $T_s$  von  $500\text{ °C}$  und Verwendung eines monolithischen Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,6 eine rhomboedrische Al-Cr-O-Phase aus. Bei Substratvorspannungen  $U_s$  von  $-100\text{ V}$  und  $-200\text{ V}$  entstand ein Beugungsreflex bei  $2\theta$  von  $66,0\text{ grad}$ . Die Intensität der anderen Reflexe, die einer rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase zugeordnet wurden, nahm durch eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_s$  ab. Bei einer Substratvorspannung  $U_s$  von  $-100\text{ V}$  und  $-200\text{ V}$  waren neben dem (214)-Reflex noch mehrere Reflexe einer rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase zu erkennen. Somit führte das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_s$  von  $-100\text{ V}$  und  $-200\text{ V}$  bei Verwendung eines monolithischen Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,6 zur Bildung eines rhomboedrischen Al-Cr-O-Mischkristalls. Dieses Ergebnis bestätigte die Analysen der Schichten, die unter Verwendung eines monolithischen Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 abgeschieden wurden, denn der Beugungsreflex bei  $2\theta$  von  $66,0\text{ grad}$  konnte in Abb. 3-33 eindeutig zugeordnet werden.

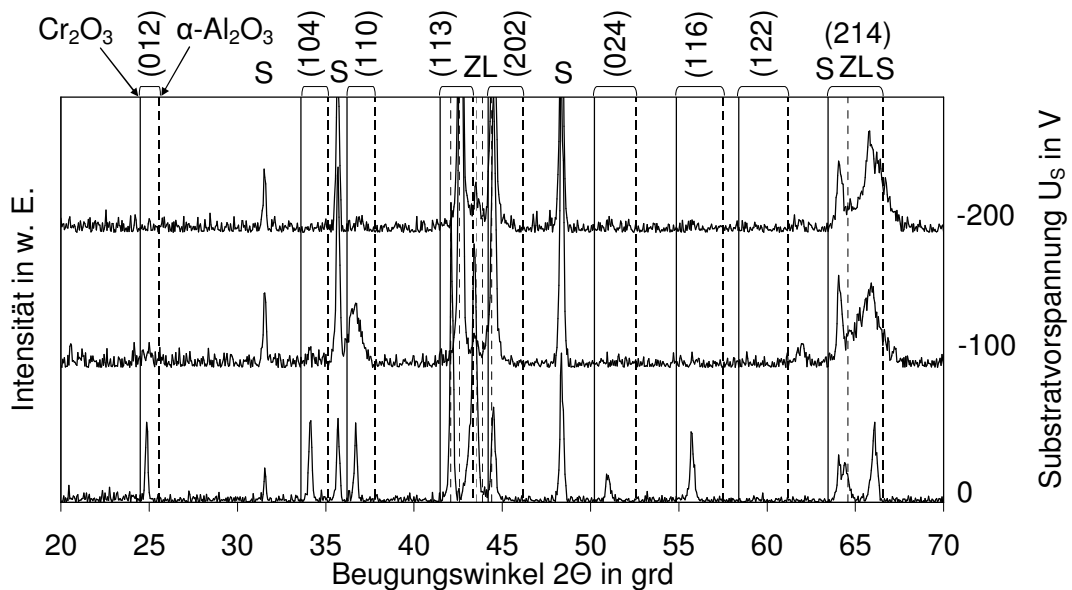


Abb. 3-33: XRD-Kurven von Al-Cr-O-Schichten, die bei einer Substratvorspannung  $U_s$  zwischen 0 und -200 V unter Verwendung eines monolithischen Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,6 abgeschieden wurden ( $T_s = 500^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Im Folgenden werden die XRD-Kurven von Schichten dargestellt, die unter Verwendung eines monolithischen Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,7 abgeschieden wurden (Abb. 3-34).

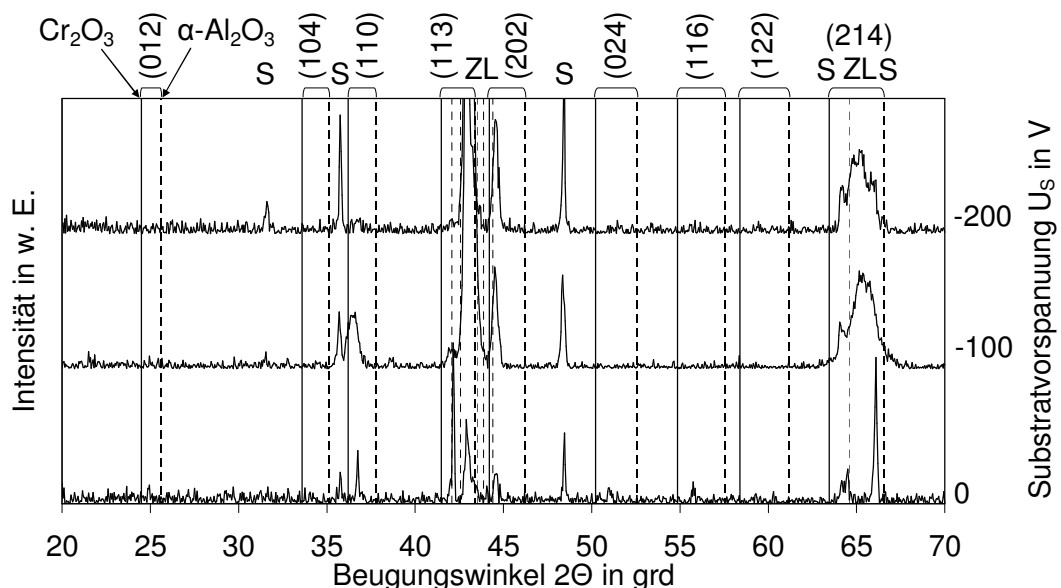


Abb. 3-34: XRD-Kurven von Al-Cr-O-Schichten, die unter Verwendung eines monolithischen Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,7 und einer Substratvorspannung  $U_s$  zwischen 0 und -200 V abgeschieden wurden ( $T_s = 500^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Wie bereits in Bezug auf Abb. 3-31 erläutert, bildete sich bei einer Substrattemperatur  $T_s$  von  $500^\circ\text{C}$  und einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis des monolithischen Targets von 0,7 eine rhomboedrische Al-Cr-O-Phase. Bei einer Substratvorspannung  $U_s$  von -100 V und -200 V entstand ein Reflex der Al-Cr-O-Schicht bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  von  $65,5\text{ grad}$ . Eine betrag-

mäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  führte neben dem Entstehen von diesem Reflex zu einer Abnahme der Intensität von anderen Reflexen, die der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase zugeordnet wurden. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V und -200 V bildete sich bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der monolithischen Targets von 0,7 ein rhomboedrischer Al-Cr-O-Mischkristall. Unabhängig vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der monolithischen Targets kam es bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V bzw. -200 V zur Bildung von einem Reflex bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  zwischen 65,5 grad und 66,3 grad. Der Beugungswinkel  $2\Theta$  von diesem Reflex nahm mit einem zunehmenden Cr/(Al+Cr)-Verhältnis des monolithischen Targets tendenziell ab.

#### D) Dichte

Die Dichte der Al-Cr-O-Schichten wurde mittels Röntgenreflektivitätsmessungen bestimmt (Kapitel 2.4.3). In Abb. 3-35 ist die Dichte der Schichten in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  und des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses der monolithischen Targets dargestellt.

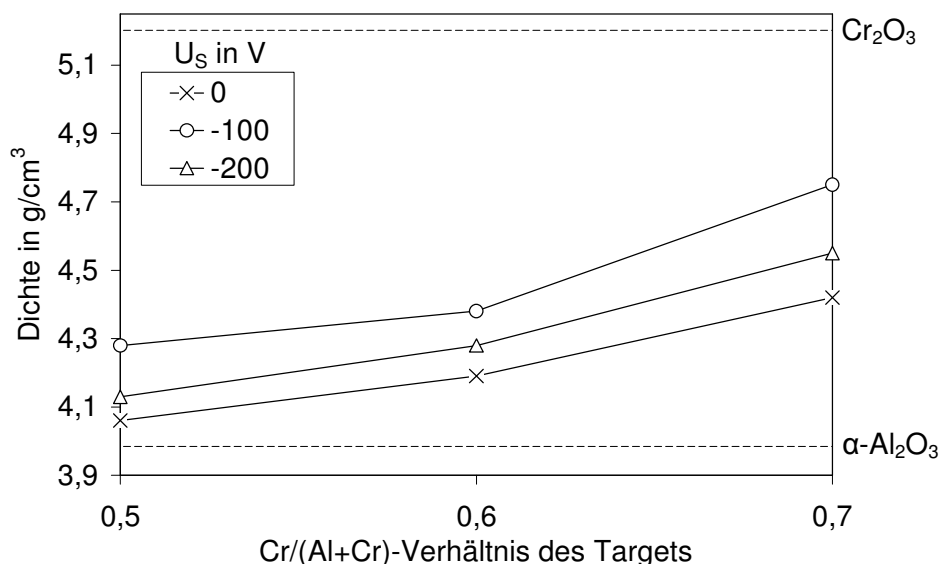


Abb. 3-35: Dichte von Al-Cr-O-Schichten, die mit drei monolithischen Al-Cr-Targets bei einer variablen Substratvorspannung  $U_S$  von 0, -100 V und -200 V hergestellt wurden ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Zunächst zeigte sich, dass die Dichte der Schichten unabhängig von der Substratvorspannung  $U_S$  mit einem steigenden Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der monolithischen Targets bzw. einem steigenden Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der Schichten anstieg. Die Dichte von rhomboedrischem  $Al_2O_3$  betrug  $3,97$  g/cm<sup>3</sup> und die von  $Cr_2O_3$   $5,21$  g/cm<sup>3</sup> (Kapitel 1.1.1 und 1.1.2). Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 lag die Dichte der Al-Cr-O-Schichten zwischen  $4,06$  g/cm<sup>3</sup> und  $4,42$  g/cm<sup>3</sup>. Durch das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V stieg die Dichte der Al-Cr-O-Schichten an und lag zwischen  $4,28$  g/cm<sup>3</sup> und  $4,75$  g/cm<sup>3</sup>. Eine weitere betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf -200 V führte im Vergleich zu einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V zu einer Abnahme der Dichte auf Werte zwischen  $4,13$  g/cm<sup>3</sup> und  $4,55$  g/cm<sup>3</sup>. Somit lag die Dichte der Al-Cr-O-Schichten bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V zwischen denen bei Substratvorspannungen  $U_S$  von 0 und -100 V.

## E) Mikrohärte

Die Mikrohärte der Al-Cr-O-Schichten wurde in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  von 0, -100 V und -200 V bestimmt. Die Ergebnisse der Mikrohärteprüfungen sind in Abb. 3-36 dargestellt.

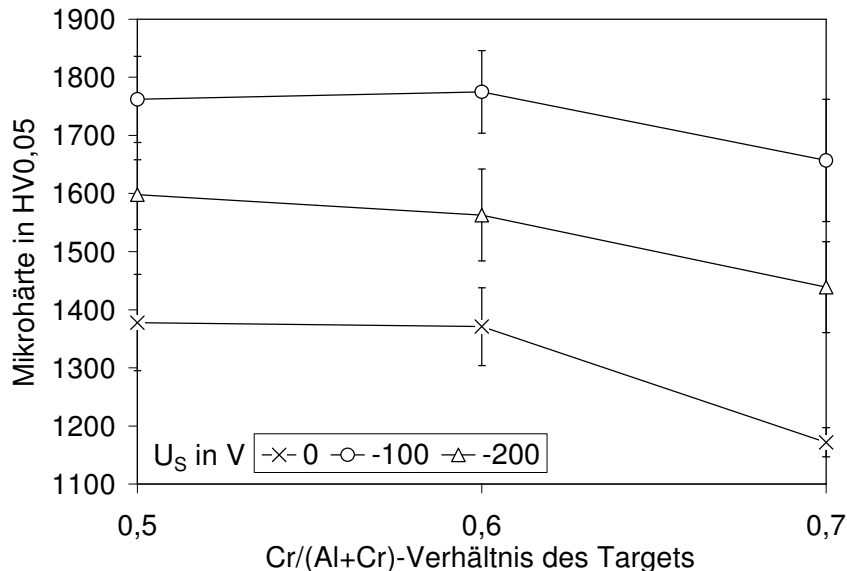


Abb. 3-36: Mikrohärte nach Vickers von Al-Cr-O-Schichten, die mit drei monolithischen Al-Cr-Targets bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0, -100 V und -200 V hergestellt wurden ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 blieb die Mikrohärte nach Vickers durch eine Erhöhung des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses der Targets von 0,5 auf 0,6 nahezu konstant bei  $1378 \pm 83$  HV0,05 und nahm durch eine Erhöhung des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses des Targets auf 0,7 ab. Das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V führte zu einem Maximum in der Mikrohärte von  $1772 \pm 71$  HV0,05 bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis des monolithischen Targets von 0,6. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V lag die Mikrohärte zwischen den Werten, die bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 und bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V gemessen wurden.

## F) Eigenspannungen

Die Eigenspannungen der Al-Cr-O-Schichten wurden in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  für die drei verwendeten monolithischen Al-Cr-Targets gemessen. Die Eigenspannungen sind in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  und des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses in Abb. 3-37 dargestellt. Die für die Bestimmung der Eigenspannungen notwendigen Schichtdicken wurde mittels XRR-Messungen bestimmt (Kapitel 2.4.3). Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 bildeten sich tensile Eigenspannungen mit Werten zwischen  $0,1 \pm 0,2$  GPa bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,6 und  $0,6 \pm 0,4$  GPa bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 aus. Somit wiesen die Al-Cr-O-Schichten tensile Eigenspannungen auf einem niedrigen Niveau auf. Das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V führte zu kompressiven Eigenspannungen mit Werten zwischen  $-3,8 \pm 0,1$  GPa bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 und  $-3,2 \pm 0,2$  GPa bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,6. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V wurde eine Abnahme der kompressiven

Eigenstressen durch eine Erhöhung des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses von 0,5 bzw. 0,6 auf 0,7 gemessen.

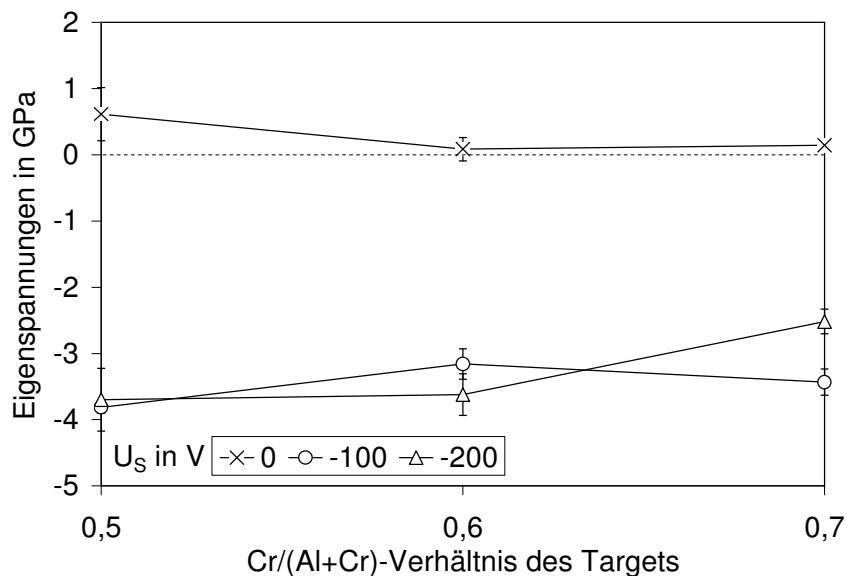


Abb. 3-37: Eigenstressen von Al-Cr-O-Schichten, die mit drei monolithischen Al-Cr-Targets bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0, -100 V und -200 V hergestellt wurden ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

Bei den Substratvorspannungen  $U_S$  von -100 V und -200 V überlappten die kompressiven Eigenstressen bei den Cr/(Al+Cr)-Verhältnissen von 0,5 und 0,6 innerhalb der Standardabweichung. Bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,7 zeigte sich eine Abnahme der kompressiven Eigenstressen durch eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V auf -200 V.

### 3.3 Al-Cr-O-Schichten abgeschieden mit monolithischem Target (Industrieanlage)

Die Schichten wurden in der Industrieanlage bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 550 °C und bei Substratvorspannungen  $U_S$  von -1 V, -50 V, -100 V, -150 V und -200 V mit einem monolithischen Target aus 50 At.% Aluminium und 50 At.% Chrom abgeschieden.

#### 3.3.1 Einfluss der Substratvorspannung

##### A) Chemische Zusammensetzung

In Tab. 3-3 ist die chemische Zusammensetzung der Schichten aus Messungen mit einer Elektronenstrahlmikrosonde in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  gezeigt. Neben den elementaren Konzentrationen von Aluminium, Chrom, Sauerstoff, Stickstoff und Argon wurde die Summe aus der Aluminium- und Chrom-Konzentration, der rel. Chrom-Anteil  $x$  (Gl. (3.1)) und Abweichungen  $\delta$  vom idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis (Gl. (3.2)) berechnet. Die Sauerstoff-Konzentration variierte zwischen 57,1 At.% bei der Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V und 59,2 At.% bei der Substratvorspannung  $U_S$  von -1 V. Die Sauerstoff-Konzentration in den Al-Cr-O-Schichten nahm mit einer betragsmäßig zunehmenden Substratvorspannung  $U_S$  monoton ab. Dagegen war die Aluminium-Konzentration nahezu unabhängig von der Substratvorspannung  $U_S$  und besaß einen Wert von ungefähr 20,2 At.%.

Prozessparameter		Konzentration in At.%					Al+Cr	x	$\delta$
$T_S$ in °C	$U_S$ in V	Al	Cr	O	N	Ar			
550	-1	20,4	20,2	59,2	0,1	0,0	40,6	0,50	0,06
550	-50	20,3	19,8	59,1	0,2	0,5	40,2	0,49	0,04
550	-100	19,6	19,8	58,7	0,2	1,6	39,4	0,50	0,01
550	-150	20,1	19,1	58,4	0,1	2,3	39,2	0,49	0,01
550	-200	20,4	19,1	57,1	0,2	3,2	39,5	0,48	0,07

Tab. 3-3: Chemische Zusammensetzung von Al-Cr-O-Schichten, die mittels dualer Hochleistungskathodenzerstäubung abgeschieden wurden ( $T_S = 550$  °C,  $U_S = -1$  V bis -200 V).

Die Chrom-Konzentration zeigte eine geringe Abhängigkeit von der Substratvorspannung  $U_S$ . Zu erwähnen ist, dass die Argon-Konzentration mit der Substratvorspannung  $U_S$  von 0,0 At.% bei -1 V auf 3,2 At.% bei -200 V monoton zunahm. Die betragsmäßig ansteigende Substratvorspannung  $U_S$  führte zu einem verstärkten Beschuss der Hartmetall-Substrate mit positiv geladenen Argon- bzw. Sauerstoff-Ionen aus dem Plasma. Der Ionisationsgrad der Metalle war bei der physikalischen Gasphasenabscheidung sehr gering, so dass in erster Näherung nur ein Beschuss mit Nichtmetall-Ionen stattfand. Die chemische Zusammensetzung der Schichten konnte mit einer Formel vom Typ  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$  beschrieben werden, wobei Verunreinigungen mit dem reaktionsarmen Edelgas Argon und Stickstoff vernachlässigt wurden. Der Parameter  $\delta$  variierte zwischen 0,01 und 0,07. Somit lag das (Al+Cr)/O-Verhältnis sehr nahe bei 2/3, also dem Wert von Schichten mit einer chemischen Zusammensetzung von  $M_2O_3$  ( $M = Al+Cr$ ). Weder der rel. Chrom-Anteil  $x$  noch die Abweichungen vom idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis durch den Parameter  $\delta$  zeigten eine systematische Abhängigkeit von der Substratvorspannung  $U_S$ . Aus diesen Ergebnissen konnte geschlossen werden, dass die Schichten eine nahezu stöchiometrische  $(Al,Cr)_2O_3$ -Zusammensetzung aufwiesen und dass durch eine ansteigende Substratvorspannung  $U_S$  zunehmend mehr Argon-Atome in die Schicht inkorporiert wurden.

## B) Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Al-Cr-O-Schichten wurde mittels XRD in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht (Kapitel 2.3.2). In Abb. 3-38 sind die XRD-Kurven in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  von -1 V, -50 V, -100 V, -150 V und -200 V aufgetragen. Die Reflexe der Al-Cr-Zwischenlage wurden durch einen Vergleich mit einer Hartmetall-Referenzprobe, die nur mit einer Al-Cr-Zwischenlage beschichtet wurde, identifiziert (Anhang A). Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -1 V wuchs die Al-Cr-O-Schicht röntgenamorph auf. Eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf -50 V führte zu einem Beugungsreflex bei 44,79 grad. Eine weitere betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf -100 V führte zu einer zunehmenden Halbwertsbreite und einer abnehmenden Intensität. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -150 V bzw. -200 V kam es zu einer weiteren Verbreiterung und einer weiteren Intensitätsabnahme. Weiterhin kam es zu einer systematischen Verschiebung des Reflexes hin zu kleineren Beugungswinkeln  $2\theta$  aufgrund einer betragsmäßigen Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$ . Ein Vergleich dieses Reflexes mit spinellähnlichem  $\gamma-Al_2O_3$  (PDF-Nr. 10-425) bzw. weiteren Phasen aus der ICDD-Datenbank lieferte kein eindeutiges Ergebnis.

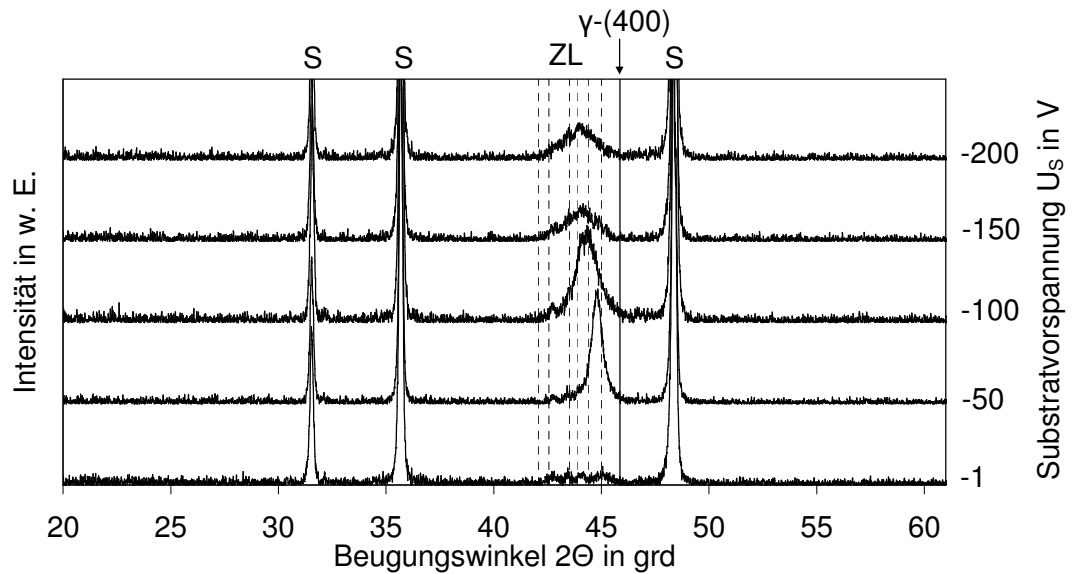


Abb. 3-38: XRD-Kurven von Al-Cr-O-Schichten, die mit dualer Hochleistungskathodenzerstäubung bei einer Substratvorspannung  $U_S$  zwischen  $-1$  V und  $-200$  V hergestellt wurden ( $T_S = 550$  °C,  $p_{Ges} = 0,46$  Pa, S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Die TEM-Aufnahmen zur detaillierten Untersuchung der Mikrostruktur wurden an einer Al-Cr-O-Schicht durchgeführt, die mit dualer Hochleistungskathodenzerstäubung bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von  $-50$  V abgeschieden worden war (Kapitel 2.3.3). In Abb. 3-39 sind eine Hellfeldaufnahme und zwei Elektronenbeugungsdiagramme gezeigt.

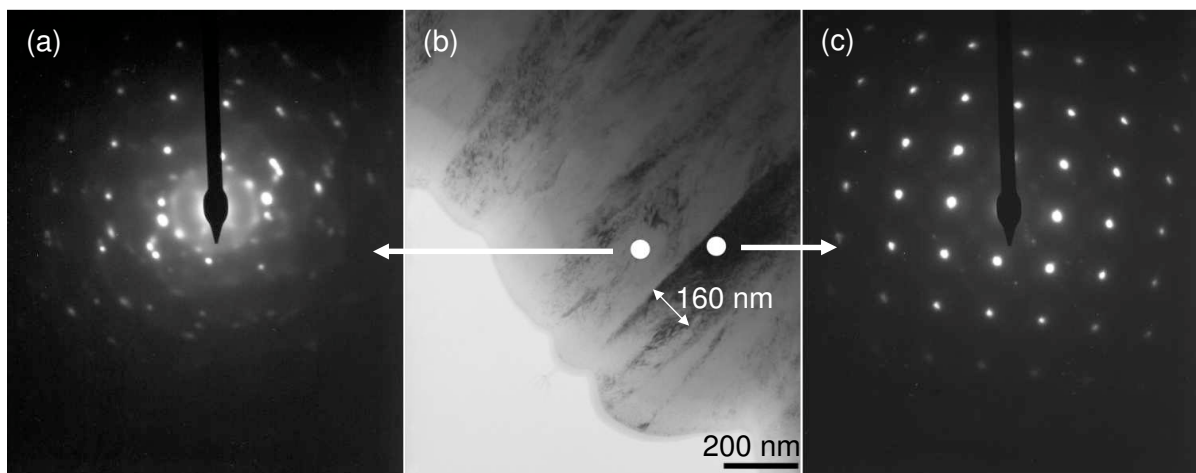


Abb. 3-39: (a), (c) Elektronenbeugungsdiagramme und (b) zugehörige Hellfeldaufnahme einer Al-Cr-O-Schicht, die in der Industrieanlage abgeschieden wurde ( $T_S = 550$  °C,  $U_S = -50$  V,  $p_{Ges} = 0,46$  Pa).

In Abb. 3-39 (b) ist eine Hellfeldaufnahme bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV gezeigt. Es war ein porenfreies und stängelförmiges Schichtwachstum zu erkennen. Die Durchmesser der Stängel wurden über mehrere Hellfeldaufnahmen gemittelt und betrugen  $160 \pm 20$  nm. Bei den hellen und dunklen Bereichen handelte es sich um orientierungsbedingte Kontrastunterschiede. Die Elektronenbeugungsdiagramme (a) und (c) wurden an den beiden markierten Stellen der Hellfeldaufnahme (b) gemessen. Für die Selektion des Bereichs, in dem die Elektronenbeugungsdiagramme aufgenommen wurden, wurde die kleinste am TEM verfügbare Blende mit einem Durchmesser von ungefähr 200 nm ausgewählt. Das

Elektronenbeugungsdiagramm aus Abb. 3-39 (a) entsprach einem polykristallinen Werkstoff, der aus drei Teilen aufgebaut war (siehe folgende Erläuterungen). Abb. 3-39 (c) zeigt ein Elektronenbeugungsdiagramm eines einkristallinen Bereichs mit kubischem Gittertyp. Ausschnittsvergrößerungen der Elektronenbeugungsdiagramme aus Abb. 3-39 sind in Abb. 3-40 (a) und (b) gezeigt. Das Elektronenbeugungsdiagramm aus Abb. 3-40 (a) bestand erstens aus einem diffusen Ring mit relativ kleinem Radius und großer Halbwertsbreite (schwarzer Kreis). Zweitens, aus einem Beugungsmuster mit einer kubischen Symmetrie (weißes Quadrat). Drittens, aus einem weiteren Beugungsmuster mit einer kubischen Symmetrie, welches im Vergleich zum weiß markierten Beugungsmuster gedreht war (schwarzes Quadrat). In Abb. 3-40 (b) ist eine Ausschnittsvergrößerung von Abb. 3-39 (c) zu sehen. In dieser Aufnahme war ein kubisches Gitter zu erkennen, welches durch ein weißes Quadrat markiert wurde.

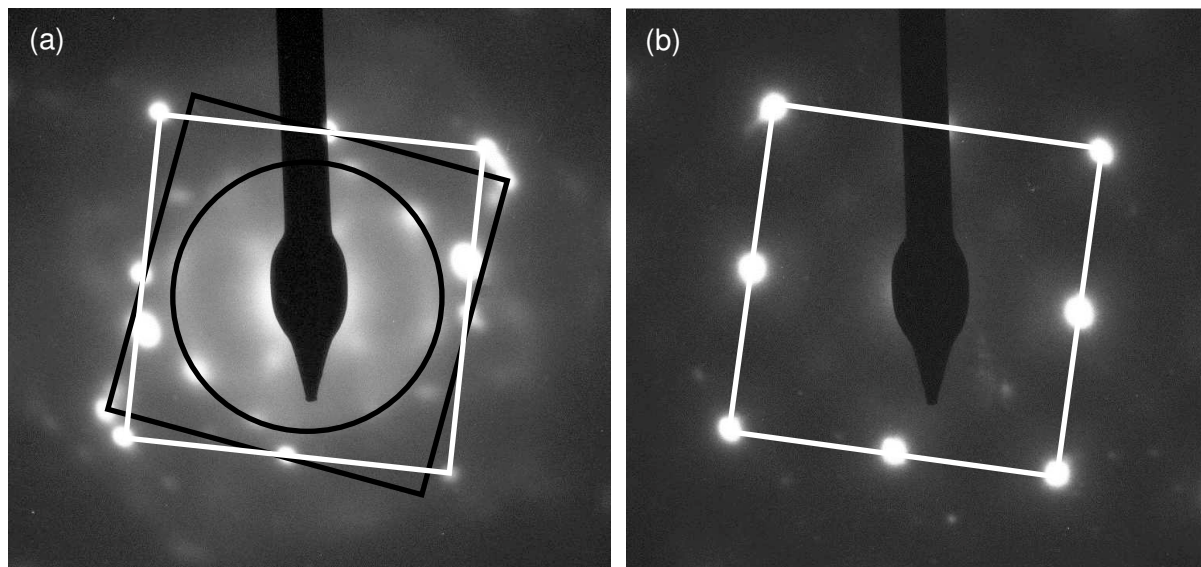


Abb. 3-40: In (a) ist das Elektronenbeugungsdiagramm einer Al-Cr-O-Schicht aus Abb. 3-39 (a) und in (b) aus Abb. 3-39 (c) vergrößert dargestellt ( $T_s = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_s = -50 \text{ V}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,46 \text{ Pa}$ ).

Ein Vergleich zwischen den kubischen Gittertypen aus Abb. 3-40 (a) und (b) ergab, dass sie denselben Netzebenenabstand aufwiesen und um einen kleinen Winkel gegeneinander gedreht waren. Somit konnten sie verschiedenen Körnern derselben Phase zugeordnet werden, welche durch die in der Hellfeldaufnahme aus Abb. 3-39 (b) sichtbare Korngrenze getrennt waren.

Abb. 3-41 zeigt drei Dunkelfeldaufnahmen und ein Elektronenbeugungsdiagramm. In dem Elektronenbeugungsdiagramm sind drei Bereiche mit den Ziffern 1 bis 3 markiert, die für die Dunkelfeldaufnahmen selektiert wurden. Die Markierung 1 entsprach Teilen der kubischen Gitterstruktur (weißes Quadrat), Markierung 2 entsprach dem dazu gedrehten Beugungsgitter (schwarzes Quadrat) und Markierung 3 entsprach dem diffusen Ring (schwarzer Kreis) aus Abb. 3-40 (a). In Abb. 3-41 (b - d) sind die dazugehörigen Dunkelfeldaufnahmen dargestellt. Die Dunkelfeldaufnahmen von den Beugungsreflexen des kubischen Gitters zeigten ein grobes Gefüge mit Stängeldurchmessern im Bereich zwischen 100 nm und 270 nm (Abb. 3-41 (b)). Im Vergleich dazu zeigte die Dunkelfeldaufnahme des diffusen Rings sehr fein verteilte Gefügeanteile (Abb. 3-41 (d)). Eine Ausschnittsvergrößerung aus dieser Dunkelfeldaufnahme ist in Abb. 3-41 (e) dargestellt und zeigt Strukturgrößen  $\leq 1,5 \text{ nm}$ . Für eine konstruktive Interferenz der Elektronen waren periodische Anordnungen in der Größenordnung



vieler Gitterkonstanten notwendig. Die beobachteten Gefügeanteile waren deutlich kleiner, so dass Ausscheidungen ausgeschlossen werden konnten. Als mögliche Erklärungen wären Verspannungen oder Gitterbaufehler denkbar gewesen.

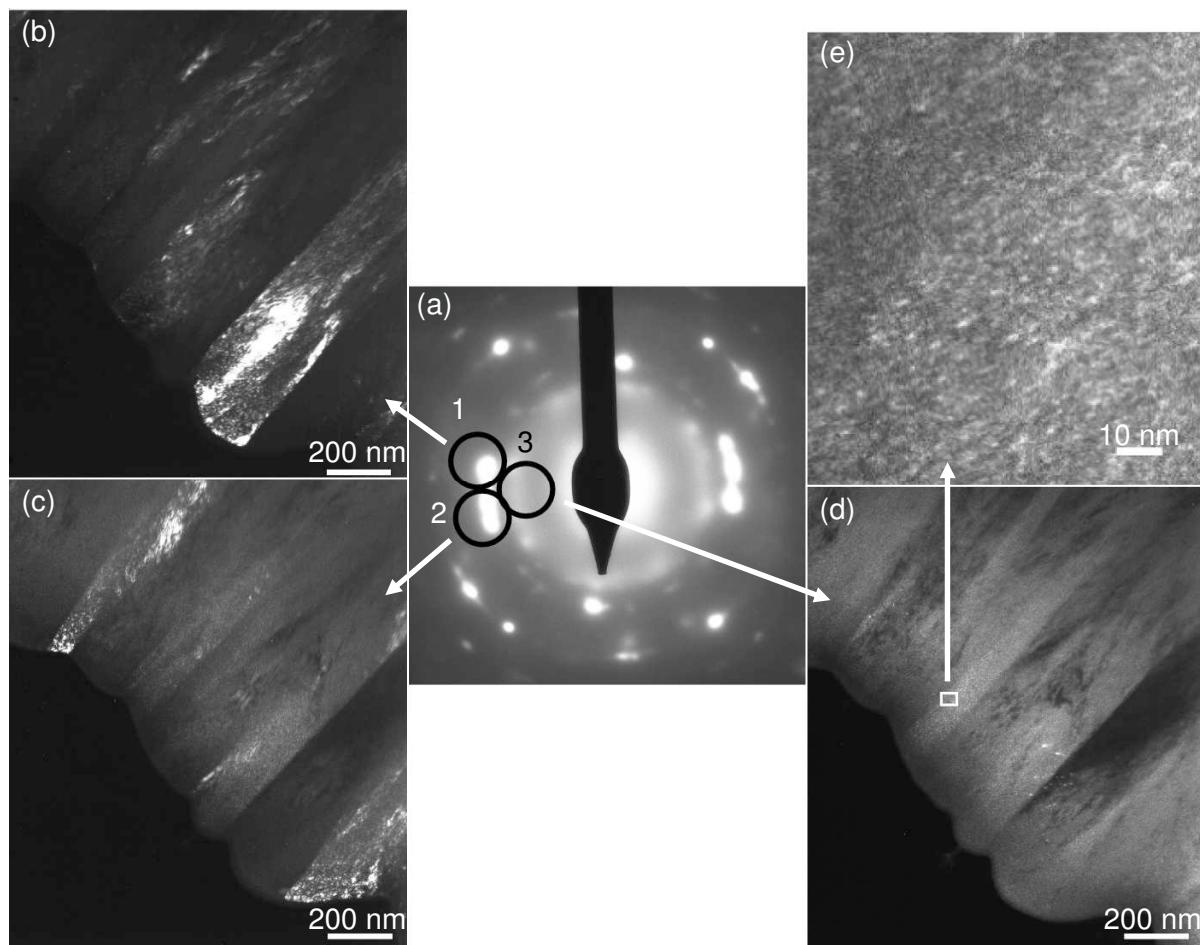


Abb. 3-41: Es sind (a) ein Elektronenbeugungsdiagramm, (b - d) drei Dunkelfeldaufnahmen und (e) eine Ausschnittsvergrößerung von der Dunkelfeldaufnahme (d) einer Al-Cr-O-Schicht, die in der Industrieanlage abgeschieden wurde, zu erkennen ( $T_S = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = -50 \text{ V}$ ,  $p_{Ges} = 0,46 \text{ Pa}$ ).

Die Dunkelfeldaufnahme in Abb. 3-41 (c) wies sowohl grobe Gefügeanteile, ähnlich zu der aus Abb. 3-41 (b), als auch feine Anteile, ähnlich zu denen aus Abb. 3-41 (d), auf. Dies könnte daran liegen, dass sowohl die feinen als auch die groben Gefügeanteile in den ausgewählten Reflex beugten. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass nicht nur der durch die Blende ausgewählte Beugungsbereich Anteile beitrug, sondern auch Bereiche außerhalb der Blende. Der Rand der Blende stellte keine scharf definierte Grenze dar. Es wurde eventuell ein Teil des diffusen Ringes mit gemessen, der zu den fein verteilten Gefügeanteilen führte. Zur weiteren Strukturaufklärung ist in Abb. 3-42 ein rotationsgemitteltes Intensitätsprofil der Elektronenbeugungsdiagramme aus Abb. 3-39 (c) aufgetragen. Die gemessenen Reflexe dieses rotationsgemittelten Profils konnten weder mit einer Al-Cr-O-Phase aus der PDF-Datenbank noch mit einer hypothetischen spinell-ähnlichen  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ -Phase (ähnlich zu PDF-Nr. 10-425) erklärt werden. Als mögliche Erklärung wird im Folgenden eine kfz Phase beschrieben, mit einem Gitteraufbau ähnlich zu NaCl [217]. Diese kfz Phase hatte die Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  und die Gitterkonstanten  $a = b = c = 0,412 \text{ nm}$ . In dieser Phase saßen die Sauerstoff-Ionen auf den Positionen mit  $(X, Y, Z) = (0,5, 0,5, 0,5)$  und die Aluminium-

Ionen bzw. Chrom-Ionen auf den Positionen mit  $(X, Y, Z) = (0, 0, 0)$ . Um das korrekte Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis von 2/3 zu erhalten, waren die Metallplätze in dieser Phase zu 1/3 unbesetzt (strukturelle Leerstellen). Die Netzebenenabstände dieser kfz Phase wurden mit dem Programm MAUD berechnet.

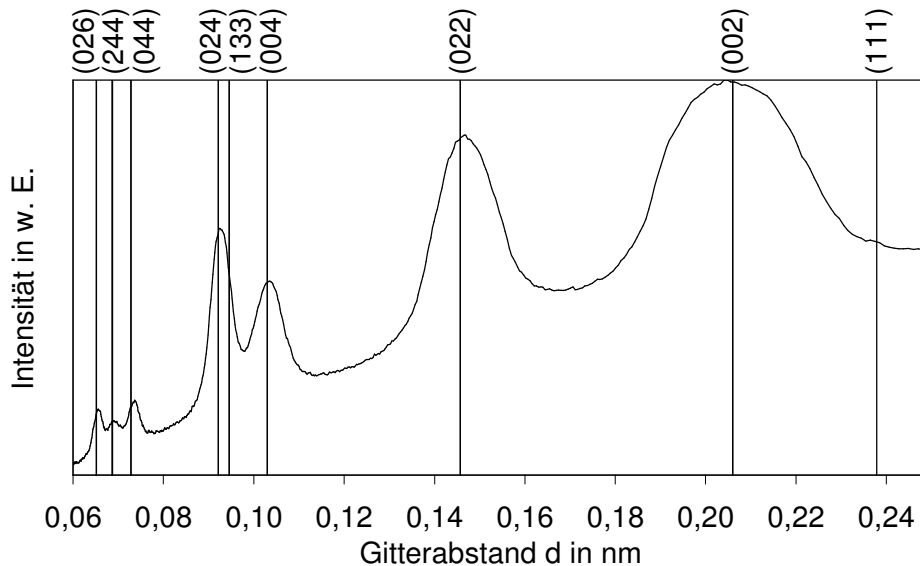


Abb. 3-42: Rotationsgemittelttes Intensitätsprofil des Elektronenbeugungsdiagramms aus Abb. 3-39 (c). Eingezeichnet wurden die Netzebenenabstände inklusive der Miller'schen Indizes einer kfz Al-Cr-O-Phase mit  $a = b = c = 0,412$  nm.

In Abb. 3-42 ist die gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Netzebenenabständen der kfz Phase und dem rotationsgemittelten Intensitätsprofil des Elektronenbeugungsdiagramms aus Abb. 3-39 (c) zu sehen. Somit wird als Modell für die Kristallstruktur dieser Schichten eine kfz Al-Cr-O-Phase mit einer Gitterkonstante von 0,412 nm vorgeschlagen.

### 3.4 Al-Cr-O-N-Schichten abgeschieden mit segmentiertem Target (Laboranlage)

In der Laboranlage vom Typ Leybold Z 550 wurden Al-Cr-O-N-Schichten mittels Magnetronsputterns durch eine systematische Variation der Stickstoffzugabe hergestellt. Die Experimente basierten auf Parametern für die Deposition von Schichten in der rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C, einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 und einem Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  von 0,4 Pa.

#### 3.4.1 Einfluss des Reaktivgasflusses bei variablem Gesamtgasfluss

In dieser Serie wurde der Sauerstoffgasfluss konstant gehalten und der Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 0 auf 100 sccm erhöht (Kapitel 2.1.4).

##### A) Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung von ausgewählten Al-Cr-O-N-Schichten der Pos. 1 (Al-reich) und 5 (Cr-reich) wurde mittels Elektronenstrahlmikrosonde untersucht (Kapitel 2.2.1). Neben den Elementen Aluminium, Chrom, Sauerstoff, Stickstoff und Argon wurde die Konzentration von Kohlenstoff bestimmt. Eine tabellarische Übersicht über die chemische Zusammensetzung dieser Schichten ist in Tab. 3-4 dargestellt. Der rel. Chrom-Anteil  $x$  (Gl.

(3.1)), der rel. Stickstoff-Anteil, d.h. der rel. Stickstoff-Anteil bezogen auf die Summe aus Sauerstoff und Stickstoff

$$y = \frac{N}{(O + N)} \quad (3.4)$$

und die Abweichungen vom idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis  $\delta$  (Gl. (3.2)) wurden aus den elementaren Zusammensetzungen berechnet.

	$\Delta N_{\text{abs}}$ in sccm	Konzentration in At.%					x	y	$\delta$
		Al	Cr	O	N	Ar			
Pos. 1 (Al-reich)	3	27,6	12,1	60,2	0,06	0,02	0,30	0,0010	-0,02
	5	26,6	12,4	60,9	0,13	0,02	0,32	0,0021	-0,08
	10	27,5	11,6	60,6	0,35	0,02	0,30	0,0057	-0,08
	30	27,5	10,8	60,8	0,80	0,02	0,28	0,0130	-0,13
	50	28,1	11,3	58,5	1,40	0,02	0,29	0,0234	-0,03
	69	26,1	11,7	60,2	2,00	0,02	0,31	0,0322	-0,17
3	5	17,1	22,1	60,7	0,08	0,01	0,56	0,0013	-0,07
Pos. 5 (Cr-reich)	3	9,2	31,5	59,2	0,02	0,01	0,77	0,0003	0,06
	5	8,7	31,7	59,4	0,02	0,01	0,79	0,0003	0,04
	10	7,6	31,9	60,5	0,03	0,00	0,81	0,0005	-0,04
	30	8,6	30,1	60,8	0,41	0,01	0,78	0,0067	-0,11
	50	8,8	31,7	58,4	0,56	0,00	0,78	0,0095	0,06
	69	8,6	31,6	58,0	1,86	0,01	0,79	0,0311	0,01

Tab. 3-4: Dargestellt sind die chemischen Zusammensetzungen von Al-Cr-O-N-Schichten der Probenpositionen 1, 3 und 5 sowie die daraus berechneten Parameter x, y und  $\delta$  (Gl. (3.1),(3.2) und (3.4);  $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ ).

