

# **Aufbau und Eigenschaften von PVD-Hartstoff- schichten in den Systemen Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N**

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktor der Ingenieurwissenschaften**

der Fakultät für Maschinenbau

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Wi.-Ing. Stefanie Charlotte Spitz

Tag der mündlichen Prüfung: 18.05.2016

Hauptreferent: Herr Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert

Korreferent: Herr Prof. Dr. Christian Mitterer

2. Korreferent: Herr Priv.-Doz. Dr. Sven Ulrich







# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während meiner Doktorandenzeit unterstützt und so zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ich möchte mich recht herzlich bei Herrn Prof. Dr. H. J. Seifert für die Übernahme des Hauptreferats und die fachliche Betreuung meiner Doktorarbeit am IAM-AWP bedanken. Ich danke Herrn Prof. Dr. C. Mitterer recht herzlich für die Übernahme des Korreferats. Ich danke Herrn PD Dr. S. Ulrich für die Übernahme des 2. Korreferats sowie die fachliche Betreuung meiner Doktorarbeit.

Herrn Dr. M. Stüber und Herrn Dr. H. Leiste möchte ich für die fachliche Betreuung, die Diskussionen und das Wissen danken, das sie an mich weitergegeben haben.

Ich möchte mich beim technischen Personal der Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten für die große Unterstützung bedanken. Im Einzelnen möchte ich mich bei Herrn K. Erbes für die Mikrosondenmessungen, bei Herrn S. Schweiger für die Härtemessungen und Unterstützung bei der Lichtmikroskopie, bei Frau B. Rabsch, Frau L. Trauth und Herrn Dr. H. Leiste für die Probenpräparation, TEM- und REM-Messungen sowie bei Herrn S. Mumbauer für die prozesstechnische Unterstützung bedanken. Des Weiteren möchte ich mich bei Frau Dr. M. Rinke und Frau Y. Gao für die Unterstützung bei den Raman-Messungen, Herrn Dr. J. Ye für die Unterstützung bei den IR-Messungen und Herrn Dr. K. Seemann für die Unterstützung bei magnetischen und elektrischen Messungen bedanken. Mein besonderer Dank gilt Herrn S. Zils für die große technische Unterstützung, die Tipps und Tricks und für seine Freundschaft.

Vielen Dank an Frau Dr. K. Krüger, Herrn Dr. J. Fischer, Herrn Dr. C. Klever, Herrn Dr. D. Diechle, Frau E. Schuster, Frau Y. Gao, Herrn S. Beirle und Herrn F. Seifried für die gute Zusammenarbeit. Insbesondere möchte ich Herrn M. Strafela für seinen Teamgeist und seine aufheiternde Art danken. Des Weiteren möchte ich mich bei Frau J. Howell, Frau C. Schuler und Frau P. Severloh für ihre freundliche Unterstützung bedanken.

Ich möchte mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken, die mir immer zur Seite stehen und mich unterstützen.

Stefanie Spitz



# Kurzfassung

Diese Arbeit beschreibt die Herstellung und Charakterisierung oxidischer PVD-Dünnschichten in den Systemen Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N, die mittels Hochleistungskathodenzerstäubens abgeschieden wurden. Dazu wurde ein experimenteller materialkombinatorischer Ansatz angewandt, wodurch in einem Prozess Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen von Cr-reich bis Zr-reich abgeschieden werden konnten. Um die Wachstumsbedingungen der Cr-Zr-O-Schichten zu beeinflussen, wurde eine Substratvorspannung angelegt sowie die Substrattemperatur variiert. Zur Abscheidung von Cr-Zr-O-N-Schichten wurde zusätzlich Stickstoff als Reaktivgas in zwei Versuchsreihen hinzugegeben.

Die abgeschiedenen Dünnschichten wurden anschließend hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung mittels Elektronenstrahlmikroanalyse untersucht. Die Bestimmung des Schichtaufbaus erfolgte anhand von Rasterelektronenmikroskopie und die Phasenanalyse mittels Transmissionselektronenmikroskopie, Röntgenfeinstrukturanalyse und Raman-Spektroskopie. Die Dichte der Schichten konnte mit Hilfe der Röntgenreflektometrie ermittelt werden. Um die mechanischen Eigenschaften zu bestimmen, wurden die Eindringhärte, der reduzierte Elastizitätsmodul durch Mikroindentierung und die Schichteigenspannungen mit Hilfe der Biegebalkenmethode ermittelt.

Die Charakterisierung der Schichten hat gezeigt, dass hauptsächlich vier Phasen auftreten. Cr-reiche Schichten weisen überwiegend eine rhomboedrische  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase auf, in der Zr gelöst ist. Schichten mit einem Cr/Zr-Konzentrationsverhältnis von 1/1 weisen häufig eine kubische  $\text{ZrO}_2$ -Phase auf, in der Cr gelöst ist. Zr-reiche Schichten zeigen fast ausschließlich ein Phasengemisch mit einer tetragonalen und einer monoklinen  $\text{ZrO}_2$ -Phase auf, in denen Cr gelöst ist. Alle Schichten sind nichtstöchiometrisch. Die höchste beobachtete Löslichkeit von Zr in der r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase beträgt 11,8 At.-%, die höchste beobachtete Löslichkeit von Cr in der c- $\text{ZrO}_2$ -Phase 19,6 At.-% und im Phasengemisch 12,7 At.-%. Durch die Variation der Substrattemperatur konnte gezeigt werden, dass die rhomboedrische und kubische Phase erst oberhalb von 420 °C nanokristallin abgeschieden werden. Das Phasengemisch aus einer tetragonalen und monoklinen Phase entsteht bereits bei der niedrigsten Substrattemperatur von 210 °C.

Bei der Inkorporation von Stickstoff in die Schichten werden ebenfalls die vier Phasen beobachtet. Die höchste beobachtete Löslichkeit von Stickstoff in der  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Phase beträgt 5,2 At.-%, 4,4 At.-% in der  $c\text{-ZrO}_2$ -Phase und 5,0 At.-% im Phasengemisch aus tetragonaler und monokliner Phase. Lediglich bei einem niedrigen Druck und einem hohen Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss werden nitridische Schichten mit einer kfz-CrN-Phase abgeschieden. Die höchste beobachtete Löslichkeit von Sauerstoff in diesen Schichten beträgt 11 At.-%.

Die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzungen und Phasenanalyse der Schichten wurden anschließend kombiniert und ein zweidimensionales Diagramm aufgespannt, in dem die Existenzbereiche der einzelnen Phasen markiert wurden. Durch die Erweiterung mit den Ergebnissen der Härtemessung ist so ein dreidimensionales Diagramm entstanden, das Auskunft über optimale Zusammensetzungen für hohe Härten in Abhängigkeit der Phase liefert. Die Steigerung der Härte der Schichten im Vergleich zu den Schichten der binären Systeme Cr-O und Zr-O und dem ternären System Cr-Zr-O kann auf Mischkristallverfestigung zurückgeführt werden, da alle Schichten spannungsarm sind.

# Abstract

This work describes the deposition and characterisation of oxidic Cr-Zr-based PVD thin films by magnetron sputtering in the systems Cr-Zr-O and Cr-Zr-O-N. For this purpose an experimental combinatorial approach was used so that films from Cr-rich to Zr-rich were achieved in one deposition run. In order to influence the growth conditions, a substrate bias was applied and the substrate temperature systematically varied. Cr-Zr-O-N films were deposited by adding N<sub>2</sub> to the reactive gas in two experimental series.

The films were subsequently analysed concerning their composition by Electron Probe Microanalysis. The microstructure was analysed by Scanning and Transmission Electron Microscopy, X-Ray Diffraction and Raman Spectroscopy, the density by X-Ray Reflectivity. In order to obtain the mechanical properties, indentation hardness, reduced Young's modulus and film stress were determined.

The characterisation of the films showed that mainly four phases evolve. Cr-rich films possess mostly a rhombohedral Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase, in which Zr is dissolved. Films with a Cr/Zr concentration ratio of 1/1 often show a cubic ZrO<sub>2</sub> phase, in which Cr is dissolved. Zr-rich films almost exceptionally possess a two-phase mixture consisting of a tetragonal and a monoclinic ZrO<sub>2</sub> phase, in which Cr is dissolved. All films are non-stoichiometric. The observed solubility limit of Zr in the r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase was 11.8 at.-%. The observed solubility limit of Cr in the c-ZrO<sub>2</sub> phase was 19.6 at.-% and in the composite films 12.7 at.-%. With the variation of the substrate temperature it could be shown that r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase as well as the c-ZrO<sub>2</sub> phase needed a substrate temperature above 420 °C to form a nanocrystalline film. Composite films didn't need any additional heating in order to grow nanocrystalline.

With the incorporation of nitrogen in the films the four phases mainly evolve. The observed solubility limit of nitrogen in the r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase was 5.2 at.-%, 4.4 at.-% in the c-ZrO<sub>2</sub> phase and 5.0 at.-% in the composite films. Experiments with a low pressure and a high N<sub>2</sub> fraction in the reactive gas flow resulted in nanocrystalline nitridic films with a kfz-CrN phase. The observed solubility limit was 11 at.-%.

The results from the chemical and phase analyses were combined in a two-dimensional diagram, where the different phase areas were marked. By adding the results of the hardness measurements a three-dimensional diagram could be created, which shows optimal chemical compositions for high hardness values in dependence on the respective phase. The increase in hardness of the films in comparison to the films of the binary systems Cr-O and Zr-O as well as of the ternary system Cr-Zr-O could be assigned to solid-solution hardening, since all films were almost stress-free.

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	v
Kurzfassung.....	vii
Abstract.....	ix
Inhaltsverzeichnis.....	xi
Abbildungsverzeichnis.....	xv
Tabellenverzeichnis.....	xxvii
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis .....	xxxiii
1 Einleitung, Motivation und Zielsetzung .....	1
2 Werkstoffwissenschaftliche Grundlagen und Stand der Forschung.....	5
2.1 Chrom- und Zirconium-basierte Oxide .....	6
2.1.1 Chromoxid und Chromoxid-Schichten .....	6
2.1.2 Zirconiumdioxid und Zirconiumdioxid-Schichten .....	14
2.1.3 Werkstoffe im ternären System Chrom-Zirconium-Sauerstoff.....	28
2.2 Stickstoffinkorporation in Chrom- und Zirconium-basierte Oxide.....	33
2.2.1 Dünnschichten im System Chrom-Sauerstoff-Stickstoff.....	33
2.2.2 Kompaktwerkstoffe, Pulver und Dünnschichten im System Zirconium-Sauerstoff-Stickstoff.....	35
2.2.3 Kompaktwerkstoffe und Dünnschichten im System Chrom-Zirconium-Sauerstoff-Stickstoff.....	38
2.3 Fazit.....	38
3 Experimentelle Methoden.....	41
3.1 Schichtherstellung .....	41
3.1.1 Substratmaterialien und Präparation .....	41
3.1.2 Schichtabscheidung und Herstellungsparameter .....	43
3.2 Charakterisierung des Schichtaufbaus und der Schichtphasen.....	53

3.2.1	Analyse der elementaren Zusammensetzung.....	54
3.2.2	Bestimmung der Schichtdicke.....	55
3.2.3	Oberflächentopographie.....	57
3.2.4	Abbildungen der Probenoberfläche.....	58
3.2.5	Phasenbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie .....	59
3.2.6	Phasenbestimmung mittels Transmissionselektronenmikroskopie .....	64
3.2.7	Untersuchung der Struktur und Bindungseigenschaften.....	66
3.2.8	Bestimmung der Dichte.....	69
3.3	Charakterisierung der Schichteigenschaften.....	70
3.3.1	Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul .....	71
3.3.2	Schichteigenspannungen .....	73
4	Ergebnisse .....	75
4.1	Schichten in binären Systemen.....	75
4.1.1	Schichten im System Chrom-Sauerstoff.....	75
4.1.2	Schichten im System Zirconium-Sauerstoff .....	81
4.2	Oxidschichten aus dem System Chrom-Zirconium-Sauerstoff .....	86
4.2.1	Einfluss der elementaren Zusammensetzung auf Abscheiderate, Phasen und Eigenschaften .....	86
4.2.2	Einfluss der Substratvorspannung während des Schichtwachstums auf Zusammensetzung, Phasen und Eigenschaften .....	102
4.2.3	Einfluss der Substrattemperatur auf Zusammensetzung, Phasen und Eigenschaften .....	120
4.3	Stickstoffinkorporation in Oxidschichten aus dem System Chrom-Zirconium- Sauerstoff.....	131
4.3.1	Einfluss des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss bei konstantem Druck .....	132
4.3.2	Einfluss des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss bei steigendem Druck.....	150
5	Diskussion.....	167
5.1	Schichten mit rhomboedrischer, Eskolait-basierter Phase.....	167
5.1.1	Zusammensetzung und Phasen.....	168
5.1.2	Dichte .....	176
5.1.3	Mechanische Eigenschaften.....	180