Die Aluminium-Konzentration war erwartungsgemäß für Al-reiche Schichten der Pos. 1 mit  $27,2 \pm 0,7 \text{ At.}\%$  höher als für Cr-reiche Schichten der Pos. 5 mit  $8,6 \pm 0,5 \text{ At.}\%$ . Die Chrom-Konzentration betrug für Al-reiche Schichten  $11,7 \pm 0,6 \text{ At.}\%$  auf der Pos. 1 und für Cr-reiche Schichten  $31,4 \pm 0,7 \text{ At.}\%$  auf der Pos. 5. Die Aluminium- und die Chrom-Konzentrationen einer Schicht der mittleren Pos. 3 lagen zwischen den Werten der Probenpositionen 1 und 5. Die Summe aus der Aluminium- und Chrom-Konzentration war auf der Pos. 1 mit Werten zwischen  $37,8 \text{ At.}\%$  und  $39,7 \text{ At.}\%$  etwas geringer als auf der Pos. 5 mit Werten zwischen  $38,7 \text{ At.}\%$  und  $40,6 \text{ At.}\%$ . Die elementaren Konzentrationen von Aluminium, Chrom und Sauerstoff sowie der relative Chrom-Anteil des Metall-Anteils x zeigten keine systematische Abhängigkeit vom Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$ . Es wurde ein gemittelter x-Wert von  $0,30 \pm 0,01$  für Al-reiche Schichten (Pos. 1) und von  $0,79 \pm 0,01$  für Cr-reiche Schichten (Pos. 5) ermittelt. Der relative Chrom-Anteil x einer Schicht der mittleren Pos. 3 entsprach nahezu exakt dem Mittelwert aus den Parametern x der Pos. 1 und 5 bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 5 sccm. Die Sauerstoff-Konzentration variierte für Al-reiche Schichten (Pos. 1) zwischen  $58,5 \text{ At.}\%$  und  $60,9 \text{ At.}\%$  bzw. für Cr-reiche Schichten (Pos. 5) zwischen  $58,0 \text{ At.}\%$  und  $60,8 \text{ At.}\%$ . Die Stickstoff-Konzentration der Al-Cr-O-N-Schichten stieg monoton mit dem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  an. Die maximale Stickstoff-Konzentration für Al-reiche Schichten (Pos. 1) hatte einen Wert von  $2,0 \text{ At.}\%$  und für Cr-reiche Schichten (Pos. 5) einen Wert von  $1,9 \text{ At.}\%$ . Somit war die Stickstoff-Konzentration für Al-reiche Schichten (Pos. 1) geringfügig größer als für Cr-reiche Schichten (Pos. 5). Entsprechend besaß der rel. Stickstoff-Anteil y

von Gl. (3.4) für Al-reiche Schichten (Pos. 1) höhere Werte als für Cr-reiche Schichten (Pos. 5). Die Verunreinigungen durch Kohlenstoff lagen bei ungefähr 0,05 At.%. Die Zusammensetzung der Al-Cr-O-N-Schichten wurde mit einer Summenformel vom Typ  $(Al_{1-x}, Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y}, N_y)_3$  beschrieben.

### B) Schichtwachstum

Das Schichtwachstum von Al-Cr-O-N-Schichten der Pos. 1, 3 und 5 wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In Abb. 3-43 sind Oberflächen und Bruchflächen von Al-Cr-O-N-Schichten dargestellt, die bei einer Vergrößerung von 6000-fach aufgenommen wurden.

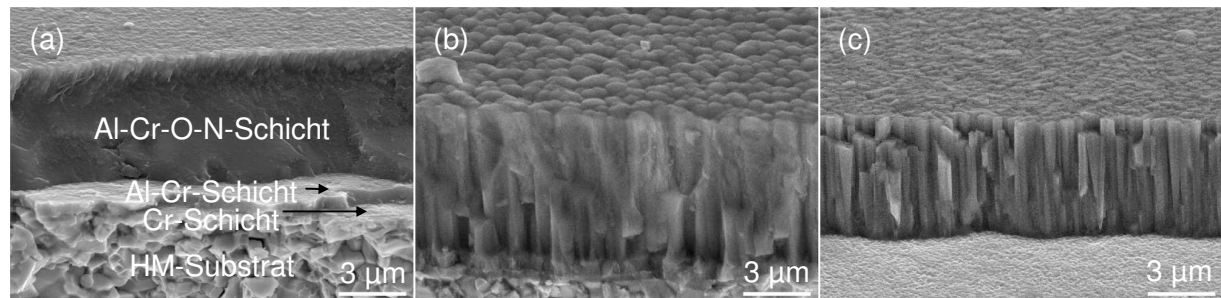


Abb. 3-43: REM-Aufnahmen von Al-Cr-O-N-Schichten (a) der Pos. 1 (Al-reich), (b) der Pos. 3 und (c) der Pos. 5 (Cr-reich). Die Schichtdicken der Pos. 1, 3 und 5 betrugen  $5,3 \mu\text{m}$ ,  $7,3 \mu\text{m}$  und  $5,7 \mu\text{m}$  (Tab. 2-7,  $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,98 \text{ Pa}$ ,  $\Delta N_{abs} = 69 \text{ sccm}$ ).

Die Aufnahme aus Abb. 3-43 (a) wurde mit einem Gerät vom Typ Jeol 6100 und die Aufnahmen aus Abb. 3-43 (b) und (c) wurden mit einem Gerät vom Typ JSM-840 gemacht. In Abb. 3-43 (a) ist eine Al-reiche Schicht (Pos. 1) inklusive dem Hartmetall-Substrat, der Cr-Zwischenlage, der Al-Cr-Zwischenlage und der Al-Cr-O-N-Schicht dargestellt. Erkennbar ist ein dichtes und homogenes Schichtwachstum. Die Oberfläche wies eine gleichmäßige, feine und ebene Struktur auf. Die Bruchfläche der Pos. 3 zeigte ein säulenförmiges und dichtes Wachstum (Abb. 3-43 (b)). Die Säulen besaßen ein kuppelförmiges Ende und hatten einen mittleren Durchmesser von  $760 \pm 104 \text{ nm}$  (gemittelt über sechs Messwerte). Auch die Bruchfläche einer Cr-reichen Schicht der Pos. 5 wies ein dichtes und säulenförmiges Wachstum über die vollständige Schichtdicke auf (Abb. 3-43 (c)). Der mittlere Durchmesser der Säulen betrug  $562 \pm 125 \text{ nm}$  (gemittelt über sechs Messwerte). Im Vergleich zur Pos. 3 war das Wachstum eher feinkörnig und lamellenförmig.

### C) Mikrostruktur

Die Röntgenfeinstrukturbeugung wurde für die Analyse der Mikrostruktur von Al-Cr-O-N-Schichten benutzt. In Abb. 3-44 sind die XRD-Kurven von Al-reichen Schichten (Pos. 1) dargestellt. Entsprechend dem Vorgehen aus Kapitel 3.1 wurden die Reflexe des HM-Substrats (PDF-Nr. 25-1047) und der Cr- bzw. Al-Cr-Zwischenlage identifiziert. Bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm war ein Reflex bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von  $51,35 \text{ grd}$  zu erkennen. Dieser gehörte zu einer Al-Cr-Phase, wobei eine eindeutige Zuordnung nicht möglich war. Die gestrichelte vertikale Linie bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von  $37,785 \text{ grd}$  gehörte zum (110)-Reflex von Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , PDF-Nr. 10-173) und die durchgezogenen vertikale Linie bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von  $36,196 \text{ grd}$  gehörte zum (110)-Reflex von Eskolait ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , PDF-Nr. 38-1479). Ein Vergleich der gemessenen XRD-Kurven mit den theoretischen Linienlagen von Korund und Eskolait zeigte, dass ein Reflex bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von ungefähr  $37,3 \text{ grd}$  zwischen den (110)-Reflexen von

Korund und Eskolait lag. Somit wurde angenommen, dass die Al-Cr-O-N-Schichten bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  im Bereich von 0 bis 10 sccm in einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase aufgewachsen sind.

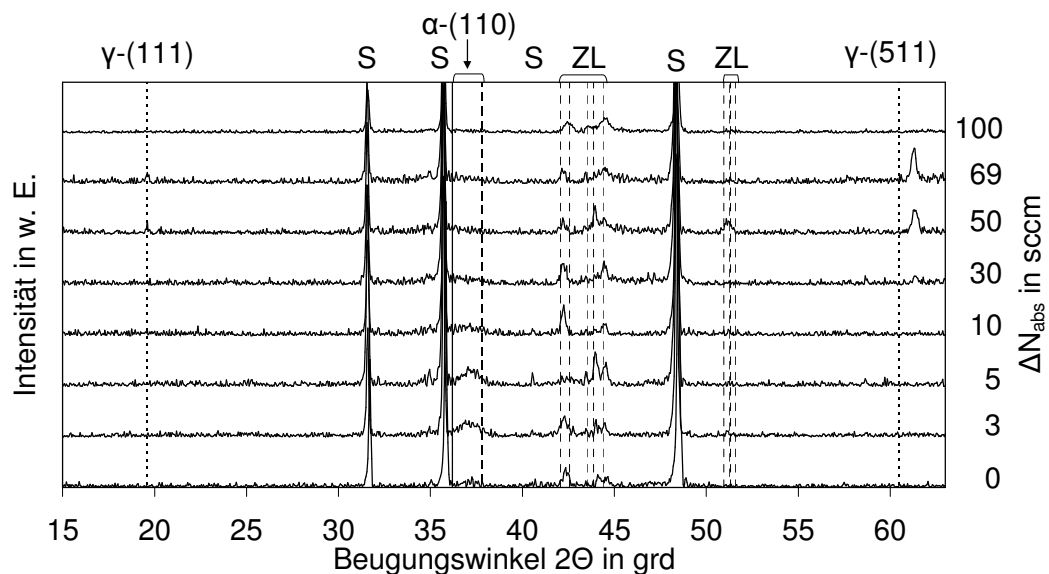


Abb. 3-44: XRD-Kurven in Abhängigkeit des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{\text{abs}}$  von Al-reichen Al-Cr-O-N-Schichten (Pos. 1,  $T_S = 500^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  zwischen 30 sccm und 100 sccm waren zwei Reflexe bei Beugungswinkeln  $2\theta$  von 19,6 grad und 61,5 grad zu erkennen. Diese Reflexe konnten einer metastabilen spinell-ähnlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase (PDF-Nr. 10-425) zugeordnet werden. Der (111)-Reflex von spinell-ähnlichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  überlappte mit dem Reflex bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  von 19,6 grad. Der (511)-Reflex von spinell-ähnlichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  befand sich in der Nähe des gemessenen Reflexes bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  von 61,5 grad. Als Modell wird eine spinell-ähnliche Phase mit der Summenformel  $\gamma\text{-(Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{)}_{2+\delta}\text{(O}_{1-y}\text{N}_y\text{)}_3$  vorgeschlagen. Es wurde angenommen, dass die Beugungswinkel der gemessenen Reflexe im Vergleich zu den theoretischen Linienlagen von spinell-ähnlichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgrund einer Gitterverzerrung durch Eigenspannungen oder Defekte wie zum Beispiel Leerstellen oder Ersetzung von  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen durch  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen verschoben wurden. Die XRD-Kurven von Cr-reichen Schichten (Pos. 5) zeigt Abb. 3-45 in Abhängigkeit des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{\text{abs}}$ . Mehrere Bragg-Reflexe der Al-Cr-O-N-Schicht lagen zwischen Reflexen von Eskolait und Korund, die dieselbe Orientierung hatten. Somit besaßen die Schichten unabhängig vom Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  eine rhomboedrische Kristallstruktur mit Gitterkonstanten zwischen denen von Korund und Eskolait.

Zusammenfassend lässt sich aus der XRD-Messung schließen, dass die Schichten der Probenpositionen 1 (Al-reich) und 5 (Cr-reich) für einen Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}} \leq 10$  sccm in einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase aufwuchsen. Für höhere Stickstoffgasflüsse mit  $\Delta N_{\text{abs}} \geq 30$  sccm hing die Phase vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der Schichten ab. Auf der Cr-reichen Seite bildete sich eine rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase aus und auf der Al-reichen Seite eine spinell-ähnliche Al-Cr-O-N-Phase. Die Phasenanalyse mittels XRD wurde systematisch für alle fünf Probenpositionen und für die verschiedenen Stickstoffgasflüsse  $\Delta N_{\text{abs}}$  durchgeführt. Auf der mittleren Pos. 3 bildete sich bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  im Bereich von 50 sccm bis 100 sccm ein Gemisch aus einer spinell-ähnlichen und einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase.

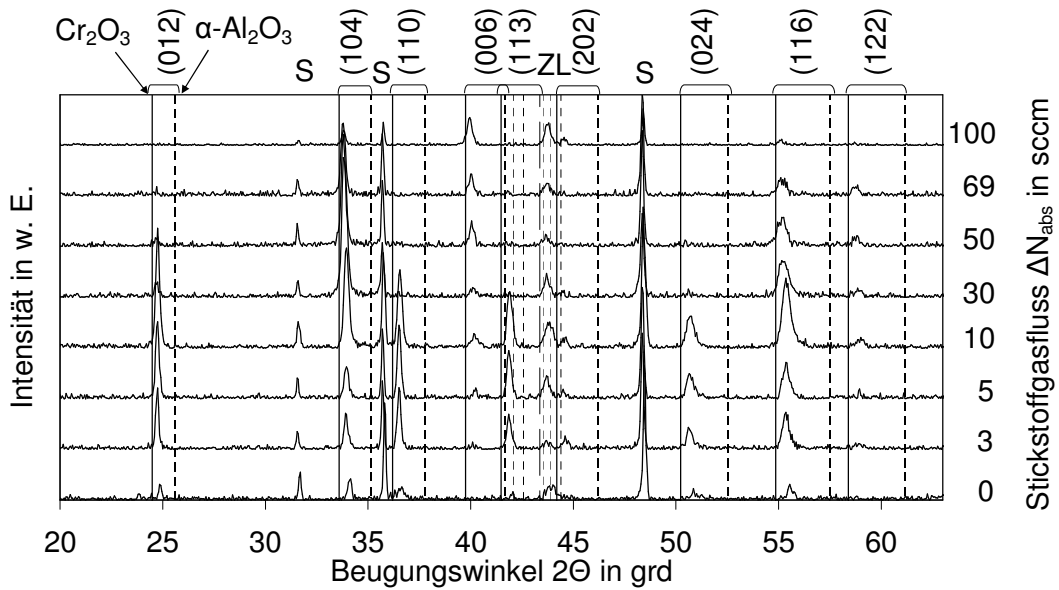


Abb. 3-45: XRD-Kurven in Abhängigkeit des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  von Cr-reichen Al-Cr-O-N-Schichten der Pos. 5 ( $T_S = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Das Ergebnis dieser systematischen Phasenanalyse ist in Abb. 3-46 dargestellt. Der Parameterbereich, in dem sich eine thermodynamisch stabile rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase bildete, wird mit ansteigendem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  zu einem höheren Cr/(Al+Cr)-Verhältnis verschoben. Ein niedriges Cr/(Al+Cr)-Verhältnis und ein hoher Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  führten zur Bildung einer spinell-ähnlichen Al-Cr-O-N-Phase.

		Cr/(Al+Cr)-Verhältnis						
		100						
Stickstoffgasfluss $\Delta N_{abs}$ in sccm	100						1,34	Gesamtgasdruck $p_{Ges}$ in Pa
	69	0,31	$\gamma$			0,79	0,98	
	50						0,81	
	30	0,28				0,78	0,69	
	10	0,30		$\alpha$		0,81	0,47	
	5	0,32		0,56		0,79	0,43	
	3	0,30				0,77	0,41	
	0						0,40	
		1	2	3	4	5		
		Al-reich		Probenposition			Cr-reich	

Abb. 3-46: Variation der Phase von Al-Cr-O-N-Schichten in Abhängigkeit der Probenposition und des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  bzw. des Gesamtgasdrucks  $p_{Ges}$ . Der grau hinterlegte Parameterbereich führte zur Bildung eines Mischkristalls in der rhomboedrischen  $\alpha$ -Al-Cr-O-N-Phase, der schraffierte Parameterbereich zu einem Zweiphasengemisch und der restliche Parameterbereich zur Bildung einer spinell-ähnlichen Phase ( $T_S = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ).

Im Folgenden werden die Gitterkonstanten der Schichten in der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase in Abhängigkeit des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  und der Probenposition, d.h. dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis, erläutert. Die Gitterkonstanten a und c von den Al-Cr-O-N-Schichten

wurden für Stickstoffgasflüsse  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 und 30 sccm in Abhängigkeit des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses berechnet (Abb. 3-47).

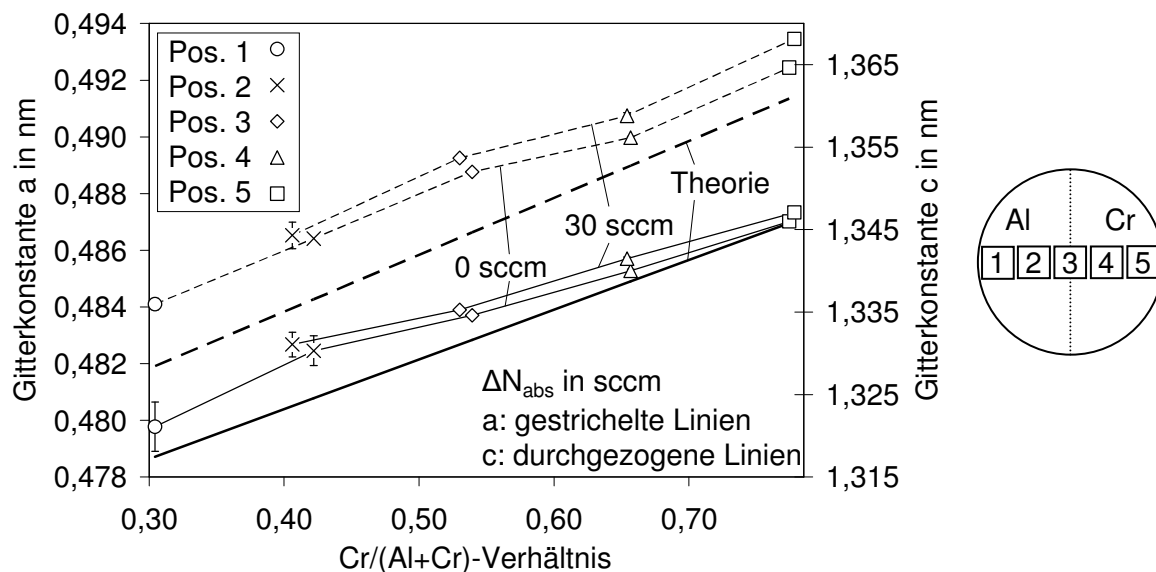


Abb. 3-47: Dargestellt sind die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von Al-Cr-O- ( $\Delta N_{\text{abs}} = 0$ ) und Al-Cr-O-N-Schichten ( $\Delta N_{\text{abs}} = 30$  sccm) in Abhängigkeit des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ). Weiterhin sind die theoretischen Gitterkonstanten entsprechend dem Vegard'schen Gesetz eingezeichnet.

In Abb. 3-47 sind für eine Al-reiche Schicht (Pos. 1) bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 30 sccm keine Gitterkonstanten eingetragen, denn die Schicht bildete unter diesen Bedingungen keine rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase. Die Werte der berechneten Gitterkonstanten lagen zwischen denen von Korund und Eskolait. Dies entsprach den Erwartungen, denn die qualitative Analyse der XRD-Kurven zeigte eine rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase mit Netzebenenabständen zwischen denen von Korund und Eskolait. Die Gitterkonstanten stiegen mit dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der Schichten an. Weiterhin ist zu beachten, dass die Gitterkonstanten bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 30 sccm größer waren als bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0. Die Veränderung der Gitterkonstanten durch eine Erhöhung des Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 auf 30 sccm war im Vergleich zum Einfluss des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses gering. Weiterhin sind die Gitterkonstanten entsprechend dem Vegard'schen Gesetz eingezeichnet [218].

$$\begin{aligned} a_{\text{Vegard}} &= a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot (1-x) + a_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot x \\ c_{\text{Vegard}} &= c_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot (1-x) + c_{\text{Cr}_2\text{O}_3} \cdot x \end{aligned} \quad (3.5)$$

Dabei ist

$a_{\text{Vegard}}, c_{\text{Vegard}}$	=	berechnete Gitterkonstanten $a$ und $c$
$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}, c_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	=	Gitterkonstanten von Korund (0,4758 nm, 1,2991 nm)
$a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}, c_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	=	Gitterkonstanten von Eskolait (0,495876 nm, 1,35942 nm)
$x$	=	Cr/(Al+Cr)-Verhältnis (Tab. 3-4).

Die gemessenen Gitterkonstanten waren größer als die entsprechend dem Vegard'schen Gesetz berechneten. Um die Abhängigkeit der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  vom Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  detaillierter zu untersuchen, wurden die Gitterkonstanten der Pos. 4 analysiert (Abb. 3-48). Die Cr-reiche Schicht wurde ausgewählt, um auch bei Stickstoffgasflüssen  $\Delta N_{\text{abs}} \geq 30$  sccm die Gitterkonstanten einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase berechnen zu können (Abb. 3-46). Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  zeigten bei einer Steigerung des Stick-

stoffgasflusses  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 auf 10 sccm eine sprunghafte Erhöhung. Eine weitere Zunahme des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{\text{abs}}$  führte zu einem Anstieg der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  bis zu dem maximalen Wert bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 100 sccm.

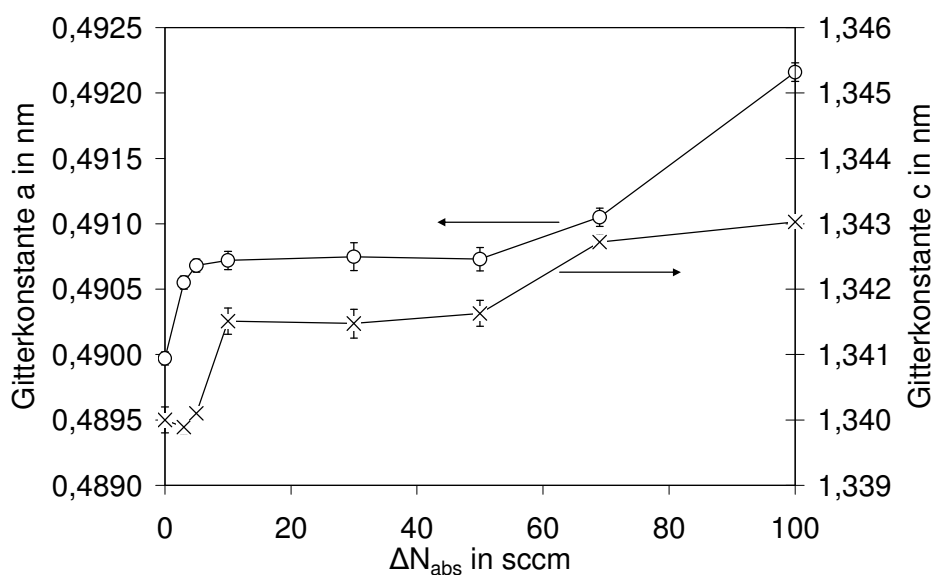


Abb. 3-48: Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von Cr-reichen Al-Cr-O-N-Schichten, die auf der Pos. 4 mit einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 bis 100 sccm abgeschieden wurden ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ).

TEM-Untersuchungen wurden an Al-Cr-O-N-Schichten durchgeführt, die bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C und einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 30 sccm abgeschieden worden waren. In Abb. 3-49 sind Dunkelfeldaufnahmen, Elektronenbeugungsdiagramme und Hellfeldaufnahmen einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) und einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5) zu sehen. In den Dunkelfeldaufnahmen war ein kolumnares Wachstum der Al-Cr-O-N-Schichten zu erkennen. Für die Dunkelfeldaufnahme der Al-reichen Schicht (Pos. 1) in (a) bzw. der Cr-reichen Schicht (Pos. 5) in (d) wurde der (440)-Beugungsring bzw. die (104)-, (110)-, (006)- und (113)-Beugungsringe ausgewählt. Der Säulendurchmesser der Al-reichen Schicht betrug  $22 \pm 4$  nm und der der Cr-reichen Schicht  $34 \pm 5$  nm. Die zugehörigen Beugungsaufnahmen sind in Abb. 3-49 (b) und (e) gezeigt. Aus den Radien der Ringe wurden die dazugehörigen Netzebenenabstände ermittelt. Die Miller'schen Indizes wurden den Ringen durch einen Vergleich mit den Phasen Korund (PDF-Nr. 10-173), spinell-ähnlichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF-Nr. 10-425) und Eskolait (PDF-Nr. 38-1479) zugeordnet. Die Elektronenbeugungsaufnahme in Abb. 3-49 (b) zeigte mehrere kontinuierliche Ringe. Zu diesen Ringen konnten eindeutig die eingezeichneten Miller'schen Indizes einer spinell-ähnlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase zugeordnet werden. Die im Vergleich zur Röntgenbeugung kürzere Wellenlänge der Elektronen führte bei geringen Korngrößen zu einer erhöhten Sensitivität in den Beugungsexperimenten. Aus diesem Grund sind in Abb. 3-49 (b) eine größere Anzahl an Orientierungen als in der zugehörigen XRD-Kurve bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 30 sccm zu erkennen (Abb. 3-44). Das Elektronenbeugungsdiagramm in Abb. 3-49 (e) einer Cr-reichen Schicht zeigte eine Mischung aus einem Punkt- und einem Ringdiagramm. Es bestand aus mehreren diskontinuierlichen Ringen, wobei jeder Ring in Bereiche mit einer hohen und einer geringen Beugungsintensität aufgeteilt war. Die im Vergleich zur Bildfeldblende relativ große Korngröße auf der Cr-reichen Seite führte dazu, dass nur relativ wenige Körner zum Beu-



gungsbild beitragen und es dadurch zur Ausbildung von diskontinuierlichen Ringen im Elektronenbeugungsdiagramm kam.

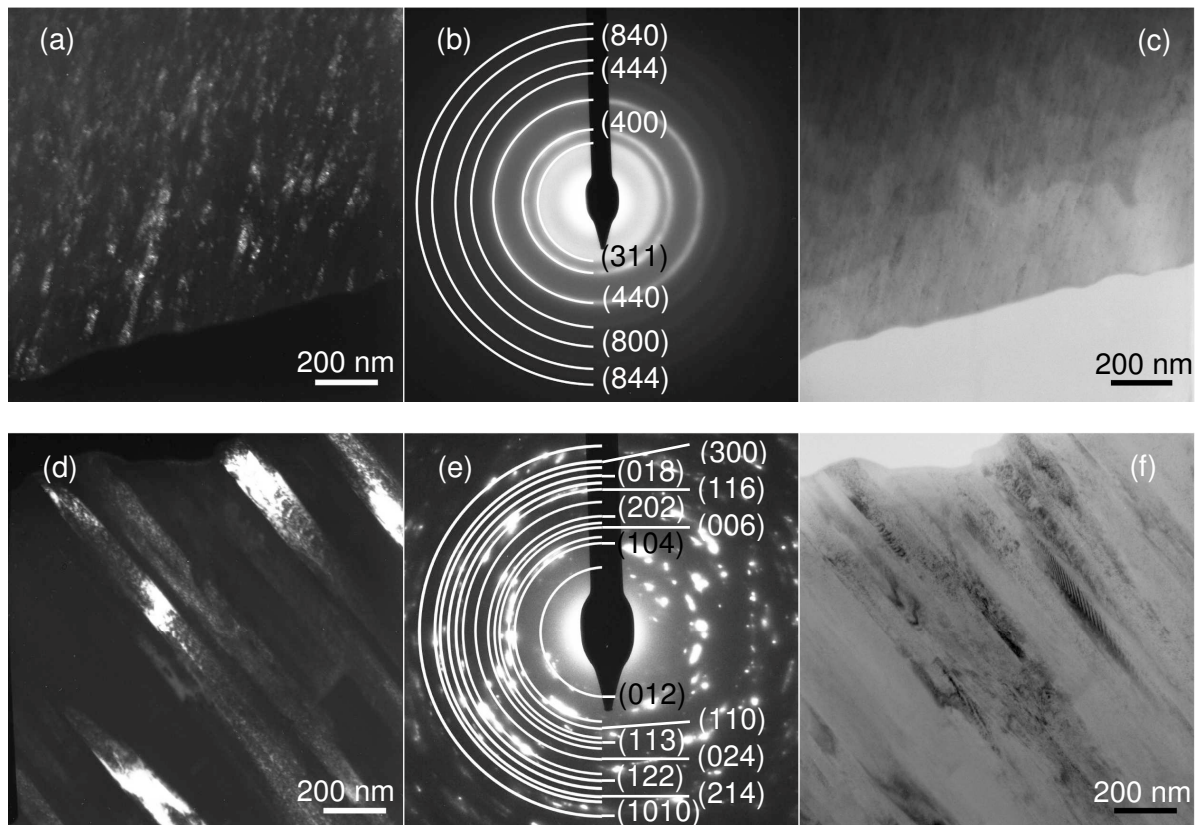


Abb. 3-49: (a, d) Dunkelfeldaufnahmen, (b, e) Elektronenbeugungsdiagramme, (c, f) Hellfeldaufnahmen einer Al-reichen Al-Cr-O-N-Schicht (a - c) der Pos. 1 und einer Cr-reichen Al-Cr-O-N-Schicht (d - f) der Pos. 5 ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,69 \text{ Pa}$ ,  $\Delta N_{\text{abs}} = 30 \text{ sccm}$ ).

Aus den in Abb. 3-49 (e) eingezeichneten Ringen und den daraus berechneten Netzebenenabständen ließ sich eine rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase mit einer nanokristallinen Mikrostruktur ableiten. In Abb. 3-49 (c) und (f) sind die zugehörigen Hellfeldaufnahmen dargestellt, die ein säulenförmiges Wachstum der Schichten erkennen lassen. In Übereinstimmung mit den Dunkelfeldaufnahmen zeigte die Al-reiche Schicht (Pos. 1) eine feinere Struktur als die Cr-reiche (Pos. 5).

#### D) Dichte

Die Dichte von Al-Cr-O-N-Schichten wurde durch Untersuchungen mittels Röntgenreflektivität bestimmt (Kapitel 2.4.3). Die Schichten wurden bei der Substrattemperatur  $T_S$  von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  und der Substratvorspannung  $U_S$  von 0 abgeschieden (Kapitel 2.1.4). In Abb. 3-50 ist die Abhängigkeit der Dichte von der Probenposition und dem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  dargestellt. Die theoretische Dichte von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt  $3,97 \text{ g/cm}^3$ , die von spinellähnlichem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt  $3,20 \text{ g/cm}^3$  und die von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  beträgt  $5,21 \text{ g/cm}^3$  (Kapitel 1.1). Die Dichte der Schichten nahm mit einem zunehmenden Cr/(Al+Cr)-Verhältnis bis auf einen maximalen Wert von  $5,05 \text{ g/cm}^3$  für eine Cr-reiche Schicht der Pos. 5 bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von  $69 \text{ sccm}$  zu (Abb. 3-50). Die Dichte von Al-Cr-O-N-Schichten, welche mit einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von  $3 \text{ sccm}$  und  $10 \text{ sccm}$  abgeschieden wurden, zeigte einen monotonen und nahezu linearen Anstieg mit der Probenposition d.h. mit dem Cr-Anteil.

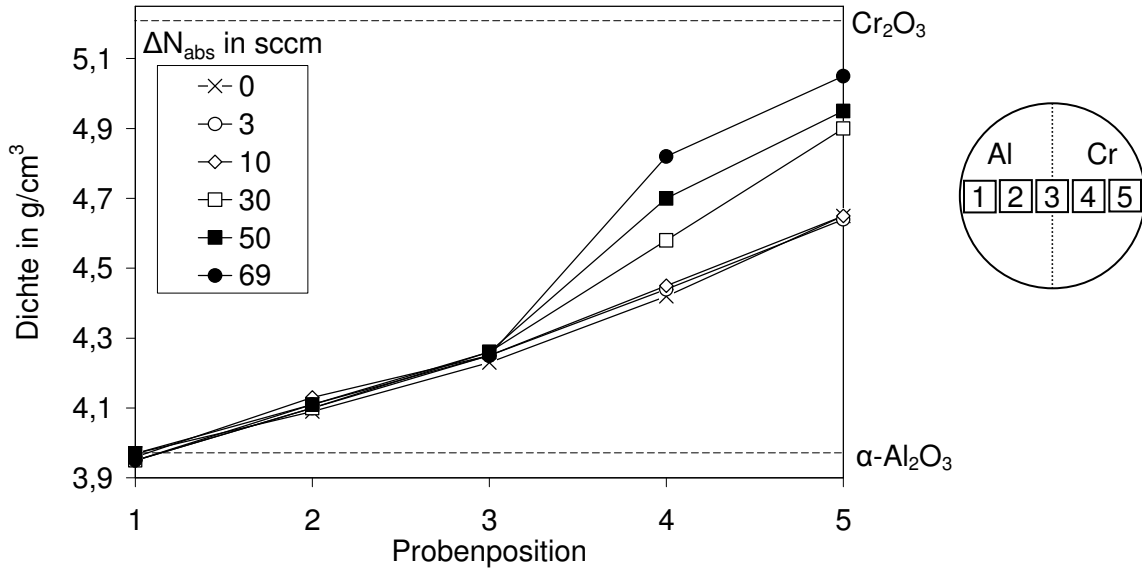


Abb. 3-50: Dichte von Al-Cr-O-N-Schichten in Abhängigkeit des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  und der Probenposition ( $T_S = 500\text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ).

Die Dichte von Al-Cr-O-N-Schichten der Probenpositionen 1, 2 und 3 war nahezu unabhängig vom Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$ . Es zeigte sich ein Anstieg der Dichte mit dem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  auf den Probenpositionen 4 und 5 der Cr-reichen Seite. Die Dichte stieg für eine Cr-reiche Schicht der Pos. 5 von  $4,64\text{ g/cm}^3$  bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 3 sccm auf  $5,05\text{ g/cm}^3$  bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 69 sccm an.

### E) Mikrohärte

In Abb. 3-51 ist die Mikrohärte von Al-Cr-O-N-Schichten der Pos. 1 (Al-reich), 3 und 5 (Cr-reich) in Abhängigkeit des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  im Bereich von 0 bis 100 sccm gezeigt.

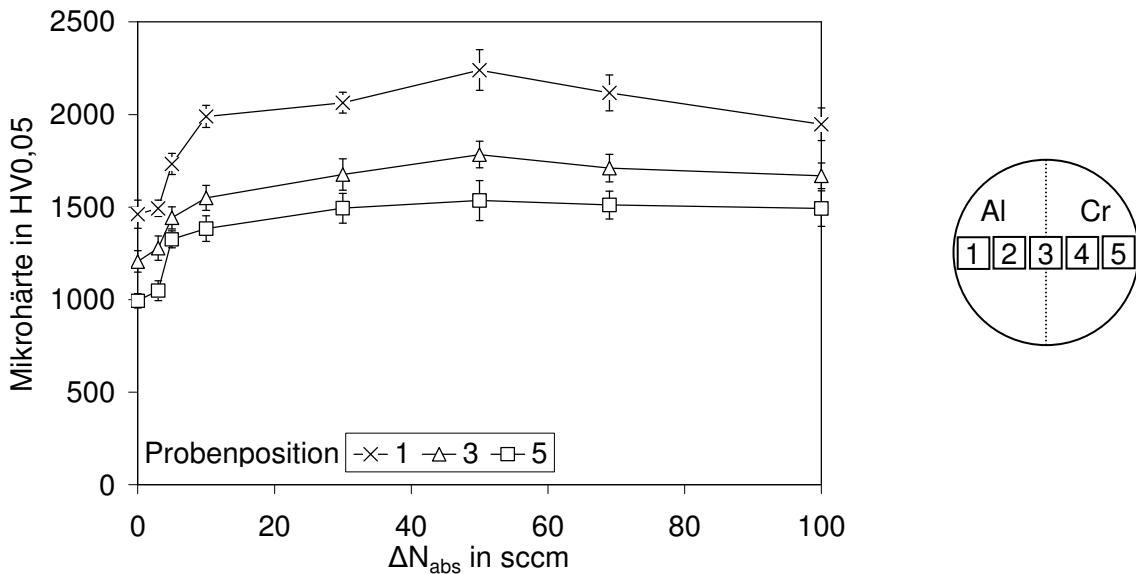


Abb. 3-51: Mikrohärte von Al-Cr-O-N-Schichten der Probenpositionen 1 (Al-reich), 3 und 5 (Cr-reich) in Abhängigkeit des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  ( $T_S = 500\text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ).

In dem Diagramm wurde auf der x-Achse der Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  aufgetragen, um die Abhängigkeit bei einer konstanten Probenposition d.h. einem konstanten  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -

Verhältnis hervorzuheben. Die Mikrohärtigkeit stieg mit einem zunehmenden Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  bis zu 30 sccm an. Für  $\Delta N_{\text{abs}} \geq 50$  sccm waren die Härtewerte nahezu unabhängig vom Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  und blieben auf einem konstanten Niveau. Die Mikrohärtigkeit von Al-reichen Schichten (Pos. 1) war höher als die von Schichten der Pos. 3. Weiterhin war die Mikrohärtigkeit dieser Schichten höher als die der Cr-reichen Schichten der Pos. 5. Die Mikrohärtigkeit der Al-Cr-O-N-Schichten war größer als die der Al-Cr-O-Schichten, die bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 abgeschieden wurden.

#### F) Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul

Die Eindringhärte  $H_{IT}$  und der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{\text{red}}$  von Al-Cr-O-N-Schichten wurden in Abhängigkeit der Probenposition und dem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 bis 69 sccm bestimmt (Abb. 3-52). In Tab. 3-5 ist eine Übersicht über die Schichtdicke, die maximale Eindringtiefe  $h_{\text{max}}$  des Indentors, das Verhältnis dieser beiden Werte, dem reduzierten E-Modul  $E_{\text{red}}$  und der Eindringhärte  $H_{IT}$  für einen Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 bzw. 69 sccm und für die Pos. 1 (Al-reich), 3 bzw. 5 (Cr-reich) dargestellt.

Stickstoffgasfluss	Pos.	Schichtdicke in $\mu\text{m}$	Eindringtiefe $h_{\text{max}}$ in nm	Eindringtiefe/Schichtdicke	$E_{\text{red}}$ in GPa	$H_{IT}$ in GPa
0	1	4,7	$540 \pm 22$	0,11	$450 \pm 32$	$27 \pm 1$
	3	6,6	$642 \pm 18$	0,10	$372 \pm 16$	$18 \pm 1$
	5	4,9	$670 \pm 23$	0,14	$346 \pm 18$	$16 \pm 1$
69 sccm	1	5,3	$480 \pm 20$	0,09	$429 \pm 27$	$38 \pm 4$
	3	7,3	$610 \pm 25$	0,08	$328 \pm 23$	$20 \pm 2$
	5	5,7	$590 \pm 23$	0,10	$435 \pm 32$	$22 \pm 2$

Tab. 3-5: Dargestellt ist sowohl die Schichtdicke, die maximale Eindringtiefe  $h_{\text{max}}$  und das Verhältnis dieser beiden Werte als auch der reduzierte E-Modul  $E_{\text{red}}$  und die Eindringhärte  $H_{IT}$  in Abhängigkeit des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{\text{abs}}$  und der Position ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ).

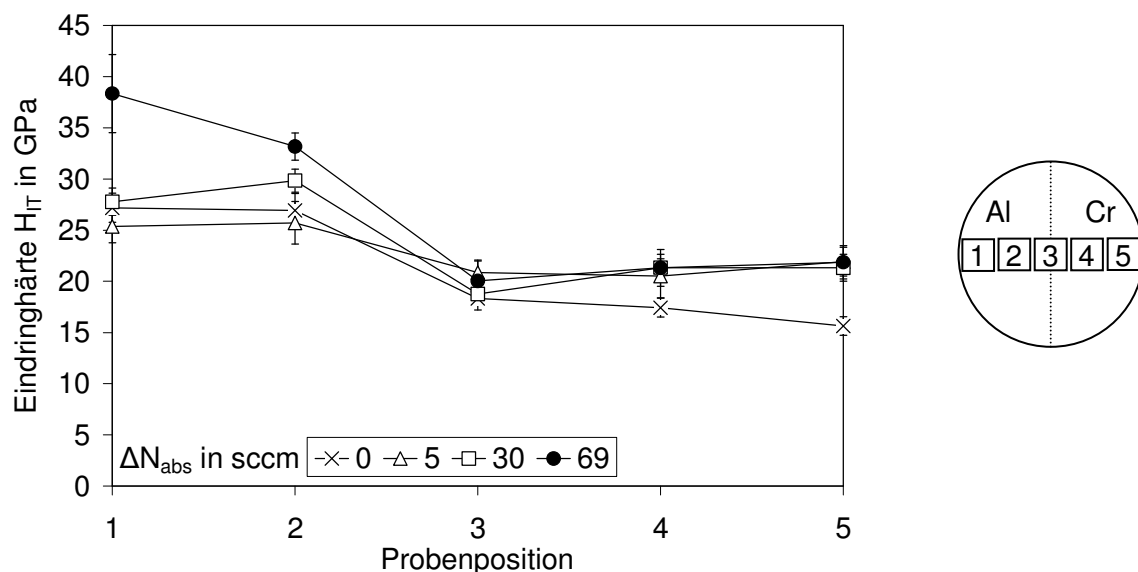


Abb. 3-52: Eindringhärte  $H_{IT}$  von Al-Cr-O-N-Schichten in Abhängigkeit der Probenposition und des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 bis 69 sccm ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ).

Das Verhältnis von maximaler Eindringtiefe  $h_{\max}$  des Indentors und der Schichtdicke variierte zwischen 0,08 und 0,14. Die Eindringhärte  $H_{IT}$  der Schichten nahm mit einem steigenden  $Cr/(Al+Cr)$ -Verhältnis bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 ab. Auf der Pos. 1 führte eine Erhöhung des Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  auf 69 sccm zu einer Erhöhung der Eindringhärte  $H_{IT}$  auf  $38 \pm 4$  GPa. Auf der Cr-reichen Seite kam es zu einer Unabhängigkeit der Eindringhärte  $H_{IT}$  vom Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$ . Bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 69 sccm zeigte sich ein Minimum in der Eindringhärte  $H_{IT}$  auf der mittleren Pos. 3.

Neben der Eindringhärte  $H_{IT}$  wurde in den Messungen mittels instrumentierter Eindringprüfung auch der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{\text{red}}$  ermittelt. In Abb. 3-53 ist die Abhängigkeit des reduzierten Elastizitätsmoduls  $E_{\text{red}}$  von der Probenposition und dem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  dargestellt.