5.2	Schichten mit kubischer Zirconiumdioxid-Phase.....	182
5.2.1	Zusammensetzung und Phasen .....	183
5.2.2	Dichte .....	186
5.2.3	Mechanische Eigenschaften .....	187
5.3	Schichten mit einem Gemisch aus tetragonaler und monokliner Zirconiumdioxid-Phase .....	188
5.3.1	Zusammensetzung und Phasen .....	189
5.3.2	Dichte .....	193
5.3.3	Mechanische Eigenschaften .....	193
5.4	Vergleich mit der Literatur .....	195
6	Zusammenfassung und Ausblick.....	197
7	Anhang.....	203
7.1	Literaturtabelle Chromoxid-Schichten .....	205
7.2	Schwingungszustände – Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	207
7.3	Literaturtabelle Zirconiumoxid-Schichten .....	208
7.4	Schwingungszustände – ZrO <sub>2</sub> .....	210
7.4.1	Monokline Modifikation .....	210
7.4.2	Tetragonale Modifikation .....	211
7.4.3	Kubische Modifikation .....	213
7.5	Literaturtabelle Schichten im System Chrom-Sauerstoff-Stickstoff.....	214
7.6	Literaturtabelle Schichten im System Zirconium-Sauerstoff-Stickstoff .....	216
7.7	Temperatur-Kalibrierungskurve .....	219
7.8	Übersicht über die Standards für die Elektronenstrahlmikroanalyse .....	219
7.9	Ergänzung zu Kapitel 4.2.2 (Einfluss der Substratvorspannung) .....	220
7.9.1	Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 2 und 4.....	220
7.9.2	Röntgendiffraktogramme der Schichten von Position 2, 4 und 5 .....	221
7.10	Ergänzung zu Kapitel 4.3.1 (Einfluss des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss bei konstantem Druck) .....	223
7.10.1	Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 2 und 4.....	223
7.10.2	Röntgendiffraktogramme der Schichten von Position 2 und 4 .....	224
7.11	Ergänzung zu Kapitel 4.3.2 (Einfluss des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss bei steigendem Druck).....	225

7.11.1 Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 2 und 4.....	225
7.11.2 Röntgendiffraktogramme der Schichten von Position 2 und 4.....	226
7.12 Werte der Indizes in den Summenformeln .....	227
7.12.1 Rhomboedrische Phase.....	227
7.12.2 Kubische Phase.....	228
7.12.3 Chromnitrid-basierte Phase .....	229
Literaturverzeichnis.....	231
Lebenslauf .....	247
Publikationsliste .....	249

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Beispielhafter Aufbau einer Keramik mit ionischem Bindungstyp, bestehend aus Kationen der Atomsorte A und Anionen der Atomsorte B.....	5
Abb. 2: Cr-O-Phasendiagramm von Okamoto [6] nach Kowalski und Spencer [7]. $S_1$ und $S_2$ stehen für Schmelzen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. $R-Cr_2O_3$ wird bei exakt 60 At.-% Sauerstoff und 40 At.-% Cr gebildet und besitzt keinen Löslichkeitsbereich. Von allen auftretenden festen Phasengebieten besitzt es die höchste Schmelztemperatur.....	8
Abb. 3: Struktur von $r-Cr_2O_3$ in der hexagonalen Darstellung (nach [19]). Die roten Kugeln symbolisieren zweifach negativ geladene O-Ionen, blaue Kugeln dreifach positiv geladene Cr-Ionen.....	9
Abb. 4: Zr-O-Phasendiagramm nach Okamoto [50]: Die durchgezogenen Linien basieren auf dem Phasendiagramm von Wang et al. [48], die gestrichelten Linien wurden aus dem Phasendiagramm von Abriata et al. [49] ergänzt. Die $\alpha$ -Zr-Phasen besitzen eine hexagonale Struktur, wobei in $\alpha'$ und $\alpha''$ der Sauerstoff teilweise bzw. vollständig geordnet ist. Die $\beta$ -Zr-Phase besitzt eine kubisch-raumzentrierte Struktur, in der ebenfalls Sauerstoff gelöst ist.....	16
Abb. 5: Kristallstrukturen der drei Modifikationen des $ZrO_2$ : a) Monokline (nach Smith und Newkirk [54]), b) tetragonale (nach Teufer [55]) und c) kubische Kristallstruktur (nach Wyckoff [19]). Die Struktur bilden $Zr^{4+}$ -Ionen (hellgrau) mit $O^{2-}$ -Ionen (rot), die die Tetraederlücken besetzen können. ....	19
Abb. 6: Quasi-binärer Schnitt $ZrO_2-Cr_2O_3$ nach Jerebtsov et al. [126] von 1000 °C bis 2700 °C. Es existieren vier kristalline Phasen: $m-ZrO_2$ , $t-ZrO_2$ , $c-ZrO_2$ und $r-Cr_2O_3$ , sowie die Schmelze („S“). ....	29
Abb. 7: Schema des Versuchsaufbaus zur Synthese von Schichten in den Systemen Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N mittels reaktiver HF-Hochleistungskathodenzerstäubung mit segmentiertem Target. Durch das segmentierte Target entsteht ein lateraler Zusammensetzungsgradient. Die Abscheidung der Cr-Zwischenschichten erfolgte im nichtreaktiven DC-Modus mit einem Cr-Target und nach Austausch der Kathode durch	

die Kathode mit dem segmentierten Cr-Zr-Target die Abscheidung der Cr-Zr-Zwischenschichten im nichtreaktiven HF-Modus. ....	44
Abb. 8: Aufnahme eines segmentierten Cr-Zr-Targets mit einem Durchmesser von 7,5 cm. Dafür wurden zwei zylindrische Halbscheiben aus Cr und Zr mit einer Dicke von 6 mm mit Silberleitkleber auf eine Cu-Haltewanne aufgeklebt. ....	45
Abb. 9: Schematischer Aufbau einer abgeschiedenen Dünnschichtprobe. Die unterschiedlichen Schichtkonzepte sind dargestellt: a) die Mehrlagenverbunde Cr/Cr/Cr-O, Cr/Zr/Zr-O, Cr/Cr-Zr/Cr-Zr-O(-N) auf HM-Substrat und b) die Einlagenschicht auf Si. ....	48
Abb. 10: Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung (nach [189]). a) Ein einfallendes Elektron löst ein Elektron aus der K-Schale unter Bildung einer Leerstelle heraus. b) Ein Elektron aus einer höheren Schale geht unter Abgabe charakteristischer Röntgenstrahlung auf eine niedrigere Schale über. ....	55
Abb. 11: Schemata der beiden angewandten Verfahren zur Schichtdickenbestimmung. a) Tastschnittverfahren: Der Prüfkörper mit Diamantspitze fährt über die Probenoberfläche und nimmt das Höhenprofil auf. b) Kalottenschliffverfahren: Der Querschnitt zeigt den Materialabtrag durch die Kugel. ....	56
Abb. 12: Schema des Oberflächenprofils der Messstrecke I. $R_p$ steht für die Höhe der größten Profilspitze und $R_v$ für die Tiefe des größten Profiltals. (nach DIN EN ISO 4287:2010-07) ....	58
Abb. 13: Schema des Strahlengangs der Elektronen in einem Rasterelektronenmikroskop (nach [190]). Der Elektronenstrahl wird durch ein Linsensystem (Kondensorlinse und Objektivlinse) auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Ablenkspulen lenken den Strahl über die Oberfläche. Detektoren nehmen die Signale auf, die durch Röntgenstrahlung und Kathodenlumineszenz (1), Auger-Elektronen (2), rückgestreute Elektronen (3) und Sekundärelektronen (4) entstehen. ....	59
Abb. 14: Schema der Bragg-Bedingung, bei der die Röntgenstrahlen konstruktive Interferenz zeigen, wenn der Gangunterschied dem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht. ....	60
Abb. 15: Anpassung des Röntgendiffraktogramms einer $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung und dem Programm MAUD (oberes Diagramm).	

Das untere Diagramm zeigt die Abweichung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Diffraktogramm.....	63
Abb. 16: Diffraktogramm eines unbeschichteten Hartmetallsubstrats (aus Kapitel 3.1.1). Zusätzlich wurden die theoretischen Positionen der Reflexe von WC, Co und NbC und TaC aufgetragen. (h: hexagonal, c: kubisch) .....	64
Abb. 17: Schema eines TEMs im Beugungsmodus (nach [191]). Im Vergleich zum Hellfeld- und Dunkelfeldmodus wird zusätzlich eine Zwischenapertur eingefügt, mit der man einen bestimmten Bereich der Probe auswählen kann. Die Fokusebene der Zwischenlinse liegt in der hinteren Brennebene (Beugungsebene) der Objektivlinse.....	66
Abb. 18: Schematische Darstellung der drei Strahlungsarten bei der Raman-Streuung: Stokes-Strahlung, Anti-Stokes-Strahlung und Rayleigh-Strahlung (nach [201]).....	67
Abb. 19: Angepasstes Raman-Spektrum eines Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Einkristalls (0001) der Firma Evochem. Die gepunkteten Kurven stellen die einzelnen Signalanpassungen der unterschiedlichen Moden dar.....	69
Abb. 20: Schematische Last-Eindringkurve, die bei der Messung der Eindringhärte aufgenommen wird. F <sub>max</sub> steht für die maximale Prüfkraft, h <sub>max</sub> für die maximale Eindringtiefe des Prüfkörpers, h <sub>p</sub> für die permanente Eindringtiefe und S die Kontaktsteifheit bei maximaler Belastung. (nach prEN ISO 14577-1:2012 (D)) .....	72
Abb. 21: Schema einer Messung des Oberflächenprofils. Links für den Fall, dass Druckeigenstressungen in der Schicht vorherrschen, rechts für Zugeigenstressungen. ....	74
Abb. 22: REM-Aufnahmen einer Chromoxid-Schicht. a) Querschnittsfläche aus einer Bruchprobe. Das Substrat (HM), die Zwischenschichten und die Chromoxid-Schicht wurden markiert. Die Chromoxid-Schicht (5,0 µm) zeigt den Bruch entlang der Säulen, was auf ein Grenzflächenversagen hinweist. b) Aufnahme der Schichtoberfläche, in der eine hohe Porosität der Schicht zu erkennen ist. ....	77
Abb. 23: Röntgendiffraktogramm einer Chromoxid-Schicht, die bei 500 °C auf ein beschichtetes Hartmetall-Substrat abgeschieden wurde. Die Reflexe der Cr-Zwischenschichten „Z“ und des HM-Substrats „S“ sind markiert. Die Schichtreflexe zeigen eine gute Übereinstimmung mit den 2θ-Winkeln der Reflexe von Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , die entsprechend PDF Nr. 38-1479 gestrichelt eingezeichnet wurden.....	78
Abb. 24: Raman-Spektrum einer Chromoxid-Schicht auf Hartmetall. Die einzelnen theoretischen Intensitätskurven (Fit der Signale) sowie deren Summe (Fitkurve) sind	

zusätzlich aufgetragen. Wellenzahlen der Moden von Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> aus der Literatur [20]–[22] sind durch graue Balken (Minimum- und Maximumwerte der Wellenzahlen) verdeutlicht, die gefitteten Wellenzahlen eines Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Einkristalls sind anhand der gepunkteten Linien dargestellt. Die Moden sind entsprechend zugeordnet. ....	79
Abb. 25: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Bruchprobe einer Zirconiumoxid-Schicht sowie der Schichtoberfläche und der Zwischenschichten. Der Bruch erfolgt entlang der Säulen. Die Helligkeitsunterschiede in der Aufnahme können auf Aufladungseffekte der Probe zurückgeführt werden. ....	82
Abb. 26: Röntgendiffraktogramm einer Zirconiumoxid-Schicht, die bei 500 °C abgeschieden wurde. Die Reflexe der Cr- und Zr-Zwischenschichten und des Hartmetall-Substrats sind mit „Z“ und „S“ markiert. Anhand der theoretischen Reflexpositionen von m-ZrO <sub>2</sub> , die entsprechend PDF Nr. 37-1484 gestrichelt eingezeichnet sind, zeigt sich die gute Übereinstimmung der Schichtreflexe mit den Reflexen der monoklinen Phase. ....	83
Abb. 27: Raman-Spektrum einer Zirconiumoxid-Schicht und die zugehörige Fitkurve, die sich aus 16 Signalen (gestrichelte Linien) zusammensetzt. Zum Vergleich wurden Ergebnisse aus der Literatur anhand von grauen Balken eingetragen [62], [66]–[68]. Die Balkenbreite verdeutlicht die Unterschiede der Literaturwerte. ....	84
Abb. 28: REM-Aufnahmen von Querschnitten der gebrochenen Proben des Systems Cr-Zr-O, die während des Beschichtungsvorgangs a) unterhalb der Cr-Halbscheibe des Targets (Position 1), b) in der Mitte (Position 3) und c) unterhalb der Zr-Halbscheibe des Targets (Position 5) positioniert wurden. Die Aufnahmen zeigen das Substrat (3), die Zwischenschichten (2) und die funktionale Decklage (1). ....	89
Abb. 29: Röntgendiffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O der Probenpositionen 1 – 5 (von Cr-reich zu Zr-reich) (nach [207]). Die Substratreflexe sind mit „S“ und die Reflexe der Zwischenschichten mit „Z“ markiert. Zusätzlich wurden die Diffraktogramme der Chromoxid- und der Zirconiumoxid-Schichten eingefügt. Die Pfeile im Diffraktogramm von Pos. 4 verdeutlichen die monoklinen Phasenanteile und die Pfeile im Diffraktogramm von Pos. 5, die der tetragonalen Phase. ....	92
Abb. 30: TEM-Aufnahmen der Schicht im System Cr-Zr-O von Position 1: a) TEM-Beugungsbild. Die eingezeichneten Ringsegmente dienen der Indizierung der Netzebenen der rhomboedrischen Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phase. Der gepunktete Halbkreis steht für	