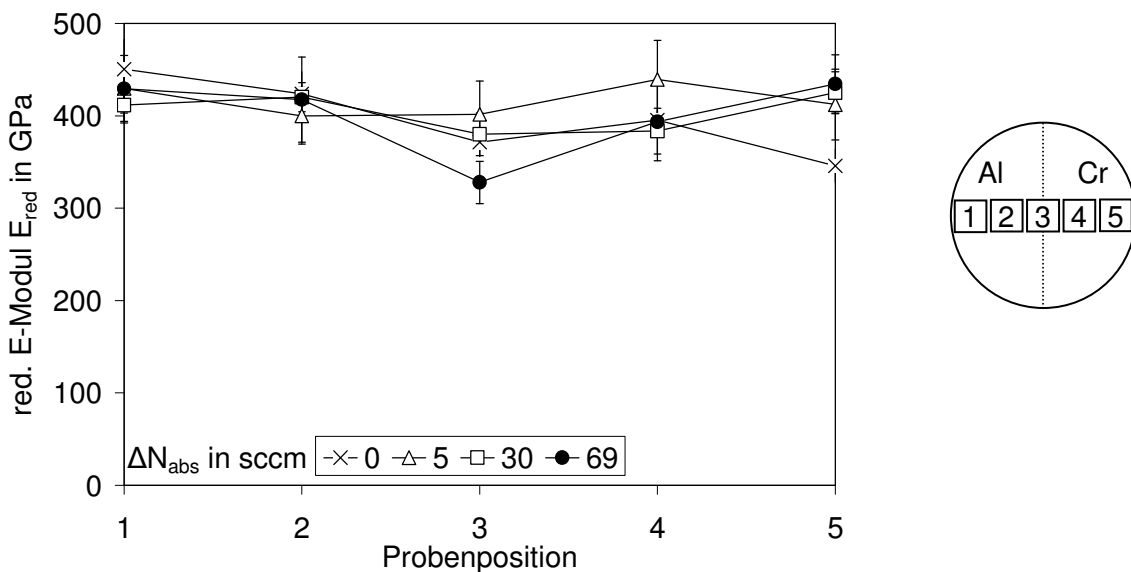


Abb. 3-53: Reduzierter Elastizitätsmodul  $E_{\text{red}}$  von Al-Cr-O-N-Schichten in Abhängigkeit der Probenposition und des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0, 5 sccm, 30 sccm und 69 sccm ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ).

Die Messwerte lagen relativ nahe beieinander, so dass Aussagen bezüglich der Abhängigkeit von der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_S$  nur bedingt möglich waren. Bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 besaß der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{\text{red}}$  einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) einen Wert von  $450 \pm 32$  GPa und der einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5) einen Wert von  $346 \pm 18$  GPa. Der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{\text{red}}$  war bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 5 sccm und 30 sccm nahezu unabhängig von der Probenposition. Eine Erhöhung des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{\text{abs}}$  auf 69 sccm führte zu einem Minimum des reduzierten Elastizitätsmoduls  $E_{\text{red}}$  von  $328 \pm 23$  GPa auf der mittleren Pos. 3.

### G) Eigenspannungen

Die Eigenspannungen von Al-Cr-O-N-Schichten wurden über die Durchbiegung von Si-Substraten ermittelt. Kompressive Eigenspannungen wurden durch negative Werte und tensile Eigenspannungen durch positive Werte beschrieben. Die Eigenspannungen sind für Stickstoffgasflüsse  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0, 3 sccm, 10 sccm, 30 sccm, 50 sccm und 69 sccm auf den fünf Probenpositionen in Abb. 3-54 gezeigt.

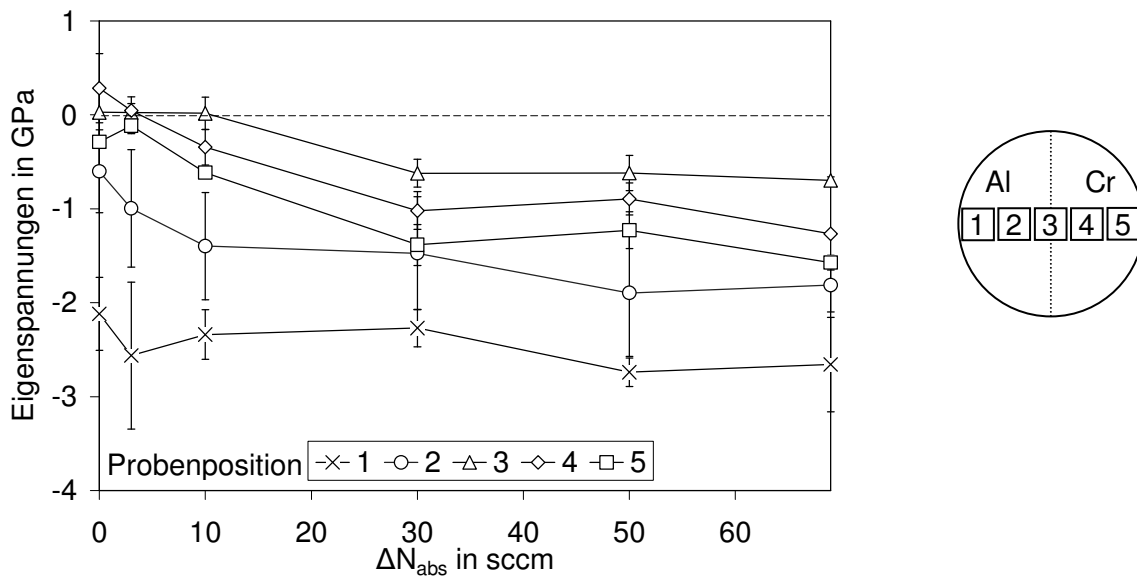


Abb. 3-54: Eigenspannungen von Al-Cr-O-N-Schichten bei einem variablen Gesamtgasfluss in Abhängigkeit der Probenposition und des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ).

Unabhängig vom Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  zeigte sich ein Maximum der kompressiven Eigenspannungen für Al-reiche Schichten (Pos. 1). Eine Zunahme des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses führte zu einer Abnahme bzw. zu einem Minimum der Eigenspannungen für Schichten der Pos. 3 und dann zu einem Anstieg der kompressiven Eigenspannungen für Cr-reiche Schichten der Pos. 4 und 5. Eine Zunahme des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  führte bei Al-reichen Schichten (Pos. 1) zu Eigenspannungen von  $-2,4 \pm 0,2$  GPa, die nahezu unabhängig vom Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  waren. Im Gegensatz dazu zeigte sich eine Zunahme der kompressiven Eigenspannungen mit einem ansteigenden Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  für Schichten der Pos. 3 und 5. Bei den Al-reichen Schichten (Pos. 1) wurde ein maximaler Eigenspannungswert von  $-2,7 \pm 0,5$  GPa bei dem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 69 sccm nachgewiesen.

### 3.4.2 Einfluss des Reaktivgasflusses bei konstantem Gesamtgasfluss

In diesem Kapitel werden Ergebnisse von Al-Cr-O-N-Schichten vorgestellt, die mit einem konstanten Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  von 0,4 Pa bei der Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C auf Hartmetall-Substrate abgeschieden wurden (Kapitel 2.1.4). In den Beschichtungsexperimenten wurde das rel. Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel} = \Delta N / (\Delta N + \Delta O)$  mit dem Stickstoffgasfluss  $\Delta N$  und dem Sauerstoffgasfluss  $\Delta O$  systematisch zwischen 0 und 100 % variiert.

#### A) Chemische Zusammensetzung

Mittels Elektronenstrahlmikrosonde wurden Al-Cr-O-N-Schichten untersucht, die bei Stickstoffgasfluss-Verhältnissen  $\Delta N_{rel}$  von 24,6 %, 75,1 %, 81,2 %, 87,4 % und 100 % abgeschieden worden waren. Dabei wurde die chemische Zusammensetzung von Al-reichen Schichten (Pos. 1) und von Cr-reichen Schichten (Pos. 5) gemessen. Neben den Konzentrationen der Elemente von Aluminium, Chrom, Sauerstoff, Stickstoff und Argon wurden vier Parameter berechnet. Der rel. Chrom-Anteil  $x$  wurde durch das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis und der rel. Stickstoff-Anteil  $y$  wurde durch das N/(N+O) Verhältnis beschrieben (Gl. (3.1) und Gl. (3.4)). Ausgehend von einer Summenformel vom Typ  $(Al_{1-x}, Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y}, N_y)_3$  mit einem idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis von 2/3 wurde der Parameter  $\delta$  (Gl. (3.2)) abgeleitet und

ausgehend von einer Summenformel vom Typ  $(Al_{1-x}, Cr_x)_{1+\theta}(O_{1-y}, N_y)$  mit einem idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis von 1 wurde der Parameter

$$\theta = \frac{(Al + Cr)}{(O + N)} - 1 \quad (3.6)$$

abgeleitet. In Tab. 3-6 sind die Ergebnisse der chemischen Analysen zu sehen.

	$\Delta N_{rel}$ in %	Konzentration in At.%					x	y	$\delta$	$\theta$
		Al	Cr	O	N	Ar				
Al-reich	24,6	27,6	11,6	60,5	0,13	0,02	0,30	0,0021	-0,06	-0,35
	75,1	23,8	14,3	60,5	1,26	0,04	0,38	0,0204	-0,15	-0,38
	81,2	27,0	22,0	22,8	28,20	0,00	0,45	0,5525	0,88	-0,04
	87,4	29,0	25,4	15,3	30,31	0,02	0,47	0,6650	1,58	0,19
	100	34,0	25,3	1,1	39,62	0,01	0,43	0,9735	2,37	0,46
Cr-reich	24,6	9,4	30,7	59,9	0,02	0,00	0,77	0,0003	0,01	-0,33
	75,1	8,3	31,1	59,8	0,85	0,01	0,79	0,0140	-0,05	-0,35
	81,2	5,5	43,7	27,2	23,57	0,01	0,89	0,4643	0,91	-0,03
	87,4	6,0	46,8	19,7	27,48	0,01	0,89	0,5831	1,36	0,12
	100	8,2	56,6	0,2	35,01	0,01	0,87	0,9938	3,51	0,84

Tab. 3-6: Chemische Zusammensetzung von Al-reichen Al-Cr-O-N-Schichten (Pos. 1) und von Cr-reichen Al-Cr-O-N-Schichten (Pos. 5), die auf Hartmetall-Substrate abgeschieden wurden ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$ ).

Zunächst ist zu bemerken, dass die Al-Konzentration von Schichten der Pos. 1 größer war als die von Schichten der Pos. 5. Entsprechend war die Cr-Konzentration von Schichten der Pos. 5 größer als die von Schichten der Pos. 1. Die Al-Konzentration zeigte keine systematische Abhängigkeit vom Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$ . Die Cr-Konzentration stieg für Schichten der Probenpositionen 1 und 5 monoton mit dem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  an. Der rel. Chrom-Anteil x (Gl. (3.1)) stieg für Al-reiche Schichten (Pos. 1) aufgrund einer Erhöhung des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{rel}$  zwischen 24,6 % bis 87,4 % von 0,30 auf 0,47 an und sank bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von 100 % auf einen Wert von 0,43 ab. Bei den Cr-reichen Schichten (Pos. 5) wurde ein ähnliches Verhalten beobachtet: der relative Cr-Anteil x stieg bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  zwischen 24,6 % und 87,4 % von 0,77 auf 0,89 an und sank bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von 100 % auf 0,87 ab. Die Sauerstoff-Konzentration nahm mit zunehmendem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von maximal 60,5 At.% auf minimal 0,2 At.% ab. Bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von 24,6 % war der Stickstoff-Anteil sehr gering und befand sich zwischen 0,02 At.% im Fall von Cr-reichen Schichten (Pos. 5) und 0,13 At.% im Fall von Al-reichen Schichten (Pos. 1). Eine Erhöhung des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{rel}$  auf 75,1 % führte zu einer erhöhten Stickstoff-Konzentration zwischen 0,85 At.% und 1,26 At.% in den Al-Cr-O-N-Schichten. Im Fall von  $\Delta N_{rel} = 24,6 \text{ %}$  und  $\Delta N_{rel} = 75,1 \text{ %}$  war der Parameter  $\delta$  betragsmäßig deutlich kleiner als der Parameter  $\theta$  und besaß einen Wert zwischen -0,15 und 0,01. Eine weitere Erhöhung von  $\Delta N_{rel}$  auf Werte von 81,2 %, 87,4 %, und 100 % führte zu einem starken Anstieg der Stickstoff-Konzentration auf Werte zwischen 23,57 At.% und 39,62 At.%. Bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von 81,2 %, 87,4 % und 100 % war der Parameter  $\theta$  betragsmäßig kleiner als der Parameter  $\delta$  und besaß einen Wert zwischen -0,04 und 0,84. Es wurden nur geringe Argon-Konzentrationen von maximal

0,04 At.% nachgewiesen und diese zeigten keine systematische Abhängigkeit von der Probenposition oder dem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$ . Die Verunreinigungen durch Kohlenstoff lagen bei ungefähr 0,05 At.%.

## B) Bindungszustände

Die Bindungszustände in den Al-Cr-O-N-Schichten wurden mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie untersucht. Von besonderem Interesse war dabei die Bindungsenergie von Stickstoff. In Abb. 3-55 sind die Diagramme der Elemente Aluminium, Chrom, Sauerstoff und Stickstoff von Al-reichen Schichten dargestellt, die auf der Pos. 1 bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 75,1 % (gestrichelte Linien) und 81,2 % (durchgezogene Linien) abgeschieden wurden.

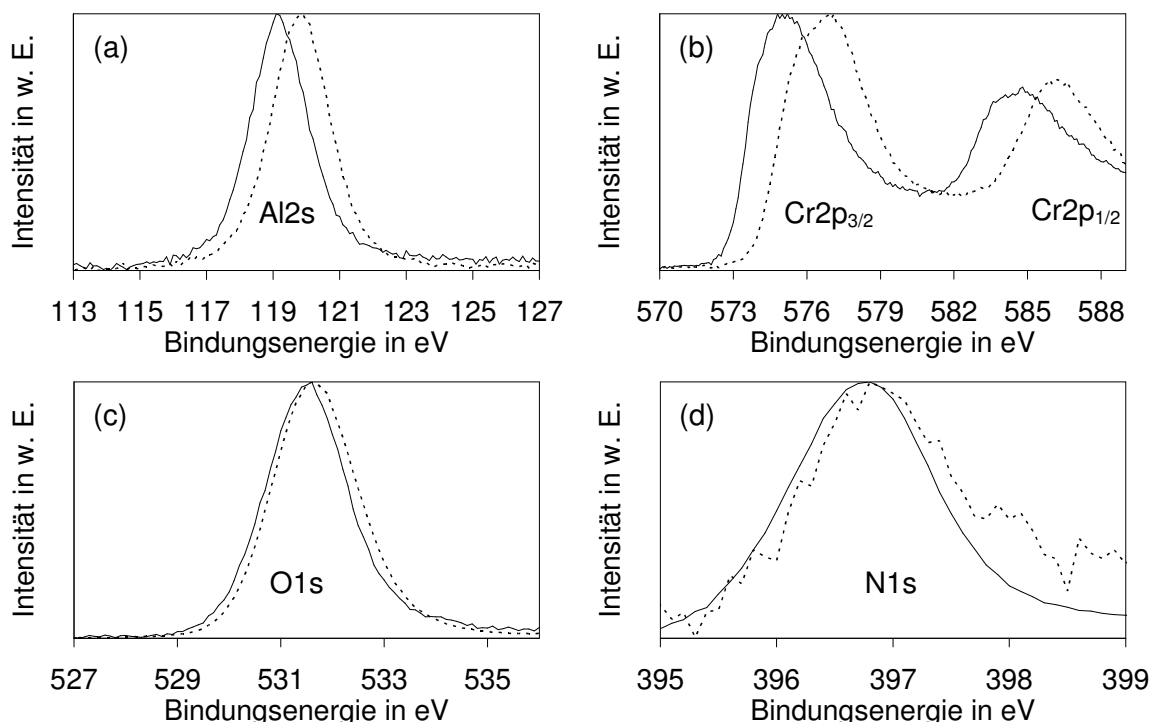


Abb. 3-55: Röntgen-Photoelektronenspektroskopiediagramme von den Elementen (a) Aluminium, (b) Chrom, (c) Sauerstoff und (d) Stickstoff. Die Al-reichen Al-Cr-O-N-Schichten wurden auf der Pos. 1 bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 75,1 % (gestrichelte Linien) und 81,2 % (durchgezogene Linien) abgeschieden ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ ).

Aufgrund der rauen Oberfläche und einer Oxidation der Bruchfläche von AlN bzw. des gepressten CrN-Pulvers kam es zu Abschattungen und Verfälschungen der Referenzmessergebnisse. Daher wurden im Folgenden als Referenzen die Daten aus der Literatur verwendet. Die Kurven in Abb. 3-55 (a) zeigen die Bindungsenergie der 2s-Elektronen von Al und hatten bei einem relativen Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 75,1 % ein Maximum bei ungefähr 119,7 eV und bei einem relativen Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 81,2 % ein Maximum bei ungefähr 119,1 eV. Die Analyse der Messungen ergab eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten (Tab. 2-8). Nach Abb. 3-55 (b) wurde für die Cr2p<sub>3/2</sub>-Elektronen im Fall eines Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 75,1 % eine Bindungsenergie von 576,6 eV und bei dem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 81,2 % eine Bindungsenergie von 575,1 eV ermittelt. Neben der Bindungsenergie der Cr2p<sub>3/2</sub>-Elektronen ist in Abb. 3-55 (b) die Bindungsenergie der Cr2p<sub>1/2</sub>-Elektronen zu erkennen. Der gemessene

Wert der  $\text{Cr}2p_{3/2}$ -Elektronen lag bei einem relativen Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 75,1 % innerhalb des Bereichs einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase und bei einem relativen Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 81,2 % innerhalb des Bereichs einer  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Phase (Tab. 2-8). Für das Element Sauerstoff wurde der  $\text{O}1s$ -Reflex untersucht und ein Maximum bei einer Bindungsenergie von 531,6 eV (Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}} = 75,1$  %) und 531,5 eV (Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}} = 81,2$  %) gefunden (Abb. 3-55 (c)). Die Literaturdaten zeigten, dass die Bindungsenergie der  $\text{O}1s$ -Elektronen in einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verbindung geringfügig größer war als in einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Verbindung (Tab. 2-8). Die Messung deutete an, dass in den beiden Al-Cr-O-N-Schichten Sauerstoff sowohl an Aluminium als auch an Chrom gebunden war. In Abb. 3-55 (d) ist ein Maximum der Bindungsenergie von den  $\text{N}1s$ -Elektronen im Fall eines Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 75,1 % bei 396,9 eV und im Fall eines Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 81,2 % bei 396,8 eV zu erkennen. Diese beiden Werte stimmten innerhalb der Auflösungsgrenze von ungefähr 0,1 eV überein. Die Bindungsenergien der  $\text{N}1s$ -Elektronen in den beiden Schichten tendierten zu denen einer  $\text{CrN}$ -Verbindung (Tab. 2-8). Neben Al-reichen Schichten der Pos. 1 wurde auch eine Schicht der mittleren Pos. 3 und eine Cr-reiche Schicht der Pos. 5 analysiert. In Abb. 3-56 ist das  $\text{N}1s$ -Signal von Schichten mit einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 75,1 % der Probenpositionen 1 (Al-reich), 3 und 5 (Cr-reich) gezeigt.

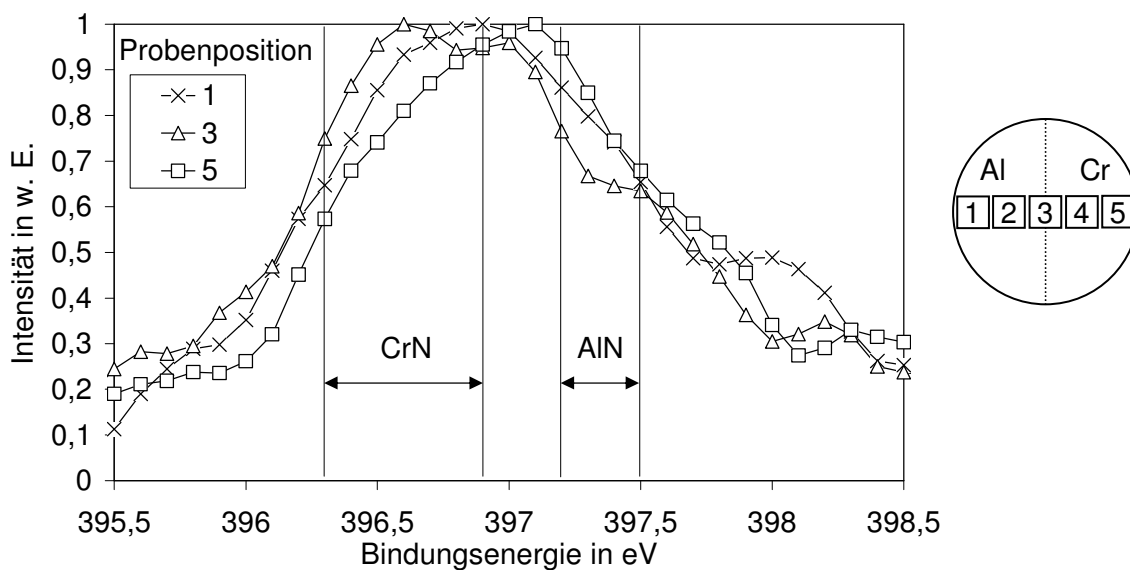


Abb. 3-56: Vergleich des  $\text{N}1s$ -Peaks von Al-Cr-O-N-Schichten der Probenpositionen 1 (Al-reich), 3 und 5 (Cr-reich). Zum Vergleich wurde der Bereich der Literaturwerte des  $\text{N}1s$ -Peaks einer  $\text{CrN}$ -Verbindung und einer  $\text{AlN}$ -Verbindung eingezeichnet ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4$  Pa).

Es zeigte sich keine systematische Abhängigkeit des  $\text{N}1s$ -Reflexes von der Probenposition, d.h. dem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis in den Al-Cr-O-N-Schichten. Weiterhin wurde in Abb. 3-56 der Bereich der Literaturwerte des  $\text{N}1s$ -Peaks einer  $\text{CrN}$ -Verbindung und einer  $\text{AlN}$ -Verbindung eingezeichnet. Eine eindeutige Zuordnung zu einer  $\text{CrN}$ - oder einer  $\text{AlN}$ -Verbindung war nicht möglich, denn der Unterschied zwischen den Bindungsenergien von Stickstoff in den beiden Verbindungen ist sehr gering. Bei der Interpretation ist zu beachten, dass die  $\text{N}1s$ -Bindungsenergie auch durch Sauerstoff beeinflusst werden kann. In einer Cr-O-N-Verbindung war die  $\text{N}1s$ -Bindungsenergie ungefähr 1 eV bis 3 eV größer als in einer  $\text{CrN}$ -Verbindung und in einer Al-O-N-Verbindung war sie ungefähr 1 eV kleiner als in einer  $\text{AlN}$ -



Verbindung (Tab. 2-8). Weiterhin waren die Konzentrationen von Stickstoff mit 1 At.% relativ gering, so dass die Intensität der Reflexe von Stickstoff deutlich kleiner war als die Intensität der Reflexe von Aluminium, Chrom und Sauerstoff. In Abb. 3-56 deutet sich aufgrund der Schwerpunkte der N1s-Peaks an, dass der Stickstoff bevorzugt an das Element Chrom gebunden war.

### C) Schichtwachstum

Zur Charakterisierung des Schichtwachstums wurden Bruchflächen von Schichten verwendet, die mit einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 100 % abgeschieden wurden. In Abb. 3-57 sind REM-Aufnahmen einer Al-reichen Schicht der Pos. 1, einer Schicht der mittleren Pos. 3 und einer Cr-reichen Schicht der Pos. 5 dargestellt.

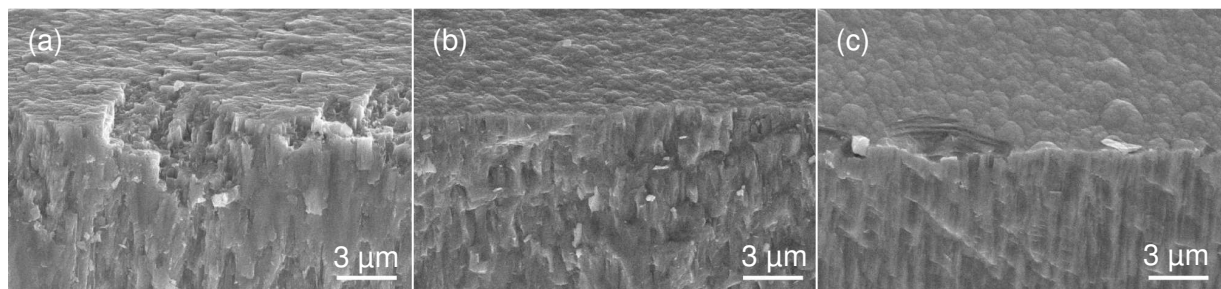


Abb. 3-57: REM-Aufnahmen von (a) Al-reichen Al-Cr-N-Schichten der Pos. 1 mit  $d = 16,6 \mu\text{m}$ , (b) Schichten der Pos. 3 mit  $d = 29,3 \mu\text{m}$  und (c) Cr-reichen Schichten der Pos. 5 mit  $d = 23,1 \mu\text{m}$  ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ ,  $\Delta N_{\text{rel}} = 100 \%$ ).

Aufgrund der Schichtdicken waren bei der gewählten Vergrößerung die Hartmetall-Substrate bzw. die Zwischenlagen nicht zu erkennen. Die Aufnahme der Al-reichen Schicht (a) zeigt ein dichtes und homogenes Schichtwachstum. Im oberflächennahen Bereich wies die Al-Cr-N-Schicht ein säulenförmiges Wachstum auf. Die Oberfläche wies eine eher grobe, schuppenförmige Struktur auf. Die Bruchfläche einer Schicht der Pos. 3 zeigte ein säulenförmiges und dichtes Schichtwachstum (Abb. 3-57 (b)). Die Oberfläche wies eine gleichmäßige, feine und globulare Struktur auf. Auch in den Aufnahmen einer Cr-reichen Schicht der Pos. 5 war ein dichtes und säulenförmiges Wachstum zu sehen (Abb. 3-57 (c)). Die Oberfläche wies eine eher grobe und globulare Struktur auf. Bei den Aufnahmen einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) war das Schichtwachstum grober zu bewerten als bei einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5).

### D) Mikrostruktur

Röntgenfeinstrukturbeugung wurde an Al-Cr-O-N-Schichten durchgeführt, die bei einem konstanten Gesamtgasfluss abgeschieden wurden. Die Schichten wurden bei der Substrattemperatur  $T_S$  von  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  und der Substratvorspannung  $U_S$  von 0 abgeschieden. Die XRD-Kurven bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 0 stimmten mit denen der Al-Cr-O-Schichten bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 überein (Abb. 3-58). Zunächst wurden die Reflexe der Hartmetall-Substrate bzw. der Zwischenlagen identifiziert (Anhang A). Eine Analyse ließ erkennen, dass sich die Mikrostruktur in Abhängigkeit des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  veränderte. Die mit  $\alpha$  markierten gestrichelten Linien gehörten zu den Reflexen von Korund (PDF-Nr. 10-173) und die mit  $\alpha$  markierten durchgezogenen Linien zu den Reflexen von Eskolait (PDF-Nr. 38-1479). Zwei Reflexe bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  von  $37,2 \text{ grd}$  und  $51,4 \text{ grd}$  konnten den Al-Cr-O-N-Schichten zugeordnet werden.

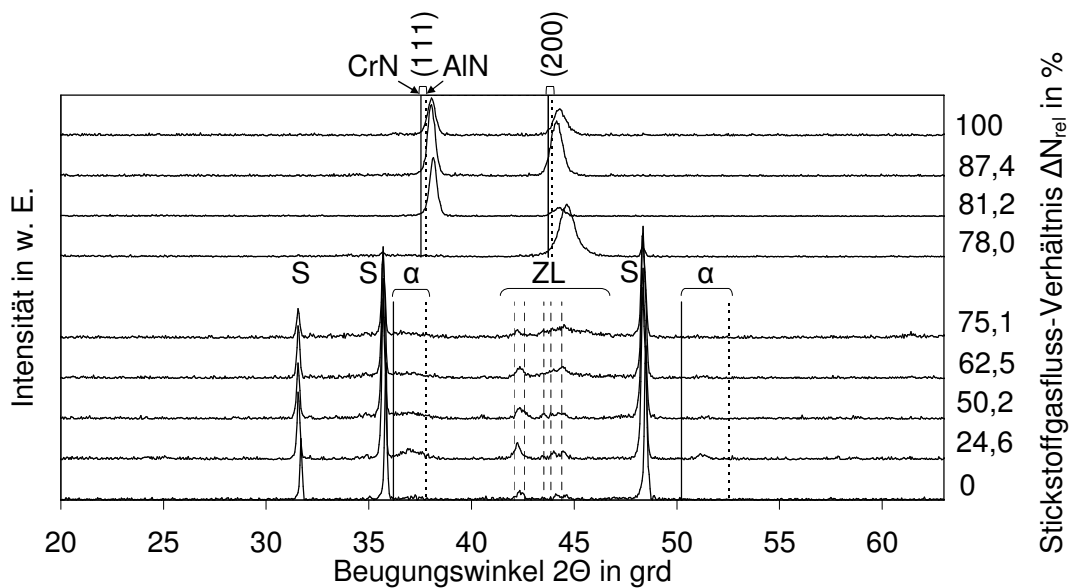


Abb. 3-58: XRD-Kurven von Al-reichen Al-Cr-O-N-Schichten (Pos. 1) ( $T_S = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ ,  $S = \text{Substrat}$ ,  $ZL = \text{Zwischenlage}$ ).

Ein Vergleich dieser beiden Reflexe mit dem (110)- und dem (024)-Reflex von Korund bzw. Eskolait zeigte, dass die beiden Bragg-Reflexe zwischen denen von Korund bzw. Eskolait aus derselben Netzebenenschar lagen. Als Modell wird vorgeschlagen, dass die Schicht einen Mischkristall in der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase bildete. Im Fall eines Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  zwischen 78,0 % und 100 % stimmten die nicht mit denen von Korund und Eskolait überein. Die Lage der Reflexe wird im Folgenden relativ zu den durchgezogenen vertikalen Linien von kfz CrN (PDF-Nr. 11-65) und den gestrichelten Linien von kfz AlN (PDF-Nr. 25-1495) erläutert. Anzumerken ist, dass bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 78,0 % bis 100 %, keine Reflexe des HM-Substrats bzw. der Zwischenlagen zu erkennen waren, weil die Dicke der Al-Cr-O-N-Schicht zu groß war. In Abb. 3-58 ist zu erkennen, dass sich die Reflexe der Schichten bei höheren Beugungswinkeln befanden, als die der AlN- bzw. der CrN-Phase. Daher wiesen die Schichten eine kleinere Gitterkonstante als die Vergleichswerte aus der ICDD-Datenbank auf. Als Gründe für die Verschiebungen könnten kompressive Eigenspannungen, Defekte wie zum Beispiel Leerstellen oder eine ungleichmäßige Verteilung der Al- und Cr-Ionen auf den Kationenplätzen in Frage kommen. Als Modell wird vorgeschlagen, dass die Schicht in einer kfz  $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_{1+\theta}(\text{O}_{1-y}\text{N}_y)$ -Phase aufwuchs. Im Fall eines Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  zwischen 78,0 % und 87,4 % wäre auch die Ersetzung der  $\text{N}^{3-}$ -Ionen durch  $\text{O}^{2-}$ -Ionen denkbar. In Abb. 3-59 ist eine Übersicht der XRD-Kurven von Cr-reichen Schichten der Pos. 5 in Abhängigkeit des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  dargestellt. Im Bereich des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 0 bis 75,1 % sind die Beugungswinkel einer rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase als gestrichelte vertikale Linien und die Beugungswinkel einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase als durchgezogene vertikale Linien dargestellt und mit einem  $\alpha$  markiert. Mehrere Reflexe der Al-Cr-O-N-Schichten befanden sich zwischen den Reflexen von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aus derselben Netzebenenschar und die Schicht bildete somit einen rhomboedrischen Mischkristall. Die XRD-Kurven bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 81,2 %, 87,4 % und 100 % zeigen zwei Reflexe. Für den Fall eines Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 81,2 % und 87,4 % befanden sich die beiden Reflexe zwischen den (111)- und (200)-Reflexen einer kfz AlN-Phase und einer kfz CrN-Phase.

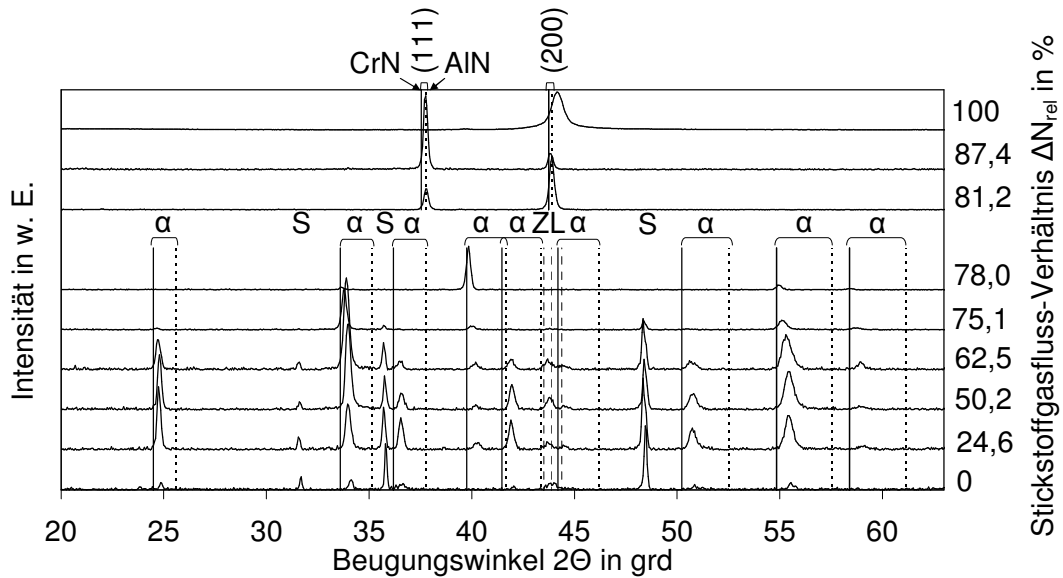


Abb. 3-59: XRD-Kurven von Cr-reichen Al-Cr-O-N-Schichten der Pos. 5, die bei einem konstanten Gesamtgasfluss abgeschieden wurden ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Für den Fall eines Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{rel}$  von 100 %, d.h. einer Abscheidung in einer Ar-N<sub>2</sub>-Atmosphäre, war ein Reflex der Schicht zu erkennen. Dieser Reflex lag bei einem höheren Beugungswinkel als der (200)-Reflex einer AlN- bzw. CrN-Phase. Diese Verschiebung konnte aufgrund von kompressiven Eigenspannungen, Defekten wie zum Beispiel Leerstellen oder einer ungeordneten Verteilung der Al- und Cr-Ionen auf den Metallplätzen hervorgerufen werden. In Abb. 3-60 sind die Ergebnisse einer systematischen Analyse gezeigt und die Abhängigkeit der Phasen von der Probenposition, dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis und dem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  ist zu erkennen.

		Cr/(Al+Cr)-Verhältnis					Stickstoffgasfluss in sccm	
		100	87,4	81,2	78,0	75,1		
ΔN <sub>rel</sub> in %	100	0,43				0,88	9,4	Stickstoffgasfluss in sccm
	87,4	0,47	kfz (Al <sub>1-x</sub> ,Cr <sub>x</sub> ) <sub>1+θ</sub> (O <sub>1-y</sub> ,N <sub>y</sub> )			0,88	8,2	
	81,2	0,45				0,88	7,6	
	78,0						7,3	
	75,1	0,38				0,79	7,0	
	62,5						5,9	
	50,2		α-(Al <sub>1-x</sub> ,Cr <sub>x</sub> ) <sub>2+δ</sub> (O <sub>1-y</sub> ,N <sub>y</sub> ) <sub>3</sub>				4,7	
	24,6	0,30				0,76	2,3	
	0						0	
		1	2	3	4	5		
		Al-reich		Probenposition			Cr-reich	

Abb. 3-60: Abhängigkeit der Phasen der Al-Cr-O-N-Schichten von der Probenposition und dem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$ . Der grau hinterlegte Parameterbereich führte zur Bildung einer rhomboedrischen Phase, der durch Schraffur markierte Bereich zu einem Übergangsbereich und der restliche Bereich zur Bildung einer kfz Phase ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$ ).

Diese Übersicht kann als Art PVD-Zustandsdiagramm für die Abscheidung von Al-Cr-O-N-Schichten angesehen werden. Der Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  betrug in allen Experimenten dieser Serie 0,40 Pa. Unabhängig von der Probenposition bzw. dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis kam es zur Bildung einer rhomboedrischen  $\alpha$ -Al-Cr-O-N-Phase bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  zwischen 0 und 75,1 %. Bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von 78,0 % bildeten Al-reiche Al-Cr-O-N-Schichten der Probenpositionen 1 und 2 eine kfz Phase und Cr-reiche Schichten der Probenpositionen 4 und 5 eine rhomboedrische Phase. Eine Schicht der mittleren Pos. 3 zeigte Reflexe einer rhomboedrischen und einer kfz Al-Cr-O-N-Phase. Der Übergang von der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase in die kfz Al-Cr-O-N-Phase wurde durch das N/(O+N)-Verhältnis und durch das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis beeinflusst.

E) Dichte

Die Dichte der Al-Cr-O-N-Schichten wurde mittels Röntgenreflektivität ermittelt. In Abb. 3-61 ist die Abhängigkeit der Dichte von der Probenposition und dem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  mit Werten von 0, 24,6 %, 50,2 %, 75,1 %, 87,4 % und 100 % dargestellt.

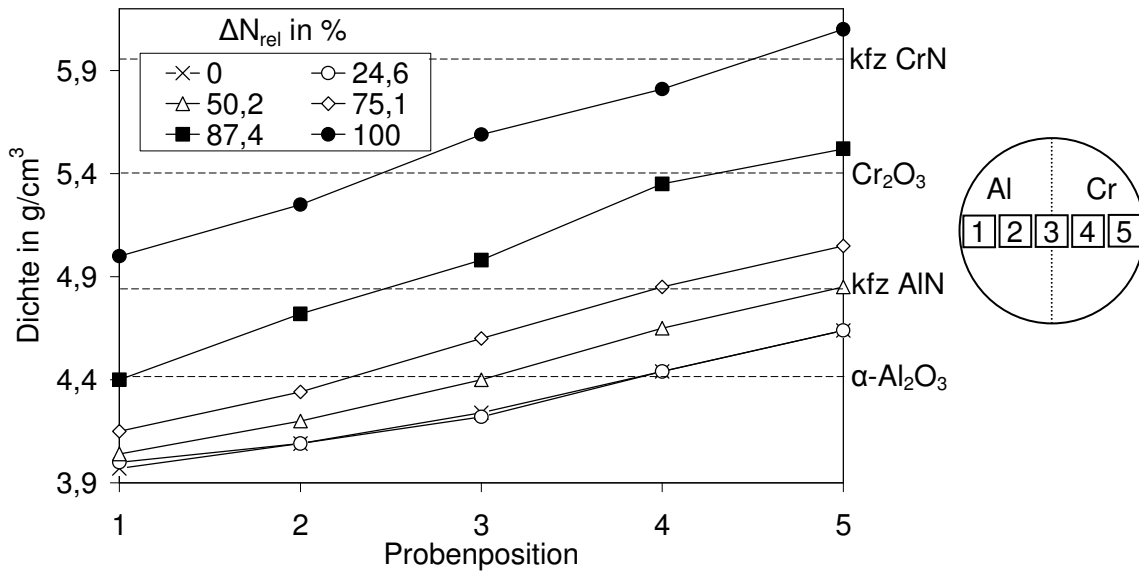


Abb. 3-61: Dichte von Al-Cr-O-N-Schichten, die bei einem konstanten Gesamtgasfluss in Abhängigkeit des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{rel}$  und der Probenposition abgeschieden wurden ( $T_S = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,4\text{ Pa}$ ).

Die Messwerte bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von 0 stimmten mit denen der Al-Cr-O-Schichten aus Abb. 3-14 bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 überein. Die Dichte der Al-Cr-O-N-Schichten nahm mit dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis bzw. der Probenposition zu. Dies wird im Folgenden anhand der theoretischen Dichte von Al mit 2,70 g/cm<sup>3</sup>, von rhomboedrischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 3,97 g/cm<sup>3</sup>, von ZnS-Wurtzit-AlN mit 3,26 g/cm<sup>3</sup>, von kubischem Cr mit 7,20 g/cm<sup>3</sup>, von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 5,21 g/cm<sup>3</sup> und von kfz CrN mit 5,90 g/cm<sup>3</sup> erläutert (Kapitel 1.1). Die Zunahme stimmt damit überein, dass Cr eine höhere theoretische Dichte als Al, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine höhere theoretische Dichte als rhomboedrisches Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CrN eine höhere theoretische Dichte als AlN hat. In dem Bereich eines Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{rel}$  von 0 bis 75,1 % lag die Dichte der Al-Cr-O-N-Schichten zwischen den theoretischen Dichten von rhomboedrischem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Es gab einen Anstieg der Dichte der Schichten mit dem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$ . Die theoretische Dichte von kfz CrN war größer als

die von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Die theoretische Dichte von ZnS-Wurtzit-AlN war kleiner als die von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Es ist anzunehmen, dass eine hypothetische kfz AlN-Phase eine höhere Dichte hat als eine rhomboedrische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase. Des Weiteren ist anzunehmen, dass eine hypothetische kfz AlN-Phase eine geringere Dichte als eine kfz CrN-Phase hat, weil Al eine geringere theoretische Dichte als Cr hat. In einem stark vereinfachten Modell kann die Dichte  $\rho_{\text{AlN}}$  dieser kfz AlN-Phase über die Formel

$$\rho_{\text{AlN}} \approx \rho_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} \cdot \rho_{\text{CrN}} / \rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = 3,97 \cdot 5,90 / 5,21 \text{ g/cm}^3 = 4,50 \text{ g/cm}^3 \quad (3.7)$$

mit

$\rho_{\text{AlN}}$	=	Dichte von AlN
$\rho_{\text{CrN}}$	=	Dichte von CrN
$\rho_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}$	=	Dichte von rhomboedrischem $\text{Al}_2\text{O}_3$
$\rho_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$	=	Dichte von $\text{Cr}_2\text{O}_3$

abgeschätzt werden (dabei handelt es sich allerdings um eine grobe Abschätzung die nicht experimentell bzw. theoretisch bestätigt wurde).

## F) Mikrohärte

Die Mikrohärte nach Vickers der Al-Cr-O-N-Schichten wird in Abhängigkeit der Probenposition und des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  gezeigt (Abb. 3-62).