den schwachen (202)-Reflex und der gestrichelte Halbkreis für den schwachen (122)-Reflex. b) TEM-Hellfeldaufnahme. Der Aufbau der Probe ist dargestellt: ausgehend vom Substrat sind die Cr- und Cr-Zr-Zwischenschichten und die Cr-Zr-O-Decklage zu sehen. Die oxidische Decklage zeigt ein fein-skaliges kolumnares Wachstum. c) HRTEM-Aufnahme der oxidischen Decklage mit Vergrößerung von Körnern mit (012)- und (104)-Orientierung. [207] .....	94
Abb. 31: TEM-Aufnahmen der Schicht im System Cr-Zr-O von Position 3: a) TEM-Beugungsbild. Die eingezeichneten Ringsegmente konnten vollständig den Netzebenen der kubischen Phase des $ZrO_2$ zugeordnet werden. b) TEM-Hellfeldaufnahme. Der Aufbau der Probe ist dargestellt: ausgehend vom Substrat sind die Cr- und Cr-Zr-Zwischenschichten und die Cr-Zr-O-Decklage zu sehen. Die oxidische Decklage zeigt ein feinskaliges kolumnares Wachstum. c) HRTEM-Aufnahme der oxidischen Decklage mit Vergrößerung von Körnern mit (111)-Orientierung und symmetrischer Anordnung. [207] .....	96
Abb. 32: TEM-Aufnahmen der Schicht im System Cr-Zr-O von Position 5: a) TEM-Beugungsbild. Die eingezeichneten Ringsegmente konnten vollständig indiziert und der monoklinen Phase des $ZrO_2$ zugeordnet werden. Die Reflexe der tetragonalen Phase wurden nicht indiziert. b) TEM-Hellfeldaufnahme. Der Aufbau der Probe ist dargestellt: ausgehend vom Substrat sind die Cr- und Cr-Zr-Zwischenschichten und die Cr-Zr-O-Decklage zu sehen. Die Decklage zeigt ein feinskaliges kolumnares Wachstum. c) HRTEM-Aufnahme der oxidischen Decklage mit Vergrößerung der (111)-Ebenen. [207] .....	98
Abb. 33: Raman-Spektren der Cr-reichen Schichten im System Cr-Zr-O von Position 1 und 2. Zum Vergleich sind das Spektrum der Chromoxid-Schicht (s. Kapitel 4.1.1) sowie Minimum- und Maximumwerte aus der Literatur [20]–[22] anhand von grauen Balken aufgetragen.....	99
Abb. 34: Raman-Spektren der Schicht von Position 3 und der Zr-reichen Schichten von Position 4 und 5 im System Cr-Zr-O. Zum Vergleich sind das Spektrum der Zirconiumoxid-Schicht (aus Kapitel 4.1.2) sowie Minimum- und Maximumwerte aus der Literatur von m- $ZrO_2$ [62], [63] aufgetragen (graue Balken).....	100

Abb. 35: Abscheideraten von Schichten im System Cr-Zr-O der Positionen 1 bis 5, die bei einem betragsmäßig steigenden DC-Anteil der Substratvorspannung abgeschieden wurden. ....	103
Abb. 36: Diffraktogramme von Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit ihrer Positionierung während des Beschichtungsvorgangs bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von -100 V. Die theoretischen Positionen von r-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PDF Nr. 38-1479) und m-ZrO <sub>2</sub> (PDF Nr. 37-1484) sind gekennzeichnet. Die Reflexe des Substrats sowie der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ bzw. „Z“ markiert. Die Pfeile in den Diffraktogrammen markieren mögliche Reflexe einer tetragonalen und kubischen Phase.....	108
Abb. 37: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Schichten im System Cr-Zr-O, die bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von -150 V abgeschieden wurden. Die theoretischen Reflexpositionen der Phasen r-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PDF Nr. 38-1479), c- (PDF Nr. 27-997), t- (PDF Nr. 42-1164) und m-ZrO <sub>2</sub> (PDF Nr. 37-1484) sind eingezeichnet. Die Reflexe des Substrats sowie der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ bzw. „Z“ markiert.....	110
Abb. 38: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O mit einem (Cr + Zr)/O-Verhältnis von 0,61 (Probenposition 1) für DC-Anteile der Substratvorspannung von 0 V bis -200 V. Die Reflexe des Substrats sowie der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ bzw. „Z“ markiert und die theoretischen Reflexpositionen der r-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Phase (PDF Nr. 38-1479) mit gestrichelten Linien eingezeichnet.....	112
Abb. 39: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O mit einem (Cr + Zr)/O-Verhältnis von 0,58 (Probenposition 3) für DC-Anteile der Substratvorspannung von 0 V bis -200 V. Die Reflexe des Substrats sowie der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ bzw. „Z“ markiert und die theoretischen Reflexpositionen der c-ZrO <sub>2</sub> -Phase (PDF Nr. 27-997) mit gepunkteten Linien eingezeichnet.....	113
Abb. 40: Raman-Spektren der Cr-reichsten Schichten im System Cr-Zr-O, die bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von bis zu -200 V abgeschieden wurden. Zum Vergleich wurde die Chromoxid-Schicht sowie Literaturwerte [20]–[22] anhand von grauen Balken (verdeutlichen die Minimum- und Maximumwerte) aufgetragen. ....	114
Abb. 41: Phasenbereiche von Schichten im System Cr-Zr-O, die bei unterschiedlichen Substratvorspannungen abgeschieden wurden. Zusätzlich wurden die Chromoxid- und	

Zirconiumoxid-Schichten eingetragen. Die gestrichelte Linie markiert ein 1/2-Verhältnis (wie bei $ZrO_2$ ) und die gepunktete Linie ein 2/3-Verhältnis (wie bei $Cr_2O_3$ ). .....	116
Abb. 42: Dichte von Schichten im System Cr-Zr-O bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von 0 V, -100 V und -150 V in Abhängigkeit des relativen Cr-Anteils im Metall ( $Cr/(Cr + Zr)$ ). Die identifizierten Phasengebiete wurden markiert.....	117
Abb. 43: Verlauf der Eindringhärte in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung für die Cr-reichsten Schichten der Probenpositionen 1 und 2. Die Bereiche für einphasig rhomboedrisch, einphasig kubisch und mehrphasig (rhomboedrisch und kubisch) sind eingezeichnet.....	118
Abb. 44: Abscheideraten für Schichten im System Cr-Zr-O der Probenposition 1, 3 und 5, die bei Substrattemperaturen zwischen 210 °C und 500 °C (und bei konstantem Druck und konstanter Leistung) abgeschieden wurden. ....	121
Abb. 45: Röntgendiffraktogramme der Cr-reichen Schichten im System Cr-Zr-O von Probenposition 1 für Substrattemperaturen $T_s$ von 210 °C bis 500 °C. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die theoretischen doppelten Beugungswinkel des r- $Cr_2O_3$ entsprechend PDF Nr 38-1479. Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ und „Z“ markiert. ....	124
Abb. 46: Röntgendiffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O von Probenposition 3, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen $T_s$ von 210 °C bis 500 °C abgeschieden wurden. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die theoretischen doppelten Beugungswinkel von c- $ZrO_2$ entsprechend dem PDF Nr. 27-997. Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ und „Z“ markiert. ....	126
Abb. 47: Röntgendiffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O von Probenposition 5 in Abhängigkeit der Substrattemperatur $T_s$ während des Beschichtungsprozesses. Die Pfeile markieren mögliche Reflexe der tetragonalen Phase. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die theoretischen Reflexpositionen der m- $ZrO_2$ -Phase (s. PDF Nr. 37-1484). Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ und „Z“ markiert. ....	127
Abb. 48: Raman-Spektren von Cr-reichen Cr-Zr-O-Schichten (von Probenposition 1), die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen $T_s$ abgeschieden wurden. Zum Vergleich sind Minimum- und Maximumwerte aus der Literatur [20]–[22] anhand von grauen Balken aufgetragen. ....	128