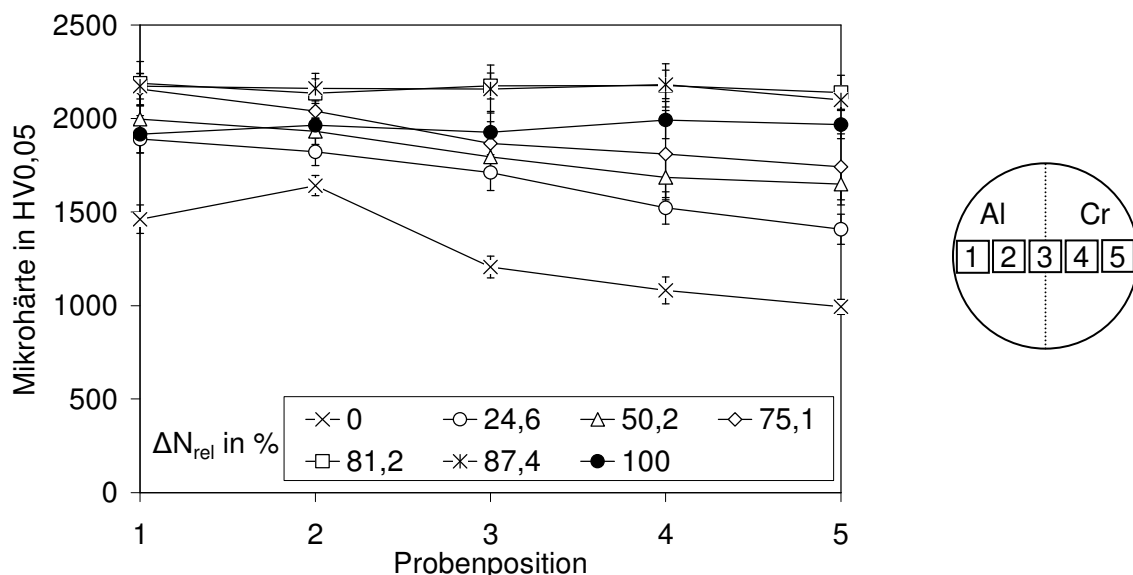


Abb. 3-62: Mikrohärte von Al-Cr-O-N-Schichten in Abhängigkeit des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  und der Probenposition ( $T_S = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4 \text{ Pa}$ ).

Die Messwerte bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 0 stimmten mit denen der Al-Cr-O-Schichten aus Abb. 3-15 bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 überein. Die Mikrohärte der Al-Cr-O-N-Schichten nahm für ein Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 0, 24,6 %, 50,2 % und 75,1 % mit dem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis bzw. mit der Probenposition ab. Sie war für ein Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 81,2 %, 87,4 % und 100 % nahezu unabhängig von der Probenposition. Bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  zwischen 0 und 87,4 % führte eine Erhöhung der Stickstoffzugabe zu einer Erhöhung der Härte. Die Abscheidung der Schichten in einer Ar- $\text{N}_2$ -Atmosphäre führte zu einer Abnahme der Mikrohärte von einem Mittelwert von  $2163 \pm 24 \text{ HV}_{0,05}$  im Fall eines Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 81,2 % auf einen Mittelwert von  $1953 \pm 31 \text{ HV}_{0,05}$  im Fall eines Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 100 %.

### G) Eigenspannungen

Die Eigenspannungen von Al-Cr-O-N-Schichten wurden über die Durchbiegung von Si-Substraten bestimmt (Kapitel 2.4.6). In Abb. 3-63 sind die Ergebnisse für Schichten gezeigt, die bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von 0, 24,6 %, 50,2 %, 75,1 % und 87,4 % hergestellt wurden.

Die Eigenspannungen von Schichten, die mit einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von 0 und 24,6 % abgeschieden wurden, zeigten innerhalb der Standardabweichung keinen Unterschied. Die kompressiven Eigenspannungen hatten ein Maximum für Al-reiche Schichten (Pos. 1). Schichten der mittleren Pos. 3 wiesen geringfügige Zugeigenspannungen auf. Eine Vergrößerung des Stickstoffgasflusses auf  $\Delta N_{rel} = 50,2$  % bzw.  $\Delta N_{rel} = 75,1$  % führte zu einem betragsmäßigen Anstieg der kompressiven Eigenspannungen in den Schichten auf bis zu  $-3,1 \pm 0,3$  GPa. Die Schichten, die mit einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von 0 bis 75,1 % abgeschieden wurden, zeigten maximal kompressive Eigenspannungen auf der Pos. 1 und minimal kompressive Eigenspannungen auf der mittleren Pos. 3. Die Eigenspannungen waren bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von 87,4 % nahezu unabhängig vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis und wiesen einen Mittelwert von  $-0,9 \pm 0,1$  GPa auf.

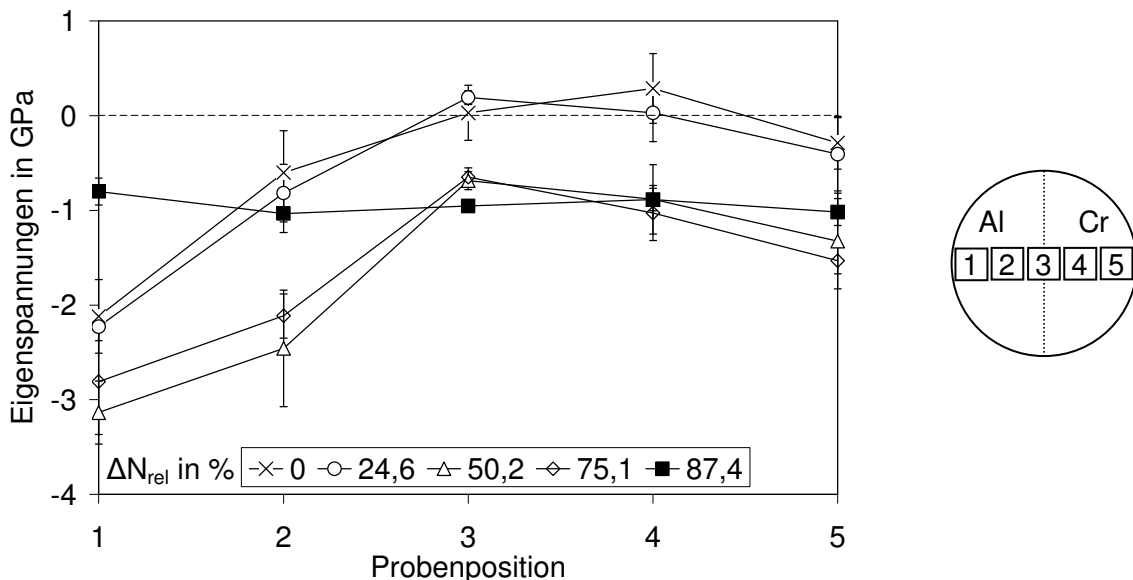


Abb. 3-63: Eigenspannungen von Al-Cr-O-N-Schichten, die in Abhängigkeit der Probenposition und des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{rel}$  abgeschieden wurden ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,4$  Pa).

#### 3.4.3 Einfluss der Substratvorspannung

In diesem Kapitel wird der Einfluss einer hochfrequenten Substratvorspannung  $U_S$  auf die Mikrostruktur und die Eigenschaften von Al-Cr-O-N-Schichten dargestellt, die mit einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C auf Hartmetall-Substrate abgeschieden wurden (Kapitel 2.1.4).

#### A) Chemische Zusammensetzung

Die Ergebnisse der chemischen Analysen von Al-Cr-O-N-Schichten, die bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm und einer Substratvorspannung  $U_S$  zwischen 0 und -200 V abgeschieden wurden, sind in Tab. 3-7 dargestellt. Die chemische Zusammensetzung von

Al-reichen Schichten (Pos. 1) und von Cr-reichen Schichten (Pos. 5) wurde mittels Elektronenstrahlmikroanalyse untersucht (Kapitel 2.2.1).

	$U_S$ in V	Konzentration in At.%					x	y	$\delta$
		Al	Cr	O	N	Ar			
1 (Al-reich)	0	28,1	11,3	58,5	1,40	0,02	0,29	0,02	-0,03
	-50	26,7	11,8	57,9	2,20	0,47	0,31	0,04	-0,08
	-100	25,8	12,6	56,8	3,14	0,67	0,33	0,05	-0,08
	-200	24,7	12,5	53,5	6,52	1,99	0,34	0,11	-0,14
5 (Cr-reich)	0	8,8	31,7	58,4	0,56	0,00	0,78	0,01	0,06
	-50	9,0	30,5	59,1	0,61	0,03	0,77	0,01	-0,01
	-100	8,4	29,5	59,6	1,69	0,07	0,78	0,03	-0,15
	-200	5,9	32,0	55,8	4,93	0,68	0,84	0,08	-0,13

Tab. 3-7: Chemische Zusammensetzung von Al-Cr-O-N-Schichten der Pos. 1 und Pos. 5, die bei einer Substratvorspannung  $U_S$  zwischen 0 und -200 V abgeschieden wurden ( $T_S = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{Ges} = 0,81\text{ Pa}$ ,  $\Delta N_{abs} = 50\text{ sccm}$ ).

Weiterhin wurde die Kohlenstoff-Konzentration in den Schichten ermittelt und ein maximaler Wert von 0,9 At.% nachgewiesen. Der rel. Chrom- (Gl. (3.1)), der rel. Stickstoff-Anteil (Gl. (3.4)) und Abweichungen vom idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis  $\delta$  (Gl. (3.2)) wurden aus den Zusammensetzungen berechnet. Die chemische Zusammensetzung bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 wurde in Kapitel 3.4.1 erläutert. Die Aluminium-Konzentration nahm auf beiden Probenpositionen mit einer betragsmäßigen Zunahme der Substratvorspannung  $U_S$  ab. Die Chrom-Konzentration zeigte keine systematische Abhängigkeit von der Substratvorspannung  $U_S$ . Die Sauerstoff-Konzentration variierte bei Al-reichen Schichten (Pos. 1) zwischen 53,5 At.% und 58,5 At.%. Bei Cr-reichen Schichten (Pos. 5) wurde eine Sauerstoff-Konzentration zwischen 55,8 At.% und 59,6 At.% nachgewiesen. Die Stickstoff-Konzentration bzw. der rel. Stickstoff-Anteil  $y$  (Gl. (3.4)) nahm bei den beiden untersuchten Probenpositionen mit einer betragsmäßigen Zunahme der Substratvorspannung  $U_S$  systematisch zu. Die Inkorporation von Stickstoff war bei Al-reichen Schichten mit Werten zwischen 1,4 At.% und 6,5 At.% größer als bei Cr-reichen Schichten mit Werten zwischen 0,6 At.% und 4,9 At.%. Die Summe aus der Stickstoff- und der Sauerstoff-Konzentration zeigte eine geringe Variation zwischen 59,0 At.% und 61,3 At.%. Eine betragsmäßig ansteigende Substratvorspannung  $U_S$  führte zu einer zunehmenden Abweichung von dem idealen Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis von 2/3 durch den Parameter  $\delta$ . Die chemische Zusammensetzung der Schichten konnte mit einer Summenformel vom Typ  $(Al_{1-x}, Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y}, N_y)_3$  beschrieben werden.

## B) Mikrostruktur

Der Einfluss einer Substratvorspannung  $U_S$  auf die Phasenausbildung von Al-Cr-O-N-Schichten bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm wurde untersucht. Dafür wurde die Substratvorspannung  $U_S$  systematisch zwischen 0 und -300 V variiert.

Die XRD-Kurve mit einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 wurde bereits in Abb. 3-44 bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm besprochen. Zunächst wurden die Reflexe des Hartmetall-Substrats (PDF-Nr. 25-1047) und der Cr- bzw. Al-Cr-Zwischenlagen identifiziert (Anhang A). Die durchgezogene vertikale Linie gehörte zu dem (214)-Reflex von Eskolait (PDF-Nr. 38-1479) und die gestrichelte vertikale Linie gehörte zu dem (214)-Reflex von

Korund (PDF-Nr. 10-173). Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, gehörten die Reflexe bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 19,6 grd und 61,5 grd zu einer metastabilen spinell-ähnlichen  $(Al_{1-x},Cr_x)_2O_3$ -Phase. Die Reflexe bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 19,6 grd und 61,5 grd verschwanden bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -50 V nahezu komplett und ein Reflex mit einer relativ großen Halbwertsbreite bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 64,7 grd entstand. Dieser wurde von zwei Reflexen des Hartmetall-Substrats und einem Reflex der Zwischenlagen überlagert (Anhang A). Eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf Werte von -100 V bis -300 V führte zur Bildung eines Reflexes mit hoher Intensität bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 64,7 grd. Eine eindeutige Identifizierung des Reflexes war auf Grundlage dieser Daten nicht möglich. Jedoch konnte die Bildung einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase nicht ausgeschlossen werden, denn die Reflexe von Eskolait und Korund mit der Orientierung (214) schlossen den bisher nicht zugeordneten Reflex ein.

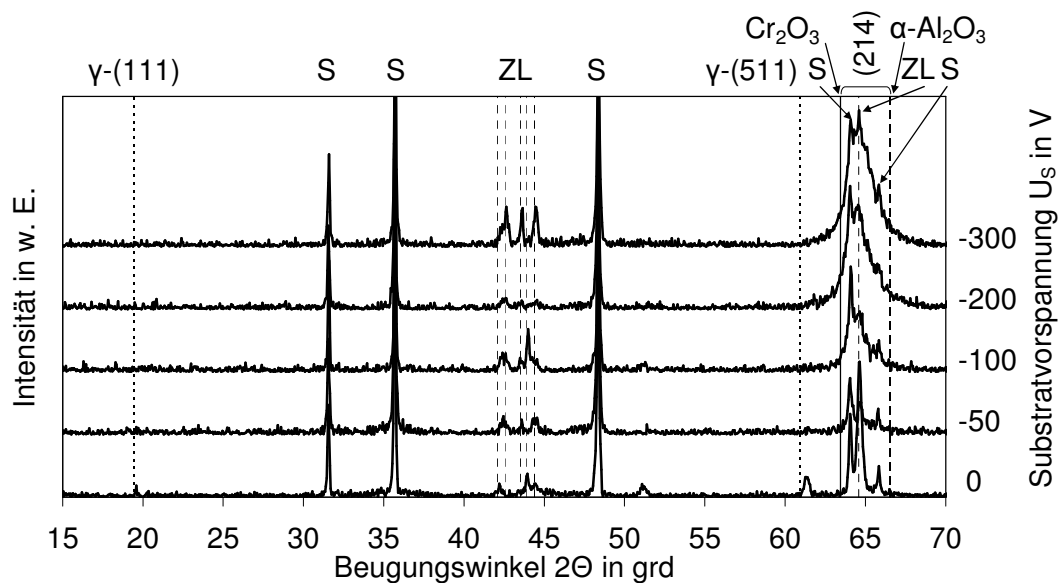


Abb. 3-64: XRD-Kurven von Al-Cr-O-N-Schichten (Pos. 1), die bei einer Substratvorspannung  $U_S$  zwischen 0 und -300 V abgeschieden wurden ( $T_S = 500^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,81\text{ Pa}$ ,  $\Delta N_{\text{abs}} = 50\text{ sccm}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

In Abb. 3-65 sind die XRD-Kurven Cr-reicher Schichten der Pos. 5 in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  dargestellt. Hierbei konnten die Reflexe des Hartmetall-Substrats durch einen Vergleich mit einer WC-Phase (PDF-Nr. 25-1047) identifiziert werden. Die durchgezogenen vertikalen Linien gehörten zu den Reflexen von Eskolait (PDF-Nr. 38-1479) und die gestrichelten vertikalen Linien zu den Reflexen von Korund (PDF-Nr. 10-173). Durch einen Vergleich der gemessenen Reflexe mit den theoretischen Reflexen von Eskolait und Korund zeigte sich, dass bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 und einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm eine Cr-reiche rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase auf der Pos. 5 gebildet wurde (Kapitel 3.4.1). Eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf -50 V führte zur Bildung von einem Reflex bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 64,7 grd. Dieser Reflex wurde von zwei Reflexen des Hartmetall-Substrats und von einem Reflex der Zwischenlage überlagert. Entsprechend den Analysen von Al-reichen Schichten (Pos. 1) konnte die Bildung einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase nicht ausgeschlossen werden. Eine Substratvorspannung  $U_S$  von bis zu -300 V führte zu weiteren Reflexen, die einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase zugeordnet werden konnten. Die zusätzliche kinetische Energie aufgrund der Substratvorspannung  $U_S$  führte somit zu Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen, unter welchen eine rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase aufwuchs.



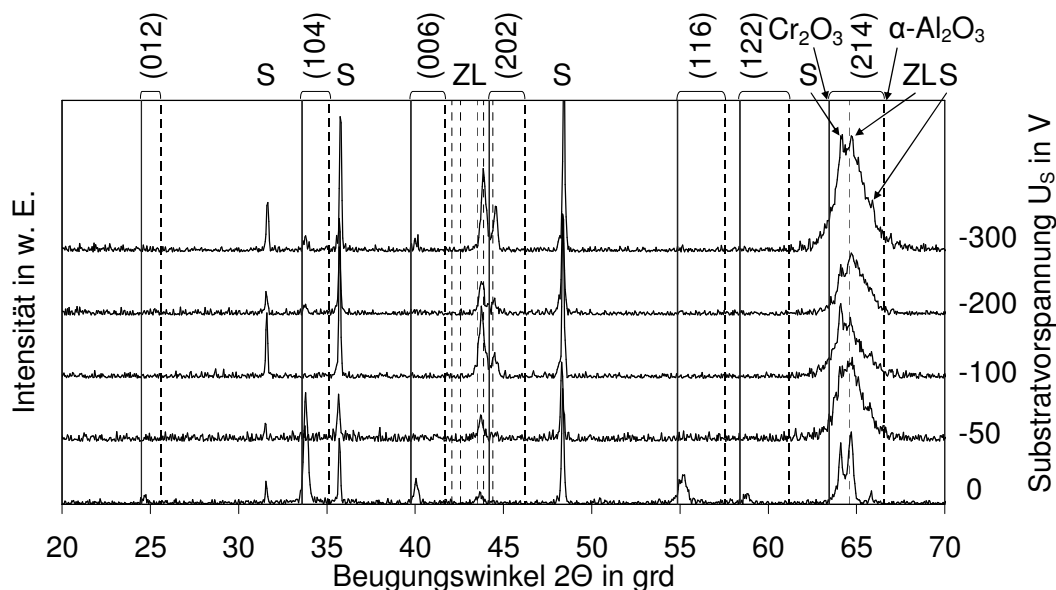


Abb. 3-65: XRD-Kurven von Cr-reichen Al-Cr-O-N-Schichten der Pos. 5, die bei einer Substratvorspannung  $U_s$  zwischen 0 und -300 V abgeschieden wurden ( $T_s = 500\text{ °C}$ ,  $p_{Ges} = 0,81\text{ Pa}$ ,  $\Delta N_{abs} = 50\text{ sccm}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Die XRD-Kurven von Schichten der mittleren Pos. 3 sind in Abb. 3-66 dargestellt.

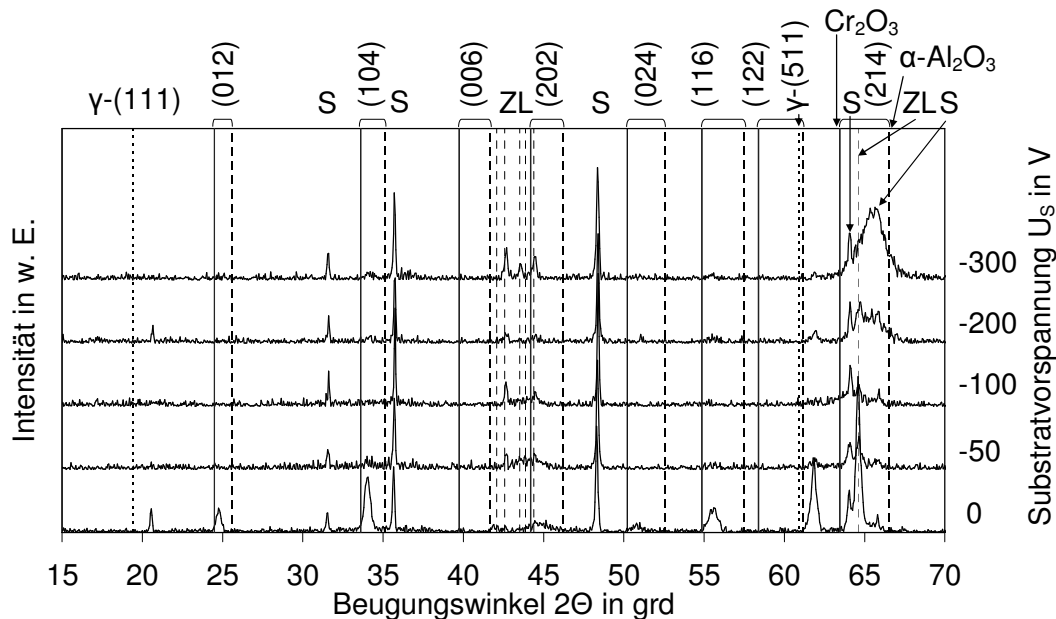


Abb. 3-66: XRD-Kurven von Al-Cr-O-N-Schichten, die bei einer Substratvorspannung  $U_s$  zwischen 0 und -300 V auf der Pos. 3 abgeschieden wurden ( $T_s = 500\text{ °C}$ ,  $p_{Ges} = 0,81\text{ Pa}$ ,  $\Delta N_{abs} = 50\text{ sccm}$ , S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

In den XRD-Kurven konnten die Reflexe des Hartmetall-Substrats durch einen Vergleich mit einer WC-Phase (PDF-Nr. 25-1047) identifiziert werden. Die Reflexe dieser WC-Phase wurden in Abb. 3-66 mit S markiert (Anhang A). Weiterhin wurden die Reflexe von spinellähnlichem  $Al_2O_3$  (PDF-Nr. 10-425) eingezeichnet und entsprechend markiert. Die durchgezogenen vertikalen Linien gehörten zu den Reflexen von Eskolait (PDF-Nr. 38-1479) und die gestrichelten vertikalen Linien zu den Reflexen von Korund (PDF-Nr. 10-173). Es waren zwei Reflexe bei Beugungswinkeln  $2\theta$  von 20,6 grad und 62,0 grad zu erkennen. Durch einen Vergleich der gemessenen Reflexe mit den theoretischen Reflexen von Eskolait und Korund

zeigte sich, dass die Schicht bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 und einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm aus einem Zweiphasengemisch mit einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase und einer spinell-ähnlichen Al-Cr-O-N-Phase bestand (Kapitel 3.4.1). Eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf -50 V führte zu einer Reduktion der Intensität der Reflexe der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase und der spinell-ähnlichen Al-Cr-O-N-Phase. Auch bei einer betragsmäßigen Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf bis zu -200 V konnten Reflexe dieser beiden Phasen nachgewiesen werden. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -300 V bildete sich eine rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase. Weiterhin konnte die Bildung von einem Reflex bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 64,7 grad und einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V beobachtet werden (Abb. 3-66). Dieser Reflex wurde von zwei Reflexen des Hartmetall-Substrats und von einem Reflex der Zwischenlage überlagert. Das Maximum von diesem Reflex wurde bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -300 V zu einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 65,6 grad verschoben. Entsprechend den Analysen von Al-reichen Schichten (Pos. 1) lag dieser Reflex zwischen dem (214)-Reflex von Korund und Eskolait. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -300 V konnten weitere Reflexe einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase zugeordnet werden. Ausgehend von diesem Ergebnis wurde vorgeschlagen, dass dieser Reflex bei allen Probenpositionen aufgrund des Wachstums einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase entstand.

### C) Dichte

Die Dichte der Al-Cr-O-N-Schichten wurde bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  untersucht (Kapitel 2.4.3). In Abb. 3-67 ist die Dichte der Schichten in Abhängigkeit der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_S$  dargestellt.

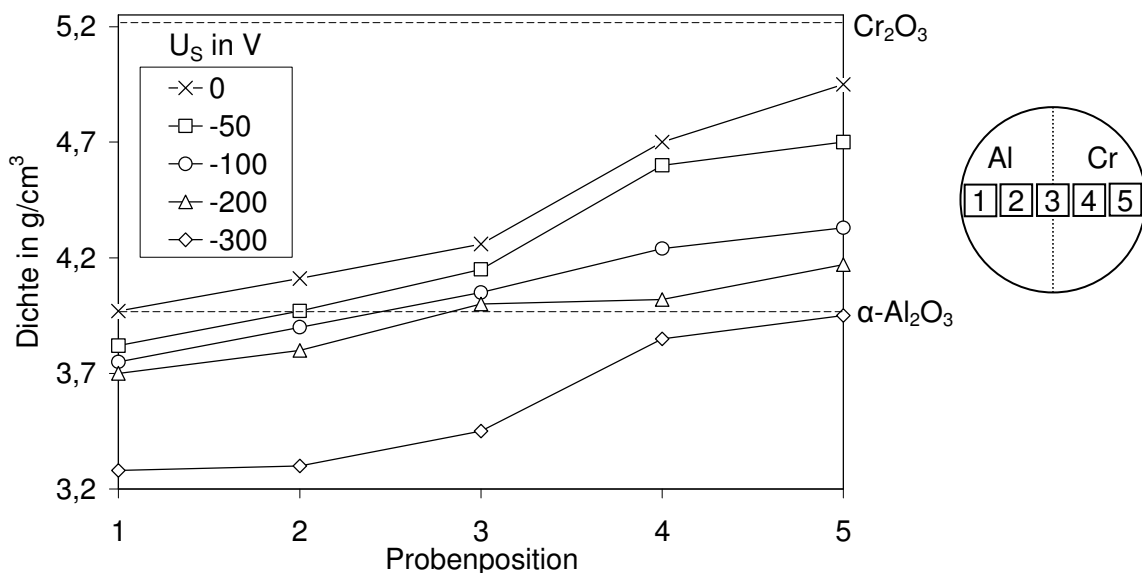


Abb. 3-67: Dichte von Al-Cr-O-N-Schichten bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm in Abhängigkeit der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_S$  ( $T_S = 500$  °C,  $p_{\text{Ges}} = 0,81$  Pa).

Die Dichte der Al-Cr-O-N-Schichten wurde in Abb. 3-50 bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 und einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm erläutert. Die Dichte von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beträgt  $3,97$   $\text{g}/\text{cm}^3$  und die Dichte von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $5,21$   $\text{g}/\text{cm}^3$  (Kapitel 1.1). Für alle Substratvorspannungen  $U_S$  nahm die Dichte mit einem steigenden Cr/(Al+Cr)-Verhältnis zu.

Eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf  $-50$  V führte zu einer Abnahme der Dichte. Dieser Trend setzte sich durch eine weitere betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf bis zu  $-300$  V fort. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von  $-300$  V wurde eine minimale Dichte von Al-reichen Schichten (Pos. 1) mit  $3,28$  g/cm<sup>3</sup> und von Cr-reichen Schichten (Pos. 5) mit  $3,95$  g/cm<sup>3</sup> gemessen.

#### D) Mikrohärt

Die Mikrohärt der Al-Cr-O-N-Schichten, die mit einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm abgeschieden wurden, wird in Abhängigkeit der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_S$  von 0 bis  $-300$  V erläutert (Abb. 3-68).

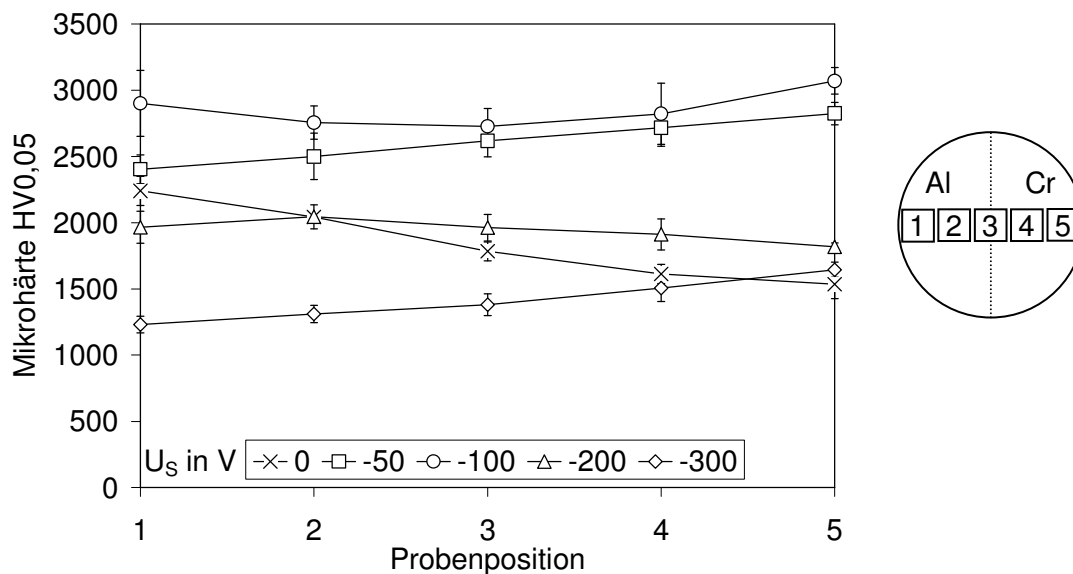


Abb. 3-68: Mikrohärt von Al-Cr-O-N-Schichten bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm in Abhängigkeit der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_S$  ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,81$  Pa).

Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 nahm die Mikrohärt der Schichten mit zunehmendem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis, d.h. mit zunehmender Probenpositionsnummer, ab. Eine Substratvorspannung  $U_S$  von  $-50$  V führte zu einem Anstieg der Mikrohärt auf allen Probenpositionen. Zu beachten ist, dass bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von  $-50$  V die Mikrohärt mit dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis anstieg. Das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von  $-100$  V führte zu einem Maximum der Mikrohärt auf allen Probenpositionen und für eine Cr-reiche Schicht der Pos. 5 wurde ein Maximum von  $3070 \pm 100$  HV<sub>0,05</sub> erreicht. Eine weitere betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf  $-200$  V bzw.  $-300$  V ließ die Mikrohärt der Schichten sinken. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von  $-300$  V sank die Mikrohärt von Schichten der Probenpositionen 1 bis 4 auf Werte unterhalb von denen, die bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 abgeschieden wurden.

#### E) Eigenspannungen

Die Eigenspannungen der Al-Cr-O-N-Schichten wurden bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  im Bereich von 0 bis  $-300$  V aus der Durchbiegung von Si-Substraten bestimmt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abb. 3-69 zu sehen. Die angegebenen Eigenspannungswerte von Schichten zeigten, dass

bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 die kompressiven Eigenspannungen maximal für eine Al-reiche Schicht der Pos. 1 und minimal für eine Schicht der mittleren Pos. 3 waren. Durch das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  im Bereich von -50 V bis -300 V waren die Eigenspannungen nahezu unabhängig von der Probenposition.

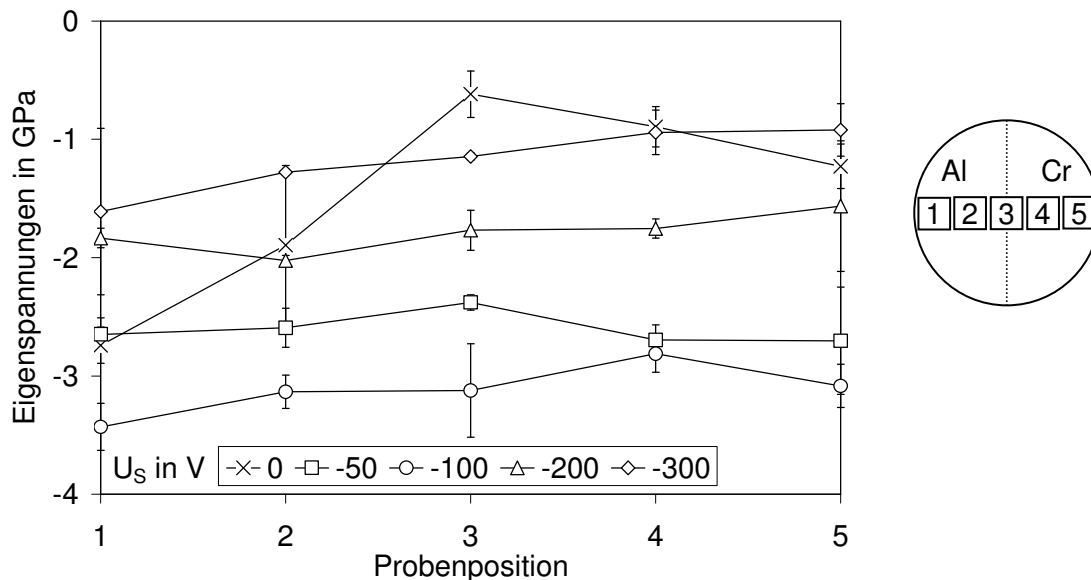


Abb. 3-69: Eigenspannungen von Al-Cr-O-N-Schichten, die mit einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm abgeschieden wurden, sind in Abhängigkeit der Probenposition und der Substratvorspannung  $U_S$  gezeigt ( $T_S = 500$  °C,  $p_{Ges} = 0,81$  Pa).

Die Abhängigkeit von der Substratvorspannung  $U_S$  zeigte einen Anstieg der Eigenspannungen von  $-2,6 \pm 0,1$  GPa (Mittelwert über die Pos. 1 bis 5) bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -50 V auf  $-3,1 \pm 0,2$  GPa bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V. Eine weitere betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  auf -300 V führte zu einem über die Probenpositionen gemittelten Eigenspannungswert von  $-1,2 \pm 0,3$  GPa.

### 3.4.4 Einfluss einer Wärmebehandlung

In diesem Kapitel wird der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur und die Mikrohärtigkeit von Al-Cr-O-N-Schichten gezeigt, die mit einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C auf Hartmetall-Substrate abgeschieden wurden (Kapitel 2.1.1). Die Schichten wurden in einem Vakuumofen bei Glühtemperaturen  $T_{Glüh}$  zwischen 800 °C und 1200 °C behandelt und nach erfolgter Abkühlung charakterisiert.

#### A) Mikrostruktur

Der Einfluss einer Wärmebehandlung auf die Mikrostruktur von Al-Cr-O-N-Schichten wurde mittels Röntgenfeinstrukturbeugung untersucht. Nach dem Abkühlen der Proben wurden diese mittels XRD bei Raumtemperatur untersucht. Im Folgenden werden die Kurven von Al-reichen Schichten (Pos. 1) und von Cr-reichen Schichten (Pos. 5) in Abhängigkeit der Glühtemperatur  $T_{Glüh}$  erläutert. Die XRD-Kurve im ungeglühten Zustand ist auch in Abb. 3-44 bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm zu sehen. Die Schichten wurden bei Glühtemperaturen  $T_{Glüh}$  von 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C sukzessive wärmebehandelt (Abb. 2-9). Die Beugungswinkel von rhomboedrischem  $Al_2O_3$  (PDF-Nr. 10-173 aus der ICDD-Datenbank) sind mit gestrichelten Linien und die von  $Cr_2O_3$  (PDF-Nr. 38-1479) mit

durchgezogenen Linien inklusive der entsprechenden Miller'schen Indizes eingezeichnet. In Abb. 3-70 sind die XRD-Kurven von Al-reichen Schichten (Pos. 1) dargestellt.

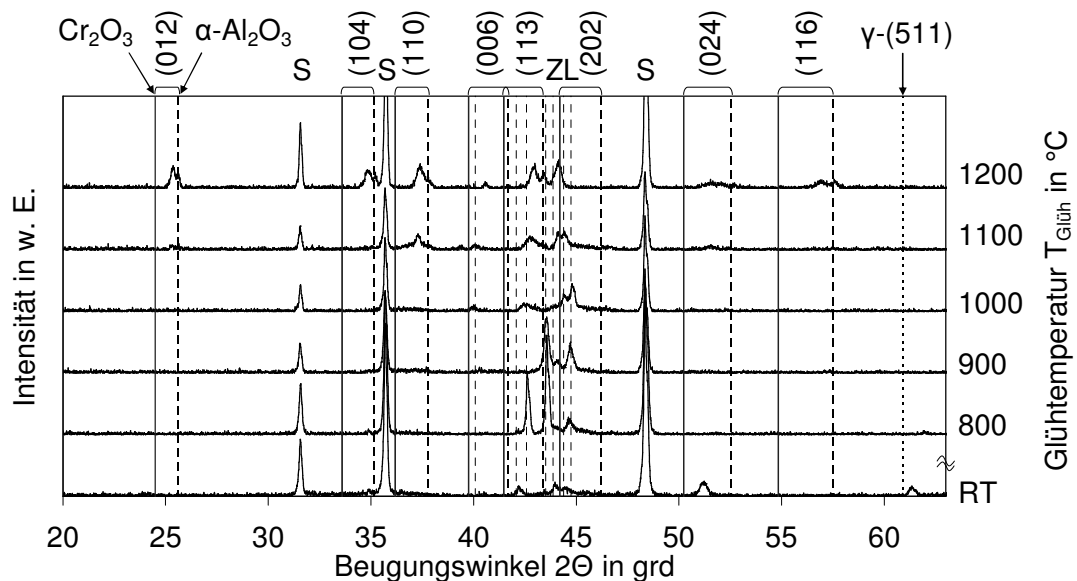


Abb. 3-70: XRD-Kurven von Al-reichen Al-Cr-O-N-Schichten (Pos. 1), die mit einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 50 sccm abgeschieden wurden, in Abhängigkeit der Glühtemperatur  $T_{Glüh}$  ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ,  $p_{Ges} = 0,81$  Pa,  $\Delta N_{abs} = 50$  sccm, S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Zusätzlich ist die (511)-Reflexlage von spinell-ähnlichem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF-Nr. 10-425) mit feinstriechelten Linien eingezeichnet. Im ungeglühten Zustand war ein Reflex bei einem Beugungswinkel von 51,4 grad zu erkennen. Dieser Reflex gehörte zu einer Al-Cr-Phase der Zwischenlage (Abb. 3-44). Der Reflex bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  von 61,5 grad konnte einer spinell-ähnlichen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase zugeordnet werden. Als Modell wurde eine hypothetische metastabile Phase mit der Summenformel  $\gamma-(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y},N_y)_3$  vorgeschlagen. Die Wärmebehandlung bei einer Glühtemperatur  $T_{Glüh}$  von 800 °C führte zu einer röntgenamorphen Schicht, denn alle Reflexe können entweder dem Hartmetall-Substrat oder den Zwischenlagen zugeordnet werden. Die Wärmebehandlung bei einer Glühtemperatur  $T_{Glüh}$  von 900 °C führte nicht zum Wachstum einer kristallinen Phase. Bei einer Glühtemperatur  $T_{Glüh}$  von 1000 °C kam es zur Bildung eines Reflexes bei einem Beugungswinkel  $2\theta$  von 40,1 grad. Dieser Reflex bildete sich durch eine Phasenumwandlung der Al-Cr-Zwischenlage. Eine weitere Wärmebehandlung bei einer Glühtemperatur  $T_{Glüh}$  von 1100 °C führte zur Bildung von mehreren Reflexen, die den (104)-, (006)- und (024)-Reflexen einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase zugeordnet werden konnten. Eine Erhöhung der Glühtemperatur  $T_{Glüh}$  auf 1200 °C führte zu einem weiteren Kornwachstum der kristallinen rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase. Weiterhin waren bei einer Glühtemperatur  $T_{Glüh}$  von 1200 °C mehrere Reflexe von zwei rhomboedrischen Phasen mit nahezu denselben Gitterkonstanten zu beobachten (eine rhomboedrische Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase und eine rhomboedrische Al-reiche Al-Cr-O-Phase). Diese Reflexe konnten aufgrund einer Phasenumwandlung entstanden sein. Somit führte eine Wärmebehandlung im Vakuumofen bei einer Glühtemperatur  $T_{Glüh} \geq 1100$  °C zu einer Phasenumwandlung einer Al-reichen Schicht in zwei rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phasen. Im Folgenden werden die XRD-Kurven von Cr-reichen Schichten der Pos. 5 dargestellt (Abb. 3-71). Die drei Reflexe einer WO<sub>2,92</sub>-Phase sind als punkt-gestrichelte Linien eingezeichnet (PDF-Nr. 30-1387). Es zeigte sich, dass die Schicht in einer rhomboedrischen

Al-Cr-O-N-Phase aufwuchs. Durch eine Wärmebehandlung bei Glühtemperaturen  $T_{\text{Glüh}}$  von 800 °C, 900 °C, 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C fand keine Phasenumwandlung der Schicht statt, so dass die rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase bis zur maximalen Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1200 °C erhalten blieb.

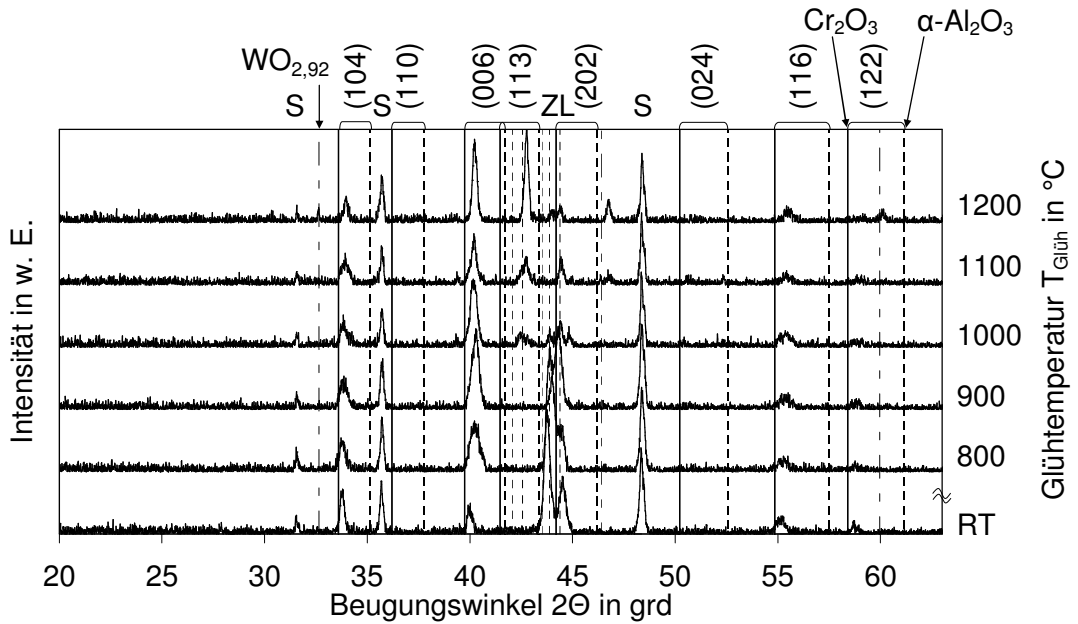


Abb. 3-71: XRD-Kurven von Cr-reichen Al-Cr-O-N-Schichten der Pos. 5 ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,81$  Pa,  $\Delta N_{\text{abs}} = 50$  sccm, S = Substrat, ZL = Zwischenlage).

Bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1200 °C waren die Reflexe einer  $\text{WO}_{2.92}$ -Phase zu beobachten. Aus den XRD-Kurven von Cr-reichen Schichten der Pos. 4 wurden die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der hexagonalen Einheitszelle der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase in Abhängigkeit der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  berechnet (Kapitel 2.3.2 und Abb. 3-72).

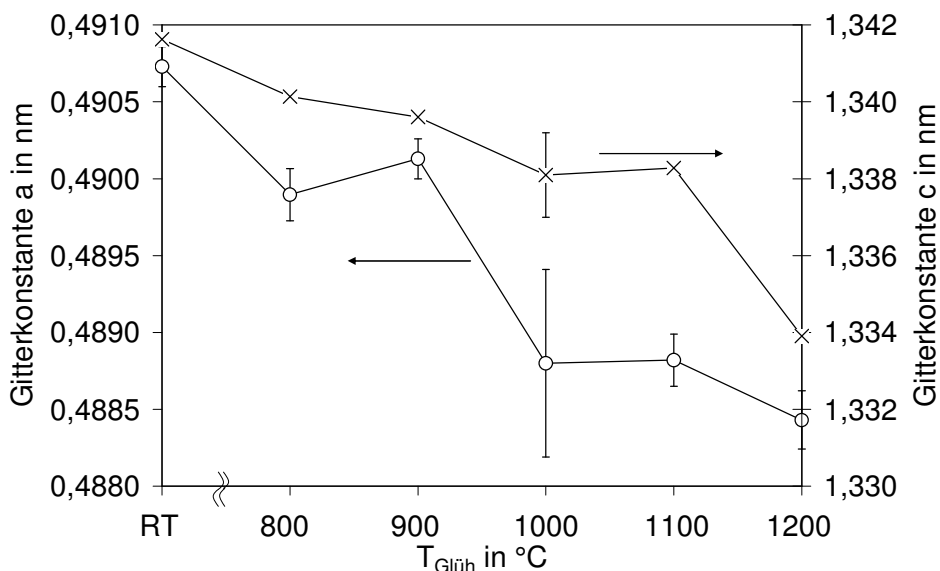


Abb. 3-72: Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  von Cr-reichen Al-Cr-O-N-Schichten in Abhängigkeit der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  (Pos. 4,  $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,81$  Pa,  $\Delta N_{\text{abs}} = 50$  sccm).

Die Al-Cr-O-N-Phase in der Korundstruktur wurde in dem Simulationsprogramm durch die Definition der Raumgruppe  $R\bar{3}c$  und der atomaren Positionen innerhalb dieser beschrieben (Kapitel 1.1). In der ICDD-Datenbank war die Gitterkonstante  $a$  von Korund mit 0,4758 nm und die Gitterkonstante  $c$  mit 1,2991 nm angegeben. Für die Gitterkonstante  $a$  von Eskolait (PDF-Nr. 38-1479) ist ein Wert von 0,495876 nm und für die Gitterkonstante  $c$  ist ein Wert von 1,35942 nm eingetragen. Die berechneten Gitterkonstanten sind in Abhängigkeit der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  in Abb. 3-72 dargestellt. Ein Vergleich der Gitterkonstanten mit den Literaturwerten von Korund und Eskolait zeigte, dass diese unabhängig von der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  zwischen den theoretischen Werten lagen. Eine Wärmebehandlung mit einer maximalen Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1200 °C führte zu einer Reduktion der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$ .

## B) Mikrohärtete

In Abb. 3-73 ist die Mikrohärtete von Al-Cr-O-N-Schichten nach einer Wärmebehandlung im Temperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C dargestellt.

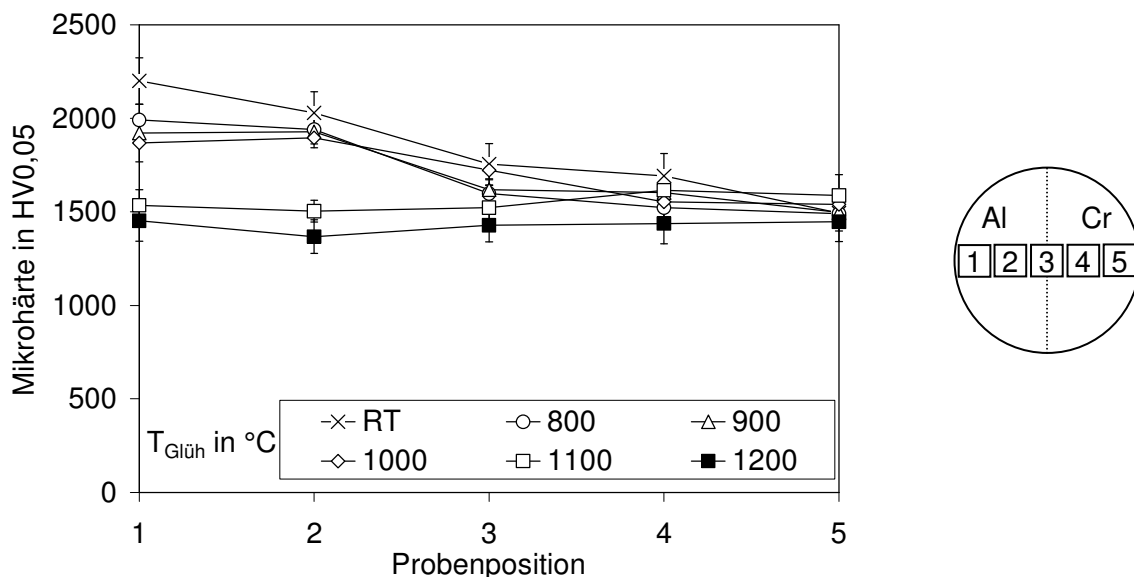


Abb. 3-73: Mikrohärtete nach Vickers von geprüften Al-Cr-O-N-Schichten ( $T_S = 500$  °C,  $U_S = 0$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,81$  Pa,  $\Delta N_{\text{abs}} = 50$  sccm).

Die Mikrohärtete der ungeprüften Proben wurde in Kapitel 3.4.1 erläutert und beschrieben. Bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 800 °C bis 1000 °C der Al-reichen Schichten nahm die Mikrohärtete nach Vickers von  $2200 \pm 124$  HV0,05 auf Werte zwischen  $1868 \pm 101$  HV0,05 und  $1991 \pm 85$  HV0,05 ab. Eine Wärmebehandlung bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1100 °C führte zu einer weiteren Abnahme der Mikrohärtete auf  $1535 \pm 84$  HV0,05. Auf der Cr-reichen Seite änderte sich die Mikrohärtete der Schichten aufgrund einer Wärmebehandlung mit Glühtemperaturen  $T_{\text{Glüh}}$  zwischen 800 °C und 1200 °C nicht, denn die Werte der Mikrohärtete überlappten innerhalb der Standardabweichung.

## 4 Diskussion

In dieser Arbeit wurden Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten mittels reaktiver Hochleistungskathodenzerstäubung in der Laboranlage vom Typ Leybold Z 550 sowohl mit einem segmentierten Target als auch mit monolithischen Targets hergestellt. Es wurden in der Industrieanlage vom Typ Hauzer HTC 1000 Al-Cr-O-Schichten mittels dualer Hochleistungskathodenzerstäubung mit monolithischen Targets abgeschieden. Im ersten Teil der Diskussion werden die beiden PVD-Anlagen miteinander verglichen. Im zweiten Teil werden die Ergebnisse zur Konstitution, zur Mikrostruktur und zu ausgewählten Eigenschaften diskutiert.

### 4.1 Vergleich der PVD-Anlagen

In Tab. 4-1 ist ein Vergleich der Laboranlage Leybold Z 550 und der Industrieanlage Hauzer HTC 1000 dargestellt. Die Leistungsdichte des Targets in der Laboranlage war ca. 49 % größer als in der Industrieanlage. In der Laboranlage führte dies in Kombination mit dem geringeren Abstand von Target- zu Substratoberfläche und den unterschiedlichen Abscheidebedingungen (stationär im Vergleich zur zeitlich inhomogenen Beschichtung aufgrund der 2-fach Rotation) zu anderen Anregungszuständen bzw. höheren kinetischen Energien der Teilchen im Plasma. In beiden Anlagen war die thermische Energie der Teilchen aufgrund einer ähnlichen Substrattemperatur  $T_S$  nahezu gleich groß.

	Leybold Z 550	Hauzer HTC 1000
Generatortyp	HF	DMS
Frequenz des Generators	13,56 MHz	0,02 MHz bis 0,10 MHz
Targets	segmentiert und monolithisch	monolithisch
Targetgröße	Durchmesser 75 mm, Dicke 6 mm	12 x 161 x 821 mm <sup>3</sup>
Leistung	0,5 kW	20 kW
Anzahl der Targets	1	2
Leistungsdichte	11,3 W/cm <sup>2</sup>	7,6 W/cm <sup>2</sup>
Substratvorspannungstyp	HF	gepulst unipolar
Substratvorspannung $U_S$	0 bis -300 V	-1 V bis -200 V
Substrattemperatur $T_S$	500 °C	550 °C
Restgasdruck	$< 8 \cdot 10^{-6}$ mbar	$< 4 \cdot 10^{-5}$ mbar
Arbeitsgas	Argon	Argon
Reaktivgase	Sauerstoff und Stickstoff	Sauerstoff
Ätzprozess	Ar-Ionen mit ca. 200 eV	Ti-Ionen mit ca. 1000 eV
Tellergröße	Durchmesser 75 mm	Durchmesser 640 mm, Höhe 670 mm
Abstand Target - Substrat	40 mm	$\geq 200$ mm
Substratrotation	nein	2-fach

Tab. 4-1: Vergleich der Labor- (Leybold Z 550) und der Industrieanlage (Hauzer HTC 1000). Die Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis erläutert.

Die Abhängigkeit der Aufwachsrate vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis und der Substratvorspannung  $U_S$  wurde in der Laboranlage für die Al-Cr-O-Schichten untersucht. In der Laboranlage zeigte sich bei Verwendung des segmentierten Targets eine maximale Aufwachsrate auf der



zentralen Pos. 3 und eine Abnahme der Aufwachsrate mit einer betragsmäßig zunehmenden Substratvorspannung  $U_S$  aufgrund eines Zerstäubungsprozesses auf der Substratoberfläche. Die Aufwachsrate war bei Verwendung des segmentierten Targets auf der Cr-reichen Seite geringfügig höher als auf der Al-reichen Seite. Die Partikelströme der Cr-Targethälfte und der Al-Targethälfte durchmischten sich im Plasma aufgrund von Streuung und es kam in Abhängigkeit der Position unter dem segmentierten Target zu einem Gradienten in dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis. Bei den Al-Cr-O-Schichten, die mit monolithischen Targets abgeschieden wurden, war die maximale Aufwachsrate unabhängig vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis und wurde lediglich von der Substratvorspannung  $U_S$  beeinflusst. Ramm [219] untersuchte die Prozesse an der Oberfläche von monolithischen Al-Cr-Targets nach einem Verdampfungsprozess durch einen Lichtbogen und konnte bei einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,3 ein Inselwachstum nachweisen, wohingegen kein solches Wachstum bei reinen Al- oder Cr-Targets beobachtet werden konnte. Es bildeten sich zum einen oxidische Oberflächen, zumindest partiell, und zum anderen blieben diese metallisch. Diese verschiedenen Prozesse an der Oberfläche von monolithischen und segmentierten Targets könnten zu den unterschiedlichen Ergebnissen in Bezug auf die Aufwachsraten geführt haben, denn die Zerstäubungsraten von oxidischen Oberflächen waren deutlich geringer als die von metallischen Oberflächen.

## 4.2 Konstitution, Mikrostruktur und Eigenschaften der Schichten

In diesem Kapitel werden die Konstitution, Mikrostruktur und ausgewählte Eigenschaften der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten miteinander verglichen.

### Konstitution und Mikrostruktur

Al-Cr-O-Schichten wurden mit segmentierten und monolithischen Targets in der Laboranlage abgeschieden. Die chemische Zusammensetzung der Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schichten wurde mit einer Summenformel vom Typ  $(Al_{1-x}, Cr_x)_{2+\delta}O_3$  bzw.  $(Al_{1-x}, Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y}, N_y)_3$  beschrieben. Bei den Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten, die mit einem variablen Gesamtgasfluss abgeschieden wurden, war der Parameter  $\delta$  mit Werten zwischen -0,17 und 0,07 gering. Dieser Parameter wich bei den Schichten, die mit einem konstanten Gesamtgasfluss abgeschieden wurden, teilweise stark vom idealen Wert ab. Bei diesen Schichten wurde die chemische Zusammensetzung mit einer Summenformel vom Typ  $(Al_{1-x}, Cr_x)_{1+\theta}(O_{1-y}, N_y)$  beschrieben.

Das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der Al-Cr-O-Schichten stieg bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V entsprechend der Position unter dem segmentierten Target monoton an und variierte zwischen 0,29 und 0,75. Bei Verwendung des monolithischen Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 in der Laboranlage und einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 betrug das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der Schichten 0,48. Das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der Schichten nahm bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V auf 0,43 und bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V auf 0,38 ab. Die Reduktion des Chrom-Anteils in diesen Schichten wurde durch den mittels Substratvorspannung  $U_S$  induzierten Zerstäubungsprozess auf der Schichtoberfläche aufgrund von Rückspütern hervorgerufen, denn die Zerstäubungsausbeute ([220,221], Anzahl der zerstäubten Teilchen pro auftreffendem Argon-Ion) von  $Al_2O_3$  war mit 0,18 bei  $E_{Ar^+} = 600$  eV geringer als die von  $Cr_2O_3$  mit 0,25 bei  $E_{Ar^+} = 400$  eV. Analysen der chemischen Zusammensetzung zeigten bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0, dass durch eine Erhöhung des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses der monolithischen Targets auch das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis in den Al-Cr-O-Schichten anstieg. Das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis hing bei den Schichten der Industrieanlage nicht von der Substratvorspannung  $U_S$  ab. Eine Variation des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  der Al-Cr-O-N-Schichten bei einem variablen Gesamtgasfluss

fürhte zu geringen Veränderungen des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses. Dieses deutete auf ein konstantes Verhältnis der Zerstäubungsausbeuten von der Al-Targethälfte und der Cr-Targethälfte hin. Bei einem konstanten Gesamtgasfluss kam es zu einem Anstieg des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses mit dem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  auf den jeweiligen Probenpositionen. Somit stieg die Zerstäubungsausbeute der Cr-Targethälfte im Vergleich zur Al-Targethälfte an.

Die betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  von 0 auf bis zu -200 V führte zu einer höheren kinetischen Energie der Ar-Ionen, so dass diese während der Abscheidung zunehmend in die Schicht inkorporiert wurden. In der Laboranlage führte eine Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V zu einer Einlagerung von 0,2 At.% Ar, wohingegen in der Industrieanlage bei derselben Substratvorspannung  $U_S$  mit 1,6 At.% deutlich mehr Argon in die Schichten eingebracht wurde. Um diesen Effekt detailliert zu beschreiben, wäre Plasmadiagnostik notwendig gewesen um zum Beispiel den Ionisationsgrad oder die Energien der Teilchen miteinander vergleichen zu können. Eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  führte an beiden Anlagen zu einer zunehmenden Inkorporation von Argon. Weiterhin war die Sauerstoff-Konzentration der Al-Cr-O-N-Schichten bei einem variablen Gesamtgasfluss nahezu konstant bei 60 At.%, wohingegen die Sauerstoff-Konzentration bei einem konstanten Gesamtgasfluss von ungefähr 60 At.% bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 24,6 % auf 0,2 At.% bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 100 % abnahm. Bei einem variablen Gesamtgasfluss stieg die Stickstoff-Konzentration in den Schichten monoton mit einem zunehmenden Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  an. In dieser Serie betrug die maximale Stickstoff-Konzentration 2,0 At.% und war somit deutlich kleiner als die maximale Stickstoff-Konzentration von 39,6 At.% bei einem konstanten Gesamtgasfluss. Bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 69 sccm war das Verhältnis von Stickstoff- zu Sauerstoffgasfluss mit 69 sccm/9,4 sccm  $\approx 7$  wesentlich größer als das Verhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff in der Al-Cr-O-N-Schicht mit 2,0 At.%/60,2 At.%  $\approx 0,03$ . Die freien Enthalpien für die Bildung von AlN und CrN der Metall-Gas-Reaktionen waren im thermodynamischen Gleichgewicht bei derselben Temperatur betragsmäßig kleiner als diejenigen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Abb. 1-12). Diese Daten waren nur für Reaktionen im thermodynamischen Gleichgewicht gültig und berücksichtigten nicht die kinetischen Energien der Ionen bzw. Atome während des PVD-Beschichtungsprozesses und die Besonderheiten der Keimbildung bzw. des Schichtwachstums unter diesen Bedingungen. Trotzdem zeigte sich in den Experimenten entsprechend den thermodynamischen Daten die bevorzugte Bildung von Oxid-Phasen. Durch eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  nahm die Inkorporation von Stickstoff in die Schichten zu und bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -200 V wurden 6,5 At.% Stickstoff in eine Al-reiche Schicht (Pos. 1) und 4,9 At.% Stickstoff in eine Cr-reiche Schicht (Pos. 5) bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm eingelagert. Mit einer zunehmenden Inkorporation von Stickstoff in die Schichten nahm die Sauerstoff-Konzentration ab, so dass die Summe aus beiden Konzentrationen nahezu konstant bei 60 At.% blieb.

Es wurden die Bindungsverhältnisse der Al-Cr-O-N-Schichten untersucht. Hierbei erwies es sich als problematisch, dass die Unterschiede der N1s-Bindungsenergien in den Verbindungen AlN und CrN sehr gering waren. Ein Vergleich der Ergebnisse von Al-reichen Schichten (Pos. 1), die mit einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 75,1 % und 81,2 % abgeschieden wurden, zeigte trotz der deutlich unterschiedlichen Stickstoff-Konzentrationen in den Schichten von 1,3 At.% bzw. 28,2 At.% nahezu keine Veränderung der N1s-Bindungsenergie. Dies zeigte, dass Stickstoff unabhängig von der absoluten Konzentration sowohl an Aluminium und als auch an Chrom gebunden war. Weiterhin zeigte sich keine

systematische Verschiebung der Bindungsenergie von Stickstoff durch eine Variation des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses. Ein Vergleich der ermittelten N1s-Bindungsenergien und den Literaturdaten deutete an, dass Stickstoff vorzugsweise an das Element Chrom gebunden wurde.

### Thermodynamische Betrachtung

Im thermodynamischen Gleichgewicht besitzt die freie Enthalpie  $G = H - TS_E = G_{\min}$  mit  $H$  der Enthalpie,  $T$  der Temperatur und  $S_E$  der Entropie ein Minimum. Im thermodynamischen Ungleichgewicht gilt  $G = H - TS_E = G_{\min} + \Delta G$ , wobei  $\Delta G$  ein Maß für den Ungleichgewichtsgrad darstellt. Für die freie Enthalpie gilt nach [17]

$$G(x_A, x_B, T) = x_A G_A(T) + x_B G_B(T) + R_M T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + G_E(x_A, x_B, T) \quad (4.1)$$

mit

$$\begin{aligned} x_A + x_B &= 1 \\ x_A, x_B &= \text{Molenbrüche der Stoffe A und B} \\ G_{A,B} &= \text{freie Enthalpie der reinen Stoffe A bzw. B} \\ R_M &= \text{Gaskonstante } (R_M = 8,3143 \text{ J/(K}\cdot\text{Mol)}) \\ G_E &= \text{Restglied.} \end{aligned}$$

Das Restglied  $G_E(x_A, x_B, T)$  beschreibt die Abweichung vom Idealfall  $G_E(x_A, x_B, T) = 0$  und das Produkt  $-R_M(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$  beschreibt die Mischungsentropie  $S_M$  eines Zweiphasengemischs. Für den Fall der Entmischung und der Bildung von zwei Phasen mit gleicher Kristallstruktur kann eine spinodale Entmischung d.h. eine spontane Energieerniedrigung ohne Keimbildung erfolgen. Es kommt zu einem spontanen Zerfall in zwei Phasen für den Fall dass

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_T < 0 \quad (4.2)$$

ist, wobei  $\mu$  das chemische Potential bezeichnet. Dabei verläuft die Diffusion in Richtung steigender Konzentration d.h. anfänglich vorhandene Konzentrationsschwankungen werden verstärkt. Durch die Berechnung der reellen Nullstellen von Gl. (4.2) können Bereiche der spinodalen Entmischung analytisch berechnet werden. Das Restglied  $G_E$  wird durch den Redlich-Kister-Ansatz approximiert ([154] und Tab. 4-2). Dabei gilt

$$G_E(x_A, x_B, T) = x_A x_B (L_0(T) + L_1(T)(2x_B - 1)) \quad (4.3)$$

mit

$$L_{0,1} = \text{thermodynamische Parameter.}$$

Druck	Thermodynamischer Parameter	Referenz
1 bar	$L_0(T) = 47402 \text{ J/Mol} - 20,065 \cdot T \text{ J/(Mol}\cdot\text{K)}$	[154]
	$L_1(T) = -44586 \text{ J/Mol} + 20,516 \cdot T \text{ J/(Mol}\cdot\text{K)}$	
1000 bar	$L_0(T) = 17299 \text{ J/Mol} + 2,26 \cdot T \text{ J/(Mol}\cdot\text{K)}$	[151]
	$L_1(T) = -1486 \text{ J/Mol} + 0,1 \cdot T \text{ J/(Mol}\cdot\text{K)}$	

Tab. 4-2: Thermodynamische Parameter  $L_0$  und  $L_1$  bei einem Druck von 1 bar und 1000 bar in Abhängigkeit der Temperatur  $T$ .

Bei dem Druck von 500 bar wurde zwischen den thermodynamischen Parametern von Besmann [154] und Degterov und Pelton [151] linear interpoliert. Die freie Enthalpie des einphasigen Mischkristalls kann bei 25 °C, einem Druck von 1 bar und einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 aus Gl. (4.1) und (4.3) berechnet werden.

$$G(x_A, x_B, T) = x_A G_A(T) + x_B G_B(T) + R_M T (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B (L_0(T) + L_1(T)(2x_B - 1)) \quad (4.4)$$

Mit den freien Enthalpien für die Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aus Tab. 1-9 folgt aus Gleichung (4.4)  $G(x_A = 0,5, x_B = 0,5, T = 298,15 \text{ K}) = -1328 \text{ kJ/Mol}$ . Die freie Enthalpie des zweiphasigen Mischkristalls kann bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  und bei einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,5 durch lineare Interpolation der freien Enthalpien von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  berechnet werden (Tab. 1-9). Die Berechnung ergab mit  $-1337 \text{ kJ/Mol}$  für das Zweiphasengemisch einen deutlich geringeren Wert als für den einphasigen Mischkristall mit  $-1328 \text{ kJ/Mol}$ . Die beiden Gleichungen (4.1) und (4.3) in Kombination mit der Bedingung

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_T = 0 \quad (4.5)$$

führten zu der folgenden kubischen Gleichung in Normalform:

$$x^3 + \frac{L_0 - 9L_1}{6L_1} x^2 + \frac{3L_1 - L_0}{6L_1} x + \frac{8,31 \cdot T}{12L_1} = 0 \quad (4.6)$$

Mit den cardanischen Formeln können die beiden reellen Nullstellen mit  $0 < x < 1$  für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur berechnet werden. Aus der Bedingung, dass es nur eine reelle Nullstelle für  $0 < x < 1$  gibt, kann die kritische Temperatur abgeleitet werden. Eine analytische Berechnung der kritischen Temperatur ist nicht möglich. In Abb. 4-1 ist  $G_E(x_A, x_B, T) - TS_M(x_A, x_B)$  bei einem Druck von 1 bar und einer Temperatur  $T$  von  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1295 \text{ }^\circ\text{C}$  dargestellt, dabei entsprach  $x_B$  dem Molbruch von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in dem Zweiphasengemisch aus rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [154].

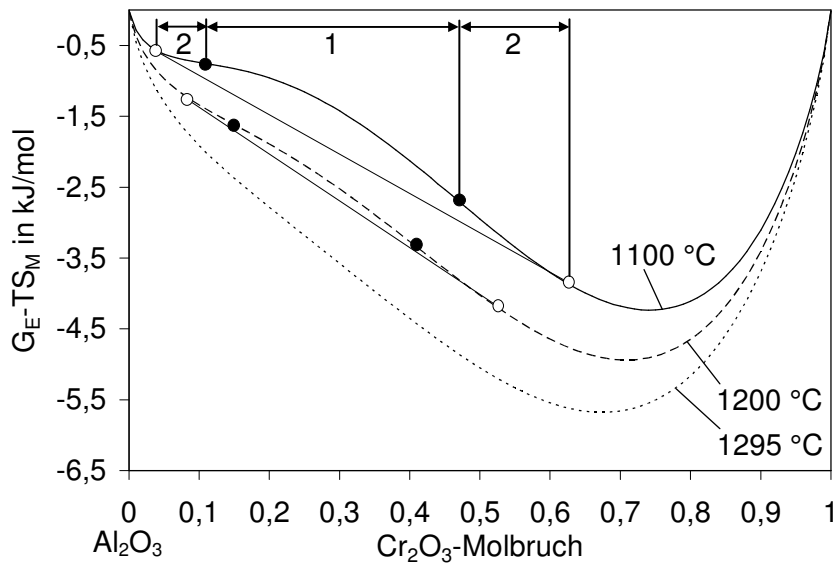
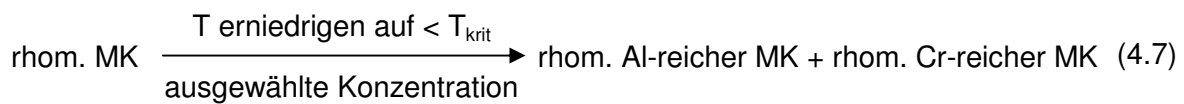


Abb. 4-1:  $G_E(x_A, x_B, T) - TS_M(x_A, x_B)$  ist bei einem Druck von 1 bar in Abhängigkeit der Temperatur und des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Molbruchs dargestellt (nach Besmann [154]).

Die freien Enthalpien von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wurden in Abb. 4-1 vernachlässigt. Bei einer Temperatur oberhalb von  $1295 \text{ }^\circ\text{C}$  lag eine stabile einphasige Lösung vor. Bei Temperaturen von  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  zeigten sich Bereiche zwischen den beiden weiß ausgefüllten kreisförmigen Markierungen, in denen sich der einphasige rhomboedrische  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ -Mischkristall (MK) in einen Cr-reichen MK und in einen Al-reichen MK entmischte, denn die freie Enthalpie war entlang der eingezeichneten Tangenten geringer als für den einphasigen rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ -Mischkristall (Bereiche 1 und 2 in Abb. 4-1). Zwischen den beiden weiß ausgefüllten kreisförmigen Markierungen und außerhalb der beiden schwarz ausgefüllten kreisförmigen Markierungen (Bereiche 2 in Abb. 4-1) kam es zu einer Ausschei-

dung aufgrund der klassischen heterogenen Keimbildung und anschließendem Keimwachstum (metastabile Phase) [222]. Die Bildung von zwei Phasen mit geringen Konzentrationsunterschieden zur ursprünglichen Phase führte zu einem Anstieg der freien Enthalpie. Der Konzentrationsunterschied durch die Keimbildung musste so groß werden, dass eine weitere Konzentrationsverschiebung zu einer Erniedrigung der freien Enthalpie führte [222]. Weiterhin musste eine Phasengrenzfläche gebildet werden und eventuell Verzerrungsenergie aufgebracht werden. Zwischen den beiden schwarz ausgefüllten kreisförmigen Markierungen (Bereich 1 in Abb. 4-1) nahm das chemische Potential mit zunehmender Konzentration an Cr-Ionen ab, so dass ein spontaner Zerfall aufgrund einer spinodalen Entmischung eintrat (instabile Phase). Im Falle einer hohen Abkühlungsgeschwindigkeit kann der Bereich der metastabilen Phase auch für andere Konzentrationen übersprungen werden und es kommt zu einer spinodalen Entmischung [222]. Nach dem Zustandsdiagramm aus Abb. 1-11 müsste der einphasige MK in Abhängigkeit des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses bzw. der Temperatur in eine Al-reiche und eine Cr-reiche rhomboedrische Phase zerfallen:



Experimentell wurde eine solche Ausscheidung bzw. Entmischung weder bei Raumtemperatur noch bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C beobachtet. Die Abhängigkeit der Temperatur bzw. des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses des kritischen Punktes vom Druck ist in Tab. 4-3 dargestellt.

Druck	Temperatur des krit. Punktes	Cr/(Al+Cr)-Verhältnis des krit. Punktes
1 bar	1295,0 °C	0,27
500 bar	1189,5 °C	0,31
1000 bar	945,4 °C	0,45

Tab. 4-3: Abhängigkeit der Temperatur bzw. des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses des kritischen Punktes der Al-Cr-O-Schichten vom Druck.

Die kritische Temperatur der Mischungslücke wird in diesem Modell durch kompressive Eigenspannungen zu geringeren Werten verschoben, so dass der einphasige Mischkristall tendenziell bis zu niedrigeren Temperaturen stabilisiert werden sollte. In Abb. 4-2 wird die Abhängigkeit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Zustandsdiagramms vom Druck dargestellt. Unter Vernachlässigung der grundsätzlichen Betrachtung, dass Zustandsdiagramme nur Gleichgewichtszustände beschreiben, und alle Prozesse während des PVD-Schichtwachstums fernab des Gleichgewichts stattfinden, könnte folgende Diskussion geführt werden. Es wurde gezeigt, dass die kritische Temperatur im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Zustandsdiagramm von 1295 °C bei einem Druck von 1 bar ( $10^{-3}$  GPa) auf 945,5 °C bei einem Druck von 1000 bar ( $10^{-1}$  GPa) reduziert werden kann. Die kompressiven Eigenspannungen der Al-Cr-O-Schichten überschreiten den maximalen Druck im Zustandsdiagramm von  $10^{-1}$  GPa deutlich. Zu beachten ist, dass der Druck in den Schichten aufgrund der Eigenspannungen anisotrop und nicht statisch ist. Weiterhin entstehen die Eigenspannungen und damit der resultierende Druck im Gitter und werden nicht von außen aufgebracht. Die kritische Temperatur des Entmischungsbereichs kann durch die Eigenspannungen reduziert werden, was die Bildung eines einphasigen rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ -Mischkristalls unterstützt hätte. Die maximale Temperaturdifferenz, die durch den PVD-Beschichtungsprozess überwunden werden muss, ist die Differenz aus der Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C und der kritischen Temperatur. Die Erhö-

hung der Spannungen von  $10^{-3}$  GPa auf  $10^{-1}$  GPa reduziert die maximale Temperaturdifferenz von 795 K auf 445,5 K. Neben der thermischen Energie durch die Substrateheizung und der kinetischen Energie durch das Plasma müssen somit auch die Wechselwirkungen mit möglichen Eigenspannungen in der Schicht bei der Diskussion der Mikrostruktur berücksichtigt werden.

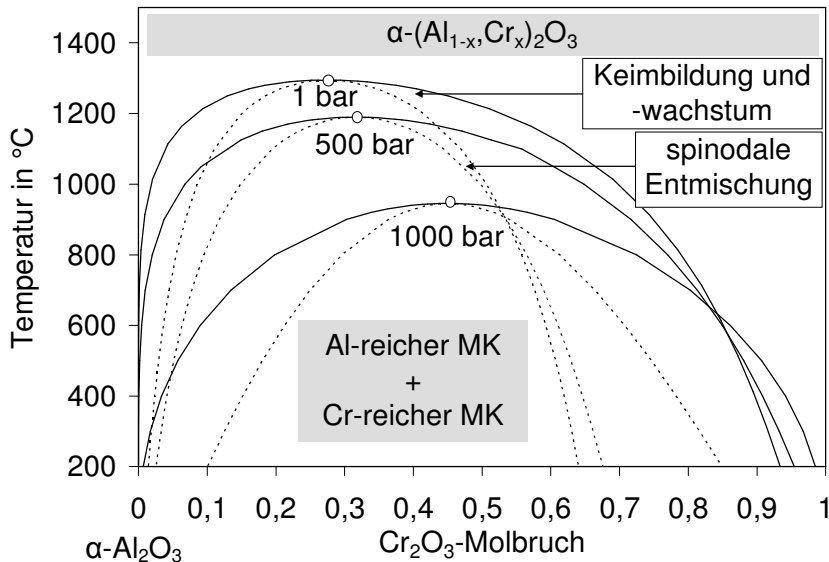
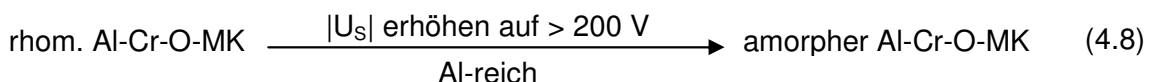


Abb. 4-2: Al-Cr-O- Zustandsdiagramm bei 1 bar, 500 bar und 1000 bar (in Anlehnung an [151,154]). Die kritischen Punkte sind mit einem Kreis markiert.

### PVD-Diagramme

In Abb. 4-3 sind schematische PVD-Diagramme der Al-Cr-O-Schichten dargestellt. In Abb. 4-3 (a) ist die Abhängigkeit der Mikrostruktur der Al-Cr-O-Schichten aus der Laboranlage bei Verwendung der Substratvorspannung  $U_s$ , des segmentierten Targets und von HM-Substraten dargestellt. Schichten, die mit einem segmentierten Target in der Laboranlage bei einer Substratvorspannung  $U_s$  von 0 abgeschieden wurden, wuchsen unabhängig vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis als rhomboedrische Al-Cr-O-Phase auf. Nach dem  $Al_2O_3$ - $Cr_2O_3$ -Zustandsdiagramm aus Abb. 1-11 hätte sich bei einer Substrattemperatur  $T_s$  von 500 °C im thermodynamischen Gleichgewicht ein Zweiphasengemisch aus einem Al-reichen und einem Cr-reichen rhomboedrischen Mischkristall bilden müssen. Die Energien bzw. die Anregungszustände der schichtbildenden Teilchen und die hohen Abkühlgeschwindigkeiten während der Hochleistungskathodenzerstäubung führten zur Keimbildung und zum Schichtwachstum einer rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+δ}O_3$ -Phase bei einer Substratvorspannung  $U_s$  im Bereich von -200 V bis 0. Bei einer Substratvorspannung  $U_s$  von -300 V wurde auf der Al-reichen Seite eine röntgenamorphe Schicht abgeschieden. Das kristalline rhomboedrische Al-Cr-O-Gitter wurde durch den Ionenbeschuss zerstört. Damit erfolgte die Reaktion:



Bei den Al-reichen Schichten (Pos. 1) zeigte sich in den XRD-Kurven eine deutliche Abnahme der Intensität der Al-Cr-O-Reflexe aufgrund einer betragsmäßigen Erhöhung der Substratvorspannung  $U_s$ , wohingegen Cr-reiche Schichten (Pos. 5) ausgeprägte Al-Cr-O-Reflexe selbst bei einer Substratvorspannung  $U_s$  von -300 V zeigten. Dies deutet an, dass das rhomboedrische  $Al_2O_3$ -Gitter instabiler gegenüber Ionenbeschuss ist, als das  $Cr_2O_3$ -Gitter.

In Abb. 4-3 (b) ist die Abhängigkeit der Mikrostruktur der Al-Cr-O-Schichten aus der Laboranlage von der Substratvorspannung  $U_S$  bei Verwendung von monolithischen Targets dargestellt. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 und einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,5 des monolithischen Targets bildete sich eine röntgenamorphe Schicht. Eine Abscheidung von monolithischen Targets mit einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,6 bzw. 0,7 führte zu kristallinen Schichten.

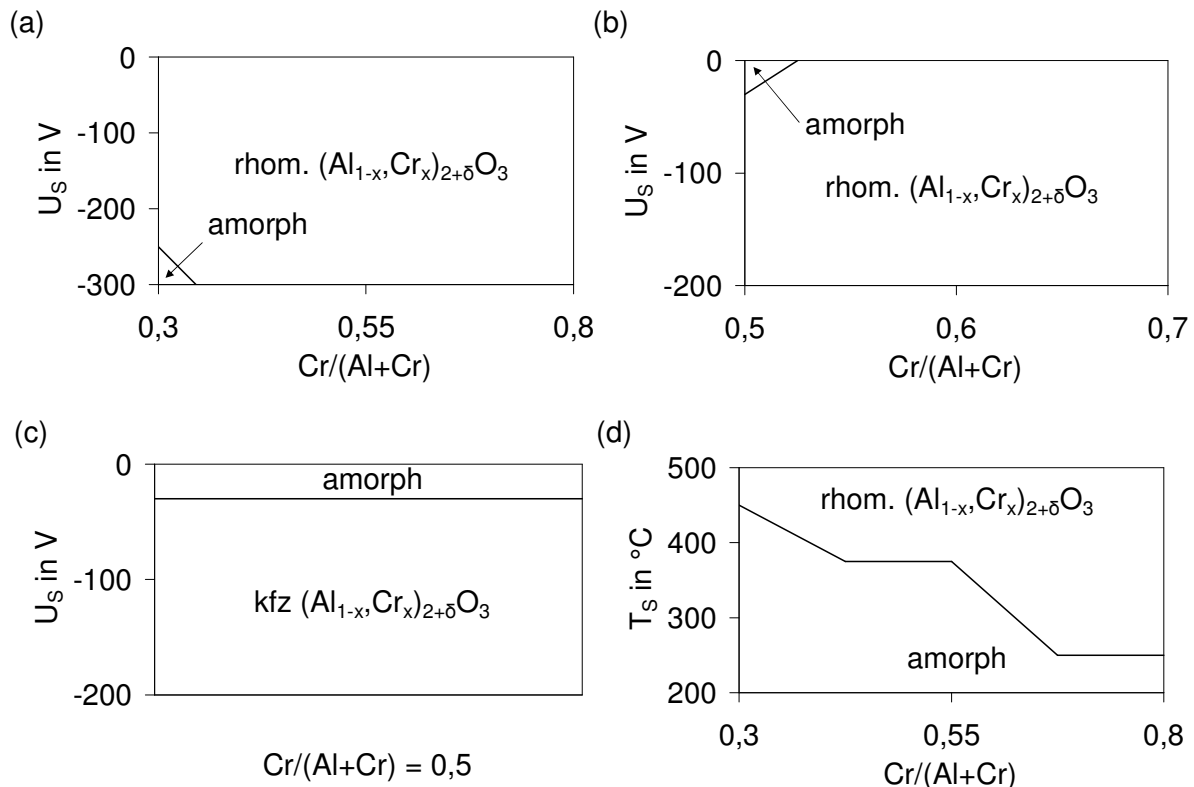
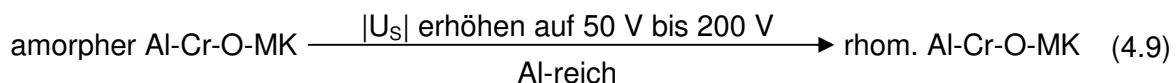


Abb. 4-3: Schematische Darstellung der PVD-Diagramme von Al-Cr-O-Schichten auf Hartmetall-Substraten in Abhängigkeit (a) der Substratvorspannung  $U_S$  beim segmentierten Target in der Laboranlage, (b) der Substratvorspannung  $U_S$  beim monolithischen Target in der Laboranlage, (c) der Substratvorspannung  $U_S$  beim monolithischen Target in der Industrieanlage und (d) der Substrattemperatur  $T_S$  beim segmentierten Target in der Laboranlage [223].

Das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V bzw. von -200 V führte bei Verwendung des monolithischen Targets mit einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,5 zur Bildung einer kristallinen Schicht in der rhomboedrischen Phase entsprechend der Reaktion:



Die Abscheidung von Al-Cr-O-Schichten mit einer Substratvorspannung  $U_S$  von -100 V bzw. -200 V ergab bei Verwendung eines monolithischen Targets mit einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis von 0,6 bzw. 0,7 ein deutlicheres Bild. In den Untersuchungen mittels XRD wiesen solche Schichten mehrere Reflexe einer rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase auf. Die Ergebnisse der Schichtabscheidung unter Verwendung des segmentierten Targets mussten nicht zwangsläufig mit den Ergebnissen von monolithischen Targets bei ähnlichen Prozessparametern übereinstimmen, denn die Prozesse an den Oberflächen der Targets konnten sich deutlich unterscheiden. Zur Erläuterung soll nochmals die Untersuchung von Ramm [219] dienen.

Neben den oben bereits beschriebenen Effekten an der Targetoberfläche wurden im Plasma negativ geladene Sauerstoff-Ionen gebildet. Für den Fall, dass der Betrag der Substratvorspannung  $U_S$  kleiner war als der Betrag der Targetspannung  $U_T$  (in dieser Arbeit ungefähr -260 V), wurden die negativ geladenen Sauerstoff-Ionen auf die Substratoberfläche über die Potentialdifferenz  $|U_T - U_S|$  beschleunigt. Der Beschuss mit den energiereichen Sauerstoff-Ionen nahm somit mit zunehmendem Betrag der Substratvorspannung  $U_S$  ab. Diese energiereichen Sauerstoff-Ionen wurden durch oxidierte Teile der Targetoberfläche gebildet [107,224]. Ramm zeigte, dass der oxidierte Teil der Targetoberfläche bei den monolithischen Targets und bei dem segmentierten Target unterschiedlich groß war und somit der Anteil an energiereichen negativ geladenen Sauerstoff-Ionen. Auf Basis solcher Betrachtungen lassen sich die nachgewiesenen Unterschiede in dem Schichtwachstum zwischen den Targets erklären.

Aus den XRD-Kurven wurde die Korngröße ermittelt. Diese stieg bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0, einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C und Verwendung des segmentierten Targets mit einem zunehmenden Cr/(Al+Cr)-Verhältnis in den Schichten von 7,8 nm auf 38,4 nm an (Abb. 3-21). Die Zunahme der Korngröße durch die Zugabe von Cr ist auch aus der Literatur von heißgepressten Al-Cr-O-Keramiken bekannt [182]. Weiterhin wird dadurch die Aussage aus der Literatur unterstützt, dass sich eine kristalline  $Cr_2O_3$ -Schicht bei einer wesentlich geringeren thermischen und/oder kinetischen Energie bildet als eine kristalline rhomboedrische  $Al_2O_3$ -Schicht [96]. Im Vergleich zu  $U_S = 0$  führte das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  im Bereich von -100 V bis -300 V bei Al-reichen Schichten zu keiner Veränderung der Korngröße und jedoch bei Cr-reichen Schichten zu einer Abnahme der Korngröße (Abb. 3-10). Brill [92] stellte Schichten mittels Lichtbogenverdampfung in der rhomboedrischen  $\alpha$ -Al-Cr-O-Phase her und zeigte, dass bei einem zusätzlichen Ionenbeschuss die Substrattemperatur  $T_S$  während des Abscheidungsprozesses abgesenkt werden konnte (Abb. 1-9). Die Lichtbogenverdampfung führt zu einem deutlich höheren Ionisationsgrad der Metall-Ionen als die Hochleistungskathodenzerstäubung, bei der fast ausschließlich Metall-Atome im Plasma vorhanden sind [225]. Der zusätzliche Beschuss der Schichtoberfläche mit den Metall-Ionen führt zu einem Anstieg der kinetischen Energie der schichtbildenden Teilchen und somit zu einem Anstieg der für das Wachstum verfügbaren Energie. Dadurch konnte die zugeführte thermische Energie bzw. die Substrattemperatur  $T_S$  während der Abscheidung reduziert werden und es bildeten sich trotzdem kristalline rhomboedrische  $\alpha$ -Al-Cr-O-Schichten. Der Beschuss mit positiv geladenen Metall-Ionen konnte zu einer direkten Subplantation aufgrund einer ansteigenden Ionenenergie führen [100]. Diese direkte Subplantation beeinflusste auch Prozesse unterhalb der Schichtoberfläche wie zum Beispiel eine Verdichtung, Defekterzeugung oder die Auflösung von Clustern. Im Gegensatz zur direkten Subplantation führte der Beschuss mit Ar-Ionen zu einer indirekten Subplantation. Die indirekte Subplantation konnte im Vergleich zur direkten Subplantation zu einer geringeren Verdichtung aufgrund von Relaxationsprozessen führen. Bei der Hochleistungskathodenzerstäubung war der Ionisationsgrad der Metalle nahezu Null und entsprechend führte eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  nicht zu einem zusätzlichen Kornwachstum, denn die durch die energetischen Ar-Ionen verursachten Effekte dominierten. Unter Umständen kam es sogar zu einem reduzierten Beschuss mit energiereichen, negativ geladenen Sauerstoff-Ionen. Bei beiden Al-Cr-O-Schichten zeigte sich in TEM-Aufnahmen ein kolumnares Schichtwachstum mit einem Säulendurchmesser von  $27 \pm 6$  nm (Pos. 2) und  $44 \pm 17$  nm (Pos. 5) [223]. Ein Vergleich mit den Analysen der Korngrößen aus der Röntgenfeinstrukturbeugung ergab dieselbe Größenordnung und eine ähnliche Abhängigkeit. Ein Vergleich der mit dem REM und dem TEM ermittelten Strukturen und deren

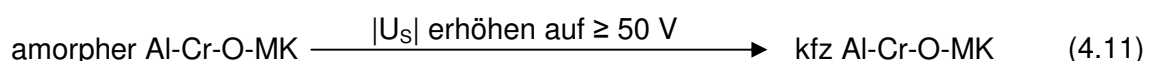


Größen zeigte, dass ein mittels REM beobachteter Stängel mit einem Durchmesser im Bereich von wenigen 100 nm aus mehreren Körnern bestehen musste.