Abb. 49: Raman-Spektren von Zr-reichen Cr-Zr-O-Schichten (von Probenposition 5), die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Zum Vergleich wurden Ergebnisse aus der Literatur anhand von Balken eingetragen [62], [66]–[68], wobei die Breite die Minimum- und Maximumwerte der Raman-Verschiebung einer Mode verdeutlichen.....	129
Abb. 50: Abscheideraten von Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstantem Druck von 0,4 Pa abgeschieden wurden. Die Anteile von N <sub>2</sub> und O <sub>2</sub> im Reaktivgasfluss wurden variiert. (nach [211]) .....	133
Abb. 51: Röntgendiffraktogramme der Cr-reichsten Schichten (Position 1), die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa und einem Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss von 0 % bis 100 % abgeschieden wurden. Die 2θ-Winkel der Reflexe des r-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PDF Nr. 38-1479) sind gestrichelt eingezeichnet. Zusätzlich sind die Reflexe, die zur kfz-CrN-Phase gehören, mit Pfeilen markiert. (nach [211]) .....	139
Abb. 52: Ergebnisse der vereinfachten Rietveld-Verfeinerung: Gitterparameter a und c von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer rhomboedrischen Phase bei unterschiedlichen N-Gehalten in der Schicht (und konstantem Druck p = 0,4 Pa). Zusätzlich sind die theoretischen Werte der Gitterparameter von r-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PDF Nr. 38-1479) markiert. Die Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse bzw. Zusammensetzungen sind in Tab. 24 und Anhang 7.10.1 aufgeführt. ....	140
Abb. 53: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Probenposition 3, die bei einem konstantem Druck (0,4 Pa) und N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub> von 0 % bis 100 % abgeschieden wurden. Die theoretischen Positionen des c-ZrO <sub>2</sub> sind gestrichelt eingezeichnet (PDF Nr. 27-997). Die Reflexe, die zur CrN-Phase gehören, sind durch Pfeile markiert. (nach [211]) .....	141
Abb. 54: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Probenposition 5, die bei einem konstantem Druck (0,4 Pa) und N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub> von 0 % bis 100 % abgeschieden wurden. Die theoretischen 2θ-Winkel des m-ZrO <sub>2</sub> sind mit gestrichelten Linien und die der tetragonalen Phase mit gepunkteten Linien markiert. Die Reflexe der CrN-Phase in der Schicht sind durch Pfeile angedeutet. (nach [211]).....	144
Abb. 55: Raman-Spektren der Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa und einem N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss von Q <sub>N2</sub> = 0 % bis 100 % abgeschieden wurden. Zum Vergleich ist das Spektrum der Chromoxid-Schicht und	

Literaturwerte [20]–[22] (die grauen Balken verdeutlich die Minimal- und Maximalwerte ) aufgetragen. ....	145
Abb. 56: Dichte von Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa und einem N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss von 0 %, 50 % und 75 % (entspricht 0 sccm, 4,2 sccm und 8,7 sccm N <sub>2</sub> ) abgeschieden wurden. Im Diagramm wurden zusätzlich die unterschiedlichen Phasengebiete markiert. ....	147
Abb. 57: Ergebnisse der Eigenspannungsmessung von Cr-Zr-O-N-Schichten, die bei einem konstanten Gesamtgasdruck von 0,4 Pa und Q <sub>N<sub>2</sub></sub> = 50 % und 75 % (entspricht 0 sccm, 4,2 sccm und 8,7 sccm N <sub>2</sub> ) abgeschieden wurden. Zum Vergleich wurden die Eigenspannungswerte der Cr-Zr-O-Schichten aufgetragen. ....	150
Abb. 58: Abscheideraten der Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstanten Ar/O <sub>2</sub> -Fluss (80/20) und sukzessive steigendem N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss $\Phi_{N_2}$ von 0 % bis 92 % (entspricht einem absoluten Fluss von 0 sccm bis 100 sccm) abgeschieden wurden. ....	151
Abb. 59: Diffraktogramme der Cr-reichsten Schichten (Position 1) im System Cr-Zr-O-N, die bei unterschiedlichen N <sub>2</sub> -Anteilen im Reaktivgasfluss Q <sub>N<sub>2</sub></sub> und konstantem Ar/O <sub>2</sub> -Fluss von 43,6 sccm (und damit steigendem Gesamtgasdruck von 0,40 Pa auf 1,26 Pa) abgeschieden wurden. Die theoretischen 2 $\theta$ -Winkel von r-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (PDF Nr. 38-1479), sowie h-Cr <sub>2</sub> N (PDF Nr. 35-803) und kfz-CrN (PDF Nr. 11-65) sind eingezeichnet. Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind mit „S“ und „Z“ markiert. ....	156
Abb. 60: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Position 3, die bei unterschiedlichen N <sub>2</sub> -Anteilen im Reaktivgasfluss Q <sub>N<sub>2</sub></sub> und einem konstanten Ar/O <sub>2</sub> -Fluss von etwa 43,6 sccm abgeschieden wurden (damit steigt der Gesamtgasdruck von 0,40 Pa auf 1,26 Pa). Die 2 $\theta$ -Winkel von c-ZrO <sub>2</sub> (PDF Nr. 27-997) sind mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind mit „S“ und „Z“ markiert. ....	158
Abb. 61: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Position 5, die bei unterschiedlichen N <sub>2</sub> -Anteilen im Reaktivgasfluss von 0 % bis 92 % und einem konstanten Ar/O <sub>2</sub> -Fluss von etwa 43,6 sccm abgeschieden wurden (Gesamtgasdruck steigt von 0,40 Pa auf 1,26 Pa). Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind mit „S“ und „Z“ markiert. ....	159