In Abb. 4-3 (c) ist die Abhängigkeit der Mikrostruktur der Al-Cr-O-Schichten, welche in der Industrieanlage hergestellt wurden, von der Substratvorspannung  $U_S$  bei Verwendung von monolithischen Targets dargestellt. Es wurden Schichten unter Verwendung von monolithischen Targets mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,5 hergestellt. In Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_S$  zeigte sich in den XRD-Kurven dieser Schichten ein Reflex bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  zwischen 44,0 grd und 45,1 grd. Eine eindeutige Phasenanalyse konnte auf Grundlage von einem Reflex nicht durchgeführt werden. Zunächst wurde angenommen, dass es sich um den (400)-Reflex von spinell-ähnlichem  $Al_2O_3$  bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 45,863 grd handelt (PDF-Nr. 10-425). Der Radius von Cr-Ionen ist größer als der Radius von Al-Ionen. Aus diesem Grund hätte eine spinell-ähnliche  $(Al,Cr)_2O_3$ -Phase eine größere Gitterkonstante als spinell-ähnliches  $Al_2O_3$  haben müssen. Im Vergleich zu spinell-ähnlichem  $Al_2O_3$  hätte somit der (400)-Reflex einer spinell-ähnlichen  $(Al,Cr)_2O_3$ -Phase bei einem kleineren Beugungswinkel auftreten müssen. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -50 V befand sich das Maximum des Reflexes bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 44,79 grd. Dies entsprach nach der Bragg Gl. (2.2) einem Netzebenenabstand von

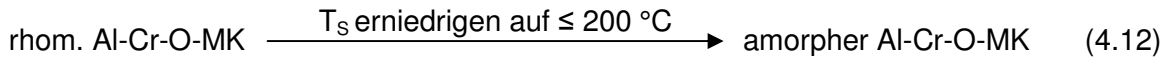
$$d_{\text{exp}} = n\lambda/2/\sin(\Theta) \approx 0,2022 \text{ nm.} \quad (4.10)$$

Der theoretische Abstand der (400)-Netzebenen von spinell-ähnlichem  $Al_2O_3$  betrug  $d_{\text{theo}} = 0,1977 \text{ nm}$ . Aus dem gemessenen Netzebenenabstand und dem theoretischen Netzebenenabstand lies sich der zu erwartende Netzebenenabstand von anderen Orientierungen des Gitters berechnen. Im Falle des Abstands der (111)-Netzebenen einer spinell-ähnlichen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase wurde in der Röntgenfeinstrukturbeugung ein Beugungswinkel  $2\Theta$  von  $2 \cdot \arcsin(n\lambda/(2d_{(111)}d_{\text{exp}}/d_{\text{theo}})) \approx 19,01 \text{ grd}$  mit  $d_{(111)} = 0,456 \text{ nm}$  erwartet. Mittels XRD wurden Texturmessungen bei einem Beugungswinkel  $2\Theta$  von 19,01 grd durchgeführt. Dieselben Berechnungen und Messungen wurden auch für den (311)- und (222)-Reflex durchgeführt. In keiner dieser drei Texturmessungen konnte ein entsprechender Reflex nachgewiesen werden. Somit kann ein Gitteraufbau entsprechend einer hypothetischen spinell-ähnlichen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase ausgeschlossen werden. Durch einen Vergleich mit der ICDD-Datenbank und mit Hilfe von Texturmessungen konnte die Bildung einer rhomboedrischen  $\alpha$ -Al-Cr-O-Phase und einer hypothetischen spinell-ähnlichen Al-Cr-O-Phase ausgeschlossen werden. Eine detaillierte Analyse der kristallinen kubischen Phase ergab eine Übereinstimmung mit einer kfz Phase, so dass es zu folgender Reaktion kam:



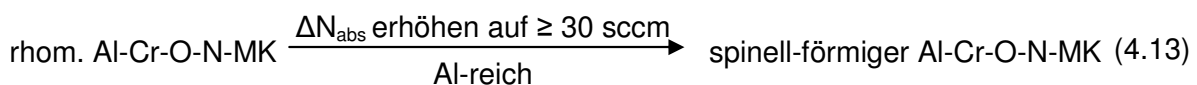
Diese kfz Phase mit einem Gitteraufbau ähnlich zu NaCl weist 1/3 strukturelle Leerstellen auf den Metallplätzen auf, um das korrekte Metall- zu Nichtmetall-Verhältnis von 2/3 zu erhalten. In einer Publikation von Khatibi [217] bzw. von Stüber [174] wurden ähnliche Ergebnisse zum Gitteraufbau von Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schichten präsentiert. Die chemische Zusammensetzung und der Gitteraufbau der Schichten von der Industrieanlage ließen sich mit der Formel kfz  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$  beschreiben. Die Aluminium- und die Chrom-Ionen waren statistisch auf den besetzten Metallplätzen verteilt. Aufgrund der in Tab. 4-1 dargestellten Unterschiede zwischen der Labor- und der Industrieanlage kann die Phasenausbildung der Al-Cr-O-Schichten erklärt werden. Die geringere Leistungsdichte, der größere Abstand von Target- zu Substratoberfläche und die instationären Abscheidungsbedingungen der Industrieanlage führten zu anderen Anregungszuständen und geringeren kinetischen Energien der

Teilchen im Plasma. Unter diesen Bedingungen war die Ausbildung einer rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase nicht möglich und es wurde die kfz  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase gebildet. In Abb. 4-3 (d) ist die Abhängigkeit der Mikrostruktur der Al-Cr-O-Schichten der Laboranlage von der Substrattemperatur  $T_S$  bei Verwendung des segmentierten Targets dargestellt. Bei einer ausreichend hohen thermischen Aktivierung aufgrund einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C bildete sich unabhängig vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis eine rhomboedrische  $\alpha$ - $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase. Auf der Al-reichen Seite bildete sich bei einer Substrattemperatur  $T_S \leq 400$  °C und auf der Cr-reichen Seite bei einer Substrattemperatur  $T_S \leq 200$  °C eine röntgenamorphe Phase entsprechend der Reaktion:



Bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 200 °C bildete sich unabhängig vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis eine röntgenamorphe Schicht. Die unzureichende thermische und kinetische Energie führte dazu, dass die Mobilität der schichtbildenden Atome zu gering war für die Bildung einer kristallinen Phase und die Al-Cr-O-Schichten in einer röntgenamorphen Phase aufwuchsen. Bei einer konstanten kinetischen plus thermischen Energie war die Korngröße der Cr-reichen rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Schichten größer als die der Al-reichen rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Schichten. Weiterhin nahm die Korngröße bei einer abnehmenden Substrattemperatur  $T_S$  ab, denn die thermische Energie wurde entsprechend verringert (Abb. 3-10). Die amorphen Schichtanteile nahmen durch die Reduktion der Substrattemperatur  $T_S$  bis zur Abscheidung einer vollkommen röntgenamorphen Schicht bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 200 °C zu.

In Abb. 4-4 (a) ist die Abhängigkeit der Mikrostruktur von **Al-Cr-O-N-Schichten** der Laboranlage vom Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  bei Verwendung des segmentierten Targets dargestellt. Als Ausgangspunkt für die Abscheidung der Al-Cr-O-N-Schichten wurde eine Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C, ein Gesamtgasdruck  $p_{Ges}$  von 0,4 Pa und eine Substratvorspannung  $U_S$  von 0 gewählt. Diese Beschichtungsparameter führten zur Bildung einer rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase auf den fünf Probenpositionen bei Verwendung des segmentierten Targets in der Laboranlage. Die Variation des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  führte bei einem variablen Gesamtgasfluss zur Untersuchung des maximal zulässigen Stickstoffgasflusses für die Keimbildung und das Schichtwachstum einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase in Abhängigkeit des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses (maximale Stabilität der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase gegenüber einer Stickstoffzugabe). Der minimal notwendige Sauerstoffgasfluss für die Keimbildung und das Schichtwachstum einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase in Abhängigkeit des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses konnte durch die Veränderung des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{rel}$  bei einem konstanten Gesamtgasfluss untersucht werden. Bei einem variablen Gesamtgasfluss kam es unabhängig vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis zur Bildung einer rhomboedrischen  $\alpha$ - $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y},N_y)_3$ -Phase bis zu einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  von 10 sccm. Eine Vergrößerung des Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs}$  führte zur Bildung einer spinell-ähnlichen Phase bei Al-reichen Schichten und zu einer rhomboedrischen Phase bei Cr-reichen Schichten:



Im  $\alpha$ - $\gamma$ -Übergangsbereich bildete sich ein Zweiphasengemisch aus einem spinell-ähnlichen Al-Cr-O-N-Mischkristall und einem rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Mischkristall.

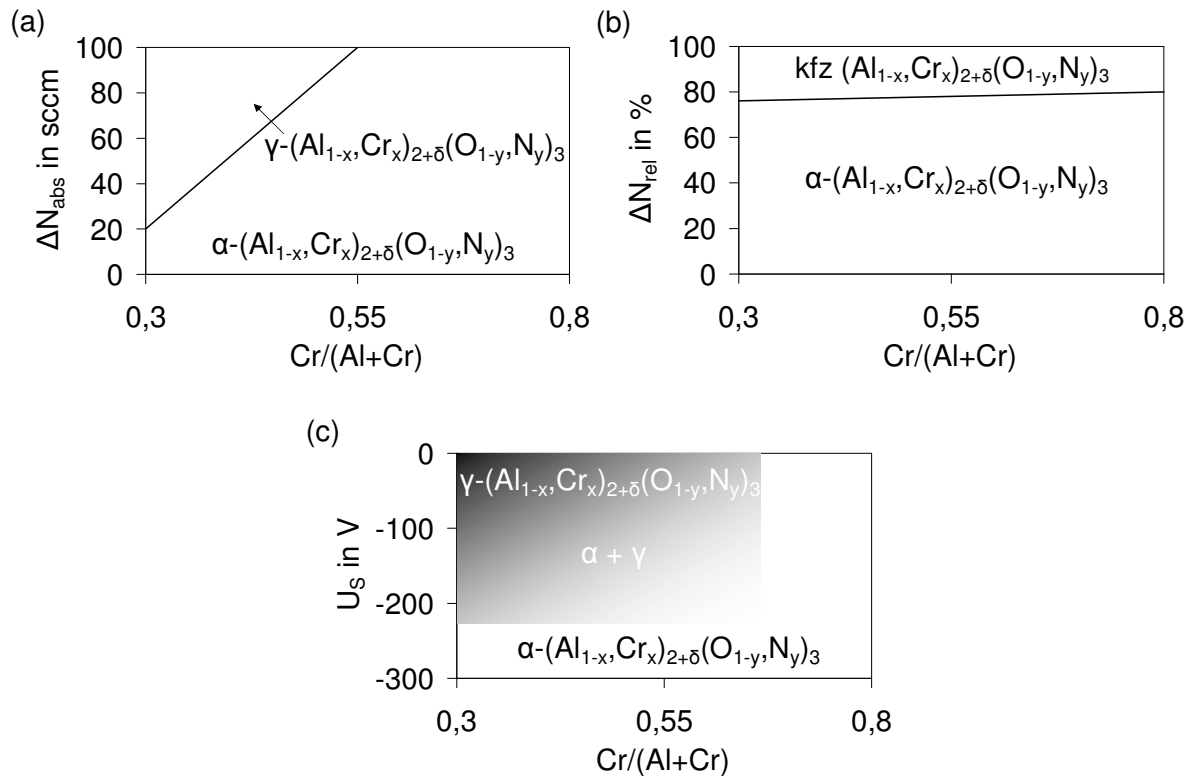
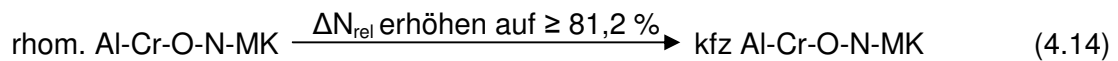


Abb. 4-4: Darstellung der PVD-Diagramme von Al-Cr-O-N-Schichten abgeschieden in der Laboranlage (a) bei einem variablen Gesamtgasfluss, (b) bei einem konstanten Gesamtgasfluss und (c) bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm in Abhängigkeit der Substratvorspannung  $U_s$  [226,227].

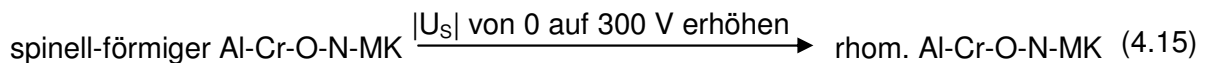
Im TEM-Elektronenbeugungsdiagramm einer Al-reichen Schicht (Pos. 1,  $\Delta N_{\text{abs}} = 30$  sccm) konnte eine spinell-ähnliche  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Phase identifiziert werden. Im Vergleich zur XRD konnte eine größere Anzahl an Netzebenen mittels Elektronenbeugung nachgewiesen werden, so dass eine eindeutige Analyse möglich war. Die Analyse des Elektronenbeugungsdiagramms einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5,  $\Delta N_{\text{abs}} = 30$  sccm) zeigte die Bildung einer rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Phase. Die Schichten zeigten ein kolumnares Wachstum mit einem Säulendurchmesser von  $22 \pm 4$  nm bei einer Al-reichen Schicht (Pos. 1) und von  $34 \pm 5$  nm bei einer Cr-reichen Schicht (Pos. 5). Eine mögliche Erklärung für den Phasenübergang einer rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Phase in eine spinell-ähnliche  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Phase ist die für die Keimbildung bzw. das Schichtwachstum der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase benötigte Mindestenergie. Ein niedriger Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  bedeutete eine große mittlere freie Weglänge der Teilchen im Plasma [107]. Somit wurde die Energie der Teilchen bzw. die Mobilität auf der Substratoberfläche erhöht und das Wachstum einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase ermöglicht. Falls die Energie der schichtbildenden Teilchen zu gering war, wurde eine spinell-ähnliche Phase gebildet. Weiterhin wurden im Plasma negativ geladene Sauerstoff-Ionen durch oxidierte Bereiche der Oberfläche des Targets gebildet [107,224]. Für den Fall, dass der Betrag der Substratvorspannungen  $U_s$  kleiner war als der Betrag der Targetspannung  $U_T$ , wurden die negativ geladenen Sauerstoff-Ionen auf die Substratoberfläche über die Potentialdifferenz  $|U_T - U_s|$  beschleunigt. Bei einem konstanten Gesamtgasfluss kam es unabhängig vom  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis zur Bildung einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase bis zu einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 75,1 %. Ein Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 78,0 % führte im Fall von Al-reichen Schichten zur Bildung einer kfz Phase und im Fall von Cr-reichen Schicht-

ten zur Bildung einer rhomboedrischen Phase. Ein Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}} \geq 81,2 \%$  führte unabhängig vom  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis zum Wachstum einer kfz Phase entsprechend der Reaktion:



Diese Phasenumwandlung einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase in eine kfz Al-Cr-O-N-Phase korrelierte mit einem deutlichen Anstieg der Stickstoff-Konzentration in den Schichten bei einer Erhöhung des Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 75,1 % auf 81,2 %. In der Literatur wurde berichtet, dass Al-Cr-N-Schichten in einer kfz Phase bei einem  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis zwischen 0,25 und 1 stabil waren [164]. Geringere Chrom-Konzentrationen führten zur Bildung einer Al-Cr-N-Schicht in einer hexagonalen Wurtzit-Phase. Eine Phasenumwandlung in eine hexagonale Wurtzit-Phase war nicht zu erwarten, da in den kfz  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{1+\theta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)$ -Phasen das  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis größer als 0,43 war.

Bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm und einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 kam es bei Cr-reichen Schichten zur Bildung einer rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase und bei Al-reichen Schichten zur Bildung einer spinell-ähnlichen Al-Cr-O-N-Phase (Abb. 4-4 (c)). Auf der mittleren Pos. 3 bildete sich während dem Beschichtungsprozess ein Zweiphasengemisch aus einer rhomboedrischen und einer spinell-ähnlichen Al-Cr-O-N-Phase. Schichten der Pos. 3 zeigten bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von -50 V bis -200 V neben schwachen XRD-Reflexen einer spinell-ähnlichen Al-Cr-O-N-Phase noch den (214)-Reflex der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase. Cr-reiche Schichten (Pos. 5) zeigten weitere Reflexe der rhomboedrischen  $\alpha\text{-}(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Phase. Die Phase von Al-reichen Schichten (Pos. 1) wandelte sich durch das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von der spinell-ähnlichen in die rhomboedrische  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Phase um:



Der zusätzliche Energieeintrag durch die erhöhte kinetische Energie der positiv geladenen Ionen während dem Beschichtungsprozess führte zu der beobachteten Phasenumwandlung. Ein Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm reduzierte die mittlere freie Weglänge und damit die kinetische Energie der Teilchen im Vergleich zu einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0. Dieser Verlust an kinetischer Energie wurde durch eine Substratvorspannung  $U_S$  von -50 V bis -300 V kompensiert und eine rhomboedrische  $\alpha\text{-Al-Cr-O-N-Phase}$  wurde auch im Fall von Al-reichen Schichten gebildet.

Es wurde eine Zunahme der **Gitterkonstanten** a und c von Al-Cr-O-Schichten mit einem steigenden  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis nachgewiesen (Abb. 3-7 bzw. Abb. 3-47). Alle berechneten Gitterkonstanten lagen zwischen den theoretischen Werten von rhomboedrischem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Weiterhin wurde hier nachgewiesen, dass die Gitterkonstanten der Schichten in der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase mit einer zunehmenden Inkorporation von Stickstoff zunahm (Abb. 3-48). Bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 und 30 sccm nahmen die Gitterkonstanten a und c der rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Phase mit einem steigenden  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis zu, denn die Cr-Ionen haben einen größeren Radius als die Al-Ionen. Die gemessenen Gitterkonstanten der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten waren größer als die entsprechend dem Vergard'schen Gesetz berechneten. Die Gitterkonstanten waren bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 30 sccm größer als diejenigen bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0. Die Gitterkonstanten einer Schicht der Cr-reichen Pos. 4

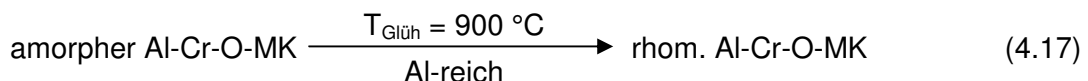
stiegen mit einem zunehmendem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  zwischen 0 und 100 sccm an. Dieses Ergebnis zeigte eindeutig, dass der Stickstoff in das Gitter der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase eingebaut wurde.

Dieses wurde durch eine einfache quantitative Abschätzung bestätigt. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der hexagonalen Einheitszelle werden im Wesentlichen durch den Abstand der dichtgepackten Sauerstoff-Ionen bestimmt. Bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 69 sccm wurden ungefähr 2 At.% Stickstoff in das Gitter eingebaut. Experimentell wurde eine Vergrößerung der Gitterkonstante  $a$  und  $c$  von ungefähr 0,21 % bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 69 sccm im Vergleich zu einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 0 ermittelt. Der Radius nach Shannon von  $O^{2-}$ -Ionen beträgt 0,135 nm und der Radius von  $N^{3-}$ -Ionen beträgt 0,146 nm [228]. Die Ersetzung von 1,86 At.% der  $O^{2-}$ -Ionen durch  $N^{3-}$ -Ionen (Tab. 3-4) führte zu einem Anstieg des durchschnittlichen Radius der negativ geladenen Ionen von ungefähr

$$\frac{1,86 \text{ At.} \% \cdot 0,146 \text{ nm} + 58 \text{ At.} \% \cdot 0,135 \text{ nm}}{59,86 \text{ At.} \% \cdot 0,135 \text{ nm}} - 1 = 0,25 \%. \quad (4.16)$$

Dieser Wert stimmte im Rahmen der Abschätzung gut mit der nachgewiesenen Vergrößerung der Gitterkonstanten von ungefähr 0,21 % überein. Diese Ergebnisse deuten daraufhin, dass die  $N^{3-}$ -Ionen auf den Plätzen der  $O^{2-}$ -Ionen im rhomboedrischen Gitter sitzen.

Die **Hochtemperatur-Röntgenfeinstrukturbeugung** der Cr-reichen Al-Cr-O-Schichten mit einer maximalen Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 950 °C zeigte keine Phasenumwandlung (Abb. 3-25). Aufgrund der thermischen Ausdehnung nahmen in diesen Experimenten die Gitterkonstanten mit der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  zu (Abb. 3-26). Direkt nach der Abscheidung bildete sich eine röntgenamorphe Schicht auf den TiAlNb-Substraten der Al-reichen Pos. 1 und die HTXRD-Experimente führten zur Bildung eines einphasigen Mischkristalls (Abb. 3-23). Interessanter Weise bildete sich kein Zweiphasengemisch, welches thermodynamisch bevorzugt gewesen wäre. Damit erfolgte die Reaktion:



Die Diffusion war in dem Temperaturbereich von 500 °C bis 950 °C nicht ausreichend, um Al-reiche bzw. Cr-reiche Bereiche zu bilden, so dass es nur zu lokalen Umordnungen kam und ein einphasiger nanokristalliner Mischkristall gebildet wurde. Erst bei den höheren Glühtemperaturen war die thermisch induzierte Diffusion ausreichend, um entsprechend zwei separate Phasen zu bilden. Bei einer maximalen Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1250 °C zeigten Schichten der Probenpositionen 1 und 5 eine Entmischung des einphasigen rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ -Mischkristalls in ein Zweiphasengemisch aus einer Al-reichen rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ -Phase und einer Cr-reichen rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ -Phase. Eine Al-Cr-O-Schicht der Pos. 3 zeigte eine Entmischung bei einer maximalen Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1300 °C. Die Berechnung von Gl. (4.4) ergab mit einem Wert von -1337 kJ/Mol für das Zweiphasengemisch einen deutlich geringeren Wert als für den einphasigen Mischkristall mit -1328 kJ/Mol. Diese Differenz in der freien Enthalpie wurde vom System durch die Wärmebehandlung abgegeben und war die Triebkraft der Phasenumwandlung.

Eine Wärmebehandlung mit einer ausreichenden Haltezeit bei einer Glühtemperatur oberhalb der Phasengrenze in Kombination mit einer ausreichend langsamen Abkühlung musste somit zu einer Entmischung entsprechend dem thermodynamischen Gleichgewicht führen. Dies stimmte im Rahmen der Messunsicherheiten mit den experimentellen Ergebnissen überein. Cr-reiche Schichten mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,75 entmischten sich über

den metastabilen Prozess mittels Keimbildung und -wachstum. Al-reiche Schichten mit einem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis von 0,29 entmischten sich wahrscheinlich auch über Keimbildung und -wachstum, denn die spinodale Entmischung hätte bei geringeren Glühtemperaturen deutlich unterhalb der Phasengrenze stattfinden können. Dieses Modell der Phasenumwandlung wurde stark vereinfacht, denn wesentliche Details wie die Stöchiometrie, Korngrenzenphasen, Verzerrungs- oder Oberflächenenergien wurden vernachlässigt [102]. Nach einer Wärmebehandlung mit einer maximalen Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1300 °C wurde die Mikrostruktur mit einem Mikro-Diffraktometer untersucht. In dieser Untersuchung zeigten sich ein Bereich aus einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase mit geringen Al-Anteilen und ein Bereich aus einer rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase mit geringen Cr-Anteilen. Somit führte die Wärmebehandlung zu einer Entmischung des nanokristallinen, einphasigen Mischkristalls in ein Zweiphasengemisch mit Separationsbereichen in der Größenordnung von mindestens 200  $\mu\text{m}$  (entsprechend der Punktauflösung des Mikro-Diffraktometers).

Eine Wärmebehandlung von Al-reichen Al-Cr-O-N-Schichten im Vakuumofen bei einer Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}} \geq 1100$  °C führte zu einer Phasenumwandlung von der spinellähnlichen Al-Cr-O-N-Phase in die rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase. Eine Wärmebehandlung der Cr-reichen Schichten zeigte, dass die während des Beschichtungsprozesses gebildete rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase bis zur maximal gewählten Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  von 1200 °C thermisch stabil war. Eine thermisch induzierte Diffusion von Stickstoff aus der rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Phase hin zu der rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}\text{O}_3$ -Phase und der  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)\text{N}$ -Phase wäre aus thermodynamischer Sicht zu erwarten gewesen, denn die Zwangslösung von Stickstoff in der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase erhöhte wahrscheinlich die freie Enthalpie des Werkstoffs (Abb. 1-12). Die thermisch zugeführte Energie durch die Wärmebehandlung führte zu Diffusions- und Relaxationsprozessen im Gitter, so dass die Anzahl an Gitterbaufehlern und damit auch die Verzerrungen der Einheitszellen abnahmen. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der hexagonalen Einheitszelle nahmen mit einer zunehmenden Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  ab (Abb. 3-72). Diese Reduktion der Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  war deutlich größer als die Zunahme der Gitterkonstanten durch die Stickstoffzugabe während des Beschichtungsprozesses. Daraus konnte geschlossen werden, dass die Gitterkonstanten nicht nur aufgrund der Diffusion des zwangsgelösten Stickstoffs abnahmen.

In Abb. 4-5 ist das **Kristallstruktur-Modell** (a) einer rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}\text{O}_3$ -Phase und (b) einer rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Phase gezeigt. In diesem Modell wurden  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen in einer rhomboedrischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase statistisch verteilt durch  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen ersetzt. Anschließend wurden  $\text{O}^{2-}$ -Ionen statistisch verteilt durch  $\text{N}^{3-}$ -Ionen ersetzt, wobei sich hierbei die Oxidationszahl änderte. Sauerstoffatome erreichen mit einer Oxidationszahl von 2- und Stickstoffatome mit einer Oxidationszahl von 3- die Edelgaskonfiguration von Neon. Somit ist eine einfache Ersetzung nach der Summenformel  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_2(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$  chemisch instabil, denn jedes  $\text{N}^{3-}$ -Ion benötigt ein zusätzliches Elektron, um die stabile Konfiguration zu erreichen. Um diese Inkonsistenz zu lösen, wären entweder Leerstellen auf den Sauerstoffplätzen oder eine zusätzliche Besetzung der unbesetzten Oktaederlücken durch  $\text{Al}^{3+}$ - bzw.  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen denkbar. In einer Publikation von Karimi [180] wurde im Stoffsystem Al-Cr-Si-O-N der Übergang von einer kubischen Al-N-Phase in eine kubische Al-O-N-Phase durch die partielle Bildung von Leerstellen auf den Metallplätzen zum Ladungsausgleich erklärt. In Abb. 4-5 (c) ist das Modell einer kubischen Einheitszelle einer kfz  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}\text{O}_3$ -Phase dargestellt. Diese Phase wurde bei den Experimenten auf der Industrieanlage synthetisiert. Die Gitterkonstante der kubischen Einheitszelle wurde zu  $b = 0,412$  nm bestimmt.

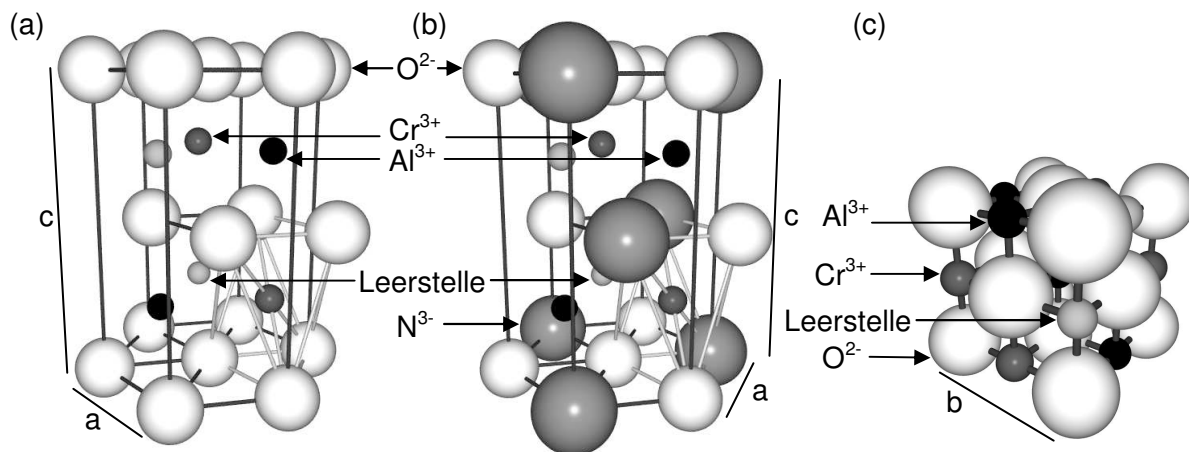


Abb. 4-5: Dargestellt ist das Modell (a) der hexagonalen Einheitszelle der rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase inklusive des  $AlO_6$ - bzw.  $CrO_6$ -Oktaeders, (b) der hexagonalen Einheitszelle der rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y},N_y)_3$ -Phase und (c) der kubischen Einheitszelle der kfz  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase ( $O^{2-}$ : weiß,  $N^{3-}$ : grau,  $Al^{3+}$ : schwarz,  $Cr^{3+}$ : dunkelgrau, unbesetztes  $Al^{3+}$ -/ $Cr^{3+}$ -Ion: hellgrau).

### Mechanische und physikalische Eigenschaften

Die Mikrohärtigkeit der Al-Cr-O-Schichten nahm bei Verwendung des segmentierten Targets in der Laboranlage von  $1571 \pm 92$  HV<sub>0,05</sub> bei Al-reichen auf  $994 \pm 40$  HV<sub>0,05</sub> bei Cr-reichen Al-Cr-O-Schichten mit einem steigenden Cr/(Al+Cr)-Verhältnis in den Schichten ab. Eine mögliche Erklärung dafür ist die erhöhte Korngröße von Cr-reichen Schichten im Vergleich zu Al-reichen Schichten. In Abb. 4-6 ist die Mikrohärtigkeit von Al-Cr-O-Schichten in Abhängigkeit der Korngröße dargestellt. Die Hall-Petch-Beziehung

$$R = R_0 + \frac{k}{\sqrt{KG}} \quad (4.18)$$

mit

R	=	Streckgrenze
$R_0$	=	Spannung für die Versetzungsbewegung
k	=	Korngrenzenwiderstand
KG	=	Korngröße der Al-Cr-O-Schichten

gilt streng genommen nur für metallische Werkstoffe. Es zeigte sich, dass die Hall-Petch-Beziehung bei einer Variation der Substrattemperatur  $T_S$  erfüllt war, wohingegen es zu einem nicht-linearen Zusammenhang bei einer Variation der Substratvorspannung  $U_S$  mit einem Maximum bei einer Korngröße von 10,7 nm kam. Die Reduktion der Substrattemperatur  $T_S$  führte zu einer Abnahme der Mobilität der schichtbildenden Teilchen auf der Substratoberfläche. Dies führte zu einer geringeren Korngröße, die über die Hall-Petch-Beziehung einen Einfluss auf die Mikrohärtigkeit hatte. Eine betragsmäßig steigende Substratvorspannung  $U_S$  führte zu einer höheren kinetischen Energie der Ionen und dadurch wurde auch die Mobilität der schichtbildenden Teilchen auf der Oberfläche des Substrats beeinflusst. Zusätzlich konnte die Substratvorspannung  $U_S$  z.B. zu einer Subplantation, Verdichtung oder Zerstörung der kristallinen Bereiche führen [100]. Diese weiteren Effekte der Substratvorspannung führten zu den Abweichungen von der Hall-Petch-Beziehung bei Korngrößen kleiner als ca. 10,7 nm. Tendenziell führte ein abnehmendes Cr/(Al+Cr)-Verhältnis, eine abnehmende Substrattemperatur  $T_S$  und eine betragsmäßig steigende Substratvorspannung  $U_S$  zu einer geringeren Korngröße der Al-Cr-O-Schichten.

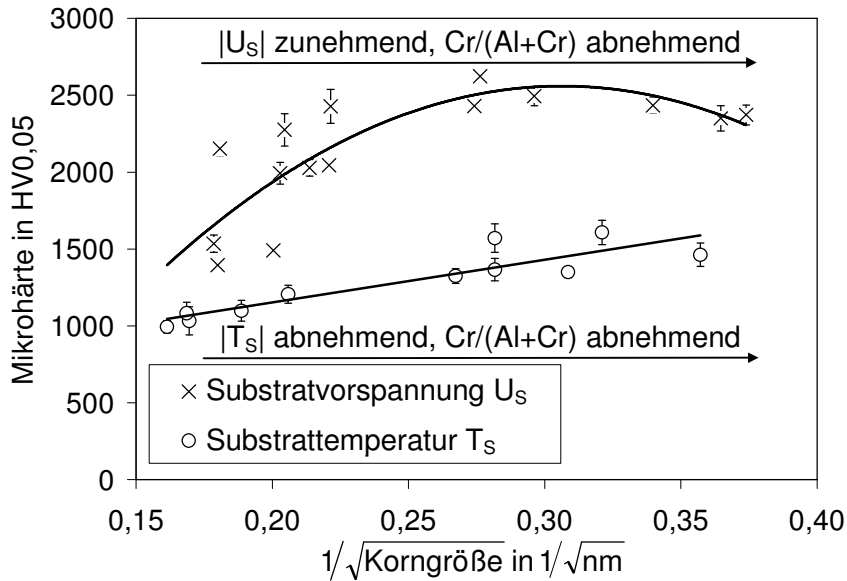


Abb. 4-6: Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit von Al-Cr-O-Schichten von der Korngröße bei einer Substratvorspannung  $U_S$  zwischen 0 V und -300 V (parabolische Ausgleichskurve,  $T_S = 500\text{ °C}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ ) und bei einer Substrattemperatur  $T_S$  zwischen 300 °C und 500 °C (Ausgleichsgerade,  $U_S = 0\text{ V}$ ,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ ).

Die Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit von den Eigenspannungen der Al-Cr-O-Schichten ist in Abb. 4-7 dargestellt. Die Substratvorspannung  $U_S$  wurde zwischen 0 und -300 V variiert. Die mittels Ionenbeschuss induzierten Eigenspannungen führten zu einer Verzerrung des kristallinen Gitters und zu einer erhöhten Mikrohärtigkeit, die parabelförmig mit betragsmäßig zunehmenden kompressiven Eigenspannungen zunahm. Ein ansteigendes  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis führte tendenziell zu betragsmäßig geringeren Eigenspannungen (Abb. 3-15).

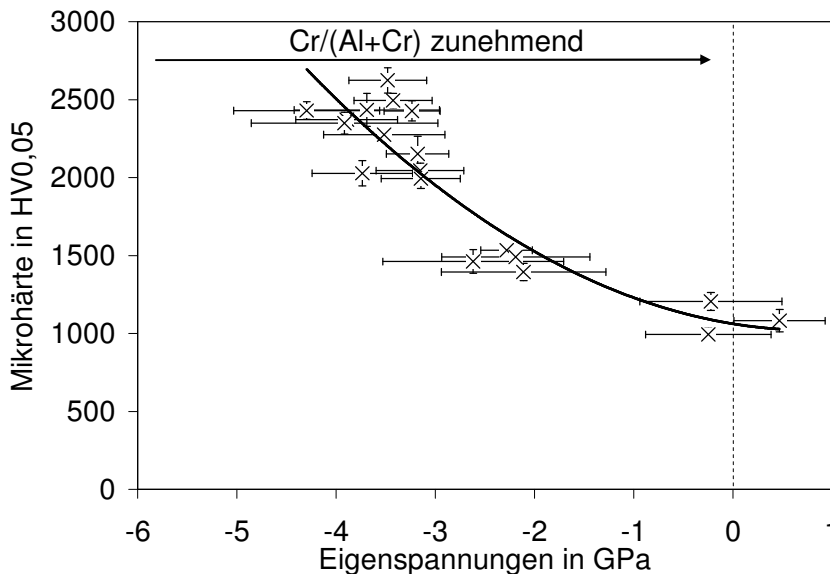


Abb. 4-7: Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit von den Eigenspannungen der Al-Cr-O-Schichten ( $T_S = 500\text{ °C}$ ,  $U_S = 0$  bis -300 V,  $p_{\text{Ges}} = 0,4\text{ Pa}$ ) mit eingezeichneter Ausgleichsparabel.

Auch bei den Al-Cr-O-N-Schichten konnte ein Anstieg der Mikrohärtigkeit mit steigenden kompressiven Eigenspannungen nachgewiesen werden (Abb. 4-8). Als Modell wurden parabolische Kurven an die Messdaten angepasst. Bei einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{\text{abs}}$  von 50 sccm



fürte das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  zu einer höheren Mikrohärtigkeit bei ähnlich hohen kompressiven Eigenspannungen als durch die Variation des relativen Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{rel}$  ohne Substratvorspannung  $U_S$  erreicht wurde. Tendenziell nahm die Mikrohärtigkeit mit einem steigenden  $Cr/(Al+Cr)$ -Verhältnis ab (Abb. 3-62 und Abb. 3-69).

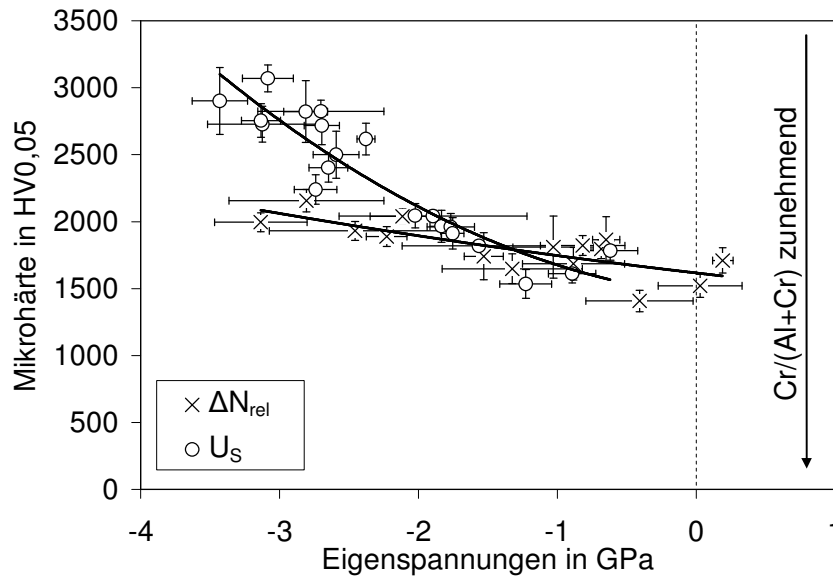


Abb. 4-8: Abhängigkeit der Mikrohärtigkeit von den Eigenspannungen der Al-Cr-O-N-Schichten ( $T_S = 500\text{ °C}$ ,  $U_S = 0$  bis  $-200\text{ V}$  bei  $p_{Ges} = 0,81\text{ Pa}$  und  $\Delta N_{abs} = 50\text{ sccm}$ ,  $\Delta N_{rel} = 0$  bis  $87,4\%$  bei  $p_{Ges} = 0,4\text{ Pa}$ ) mit eingezeichneten Ausgleichsparabeln.

Die in Abb. 4-7 und Abb. 4-8 eingezeichneten Ausgleichsparabeln zeigten, dass es trotz der relativ großen Streuung einen Zusammenhang zwischen den Eigenspannungen und der Mikrohärtigkeit der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten zu geben scheint. Daraus kann geschlossen werden, dass der Anstieg der Mikrohärtigkeit durch das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S < 0\text{ V}$  zu einem Teil auf den Anstieg der kompressiven Eigenspannungen zurückzuführen war. Ein Vergleich der Messdaten aus Abb. 4-7 mit denen aus Abb. 4-8 ergab, dass die betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung  $U_S$  bei den Al-Cr-O-N-Schichten zu einer höheren Mikrohärtigkeit und vergleichbaren kompressiven Eigenspannungen als bei den Al-Cr-O-Schichten führte. Bei den Al-Cr-O-N-Schichten führte eine betragsmäßig steigende Substratvorspannung  $U_S$  zu einer steigenden Inkorporation von Stickstoff in den Mischkristall. Somit korrelierte die Mikrohärtigkeit dieser Schichten mit einer Substratvorspannung  $U_S < 0$  sowohl mit den Eigenspannungen als auch mit der Inkorporation von Stickstoff.

In Abb. 4-9 und Abb. 4-10 sind die Abhängigkeiten der Mikrohärtigkeit der Al-reichen und der Cr-reichen Schichten von der Stickstoff-Konzentration dargestellt. Bei den Schichten, die bei einem variablen Gesamtgasfluss bzw. einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  zwischen 0 und 69 sccm abgeschieden wurden, führte eine Erhöhung der Stickstoffzugabe zu einer Steigerung der Mikrohärtigkeit unabhängig vom  $Cr/(Al+Cr)$ -Verhältnis der Schichten (Abb. 4-9). Es wurden logarithmische Ausgleichskurven eingezeichnet. Entsprechend diesen Kurven sollte es bei einer Stickstoff-Konzentration oberhalb von ca. 1 At.% zu einer Sättigung der Mikrohärtigkeit kommen. Auch bei einem konstanten Gesamtgasfluss kam es zu einer Steigerung der Mikrohärtigkeit durch eine Erhöhung des relativen Stickstoffgasfluss-Verhältnisses  $\Delta N_{rel}$  auf bis zu 87,4% (Abb. 4-10). Die Steigerung der Mikrohärtigkeit konnte durch einen statistisch verteilten Einbau von Stickstoff in das Gitter des rhomboedrischen  $(Al_{1-x}, Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y}, N_y)_3$ -Mischkristalls erklärt werden.

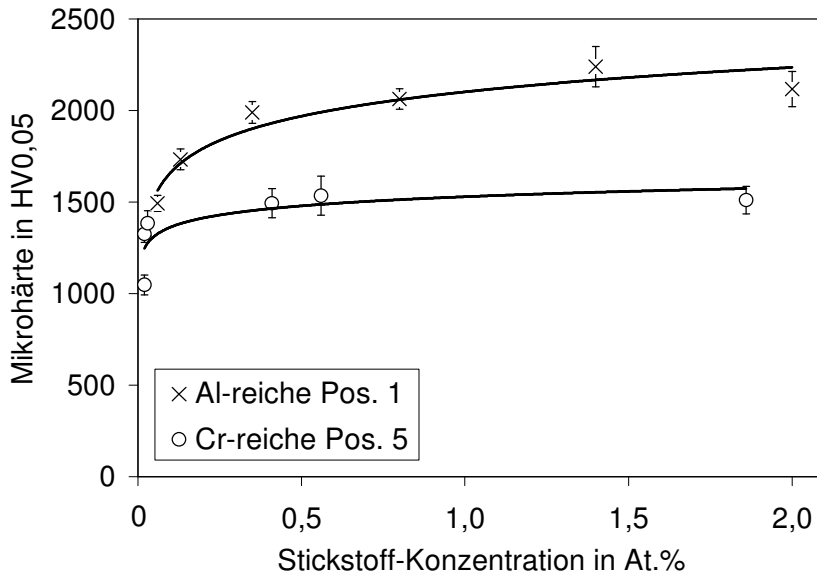


Abb. 4-9: Abhängigkeit der Mikrohärte der Al-reichen und der Cr-reichen Al-Cr-O-N-Schichten von der Stickstoff-Konzentration (logarithmische Ausgleichskurven,  $T_S = 500 \text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $\Delta N_{abs} = 0$  bis  $69 \text{ sccm}$ ,  $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$  bis  $0,98 \text{ Pa}$ ).

Dadurch kam es zu einer zunehmenden Verzerrung des Gitters gegenüber einer rhomboedrischen  $(Al_{1-x}, Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase und zu einer erhöhten Mikrohärte der Al-Cr-O-N-Schichten. Bei den Schichten, die in einer kfz Phase aufwuchsen, zeigte die Mikrohärte nahezu keine Abhängigkeit vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis.

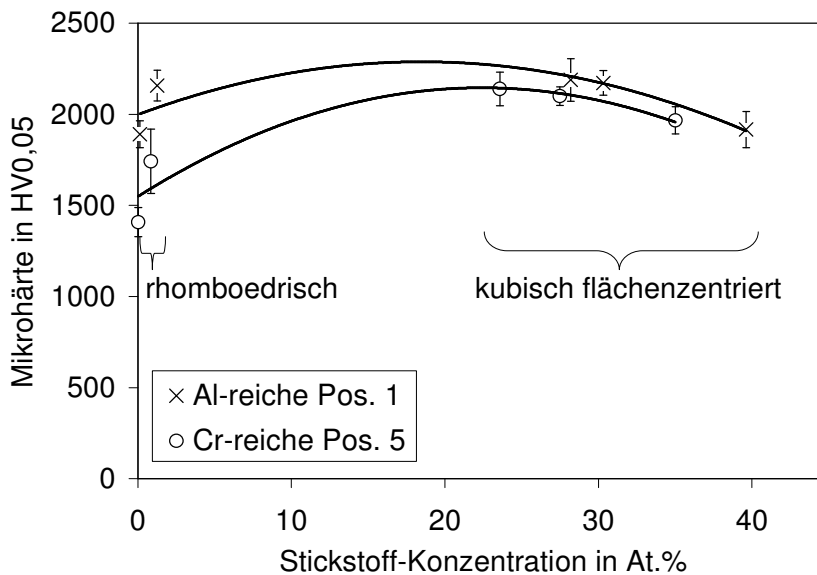


Abb. 4-10: Abhängigkeit der Mikrohärte der Al-reichen und der Cr-reichen Al-Cr-O-N-Schichten von der Stickstoff-Konzentration (parabolische Ausgleichskurven,  $T_S = 500 \text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $\Delta N_{rel} = 24,6 \text{ %}$  bis  $100 \text{ %}$ ,  $p_{Ges} = 0,4 \text{ Pa}$ ).

In der Literatur wurde berichtet, dass die Härte von Al-Cr-N-Schichten vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis abhing [162,229,230]. Eine mögliche Erklärung für das abweichende Verhalten könnte sein, dass das (Al+Cr)/N Verhältnis der Schichten bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel}$  von  $100 \text{ %}$  mit  $1,50$  für eine Al-reiche Schicht der Pos. 1 und  $1,85$  für eine Cr-reiche Schicht der Pos. 5 deutlich vom idealen Wert von  $1$  abwich. Die kfz Phase wies bei

einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{\text{rel}}$  von 81,2 % und 87,4 % eine höhere Mikrohärtigkeit als bei einem von 100 % auf, denn der zusätzliche Sauerstoff führte zu einer Verspannung des Gitters.

Die Mikrohärtigkeit von Al-Cr-O-N-Schichten wurde auch in Abhängigkeit der Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  untersucht (Abb. 3-73). Die Härte von Al-reichen Schichten nahm mit einer zunehmenden Glühtemperatur  $T_{\text{Glüh}}$  ab, wohingegen die Härte von Cr-reichen Schichten nahezu konstant blieb. Diese Abnahme der Mikrohärtigkeit von Al-reichen Schichten war mit einer Phasenumwandlung von einer spinell-ähnlichen in eine rhomboedrische Al-Cr-O-N-Phase verbunden. Die mittels einer Wärmebehandlung induzierte Keimbildung und das darauf folgende Wachstum einer rhomboedrischen  $\alpha$ -Al-Cr-O-N-Phase führten zu defekt- und spannungsarmen Schichten, die eine geringe Härte aufwiesen. Die mittels physikalischer Gasphasenabscheidung induzierte Zwangslösung von Stickstoff in der spinell-ähnlichen Al-Cr-O-N-Phase wurde aufgehoben und der dadurch erreichte Härtezuwachs abgebaut.

Nun soll die Korrelation zwischen den Eigenspannungen und der Korngröße von Al-Cr-O-Schichten diskutiert werden (Abb. 4-11). Als Modell wurde eine parabolische Ausgleichskurve eingezeichnet. Die kompressiven Eigenspannungen der Schichten hingen bei einer Variation der Substratvorspannung  $U_S$  von der Korngröße ab. Bei einer Korngröße im Bereich von 8 nm bis 14,5 nm kam es zu einem Sättigungseffekt und zu keiner weiteren Zunahme der kompressiven Eigenspannungen mit abnehmender Korngröße.

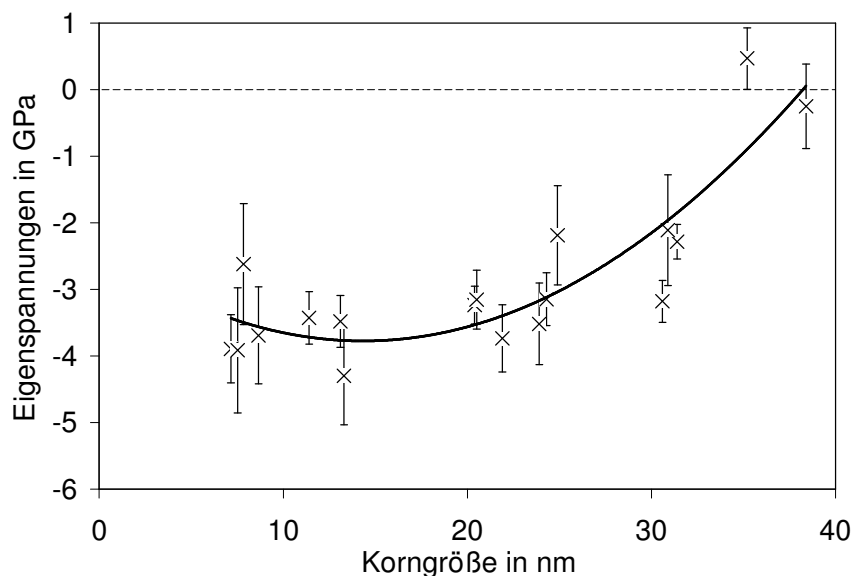


Abb. 4-11: Abhängigkeit der Eigenspannungen von der Korngröße der Al-Cr-O-Schichten bei einer Variation der Substratvorspannung  $U_S$  zwischen 0 und -300 V ( $T_S = 500$  °C,  $p_{\text{Ges}} = 0,4$  Pa) mit eingezeichneter parabolischer Ausgleichskurve.

In Abb. 4-12 wird die Abhängigkeit der Eigenspannungen von der Stickstoff-Konzentration der Al-Cr-O-N-Schichten dargestellt.

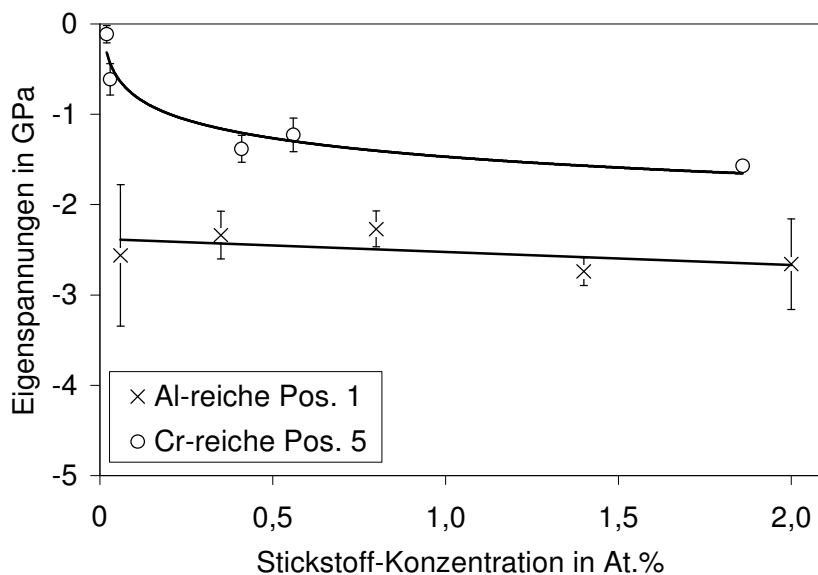


Abb. 4-12: Abhängigkeit der Eigenspannungen von der Stickstoff-Konzentration der Al-Cr-O-N-Schichten ( $T_S = 500\text{ °C}$ ,  $U_S = 0$ ,  $\Delta N_{abs} = 0$  bis 69 sccm,  $p_{Ges} = 0,4\text{ Pa}$  bis  $0,98\text{ Pa}$ ) mit eingezeichneter linearer und logarithmischer Ausgleichskurve.

Erkennbar ist, dass die kompressiven Eigenspannungen von den Cr-reichen Schichten der Pos. 5 tendenziell mit einer zunehmenden Stickstoff-Konzentration in den Al-Cr-O-N-Schichten anstiegen. Dies unterstreicht das Modell aus Abb. 4-5 (b), dass der Stickstoff zu einer Verzerrung des Gitters der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase führte und dass der Anstieg der Mikrohärtigkeit auf die statistisch verteilte Ersetzung der  $O^{2-}$ -Ionen durch  $N^{3-}$ -Ionen zurückzuführen war.

Die Dichte der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten stieg mit einem ansteigenden Cr/(Al+Cr)-Verhältnis an. In Kombination mit der chemischen Zusammensetzung kann aus der theoretischen Dichte von Korund und Eskolaït auf die zu erwartenden Werte mit Hilfe der linearen Mischungsregel geschlossen werden (Abb. 4-13). Die Dichte von Cr-reichen Schichten (Pos. 5) entsprach nahezu dem theoretisch zu erwartenden Wert, wohingegen die gemessene Dichte von Al-reichen Schichten (Pos. 1) deutlich unterhalb des theoretisch erwarteten Werts lag (mit Ausnahme der Al-Cr-O-N-Schichten in der kfz Phase). Bei den Al-Cr-O-Schichten wurde die Differenz zwischen den theoretischen Erwartungen und den gemessenen Werten mit einer zunehmenden Cr-Konzentration in den Schichten geringer (Abb. 4-13). Die evtl. amorphen Korngrenzenphasen wiesen eine geringere Dichte auf als die kristallinen Phasen. Ein steigender Korngrenzenphasenanteil führte zu einer steigenden Differenz zwischen den Messwerten und den theoretischen Erwartungen. Die Korngröße von Al-reichen Schichten war kleiner als diejenige von Cr-reichen Schichten und damit war der Korngrenzenphasenanteil bei Al-reichen Schichten höher als bei Cr-reichen Schichten, wodurch sich die höhere Differenz bei Al-reichen Schichten im Vergleich zu Cr-reichen Schichten erklärte.

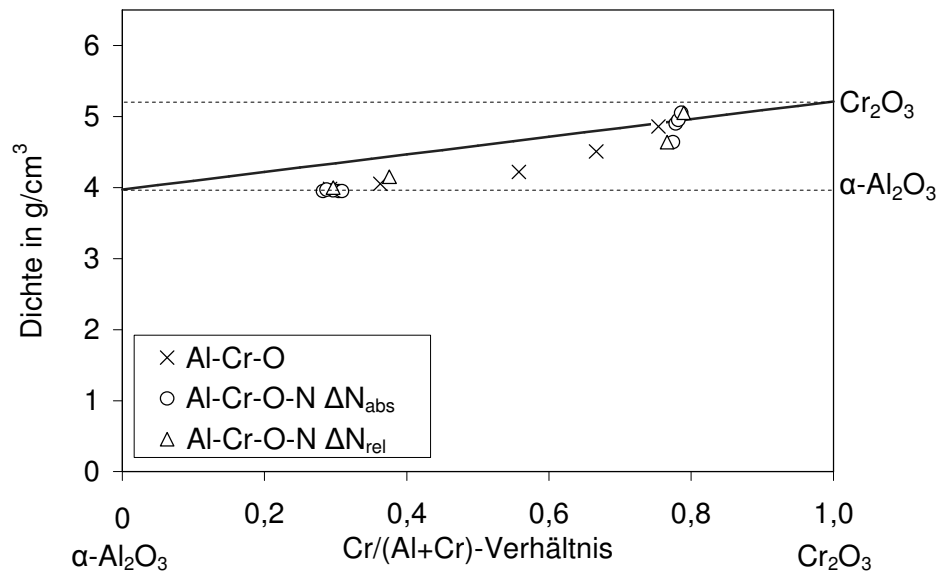


Abb. 4-13: Abhängigkeit der Dichte von dem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten, die mit dem segmentierten Target abgeschieden wurden (Al-Cr-O bei  $U_S = -100$  V, Al-Cr-O-N bei  $U_S = 0$ ,  $\Delta N_{abs} = 0$  bis 69 sccm,  $\Delta N_{rel} = 24,6$  % bis 81,2 %,  $T_S = 500$  °C). Neben den Messdaten ist die theoretische Dichte errechnet aus der linearen Mischungsregel eingezeichnet.

### 4.3 Eigenschaftsprofile der Stoffsysteme Al-Cr-O und Al-Cr-O-N

Die Eigenschaftsprofile der Stoffsysteme Al-Cr-O und Al-Cr-O-N wurden exemplarisch für Al-reiche Schichten der Pos. 1 und für Cr-reiche Schichten der Pos. 5 miteinander verglichen. Die thermische Stabilität, die Mikrohärtigkeit, die Eindringhärtigkeit  $H_{IT}$ , der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{red}$ , die Eigenspannungen und die Dichte sind in zwei Netz-Diagrammen dargestellt (Abb. 4-14).

Die Beurteilung der thermischen Stabilität wurde anhand der maximalen Glüh-temperatur durchgeführt, bei der gerade noch keine Phasenumwandlung stattgefunden hat. Die Al-reiche Al-Cr-O-N-Schicht der Pos. 1 war bis 1150 °C temperaturstabil und wies somit die geringste thermische Stabilität der ausgewählten Schichten auf (Abb. 4-14 (a)). Die Cr-reiche Al-Cr-O-N-Schicht und die beiden Al-Cr-O-Schichten zeigten bei einer Glüh-temperatur von 1200 °C keine Phasenumwandlung (Abb. 4-14 (b)). Die Mikro- und die Eindringhärtigkeit waren beim selben Cr/(Al+Cr)-Verhältnis in den ausgewählten Schichten des Stoffsystems Al-Cr-O-N höher als im Stoffsystem Al-Cr-O. Der reduzierte Elastizitätsmodul  $E_{red}$  von Cr-reichen Schichten war aufgrund der Stickstoffzugabe höher als der von Schichten aus dem Stoffsystem Al-Cr-O. Im Gegensatz dazu konnte bei den beiden ausgewählten Al-reichen Schichten nur ein geringer Einfluss von Stickstoff auf den reduzierten Elastizitätsmodul  $E_{red}$  nachgewiesen werden. Ein geringeres Cr/(Al+Cr)-Verhältnis und eine höhere Stickstoff-Konzentration führte bei den vier Schichten zu betragsmässig erhöhten kompressiven Eigenspannungen. Bei den Al-reichen Schichten der Pos. 1 veränderte sich die Dichte nur geringfügig aufgrund der Stickstoffzugabe. Im Gegensatz dazu kam es bei den Cr-reichen Schichten zu einem Anstieg der Dichte mit steigender Stickstoff-Konzentration.

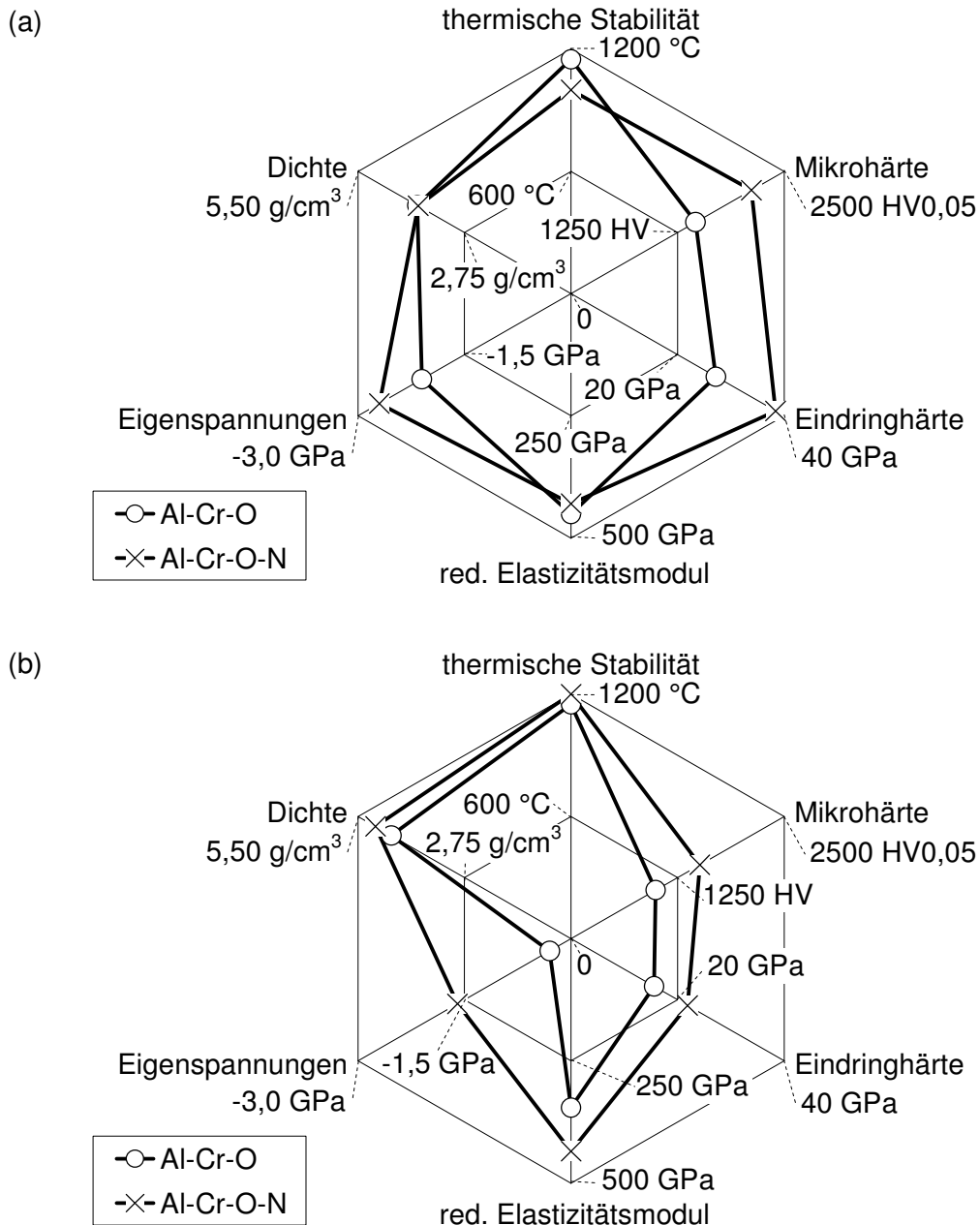


Abb. 4-14: Eigenschaftsprofile von Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten der (a) Pos. 1 (Al-reich) und (b) Pos. 5 (Cr-reich;  $T_S = 500\text{ °C}$ ,  $U_S = 0\text{ V}$ ,  $p_{Ges} = 0,4\text{ Pa}$  bei den Al-Cr-O- bzw.  $p_{Ges} = 0,98\text{ Pa}$  und  $\Delta N_{abs} = 69\text{ sccm}$  bei den Al-Cr-O-N-Schichten, Ausnahme: thermische Stabilität von Al-Cr-O-N bei  $p_{Ges} = 0,81\text{ Pa}$  und  $\Delta N_{abs} = 50\text{ sccm}$ ).

Zusammenfassend lässt sich aus diesen Eigenschaftsprofilen schließen, dass sich die Al-Cr-O-N-Schichten aufgrund der höheren Mikrohärte, der höheren Eindringhärte, des höheren reduzierten Elastizitätsmoduls und der weiterhin moderaten Eigenstressungen vermutlich besser als Verschleißschutz im Bereich der Hochleistungszer-spannung eignen. Aus diesen Gründen werden im folgenden Kapitel die Al-Cr-O-N-Schichten gegenüber aktuellen Standardschneidstoffen diskutiert.

#### 4.4 Folgerungen für die Anwendbarkeit

In Bezug auf die industrielle Verwendung der Al-Cr-O- bzw. Al-Cr-O-N-Schichten im Bereich der Zerspanungstechnologie müssen die verfügbaren Abscheideverfahren und die Anwendungen berücksichtigt werden. Das Zerspanverfahren, der Werkstückstoff und die Verschleißformen (Kammrisse, Bildung einer Aufbauschneide, plastische Deformation, Ausbrüche, Kolk-, Freiflächen-, Kerb- oder Oxidationsverschleiß) sind zu beachten [231]. Schichten auf Basis von Al-O weisen gegenüber Ti-Al-N-Schichten eine höhere chemische bzw. thermodynamische Stabilität und geringere Oxidations- bzw. Diffusionsneigung auf [232].

In industriell genutzten PVD-Anlagen mit Volumen von z.B. 1000 l und mehreren 1000 Substraten aus Hartmetall werden als Abscheideverfahren die Lichtbogenverdampfung, das gepulste, duale, DC- oder Hochleistungsimpuls-Magnetronspütern verwendet. Im Gegensatz zu einer Laboranlage werden in diesen Anlagen andere Anregungszustände und geringere Teilchendichten im Plasma aufgrund der reduzierten Leistungsdichte am Target, der mehrfach Rotation der Substrate, der räumlich inhomogenen Plasmaverteilung und des größeren Abstands zwischen den Target- und Substratoberflächen erreicht (Tab. 4-1). Bei der industriellen Abscheidung von oxidbasierten PVD-Schichten müssen Effekte wie z.B. Potentialverschiebungen im Rezipienten aufgrund von elektrisch isolierenden Schichten berücksichtigt werden [233].

Der Einsatz von Sauerstoff-basierten Schichten bei der Zerspanung mittels Fräsen führt aufgrund der Schlagbelastung und der inhärenten Sprödigkeit zu einer notwendigen Kombination mit Stickstoff-basierten Schichten wie z.B. Ti-Al-N oder Al-Cr-N. In einer Viellagenschicht aus Al-Cr-O-N- und Ti-Al-N-Schichten muss die Haftfestigkeit zunächst überprüft werden. Auftretende Haftfestigkeitsprobleme könnten mit Zwischenschichten, die einen Gradienten in der chemischen Zusammensetzung z.B. von Al-N, Cr-N, Al-Cr-N, Al-Cr oder Ti-Al-O-N hin zu Al-Cr-O-N erzeugen, gelöst werden. Die industriell nach dem PVD-Verfahren produzierten Al-O-Schichten wachsen im Temperaturbereich von 300 °C bis 500 °C in einer amorphen bzw.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase auf [93]. Die Al-Cr-O-N-Schichten besitzen mit  $H_{IT} = 38 \pm 4$  GPa und  $E_{red} = 429 \pm 27$  GPa eine höhere Mikrohärtigkeit und einen höheren reduzierten Elastizitätsmodul bei kompressiven Eigenspannungen von  $-2,7 \pm 0,5$  GPa als industriell produzierte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit  $H_{IT} = 25$  GPa und  $E_{red} = 320$  GPa [79].

Bei der Zerspanung mittels Drehen stellen CVD-Schichten auf Basis der Stoffsysteme Ti-C-N und Al-O den industriellen Standard dar. Die CVD-Abscheidung führt zu einer Versprödung der Substrate aufgrund der notwendigen Substrattemperaturen von bis zu 1100 °C [62]. Beim Hochleistungsdrehen bilden sich am Werkzeug hohe Temperaturen von bis zu 1000 °C [234]. Die industriell mittels PVD-Verfahren produzierten Al-O-Schichten können bei diesen Temperaturen nur bedingt eingesetzt werden, denn die metastabile  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase würde in die thermodynamisch stabile  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase umwandeln und zum Versagen des Werkzeugs führen [103]. Im Gegensatz dazu sind die in dieser Arbeit abgeschiedenen Al-Cr-O-N-Schichten bis zu 1200 °C temperaturstabil und werden bei Substrattemperaturen von 300 °C bis 500 °C abgeschieden. Bei der Zerspanung von rostfreiem Stahl mittels Drehen ist einer der Hauptverschleißmechanismen die Bildung einer Aufbauschneide. In dieser Anwendung könnte eine mittels PVD abgeschiedene Al-Cr-O-N-Schicht aufgrund der Oxidationsbeständigkeit und der chemischen Stabilität vorteilhaft gegenüber bestehenden Schichtsystemen sein.

## 5 Zusammenfassung

Entwicklungen wie die Steigerung der Produktivität in der Zerspanungstechnologie erfordern maßgeschneiderte Werkzeugbeschichtungen für die jeweilige Kombination aus Schneidwerkzeuggeometrie, Werkstückstoff und Schnittbedingungen. Die Kenntnis fundierter werkstoff-wissenschaftlicher Konzepte ist unerlässlich. Das Magnetronputtern ermöglicht die direkte Umsetzung dieser Konzepte in Form neuer Schichtmaterialien für den Verschleißschutz.

Aus diesem Grund wurden in der vorliegenden Forschungsarbeit **nanokristalline und metastabile PVD-Schichten** aus den Stoffsystemen Al-Cr-O und Al-Cr-O-N in Form von Mischkristallen abgeschieden. Der Einfluss der Beschichtungsparameter auf die Konstitution und die Mikrostruktur der Schichten wurde durch systematische Variationen der Substrattemperatur, der Substratvorspannung, des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses und der Reaktivgasflüsse von Sauerstoff und Stickstoff untersucht. Rückschlüsse auf die Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen wurden gezogen und Modelle bezüglich des atomaren Gitteraufbaus der Schichten wurden entwickelt. Weiterhin wurde der Einfluss der Beschichtungsparameter auf ausgewählte Eigenschaften wie die Mikrohärtigkeit, den reduzierten Elastizitätsmodul oder die Eigenspannungen analysiert und materialwissenschaftlich erklärt. Die Abscheidungen mit den monolithischen Al-Cr-Targets in der Laboranlage und in der Industrieanlage zeigten deutliche Unterschiede in Bezug auf die Konstitution, Mikrostruktur und ausgewählte mechanische bzw. physikalische Eigenschaften der Schichten. Für die Untersuchungen wurde ein kombinatorischer Ansatz verwendet, mit dem große Zusammensetzungsbereiche systematisch hergestellt und parallel dazu die Zusammenhänge mit ausgewählten Eigenschaften analysiert wurden. Mit einem segmentierten Target konnten in einem Beschichtungsvorgang Schichten unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung gleichzeitig in der Laboranlage abgeschieden werden.

Die Abscheidung und der Nachweis einer **rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase** auf Hartmetall-Substraten mittels einem segmentierten Al-Cr-Target wurde bei einer Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C in der **Laboranlage** durchgeführt. Die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der hexagonalen Einheitszelle lagen zwischen denen von rhomboedrischem  $Al_2O_3$  und  $Cr_2O_3$ . Die Gitterkonstanten zeigten einen Anstieg mit einem zunehmendem Cr/(Al+Cr)-Verhältnis der Al-Cr-O-Schichten.

Darauf aufbauend wurde die **kinetische Energie** der positiv geladenen Teilchen über die Substratvorspannung  $U_S$  systematisch variiert. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 bis -200 V und der Verwendung des segmentierten Targets bildete sich eine rhomboedrische Al-Cr-O-Phase unabhängig vom Cr/(Al+Cr)-Verhältnis. Eine betragsmäßig hohe Substratvorspannung  $U_S$  von -300 V führte bei der Abscheidung zur Bildung einer amorphen Phase auf der Al-reichen Probenposition.

Die **thermische Energie** zur Keimbildung bzw. zum Schichtwachstum wurde über die Substrattemperatur  $T_S$  zwischen 200 °C und 500 °C gezielt und systematisch variiert. Eine minimale Substrattemperatur  $T_S$  von 200 °C führte zum Wachstum röntgenamorpher Schichten. Im Temperaturbereich zwischen 300 °C und 400 °C bildete sich in Abhängigkeit des Cr/(Al+Cr)-Verhältnisses auf der Al-reichen Seite eine amorphe Phase und auf der Cr-reichen Seite eine rhomboedrische  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase. Eine abnehmende Substrattemperatur  $T_S$  führte zu einer Reduktion der Korngröße.

Die **thermische Stabilität** der Al-Cr-O-Schichten wurde in Wärmebehandlungen untersucht. Während der Abscheidung bei 500 °C bildeten sich röntgenamorphe Schichten auf TiAlNb-Substraten der Al-reichen Seite. Im Temperaturbereich bis zu 950 °C wurden Hochtempera-



tur-Röntgenfeinstrukturbeugungsuntersuchungen durchgeführt. In diesen Experimenten wandelte sich die Al-reiche Schicht der Pos. 1 aufgrund einer zu geringen Diffusion in einen einphasigen Mischkristall und nicht in das thermodynamisch stabile Zweiphasengemisch um. Die Diffusion ermöglichte lokale Umordnungen und die Bildung eines nanokristallinen rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Mischkristalls. Bei Glühtemperaturen von 1250 °C bis 1300 °C war die thermisch induzierte Diffusion ausreichend um entsprechend zwei separierte Phasen zu bilden. Bei einer maximalen Glühtemperatur  $T_{Glüh}$  von 1250 °C zeigten Al-reiche Schichten (Pos. 1) und Cr-reiche Schichten (Pos. 5) eine Entmischung des einphasigen rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_2O_3$ -Mischkristalls in ein Zweiphasengemisch aus einer Al-reichen und einer Cr-reichen rhomboedrischen Al-Cr-O-Phase. Die Schichten der Pos. 2 bis 4 entmischten sich analog zum Zustandsdiagramm bei einer höheren Glühtemperatur  $T_{Glüh}$  von 1300 °C.

Al-Cr-O-Schichten wurden auch in der **Industrieanlage** hergestellt. Im Vergleich zur Laboranlage führten die geringere Leistungsdichte, der größere Abstand von Target- zu Substratoberfläche und die instationären Abscheidungsbedingungen der Industrieanlage zu anderen Anregungszuständen der Teilchen und zu geringeren Plasmadichten. Das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S$  von -1 V führte zum Wachstum einer amorphen Al-Cr-O-Phase. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  im Bereich von -50 V bis -200 V konnte die Bildung einer metastabilen **kfz  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase** durch eine Kombination der Röntgenfeinstrukturbeugung und der Transmissionselektronenmikroskopie nachgewiesen werden.

Neben dem Stoffsystem Al-Cr-O wurden auch nanokristalline Schichten im Stoffsystem **Al-Cr-O-N** in der Laboranlage abgeschieden. Der gezielte Einbau von Stickstoff in das Stoffsystem Al-Cr-O führte zu einer Beeinflussung der chemischen Bindungen und damit verbunden zu einer Modifikation des Gitteraufbaus. Der Übergang vom Stoffsystem Al-Cr-O zum Stoffsystem Al-Cr-O-N erfolgte bei einem konstanten und einem variablen Gesamtgasfluss, wodurch sowohl der minimal notwendige Sauerstoffgasfluss für die Bildung einer **rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y},N_y)_3$ -Phase** als auch die maximale Stabilität dieser Phase gegenüber einer Stickstoffzugabe untersucht wurden. Mit der Herstellung und dem Nachweis einer rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y},N_y)_3$ -Phase wurden neuartige PVD-Hartstoffe auf Grundlage werkstoffwissenschaftlicher Konzepte mit einer definierten atomaren Struktur entwickelt. Durch eine Kombination der Ergebnisse aus der chemischen Analyse, der Röntgenfeinstrukturbeugung und der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wurde gezeigt, dass der Stickstoff in das Gitter der rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Phase eingebaut wurde. Dadurch wurden die Gitterkonstanten gegenüber einer rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}O_3$ -Phase vergrößert und statistisch verteilt Sauerstoff-Ionen durch Stickstoff-Ionen substituiert. In den Untersuchungen der chemischen Bindungen deutete sich an, dass die Bindungsenergie des Stickstoffs zwischen der von AlN und CrN lag. Durch eine systematische Untersuchung der Mikrostruktur wurde bei einem variablen und einem konstanten Gesamtgasdruck jeweils ein PVD-Zustandsdiagramm für eine Substrattemperatur  $T_S$  von 500 °C abgeleitet. Es wurde gezeigt, dass sich im Fall eines variablen Gesamtgasflusses und eines Stickstoffgasflusses  $\Delta N_{abs} \geq 30$  sccm eine spinell-ähnliche  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y},N_y)_3$ -Phase auf der Al-reichen Seite bildete. Je höher der Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs}$  war, umso größer musste das Cr/(Al+Cr)-Verhältnis für die Bildung einer rhomboedrischen  $(Al_{1-x},Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y},N_y)_3$ -Phase sein. Im Fall eines konstanten Gesamtgasflusses bildete sich eine kfz  $(Al_{1-x},Cr_x)_{1+\theta}(O_{1-y},N_y)$ -Phase bei einem Stickstoffgasfluss-Verhältnis  $\Delta N_{rel} \geq 81,2$  %.

Die zusätzliche **kinetische Energie** der Ionen durch das Anlegen einer Substratvorspannung  $U_S < 0$  bei der Abscheidung mit einem Stickstoffgasfluss  $\Delta N_{abs} = 50$  sccm führte zu Phasenübergängen. Bei einer Substratvorspannung  $U_S$  von 0 bildete sich eine spinell-

ähnliche Al-Cr-O-N-Phase, bei  $U_S = -100 \text{ V}$  bis  $-200 \text{ V}$  ein  $\alpha$ - $\gamma$ -Phasengemisch und bei  $U_S = -300 \text{ V}$  eine rhomboedrische  $\alpha$ -Al-Cr-O-N-Phase. Somit konnten durch eine gezielte Variation der Substratvorspannung  $U_S$  unterschiedliche Phasen in den Al-Cr-O-N-Schichten eingestellt werden. Weiterhin wurde durch den zusätzlichen Ionenbeschuss aufgrund der betragsmäßig erhöhten Substratvorspannung  $U_S$  deutlich mehr Stickstoff in die Schichten eingelagert.

In Wärmebehandlungen wurde die **thermische Stabilität** einer rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Phase bis zu  $1200 \text{ °C}$  nachgewiesen. Weiterhin nahmen die bei Raumtemperatur gemessenen Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  der hexagonalen Einheitszelle aufgrund der mittels Wärmebehandlung induzierten Diffusionsprozesse, insbesondere von Stickstoff, ab.

Die **Mikrohärte** der Al-Cr-O-Schichten korrelierte entsprechend der Hall-Petch-Beziehung mit der Korngröße bei einer Variation der Substrattemperatur  $T_S$ . Es zeigte sich, dass es unabhängig von der Substratvorspannung  $U_S$  oder der chemischen Zusammensetzung zu einem Anstieg der Mikrohärte der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten mit zunehmenden kompressiven **Eigenspannungen** kam. Bei den Al-Cr-O-N-Schichten konnte die Mikrohärte durch eine Erhöhung des Stickstoffgasflusses während der Abscheidung erhöht werden. Dieser Anstieg der Mikrohärte konnte durch einen statistisch verteilten Einbau von Stickstoff in das Gitter des rhomboedrischen  $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}(\text{O}_{1-y}, \text{N}_y)_3$ -Mischkristalls erklärt werden. Im Vergleich zum Stoffsystem Al-Cr-O kam es dadurch zu einer zunehmenden Verzerrung der hexagonalen Einheitszelle und zu einer erhöhten Mikrohärte der Al-Cr-O-N-Schichten gegenüber  $\alpha$ - $(\text{Al}_{1-x}, \text{Cr}_x)_{2+\delta}\text{O}_3$ . Eine steigende Inkorporation von Stickstoff in die Al-Cr-O-N-Schichten führte tendenziell zu einem Anstieg der kompressiven Eigenspannungen. Dies unterstreicht das Modell, dass der Anstieg der Mikrohärte auf die statistisch verteilte Ersetzung der  $\text{O}^{2-}$ - durch  $\text{N}^{3-}$ -Ionen zurückzuführen war. Bei den Schichten, die in einer kfz Phase aufwuchsen, hing die Mikrohärte nicht vom  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis ab.

Die **Dichte** der Al-Cr-O- und Al-Cr-O-N-Schichten stieg mit einem ansteigenden  $\text{Cr}/(\text{Al}+\text{Cr})$ -Verhältnis an. Die Dichte von Cr-reichen Schichten entsprach nahezu dem theoretisch zu erwartenden Wert entsprechend der linearen Mischungsregel, wohingegen die gemessene Dichte von Al-reichen Schichten deutlich unterhalb dieses Werts lag. Der Korngrenzenphasenanteil war aufgrund der geringeren Korngröße bei Al-reichen Schichten höher als bei Cr-reichen Schichten. Aus der Phasenanalyse bzw. der Korngrößenbestimmung wurde abgeleitet, dass die im Vergleich zu den nanokristallinen Körnern geringere Dichte der Korngrenzenphase zu den erhöhten Dichteunterschieden bei den Al-reichen Schichten führte.

Schichten aus dem Stoffsystem Al-O stellen einen Standardschneidstoff in der Werkzeugindustrie dar. Für Anwendungen der Schichten als **Verschleißschutz in der Zerspanungstechnologie** kann neben der Mikrohärte und den Eigenspannungen auch der reduzierte Elastizitätsmodul durch die Inkorporation von Stickstoff an die Anforderungen aus Werkstückstoff, Werkzeuggeometrie und Schnittbedingungen angepasst werden. Auf Basis der Ergebnisse aus dieser Arbeit zeigt sich, dass Schichten aus dem Stoffsystem Al-Cr-O-N ein großes Potential haben, um derzeitige Schichten aus dem Stoffsystem Al-O im Bereich der industriellen Werkzeugbeschichtungen zu ersetzen.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] H. Holleck: Advanced concepts of PVD hard coatings. *Vacuum*, 41 (1990) 2220-2222.
- [2] I. Petrov, L. Hultman, U. Helmersson, J.-E. Sundgren, J.E. Greene: Microstructure modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition. *Thin Solid Films*, 169 (1989) 299-314.
- [3] H. Gleiter: Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.*, 48 (2000) 1-29.
- [4] V. Kirchhoff, T. Kopte, T. Winkler, M. Schulze, P. Wiedemuth: Dual magnetron sputtering (DMS) system with sine-wave power supply for large-area coating. *Surf. Coat. Technol.*, 98 (1998) 828-833.
- [5] A. Belkind, Z. Zhao, R. Scholl: Dual-anode magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 163-164 (2003) 695-702.
- [6] S. Ramalingam: Emerging applications and new opportunities with PVD arc sources. *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, William Andrew Publishing, Park Ridge, NJ, (1996) pp. 519-551.
- [7] H. Curtins: Platit: A new industrial approach to cathodic arc coating technology. *Surf. Coat. Technol.*, 76-77 (1995) 632-639.
- [8] G. Gutiérrez, A. Taga, B. Johansson: Theoretical structure determination of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 65 (2001) 012101: 1-4.
- [9] W.G. Moffatt: *The handbook of binary phase diagrams*. Genium Publishing Corporation, Schenectady, N.Y., (1976).
- [10] J. Lewis, D. Schwarzenbach, H.D. Flack: Electric field gradients and charge density in corundum  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Acta Crystallogr. A*, 38 (1982) 733-739.
- [11] J. Helbig, U. Schönholzer: *Grundzüge der Keramik*. ETH Zürich, 2001 auf <http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/courses/1.pdf>.
- [12] R.E. Newnham, Y.M. de Haan: Refinement of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> structures. *Z. Krist.*, 117 (1962) 235-237.
- [13] W. Kleber: *Einführung in die Kristallographie*. VEB Verlag Technik, Berlin, (1983).
- [14] H.A. Wriedt: The Al-O (aluminum-oxygen) system. *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 6 (1985) 548-553.
- [15] L. Pauling, S.B. Hendricks: The crystal structures of hematite and corundum. *J. Am. Chem. Soc.*, 47 (1925) 781-790.
- [16] C. Ruberto, Y. Yourdshahyan, B.I. Lundqvist: Surface properties of metastable alumina: A comparative study of  $\kappa$ - and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B*, 67 (2003) 195412: 1-18.
- [17] E. Riedel, C. Janiak: *Anorganische Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, (2007).
- [18] I. Levin, D.G. Brandon: A new metastable alumina polymorph with monoclinic symmetry. *Philos. Mag. Lett.*, 77 (1998) 117-124.
- [19] I. Levin, L.A. Bendersky, D.G. Brandon, M. Rühle: Cubic to monoclinic phase transformations in alumina. *Acta Mater.*, 45 (1997) 3659-3669.
- [20] I. Levin, T. Gemming, D.G. Brandon: Some metastable polymorphs and transient stages of transformation in alumina. *Phys. Status Solidi A*, 166 (1998) 197-218.
- [21] S.-D. Mo, Y.-N. Xu, W.-Y. Ching: Electronic and structural properties of bulk  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 (1997) 1193-1197.
- [22] C. Wolverton, K.C. Hass: Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas. *Phys. Rev. B*, 63 (2000) 024102: 1-16.
- [23] K. Wefers, C. Misra: *Oxides and hydroxides of aluminum*. Alcoa Laboratories, Pittsburgh, (1987).
- [24] R. Tertian, D. Papée: Transformations thermiques et hydrothermiques de l'alumine. *J. chim. phys.*, 55 (1958) 341-353.
- [25] G. Paglia, C.E. Buckley, A.L. Rohl, R.D. Hart, K. Winter, A.J. Studer, B.A. Hunter, J.V. Hanna: Boehmite derived  $\gamma$ -alumina system. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase,  $\gamma'$ -alumina. *Chem. Mater.*, 16 (2004) 220-236.