Abb. 62: Raman-Spektren der Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss von Q <sub>N<sub>2</sub></sub> = 0 % bis 92 % und konstantem Ar/O <sub>2</sub> -Fluss von etwa 43,6 sccm abgeschieden wurden. Der Gesamtdruck steigt dadurch von 0,40 Pa auf 1,26 Pa. Zum Vergleich ist das Spektrum der Chromoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.1 und Literaturwerte [20]–[22] (Minimal- und Maximalwerte verdeutlicht durch graue Balken) eingetragen. ....	161
Abb. 63: Dichte der Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstantem Ar/O <sub>2</sub> -Fluss von etwa 43,6 sccm und steigenden N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss Q <sub>N<sub>2</sub></sub> = 0 %, 50 % und 92 % abgeschieden wurden. Der Gesamtgasdruck steigt dadurch von 0,40 Pa auf 1,26 Pa. ....	163
Abb. 64: Eigenspannungen von Schichten im System Cr-Zr-O-N, die mit einem N <sub>2</sub> -Anteil von 50 % und 92 % im Reaktivgasfluss abgeschieden wurden, wobei der Ar/O <sub>2</sub> -Fluss (Verhältnis 80/20) bei etwa 43,6 sccm konstant gehalten wurde. Der Gesamtgasdruck steigt dadurch von 0,40 Pa auf 1,26 Pa. Als Vergleich wurden die Eigenspannungswerte von Schichten im System Cr-Zr-O aus Kapitel 4.2.1 eingetragen. ....	166
Abb. 65: Ausbildung eines amorphen Netzwerks, der rhomboedrischen und kubischen Phase sowie eines zweiphasiges Gefüges in Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des Cr-Anteils im Metall (Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis) und der Substrattemperatur. ....	171
Abb. 66: Schema zur Ausbildung eines amorphen Netzwerks sowie einphasiger und zweiphasiger Gebiete für Cr-reiche Schichten im System Cr-Zr-O-N in Abhängigkeit des relativen Stickstoff- und Cr-Gehaltes. Zusätzlich wurden Ergebnisse aus der Literatur aufgetragen (Suzuki et al. [132], Castaldi et al. [134], Wilhartitz et al. [139] und Kim et al. [174]). ....	174
Abb. 67: Vergleich der gemessenen Dichte zur berechneten Dichte. Zusätzlich wurden die entsprechenden Dichtewerte für die r-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Schicht eingefügt. ....	178
Abb. 68: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Dichte von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer rhomboedrischen Phase in Abhängigkeit des relativen Stickstoffanteils N/(N + O) in der Schicht. Zum Vergleich wurde die entsprechenden Werte der Cr-reichsten Cr-Zr-O-Schicht bei 0 V Substratvorspannung hinzugefügt. ....	180

Abb. 69: Härtewerte der Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer rhomboedrischen Phase in Abhängigkeit des relativen N- und Cr-Anteils. Das Gebiet mit Härtewerten über 20 GPa wurde entsprechend markiert. ....	182
Abb. 70: Schematisches Diagramm zur Ausbildung einphasiger kubischer Schichten im System Cr-Zr-O-N sowie weiterer einphasiger und zweiphasiger Gefüge und amorpher Netzwerke in Abhängigkeit des relativen N- und Cr-Gehaltes. ....	186
Abb. 71: Verteilung der Härte von Cr-Zr-O-N-Schichten mit einer kubischen Phase in Abhängigkeit des relativen N- und Cr-Gehalts in der Schicht. ....	188
Abb. 72: Verbessertes Diagramm der Phasen (und amorphem Netzwerk) von Cr-Zr-O-Schichten in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und Substrattemperatur. ....	191
Abb. 73: Schema zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs mit einer tetragonalen und monoklinen Phase sowie weiterer einphasiger und mehrphasiger Gefüge und amorpher Netzwerke für Zr-reiche Schichten im System Cr-Zr-O-N in Abhängigkeit des relativen Stickstoff- und Cr-Gehaltes. Zusätzlich wurden Ergebnisse aus der Literatur aufgetragen (Aouadi et al. [221], Vaz et al. [158], Mohamed et al. [165]).....	192
Abb. 74: Bereich des Phasengemischs aus monokliner und tetragonaler Phase von Schichten im System Cr-Zr-O-N in Abhängigkeit des relativen Cr- und N-Anteils in den Schichten. Die Ergebnisse der Härtemessung sind durch unterschiedliche Symbole dargestellt. ....	194



# Tabellenverzeichnis

Tab. 1: Ausgewählte strukturelle, physikalische und mechanische Eigenschaften der drei Modifikationen des $ZrO_2$ . Die Angaben zu Raumgruppe, Gitterparameter, Volumen der Elementarzelle und Dichte entstammen den jeweiligen PDFs (monoklin: 37-1484, tetragonal 42-1164 und kubisch: 27-997). .....	17
Tab. 2: Die Wellenzahlen bzw. die Raman-Verschiebung und die entsprechenden Moden der Kristallgitter der drei $ZrO_2$ -Phasen (monoklin, tetragonal und kubisch). Die Bezeichnung der Moden wird in Kapitel 3.2.7 (.....)	20
Tab. 3: Übersicht über die eingesetzten Substratmaterialien sowie deren Geometrie, Mehrlagenaufbau des Schichtverbundes sowie angewandte Analysemethoden.....	42
Tab. 4: Physikalische Prozessparameter zur Abscheidung der Dünnschichten im System Cr-Zr-O-N bei konstantem Druck, sowie konstantem $Ar/O_2$ -Fluss (bei steigendem Gesamtgasdruck). .....	50
Tab. 5: Referenzen der in dieser Arbeit verwendeten cif-Dateien aus der COD zur Bestimmung der Gitterparameter und Korngrößen mittels des Programms MAUD. ....	62
Tab. 6: Symbole und Beschreibung der Normalschwingungen im Kristallgitter (wie in [199] beschrieben). .....	68
Tab. 7: Schwingungszustände, Wellenzahlen $\nu$ und Halbwertsbreiten (FWHM) eines gefitteten Raman-Spektrums einer Chromoxid-Dünnschicht. Zusätzlich wurden Werte aus der Literatur (Mittelwert [20]–[22] und einer $Cr_2O_3$ -Dünnschicht [31]) und eines gefitteten Spektrums eines $Cr_2O_3$ -Einkristalls eingetragen. ....	80
Tab. 8: Ergebnisse des gefitteten Spektrums der Zirconiumoxid-Schicht aus Abb. 27. Zusätzlich wurden die gemittelten Wellenzahlen und deren Zuordnung aus der Literatur eingefügt [62], [66]–[68]. .....	85
Tab. 9: Zusammensetzung der Schichten der Positionen 1 – 5 im System Cr-Zr-O sowie die daraus berechneten $(Cr + Zr)/Sauerstoff$ - sowie $Cr/(Cr + Zr)$ -Verhältnisse. [207].....	88
Tab. 10: Dichte von Schichten im System Cr-Zr-O der unterschiedlichen Probenpositionen (also unterschiedliche $Cr/(Cr + Zr)$ -Verhältnisse), die bei 500 °C Substrattemperatur abgeschieden wurden. Zusätzlich sind die Dichtewerte der Chromoxid- und Zirconiumoxid-Schichten aus den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 eingetragen. [207].....	101