- [26] S.-D. Mo, W.Y. Ching: Electronic and optical properties of  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and comparison to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, 57 (1998) 15219-15228.
- [27] E. Menéndez-Proupin, G. Gutiérrez: Electronic properties of bulk  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Phys. Rev. B*, 72 (2005) 035116: 1-9.
- [28] L. Smrčok, V. Langer, J. Křest'an:  $\gamma$ -Alumina: a single-crystal X-ray diffraction study. *Acta Crystallogr. C.*, 62 (2006) i83-i84.
- [29] K. Sohlberg, S.J. Pennycook, S.T. Pantelides: Hydrogen and the structure of the transition aluminas. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 7493-7499.
- [30] R.-S. Zhou, R.L. Snyder: Structures and transformation mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  transition aluminas. *Acta Crystallogr. B*, 47 (1991) 617-630.
- [31] C.M. Fang, R.A. de Groot: The nature of electron states in  $\text{AlN}$  and  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Phys.: Condens. Matter*, 19 (2007) 386223: 1-6.
- [32] Y. Yourdshahyan, C. Ruberto, M. Halvarsson, L. Bengtsson, V. Langer, B.I. Lundqvist, S. Ruppi, U. Rolander: Theoretical structure determination of a complex material:  $\kappa$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 1365-1380.
- [33] H.-L. Gross, W. Mader: On the crystal structure of  $\kappa$ -alumina. *Chem. Commun.*, 1 (1997) 55-56.
- [34] B. Ollivier, R. Retoux, P. Lacorre, D. Massiot, G. Férey: Crystal structure of  $\kappa$ -alumina: an X-ray powder diffraction, TEM and NMR study. *J. Mater. Chem.*, 7 (1997) 1049-1056.
- [35] H.P. Rooksby, C.J.M. Rooymans: The formation and structure of  $\delta$ -alumina. *Clay Miner. Bull.*, 4 (1961) 234-238.
- [36] J.E. Bonevich, L.D. Marks: The sintering behavior of ultrafine alumina particles. *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 1489-1500.
- [37] Y. Liu, D. Ma, R.A. Blackley, W. Zhou, X. Han, X. Bao: Synthesis and characterization of gibbsite nanostructures. *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 4124-4128.
- [38] M. Okumiyama, G. Yamaguchi, O. Yamada, S. Ono: The formation of  $\kappa$ - and  $\kappa'$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  from the dehydration of tohdite  $5 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44 (1971) 418-423.
- [39] H. Saalfeld: Strukturuntersuchungen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . *Z. Krist.*, 120 (1964) 342-348.
- [40] H. Salmang, H. Scholze: *Keramik*. Springer, Berlin, (2006).
- [41] P.A. Foster: The nature of alumina in quenched cryolite-alumina melts. *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1959) 971-975.
- [42] M. Korenko, M. Kucharík, D. Janičkovič: Rapid solidification processing in molten salts chemistry: X-ray analysis of deeply undercooled cryolite-alumina melts. *Chem. Pap.*, 62 (2008) 219-222.
- [43] A. Petzold, J. Ulbricht: *Aluminiumoxid*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, (1991).
- [44] I. Levin, D.G. Brandon: Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences. *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 1995-2012.
- [45] H.P. Pinto, R.M. Nieminen, S.D. Elliott: Ab initio study of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  surfaces. *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 125402: 1-11.
- [46] J.F. Shackelford, W. Alexander: *CRC materials science and engineering handbook*. CRC Press, Davis, USA, (2001).
- [47] K.-H. Zum Gahr, J. Schneider: Surface modification of ceramics for improved tribological properties. *Ceram. Int.*, 26 (2000) 363-370.
- [48] D. Jianxin, C. Tongkun, L. Lili: Self-lubricating behaviors of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiB}_2$  ceramic tools in dry high-speed machining of hardened steel. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2005) 1073-1079.
- [49] K. Bobzin, N. Bagcivan, A. Reinholdt, M. Ewering: Thermal stability of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings for challenging cutting operations. *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) 1444-1448.
- [50] M. Soukieh, B. Abdul Ghani, M. Hammadi: Numerical calculations of intracavity dye Q-switched ruby laser. *Opt. Laser Eng.*, 41 (2004) 177-187.
- [51] E. Alves, R.C. da Silva, M.F. da Silva, J.C. Soares: Solubility and damage annealing of Er implanted single crystalline  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *Nucl. Instrum. Meth. B*, 139 (1998) 313-317.

- [52] Q.Y. Zhang, W.J. Zhao, P.S. Wang, S. Gao, L. Wang: Microstructures and properties of Er-doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films synthesized by ion beam assisted deposition. *Surf. Coat. Technol.*, 158-159 (2002) 538-543.
- [53] P.D. Ownby, G.E. Jungquist: Final sintering of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (1972) 433-436.
- [54] T. Li, R.J. Brook, B. Derby: Sintering of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O gas mixtures. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 399-405.
- [55] M. Jiang, N.O. Wood, R. Komanduri: On chemo-mechanical polishing (CMP) of silicon nitride (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) workmaterial with various abrasives. *Wear*, 220 (1998) 59-71.
- [56] R.C. Weast, M.J. Astle: *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, USA, (1981) pp. B-73, B-74, B-93.
- [57] M. Kowalski, P.J. Spencer: Thermodynamic reevaluation of the Cr-O, Fe-O and Ni-O systems: remodelling of the liquid, bcc and fcc phases. *Calphad*, 19 (1995) 229-243.
- [58] H. Okamoto: Cr-O (chromium-oxygen). *J. Phase Equilib. Diffus.*, 18 (1997) 402.
- [59] J.R. Taylor, A.T. Dinsdale: Thermodynamic assessment of the Ni-O, Cr-O and Cr-Ni-O systems using the ionic liquid and compound energy models. *Z. Metallkd.*, 81 (1990) 354-366.
- [60] J. Sun, T. Stirner, A. Matthews: Molecular dynamics simulation of the (0001) α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and α-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces. *Surf. Sci.*, 601 (2007) 1358-1364.
- [61] R.C. Weast, M.J. Astle: *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, USA, (1986) pp. F-157.
- [62] R.A. Haefer: *Oberflächen- und Dünnschicht- Technologie I. Beschichtungen von Oberflächen*. Springer-Verlag, Berlin, (1987).
- [63] C. Täschner, B. Ljungberg, I. Endler, A. Leonhardt: Deposition of hard crystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings by pulsed d.c. PACVD. *Surf. Coat. Technol.*, 116-119 (1999) 891-897.
- [64] K. Tominaga, K. Kuroda, O. Tada: Radiation effect due to energetic oxygen atoms on conductive Al-doped ZnO films. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27 (1988) 1176-1180.
- [65] H. Amemiya: Diagnostics of negative ions using probe and laser in plasmas (oxygen discharge). *Vacuum*, 58 (2000) 100-116.
- [66] H.M. Katsch, C. Manthey, J.A. Wagner, H.F. Döbele: Negative ions in argon-oxygen discharges. *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 831-834.
- [67] G. Este, W.D. Westwood: A quasi-direct-current sputtering technique for the deposition of dielectrics at enhanced rates. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 6 (1988) 1845-1848.
- [68] M. Scherer, J. Schmitt, R. Latz, M. Schanz: Reactive alternating current magnetron sputtering of dielectric layers. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10 (1992) 1772-1776.
- [69] G. Bräuer, J. Szczyrbowski, G. Teschner: Mid frequency sputtering - a novel tool for large area coating. *Surf. Coat. Technol.*, 94-95 (1997) 658-662.
- [70] J. Müller, D. Neuschütz: Efficiency of α-alumina as diffusion barrier between bond coat and bulk material of gas turbine blades. *Vacuum*, 71 (2003) 247-251.
- [71] S.K. Jha, Y.H. Sohn, S. Sastri, N. Gunda, J.A. Haynes: Al-O-N based duplex coating system for improved oxidation resistance of superalloys and NiCrAlY coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 183 (2004) 224-232.
- [72] O. Knotek, E. Lugscheider, F. Löffler, W. Beele: Diffusion barrier coatings with active bonding, designed for gas turbine blades. *Surf. Coat. Technol.*, 68/69 (1994) 22-26.
- [73] R. Cremer, M. Witthaut, K. Reichert, M. Schierling, D. Neuschütz: Thermal stability of Al-O-N PVD diffusion barriers. *Surf. Coat. Technol.*, 108/109 (1998) 48-58.
- [74] M. Åstrand, T.I. Selinder, F. Fietzke, H. Klostermann: PVD-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated cemented carbide cutting tools. *Surf. Coat. Technol.*, 188-189 (2004) 186-192.
- [75] F. Klocke, T. Maßmann, K. Gerschwiler: Combination of PVD tool coatings and biodegradable lubricants in metal forming and machining. *Wear*, 259 (2005) 1197-1206.
- [76] M. Fallqvist, M. Olsson, S. Ruppri: Abrasive wear of multilayer κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti(C,N) CVD coatings on cemented carbide. *Wear*, 263 (2007) 74-80.

- [77] M. Kathrein, W. Schintlmeister, W. Wallgram, U. Schleinkofer: Doped CVD Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for high performance cutting tools. *Surf. Coat. Technol.*, 163-164 (2003) 181-188.
- [78] T. Kohara, H. Tamagaki, Y. Ikari, H. Fujii: Deposition of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hard coatings by reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 185 (2004) 166-171.
- [79] K. Bobzin, E. Lugscheider, M. Maes, C. Piñero: Relation of hardness and oxygen flow of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposited by reactive bipolar pulsed magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 494 (2006) 255-262.
- [80] B. Lux, C. Colombier, H. Altena, K. Stjernberg: Preparation of alumina coatings by chemical vapour deposition. *Thin Solid Films*, 138 (1986) 49-64.
- [81] M. Voigt, M. Sokolowski: Electrical properties of thin rf sputtered aluminum oxide films. *Mater. Sci. Eng. B*, 109 (2004) 99-103.
- [82] Q. Li, Y.-H. Yu, C.S. Bhatia, L.D. Marks, S.C. Lee, Y.W. Chung: Low-temperature magnetron sputter-deposition, hardness, and electrical resistivity of amorphous and crystalline alumina thin films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 18 (2000) 2333-2338.
- [83] C.S. Bhatia, G. Guthmiller, A.M. Spool: Alumina films by sputter deposition with Ar/O<sub>2</sub>: Preparation and characterization. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 7 (1989) 1298-1302.
- [84] A.N. Cloud, S. Kumar, M. Kavdia, H.H. Abu-Safe, M.H. Gordon: Protein adsorption on low temperature alpha alumina films for surgical instruments. *Thin Solid Films*, 517 (2009) 5927-5930.
- [85] O. Kyrylov, R. Cremer, D. Neuschütz: Deposition of alumina hard coatings by bipolar pulsed PECVD. *Surf. Coat. Technol.*, 163/164 (2003) 203-207.
- [86] S. Rупpi: Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 23 (2005) 306-316.
- [87] R. Cremer, M. Witthaut, D. Neuschütz, G. Erkens, T. Leyendecker, M. Feldhege: Comparative characterization of alumina coatings deposited by RF, DC and pulsed reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 120-121 (1999) 213-218.
- [88] J.M. Schneider, W.D. Sproul, A.A. Voevodin, A. Matthews: Crystalline alumina deposited at low temperatures by ionized magnetron sputtering. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 (1997) 1084-1088.
- [89] J.M. Schneider, W.D. Sproul, A. Matthews: Reactive ionized magnetron sputtering of crystalline alumina coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 98 (1998) 1473-1476.
- [90] M. Sridharan, M. Sillassen, J. Bøttiger, J. Chevallier, H. Birkedal: Pulsed DC magnetron sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films and their hardness. *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007) 920-924.
- [91] T.I. Selinder, E. Coronel, E. Wallin, U. Helmersson:  $\alpha$ -Alumina coatings on WC/Co substrates by physical vapor deposition. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 27 (2009) 507-512.
- [92] R. Brill, F. Koch, J. Mazurelle, D. Levchuk, M. Balden, Y. Yamada-Takamura, H. Maier, H. Bolt: Crystal structure characterisation of filtered arc deposited alumina coatings: temperature and bias voltage. *Surf. Coat. Technol.*, 174/175 (2003) 606-610.
- [93] O. Zywitzki, G. Hoetzs, F. Fietzke, K. Goedicke: Effect of the substrate temperature on the structure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers reactively deposited by pulsed magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 82 (1996) 169-175.
- [94] Y. Yamada-Takamura, F. Koch, H. Maier, H. Bolt: Characterization of  $\alpha$ -phase aluminum oxide films deposited by filtered vacuum arc. *Surf. Coat. Technol.*, 142-144 (2001) 260-264.
- [95] A.N. Cloud, S. Canovic, H.H. Abu-Safe, M.H. Gordon, M. Halvarsson: TEM investigation of alpha alumina films deposited at low temperature. *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2008) 808-811.
- [96] D.E. Ashenford, F. Long, W.E. Hagston, B. Lunn, A. Matthews: Experimental and theoretical studies of the low-temperature growth of chromia and alumina. *Surf. Coat. Technol.*, 116-119 (1999) 699-704.
- [97] R.L. Schwoebel, E.J. Shipsey: Step motion on crystal surfaces. *J. Appl. Phys.*, 37 (1966) 3682-3686.

- [98] R.L. Schwoebel: Step motion on crystal surfaces II. *J. Appl. Phys.*, 40 (1968) 614-618.
- [99] A. Atiser, S. Mráz, J.M. Schneider: Pressure dependence of the Al ion energy distribution functions during filtered cathodic arc thin film growth in an Ar, O<sub>2</sub> ambient. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42 (2009) 015202: 1-6.
- [100] K. Sarakinos, D. Music, F. Nahif, K. Jiang, A. Braun, C. Zilkens, J.M. Schneider: Ionized physical vapor deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films: Does subplantation favor formation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>? *Phys. stat. sol. (RRL)*, 4 (2010) 154-156.
- [101] J.F. Ziegler, J.M. Manoyan: The stopping of ions in compounds. *Nucl. Instrum. Meth. B*, 35 (1988) 215-228.
- [102] S. Li, Z.H. Jiang, Q. Jiang: Thermodynamic phase stability of three nano-oxides. *Mater. Res. Bull.*, 43 (2008) 3149-3154.
- [103] V. Edlmayr, M. Moser, C. Walter, C. Mitterer: Thermal stability of sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 1576-1581.
- [104] D.H. Trinh, K. Back, G. Pozina, H. Blomqvist, T. Selinder, M. Collin, I. Reineck, L. Hultman, H. Högberg: Phase transformation in  $\kappa$ - and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings on cutting tool inserts. *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 1682-1688.
- [105] J.M. Andersson, Z. Czigány, P. Jin, U. Helmersson: Microstructure of  $\alpha$ -alumina thin films deposited at low temperatures on chromia template layers. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 22 (2004) 117-121.
- [106] P. Jin, G. Xu, M. Tazawa, K. Yoshimura, D. Music, J. Alami, U. Helmersson: Low temperature deposition of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by sputtering using a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> template. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20 (2002) 2134-2136.
- [107] J.M. Andersson, E. Wallin, U. Helmersson, U. Kreissig, E.P. Mürger: Phase control of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown at low temperatures. *Thin Solid Films*, 513 (2006) 57-59.
- [108] P. Eklund, M. Sridharan, M. Sillassen, J. Bøttiger:  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> template-texture effect on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin-film growth. *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7447-7450.
- [109] A. Aryasomayajula, N.X. Randall, M.H. Gordon, D. Bhat: Tribological and mechanical properties of physical vapor deposited alpha alumina thin film coating. *Thin Solid Films*, 517 (2008) 819-823.
- [110] J. Ginsberg, K.-H. Zum Gahr: Mehrlagige galvanische Chromschichten unter mechanischen und tribologischen Beanspruchungen. *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 21 (1990) 274-280.
- [111] V. Teixeira, E. Sousa, M.F. Costa, C. Nunes, L. Rosa, M.J. Carvalho, M. Collares-Pereira, E. Roman, J. Gago: Chromium-based thin sputtered composite coatings for solar thermal collectors. *Vacuum*, 64 (2002) 299-305.
- [112] F.D. Lai, C.Y. Huang, C.M. Chang, L.A. Wang, W.C. Oliver: Ultra-thin Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> well-crystallized films for high transmittance APSM in ArF line. *Microelectron. Eng.*, 67-68 (2003) 17-23.
- [113] B. Bhushan, G.S.A.M. Theunissen, X. Li: Tribological studies of chromium oxide films for magnetic recording applications. *Thin Solid Films*, 311 (1997) 67-80.
- [114] F. Watari, J.M. Cowley: The study of oxide formation on (001), (011), (111) and (113) surfaces of Cr thin films using stem-microdiffraction methods. *Surf. Sci.*, 105 (1981) 240-264.
- [115] L. Zhang, M. Kuhn, U. Diebold: Growth, structure and thermal properties of chromium oxide films on Pt(111). *Surf. Sci.*, 375 (1997) 1-12.
- [116] A. Maetaki, M. Yamamoto, H. Matsumoto, K. Kishi: The preparation of ultra-thin chromium-vanadium oxides on Cu(100) studied by XPS and LEED. *Surf. Sci.*, 445 (2000) 80-88.
- [117] W.A.A. Priyantha, G.D. Waddill: Structure of chromium oxide ultrathin films on Ag(111). *Surf. Sci.*, 578 (2005) 149-161.
- [118] G. Contoux, F. Cosset, A. Célérier, J. Machet: Deposition process study of chromium oxide thin films obtained by d.c. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 292 (1997) 75-84.
- [119] D.-Y. Wang, J.-H. Lin, W.-Y. Ho: Study on chromium oxide synthesized by unbalanced magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 332 (1998) 295-299.

- [120] P. Hones, M. Diserens, F. Lévy: Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films. *Surf. Coat. Technol.*, 120-121 (1999) 277-283.
- [121] X. Pang, K. Gao, H. Yang, L. Qiao, Y. Wang, A.A. Volinsky: Interfacial microstructure of chromium oxide coatings. *Adv. Eng. Mater.*, 9 (2007) 594-599.
- [122] M. Audronis, A. Matthews, A. Leyland: Pulsed-bias magnetron sputtering of non-conductive crystalline chromia films at low substrate temperature. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008) 035309.
- [123] H.C. Barshilia, K.S. Rajam: Growth and characterization of chromium oxide coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 255 (2008) 2925-2931.
- [124] V. Maurice, S. Cadot, P. Marcus: XPS, LEED and STM study of thin oxide films formed on Cr(110). *Surf. Sci.*, 458 (2000) 195-215.
- [125] K. Kitamura, Y. Nishiyama, N. Otsuka, T. Kudo: In situ growth-stress measurement of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale formed on stainless steels by Raman spectroscopy. *Mater. Sci. For.*, 522-523 (2006) 489-496.
- [126] S. Geng, F. Wang, S. Zhang: Cross-sectional oxide distribution of cast IN738 and its sputtered coating at 1000 °C. *Surf. Coat. Technol.*, 167 (2003) 161-164.
- [127] J.C. Rao, X.X. Zhang, B. Qin, K.K. Fung: TEM study of the structural dependence of the epitaxial passive oxide films on crystal facets in polyhedral nanoparticles of chromium. *Ultramicroscopy*, 98 (2004) 231-238.
- [128] D. Gall, R. Gampp, H.P. Lang, P. Oelhafen: Pulsed plasma deposition of chromium oxide/chromium-cermet coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14 (1996) 374-379.
- [129] S. Chevalier, G. Bonnet, J.P. Larpin, J.C. Colson: Effects of chromia coatings on the high-temperature behavior of F17Ti stainless steel in air. Effect of rare-earth-element oxides. *Oxid. Met.*, 47 (1997) 53-67.
- [130] T. Maruyama, H. Akagi: Chromium oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from chromium acetylacetonate and chromium hexacarbonyl. *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 1955-1958.
- [131] J. Wang, A. Gupta, T.M. Klein: Plasma enhanced chemical vapor deposition of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films using chromium hexacarbonyl (Cr(CO)<sub>6</sub>) precursor. *Thin Solid Films*, 516 (2008) 7366-7372.
- [132] T. Ivanova, K.A. Gesheva, P. Sharlandjiev, A. Koserkova-Georgieva: Technology and optoelectronic properties of APCVD Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mo-Cr mixed oxide thin films. *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 9313-9318.
- [133] Y. Jin, Y. Yang: Tribological behavior of various plasma-sprayed ceramic coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 88 (1996) 248-254.
- [134] J. Wei, Q. Xue: The friction and wear properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating with aqueous lubrication. *Wear*, 199 (1996) 157-159.
- [135] J.H. Ouyang, S. Sasaki: Effects of different additives on microstructure and high-temperature tribological properties of plasma-sprayed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic coatings. *Wear*, 249 (2001) 56-67.
- [136] S. Tao, Z. Yin, X. Zhou, C. Ding: Sliding wear characteristics of plasma-sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings against copper alloy under severe conditions. *Tribol. Int.*, 43 (2010) 69-75.
- [137] U. Schwingenschlögl, C. Schuster, R. Frésard: Corundum-based transparent infrared absorbers. *Chem. Phys. Lett.*, 481 (2009) 62-67.
- [138] E. Wallin, J.M. Andersson, V. Chirita, U. Helmersson: Effects of additives in  $\alpha$ - and  $\theta$ -alumina: an ab initio study. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16 (2004) 8971-8980.
- [139] M. Witthaut, R. Cremer, K. Reichert, D. Neuschütz: Preparation of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solutions by reactive magnetron sputtering. *Microchim. Acta*, 133 (2000) 191-196.
- [140] H. Holleck: Basic principles of specific applications of ceramic materials as protective layers. *Surf. Coat. Technol.*, 43/44 (1990) 245-258.
- [141] H. Holleck: Material selection for hard coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (1986) 2661-2669.



- [142] H. Holleck, V. Schier: Multilayer PVD coatings for wear protection. *Surf. Coat. Technol.*, 76-77 (1995) 328-336.
- [143] J. Ramm, M. Ante, T. Bachmann, B. Widrig, H. Brändle, M. Döbeli: Pulse enhanced electron emission (P3e(TM)) arc evaporation and the synthesis of wear resistant Al-Cr-O coatings in corundum structure. *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007) 876-883.
- [144] E.N. Bunting: Phase equilibria in the system  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ . *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 6 (1931) 947-949.
- [145] A. Neuhaus, E. Jumpertz, P. Brenner: Über die Mischbarkeit von Korund und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im Hydrothermalversuch bei T bis 800 °C und P = 2000 at. *Fortschr. Mineral.*, 40 (1963) 60.
- [146] A.H. Schultz, V.S. Stubican: Separation of phases by spinodal decomposition in the systems  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 (1970) 613-616.
- [147] D.M. Roy, R.E. Barks: Sub-solidus phase equilibria in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . *Nat. Phys. Sci.*, 235 (1972) 118-119.
- [148] K.T. Jacob: Electrochemical determination of activities in  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  solid solution. *J. Electrochem. Soc.*, 125 (1978) 175-179.
- [149] N.D. Chatterjee, H. Leistner, L. Terhart, K. Abraham, R. Klaska: Thermodynamic mixing properties of corundum-eskolaite,  $\alpha\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ , crystalline solutions at high temperatures and pressures. *Am. Mineralogist*, (1982) 725-735.
- [150] W. Sitte: Investigation of the miscibility gap of the system chromia-alumina below 1300 °C. *Mater. Sci. Monogr.*, 28A (1985) 451-456.
- [151] S. Degterov, A.D. Pelton: Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the  $\text{CrO-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , and  $\text{CrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  systems. *J. Ph. Equilib.*, 17 (1996) 476-487.
- [152] S.S. Kim, T.H. Sanders: Thermodynamic modeling of the isomorphous phase diagrams in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 (2001) 1881-1884.
- [153] Y. Murakami, T. Hirata, Y. Tsuru: Metastable phase relationship in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  system and phase equilibria of 1:1 composition at 1200 °C. *J. Cer. Soc. Jpn.*, 110 (2002) 541-543.
- [154] T.M. Besmann, N.S. Kulkarni, K.E. Spear: Thermochemical analysis and modeling of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  systems relevant to refractories. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (2006) 638-644.
- [155] W. Dehuang, G. Liang: An aluminum oxynitride film. *Thin Solid Films*, 198 (1991) 207-210.
- [156] A. von Richthofen, R. Dornick: Metastable single-phase polycrystalline aluminium oxynitride films grown by MSIP: constitution and structure. *Thin Solid Films*, 283 (1996) 37-44.
- [157] J.S. Zabinski, J.J. Hu, J.E. Bultman, N.A. Pierce, A.A. Voevodin: Stoichiometry and characterization of aluminum oxynitride thin films grown by ion-beam-assisted pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 516 (2008) 6215-6219.
- [158] B. Navinšek, P. Panjan: Oxidation resistance of PVD Cr, Cr-N and Cr-N-O hard coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 59 (1993) 244-248.
- [159] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, P. Schwaller, J. Patscheider: Effect of the oxygen content on the structure, morphology and oxidation resistance of Cr-O-N coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2008) 545-549.
- [160] S. Collard, H. Kupfer, G. Hecht, W. Hoyer, H. Moussaoui: The reactive magnetron deposition of  $\text{CrN}_x\text{O}_y$  films: first results of property investigations. *Surf. Coat. Technol.*, 112 (1999) 181-184.
- [161] T. Suzuki, J. Inoue, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, K. Yatsui: Influence of oxygen content on structure and hardness of Cr-N-O thin films prepared by pulsed laser deposition. *Surf. Coat. Technol.*, 515 (2006) 2161-2166.
- [162] K. Bobzin, N. Bagcivan, P. Immich, S. Bolz, R. Cremer, T. Leyendecker: Mechanical properties and oxidation behaviour of (Al,Cr)N and (Al,Cr,Si)N coatings for cutting tools deposited by HPPMS. *Thin Solid Films*, 517 (2008) 1251-1256.

- [163] D. Holec, R. Franz, P.H. Mayrhofer, C. Mitterer: Structure and stability of phases within the NbN-AlN system. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43 (2010) 145403: 1-8.
- [164] P.H. Mayrhofer, H. Willmann, A.E. Reiter: Structure and phase evolution of Cr-Al-N coatings during annealing. *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 4935-4938.
- [165] M. Kawate, A. Kimura, T. Suzuki: Microhardness and lattice parameter of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  films. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 20 (2002) 569-571.
- [166] A.E. Reiter, V.H. Derflinger, B. Hanselmann, T. Bachmann, B. Sartory: Investigation of the properties of  $\text{Al}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$  coatings prepared by cathodic arc evaporation. *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 2114-2122.
- [167] S. Ulrich, H. Holleck, J. Ye, H. Leiste, R. Loos, M. Stüber, P. Pesch, S. Sattel: Influence of low energy ion implantation on mechanical properties of magnetron sputtered metastable (Cr,Al)N thin films. *Thin Solid Films*, 437 (2003) 164-169.
- [168] J. Sjöln, L. Karlsson, S. Braun, R. Murdey, A. Hörling, L. Hultman: Structure and mechanical properties of arc evaporated Ti-Al-O-N thin films. *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 6392-6403.
- [169] M. Hirai, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, K. Yatsui: Mechanism of hardening in Cr-Al-N-O thin films prepared by pulsed laser deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 21 (2003) 947-954.
- [170] Y. Choi, H. Chang, J.D. Lee, E. Kim, K. No: Electronic structure simulation of chromium aluminum oxynitride by discrete variational-X $\alpha$  method and X-ray photoelectron spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41 (2002) 5805-5808.
- [171] A. Kayani, R.J. Smith, S. Teintze, M. Kocpczyk, P.E. Gannon, M.C. Deibert, V.I. Gorokhovskiy, V. Shutthanandan: Oxidation studies of CrAlON nanolayered coatings on steel plates. *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 1685-1694.
- [172] P.E. Gannon, A. Kayani, C.V. Ramana, M.C. Deibert, R.J. Smith, V.I. Gorokhovskiy: Simulated SOFC interconnect performance of Crofer 22 APU with and without filtered arc CrAlON coatings. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11 (2008) B54-B58.
- [173] W. Michaeli, K. Bobzin, S. Hessner, A. Neuss, F. Manz: PVD-Beschichtungen auf Plastifizierschnecken. *Kunststoffe*, 8 (2006) 66-68.
- [174] M. Stüber, U. Albers, H. Leiste, K. Seemann, C. Ziebert, S. Ulrich: Magnetron sputtering of hard Cr-Al-N-O thin films. *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2008) 661-665.
- [175] M. Hirai, H. Saito, T. Suzuki, H. Suematsu, W. Jiang, K. Yatsui: Characteristics of Cr-Al-N-O thin films prepared by pulsed laser deposition. 14th International Conference on High Power Particle Beams, AIP Conference Proceedings, 650 (2002) 445-448.
- [176] O. Banakh, P.E. Schmid, R. Sanjinés, F. Lévy: High-temperature oxidation resistance of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 163/164 (2003) 57-61.
- [177] J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore, W.D. Sproul: A study of the oxidation behavior of CrN and CrAlN thin films in air using DSC and TGA analyses. *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 3272-3283.
- [178] P.H. Mayrhofer, H. Willmann, L. Hultman, C. Mitterer: Influence of different atmospheres on the thermal decomposition of Al-Cr-N coatings. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008) 155316: 1-5.
- [179] C.B. Alcock, O. Kubaschewski: Metallurgical Thermochemistry. Pergamon Press, Oxford, (1979).
- [180] A. Karimi, M. Morstein, T. Cselle: Influence of oxygen content on structure and properties of multi-element AlCrSiON oxynitride thin films. *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 2716-2722.
- [181] G.A. Slack, L.J. Schowalter, D. Morelli, J.A. Freitas: Some effects of oxygen impurities on AlN and GaN. *J. Cryst. Growth*, 246 (2002) 287-298.
- [182] D.-H. Riu, Y.-M. Kong, H.-E. Kim: Effect of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  addition on microstructural evolution and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20 (2000) 1475-1481.
- [183] E.J. Amis, X.-D. Xiang, J.-C. Zhao: Combinatorial materials science: What's new since Edison? *Mrs Bull.*, 27 (2002) 295-297.

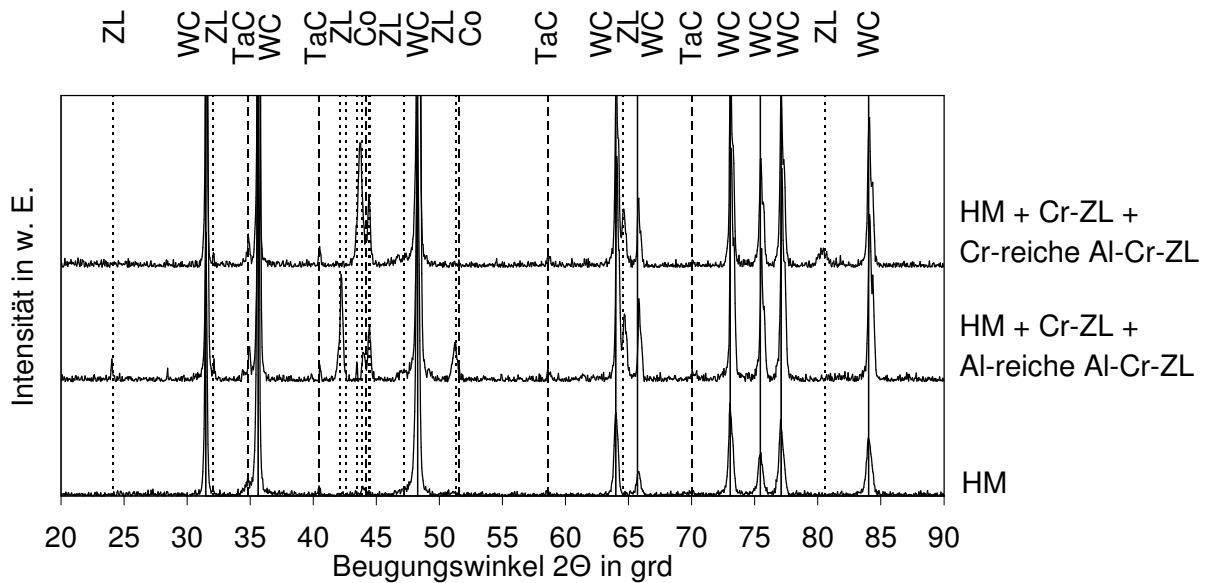
- [184] A. Ebach-Stahl, M. Fröhlich, C. Leyens: Influence of different annealing processes under various atmospheres on the oxidation behaviour of  $\gamma$ -TiAl. *Mater. High Temp.*, 26 (2009) 91-97.
- [185] A. Yamada, P. Fons, K. Matsubara, K. Iwata, K. Sakurai, S. Niki: Electron beam probe quantization of compound composition: surface phases and surface roughness. *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 277-283.
- [186] V.D. Scott, C.T. Love: Quantitative electron-probe microanalysis. Ellis Horwood Ltd, Chichester, (1995).
- [187] A. Einstein: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Ann. Phys.*, 322 (1905) 132-148.
- [188] T.L. Barr: Modern ESCA principles and practice of X-ray photoelectron spectroscopy. CRC Press, Boca Raton, USA, (1994).
- [189] C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble: NIST X-ray photoelectron spectroscopy database version 3.5. auf <http://srdata.nist.gov/xps/>.
- [190] R. Sanjinés, O. Banakh, C. Rojas, P.E. Schmid, F. Lévy: Electronic properties of  $\text{Cr}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$  thin films deposited by reactive magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 420-421 (2002) 312-317.
- [191] D.-Y. Wang, K.-W. Weng: Microstructure analyses of CrN coating synthesized by a hybrid PVD and metal-plasma ion implantation process. *Surf. Coat. Technol.*, 156 (2002) 195-200.
- [192] K.-L. Chang, S.-C. Chung, S.-H. Lai, H.-C. Shih: The electrochemical behavior of thermally oxidized CrN coatings deposited on steel by cathodic arc plasma deposition. *Appl. Surf. Sci.*, 236 (2004) 406-415.
- [193] A. Lippitz, T. Hübert: XPS investigations of chromium nitride thin films. *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 250-253.
- [194] A. Conde, A.B. Cristóbal, G. Fuentes, T. Tate, J. de Damborenea: Surface analysis of electrochemically stripped CrN coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 3588-3595.
- [195] A. Vyas, Y.G. Shen, Z.F. Zhou, K.Y. Li: Nano-structured CrN/CN<sub>x</sub> multilayer films deposited by magnetron sputtering. *Compos. Sci. Technol.*, 68 (2008) 2922-2929.
- [196] J.L. Mo, M.H. Zhu: Tribological oxidation behaviour of PVD hard coatings. *Tribol. Int.*, 42 (2009) 1758-1764.
- [197] T. Elangovan, P. Kuppusami, R. Thirumurugesan, V. Ganesan, E. Mohandas, D. Mangalaraj: Nanostructured CrN thin films prepared by reactive pulsed DC magnetron sputtering. *Mater. Sci. Eng. B*, 167 (2010) 17-25.
- [198] Q. Kong, L. Ji, H. Li, X. Liu, Y. Wang, J. Chen, H. Zhou: Composition, microstructure, and properties of CrN<sub>x</sub> films deposited using medium frequency magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 2269-2274.
- [199] C. Palacio, A. Arranz, D. Díaz: Chemical bonding of nitrogen in low-energy implanted chromium. *Thin Solid Films*, 513 (2006) 175-181.
- [200] D. Manova, V. Dimitrova, W. Fukarek, D. Karpuzov: Investigation of d.c.-reactive magnetron-sputtered AlN thin films by electron microprobe analysis, X-ray photoelectron spectroscopy and polarised infra-red reflection. *Surf. Coat. Technol.*, 106 (1998) 205-208.
- [201] D. Manova, V. Dimitrova, D. Karpuzov, R. Yankov: Reactively DC magnetron sputtered thin AlN films studied by X-ray photoelectron spectroscopy and polarised infrared reflection. *Vacuum*, 52 (1999) 301-305.
- [202] B. Subramanian, V. Swaminathan, M. Jayachandran: Micro-structural and optical properties of reactive magnetron sputtered aluminum nitride (AlN) nanostructured films. *Curr. Appl. Phys.*, 11 (2011) 43-49.
- [203] S. Agouram, F. Bodart, G. Terwagne: LEEIXS and XPS studies of reactive unbalanced magnetron sputtered chromium oxynitride thin films with air. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 134 (2004) 173-181.

- [204] H.C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, K.S. Rajam: A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 2193-2201.
- [205] M. Leoni, P. Scardi: Nanocrystalline domain size distributions from powder diffraction data. *J. Appl. Crystallogr.*, 37 (2004) 629-634.
- [206] M. Birkholz: Thin Film analysis by X-ray scattering: techniques for structural characterization. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, (2006).
- [207] Parsize Program. Rich. Seifert & Co., (1998).
- [208] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, J. Ricote: Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis. *Thin Solid Films*, 450 (2004) 34-41.
- [209] L. Lutterotti: Total pattern fitting for the combined size-strain-stress-texture determination in thin film diffraction. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 268 (2010) 334-340.
- [210] H.M. Rietveld: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.*, 22 (1967) 151-152.
- [211] H. Stanjek, W. Häusler: Basics of X-ray Diffraction. *Hyperfine Interact.*, 154 (2004) 107-119.
- [212] R. Rometsch, R.D. Letzner: Rauheitsmessung: Theorie und Praxis. Hommelwerke GmbH, VS-Schwenningen, (1993).
- [213] KLA Tencor Corporation: Surface Profiler Reference Software Version 4.0; KLA-Tencor P-10. (1997).
- [214] W.C. Oliver, G.M. Pharr: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 1564-1583.
- [215] J.M. Antunes, L.F. Menezes, J.V. Fernandes: Influence of Vickers tip imperfection on depth sensing indentation tests. *Int. J. Solids Struct.*, 44 (2007) 2732-2747.
- [216] G.C.A.M. Janssen: Stress and strain in polycrystalline thin films. *Thin Solid Films*, 515 (2007) 6654-6664.
- [217] A. Khatibi, J. Palisaitis, C. Höglund, A. Eriksson, P.O.Å. Persson, J. Jensen, J. Birch, P. Eklund, L. Hultman: Face-centered cubic  $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$ . *Thin Solid Films*, 519 (2011) 2426-2429.
- [218] L. Vegard: Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z. Physik*, 5 (1921) 17-26.
- [219] J. Ramm, A. Neels, B. Widrig, M. Döbeli, L. de Abreu Vieira, A. Dommann, H. Rudigier: Correlation between target surface and layer nucleation in the synthesis of Al-Cr-O coatings deposited by reactive cathodic arc evaporation. *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) 1356-1361.
- [220] N. Martin, C. Rousselot: Modelling of reactive sputtering processes involving two separated metallic targets. *Surf. Coat. Technol.*, 114 (1999) 235-249.
- [221] S.J. Yun, A. Efremov, M. Kim, D.-W. Kim, J.W. Lim, Y.-H. Kim, C.-H. Chung, D.J. Park, K.-H. Kwon: Etching characteristics of  $Al_2O_3$  thin films in inductively coupled  $BCl_3/Ar$  plasma. *Vacuum*, 82 (2008) 1198-1202.
- [222] Bruno Predel: Heterogene Gleichgewichte. Steinkopf Verlag, Darmstadt, (1982).
- [223] D. Diechle, M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, V. Schier: Combinatorial approach to the growth of  $\alpha-(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$  solid solution strengthened thin films by reactive r.f. magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 3258-3264.
- [224] K. Tominaga, T. Murayama, Y. Sato, I. Mori: Energetic oxygen particles in the reactive sputtering of Zn targets in  $Ar/O_2$  atmospheres. *Thin Solid Films*, 343-344 (1999) 81-84.
- [225] F.H.W. Löffler: Formation of non-equilibrium phases in the PVD process. *Vacuum*, 43 (1992) 397-402.
- [226] D. Diechle, M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich: Combinatorial approach to the growth of  $\alpha-(Al_{1-x}Cr_x)_{2+\delta}(O_{1-y}N_y)_3$  solid solution strengthened thin films by reactive r.f. magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2011) 1545-1551.

- [227] M. Stüber, D. Diechle, H. Leiste, S. Ulrich: Synthesis of Al-Cr-O-N thin films in corundum and f.c.c. structure by reactive r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 519 (2011) 4025-4031.
- [228] R.D. Shannon: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. A*, 32 (1976) 751-767.
- [229] T. Li, M. Li, Y. Zhou: Phase segregation and its effect on the adhesion of Cr-Al-N coatings on K38G alloy prepared by magnetron sputtering method. *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 7692-7698.
- [230] X.-Z. Ding, X.T. Zeng: Structural, mechanical and tribological properties of CrAlN coatings deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 1372-1376.
- [231] F. Klocke, W. König: *Fertigungsverfahren 1: Drehen, Fräsen, Bohren*. Springer, Berlin, (2008).
- [232] K. Bobzin, N. Bagcivan, A. Reinholdt, M. Ewering: Thermal stability of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings for challenging cutting operations. *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) 1444-1448.
- [233] T.I. Selinder, E. Coronel, E. Wallin, U. Helmersson:  $\alpha$ -Alumina coatings on WC/Co substrates by physical vapor deposition. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 27 (2009) 507-512.
- [234] J. Garcia, R. Pitonak: The role of cemented carbide functionally graded outer-layers on the wear performance of coated cutting tools. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, In press (2011)

## 7 Anhang

Im Folgenden werden drei XRD-Kurven dargestellt und diskutiert. Die eine Kurve wurde von einem Hartmetall-Substrat ohne Zwischenlagen, die andere von einem Hartmetall-Substrat mit einer Cr-Zwischenlage und einer Al-reichen Al-Cr-Zwischenlage, und die dritte von einem Hartmetall-Substrat mit einer Cr-Zwischenlage und einer Cr-reichen Al-Cr-Zwischenlage mittels XRD aufgenommen. Die Cr-Zwischenlage wurde mit einem Cr-Target und die Al-Cr-Zwischenlage mit einem segmentierten Al-Cr-Target in der Laboranlage abgeschieden. Dabei wurden für das Ätzen bzw. den Beschichtungsprozess die in Kapitel 2.1.4 dargestellten Parameter verwendet.



*XRD-Kurven eines Hartmetall-Substrats ohne bzw. mit Zwischenlagen.*

In der XRD-Kurve des Hartmetall-Substrats wurde eine WC-Phase (PDF-Nr. 25-1047) mit Reflexen entsprechend der folgenden Tab. identifiziert. Weiterhin konnten Reflexe einer Co-Phase (PDF-Nr. 15-806) nachgewiesen werden. Es ist die XRD-Kurve eines Hartmetall-Substrats mit einer Cr-Zwischenlage und einer darauf abgeschiedenen Al-reichen Al-Cr-Zwischenlage (Pos. 1) bzw. mit einer Cr-Zwischenlage und einer darauf abgeschiedenen Cr-reichen Al-Cr-Zwischenlage der Pos. 5 dargestellt. Eine detaillierte Beschreibung des Schichtaufbaus wird in Kapitel 2.1.4 gegeben. Die Reflexe der Zwischenlagen sind als fein gestrichelte Linien eingezeichnet und eine Kombination aus Reflexen einer  $\text{Al}_8\text{Cr}_5$ -Phase (PDF-Nr. 29-15), einer  $\text{Al}_{13}\text{Cr}_2$ -Phase (PDF-Nr. 29-14) und einer Cr-Phase (PDF-Nr. 6-694). Die Zuordnung und Analyse der XRD-Kurven von Al-Cr-Zwischenlagen bei Verwendung von monolithischen Targets erfolgte analog.

	Phase	PDF-Nr.	(hkl)	Beugungswinkel 2 $\Theta$ in grad
Hartmetall-Substrat	WC	25-1047	(001)	31,475
	WC	25-1047	(100)	35,627
	WC	25-1047	(101)	48,267
	WC	25-1047	(110)	63,981
	WC	25-1047	(002)	65,703
	WC	25-1047	(111)	73,066
	WC	25-1047	(200)	75,444
	WC	25-1047	(102)	77,103
	WC	25-1047	(201)	84,017
	TaC	35-801	(111)	34,856
	TaC	35-801	(200)	40,461
	TaC	35-801	(220)	58,561
	TaC	35-801	(311)	70,005
	Co	15-806	(111)	44,217
	Co	15-806	(200)	51,524
Zwischenlagen	Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>	29-15	(211)	24,118
	Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>	29-15	(303)	42,071
	Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>	29-15	(223)	44,508
	Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>	29-15	(502)	47,150
	Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub>	29-15	(413)	51,319
	AlCr <sub>2</sub>	29-16	(110)	42,570
	AlCr <sub>2</sub>	29-16	(103)	43,517
	AlCr <sub>2</sub>	29-16	(116)	80,572
	Al <sub>13</sub> Cr <sub>2</sub>	29-14	( $\bar{6}$ 22)	32,031
	Al <sub>13</sub> Cr <sub>2</sub>	29-14	(820)	43,872
	Cr	6-694	(110)	44,393
	Cr	6-694	(200)	64,583

Übersicht der Phasen inklusive der Reflexe, der Miller'schen Indizes und den Beugungswinkeln des Hartmetall-Substrats und der Zwischenlagen.