Tab. 11: Übersicht über die Eindringhärte, den reduzierten Elastizitätsmodul und die Eigenspannung von Schichten im System Cr-Zr-O mit unterschiedlichen Phasen. Im Vergleich dazu sind die Werte der Chromoxid-Schicht und der Zirconiumoxid-Schicht aufgeführt. [207] .....	102
Tab. 12: Zusammensetzung der Cr-reichsten Schichten (Probenposition 1) im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung sowie die berechneten (Cr + Zr)/Sauerstoff- und Cr/(Cr + Zr)-Konzentrationsverhältnisse.....	104
Tab. 13: Zusammensetzung der Schichten von Probenposition 3 im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung sowie die berechneten (Cr + Zr)/Sauerstoff- und Cr/(Cr + Zr)-Konzentrationsverhältnisse.....	105
Tab. 14: Zusammensetzung der Zr-reichsten Schichten (Probenposition 5) im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung sowie die berechneten (Cr + Zr)/Sauerstoff- und Cr/(Cr + Zr)-Konzentrationsverhältnisse.....	106
Tab. 15: Zusammenfassung der Phasen von Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung. ....	115
Tab. 16: Übersicht über die Messergebnisse der Eindringhärte von Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit der Probenposition und dem DC-Anteil der Substratvorspannung. Zusätzlich wurden die Phasengebiete markiert. ....	119
Tab. 17: Reduzierter Elastizitätsmodul von Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung. Die Phasengebiete wurden markiert. ....	119
Tab. 18: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O, die unterhalb der Cr-Halbscheibe des segmentierten Targets positioniert waren (Probenposition 1) in Abhängigkeit der Substrattemperatur.....	122
Tab. 19: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O von Probenposition 3 in Abhängigkeit der Substrattemperatur. ....	122
Tab. 20: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O, die unterhalb der Zr-Halbscheibe des segmentierten Targets positioniert waren (Probenposition 5) in Abhängigkeit der Substrattemperatur.....	123
Tab. 21: Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Substrattemperatur für Schichten im System Cr-Zr-O mit einem Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von $\approx 0,77$ (Position 1).....	130

Tab. 22: Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Substrattemperatur für Schichten im System Cr-Zr-O mit einem Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von $\approx 0,53$ (Position 3). .....	130
Tab. 23: Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Substrattemperatur für Schichten im System Cr-Zr-O mit einem Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von $\approx 0,22$ (Position 5). .....	131
Tab. 24: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Probenposition 1 in Abhängigkeit vom Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss sowie den absoluten N <sub>2</sub> - und O <sub>2</sub> -Flüssen. Der Ar-Fluss beträgt durchschnittlich 35,2 sccm. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)-, sowie Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse aufgeführt. [211].....	135
Tab. 25: Chemische Zusammensetzung der Schichten von Probenposition 3 in Abhängigkeit des N <sub>2</sub> -Flussanteils im Reaktivgas sowie den absoluten N <sub>2</sub> - und O <sub>2</sub> -Flüssen. Der Ar-Fluss beträgt durchschnittlich 35,2 sccm. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)- und Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse angegeben. [211] .....	136
Tab. 26: Chemische Zusammensetzung der Cr-Zr-O-N-Schichten von Probenposition 5 in Abhängigkeit des N <sub>2</sub> -Anteils im Reaktivgasfluss während der Schichtabscheidung sowie den absoluten N <sub>2</sub> - und O <sub>2</sub> -Flüssen. Der Ar-Fluss beträgt durchschnittlich 35,2 sccm. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)- sowie die Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse aufgeführt. [211].....	137
Tab. 27: Ergebnisse der vereinfachten Rietveld-Verfeinerung: Gitterparameter a und Korngröße von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer kubischen Phase, die bei einem konstantem Druck von 0,4 Pa und unterschiedlicher Zusammensetzung des Reaktivgasflusses abgeschieden wurden. Die Standardabweichung der Gitterparameter wurde auf 0,001 nm aufgerundet. ....	142
Tab. 28: Übersicht über die anhand von XRD ermittelten Phasen in Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa und einem N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss Q <sub>N<sub>2</sub></sub> von 0 % bis 100 % (entspricht 0 sccm bis 8,7 sccm, bei 8,8 sccm bis 0 sccm O <sub>2</sub> und durchschnittlich 35,2 sccm Ar) abgeschieden wurden. [211].....	146
Tab. 29: Dichte von Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa und einem N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss von 0 %, 50 % und 75 % (entspricht	

0 sccm, 4,2 sccm und 8,7 sccm N <sub>2</sub> ) abgeschieden wurden. Die Phasengebiete sind eingezeichnet (siehe Tab. 28).....	147
Tab. 30: Eindringhärte H <sub>IT</sub> der Schichten im System Cr-Zr-O-N aller Probenpositionen in Abhängigkeit des N <sub>2</sub> -Anteils im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub> von 0 % bis 100 % (Gesamtgasdruck konstant bei 0,4 Pa und 0 sccm bis 8,7 sccm, bei 8,8 sccm bis 0 sccm O <sub>2</sub> und durchschnittlich 35,2 sccm Ar). Die unterschiedlichen Phasengebiete sind entsprechend Tab. 28 markiert. [211] .....	148
Tab. 31: Reduzierter Elastizitätsmodul der Schichten im System aller Probenpositionen in Abhängigkeit des N <sub>2</sub> -Anteils im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub> von 0 % bis 100 % (Gesamtgasdruck konstant bei 0,4 Pa und 0 sccm bis 8,7 sccm, bei 8,8 sccm bis 0 sccm O <sub>2</sub> und durchschnittlich 35,2 sccm Ar). Die unterschiedlichen Phasengebiete sind entsprechend Tab. 28 markiert. [211] .....	149
Tab. 32: Chemische Zusammensetzung der Cr-Zr-O-N-Schichten von Probenposition 1 in Abhängigkeit des N <sub>2</sub> -Anteils im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub> von 0 % bis 92 %. Der Ar/O <sub>2</sub> -Fluss wurde konstant bei etwa 43,6 sccm gehalten bei einem Ar/O <sub>2</sub> -Verhältnis von 80/20. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)- sowie Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse angegeben.....	152
Tab. 33: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Probenposition 3 in Abhängigkeit des N <sub>2</sub> -Anteils im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub> von 0 % bis 92 %. Der Ar/O <sub>2</sub> -Fluss wurde konstant bei etwa 43,6 sccm gehalten bei einem Ar/O <sub>2</sub> -Verhältnis von 80/20. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)- sowie Cr/(Cr + Zr)-Konzentrationsverhältnisse angegeben.....	153
Tab. 34: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Probenposition 5 in Abhängigkeit des N <sub>2</sub> -Anteils im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub> von 0 % bis 92 %. Der Ar/O <sub>2</sub> -Fluss wurde konstant bei etwa 43,6 sccm gehalten bei einem Ar/O <sub>2</sub> -Verhältnis von 80/20. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)- sowie Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse angegeben.....	154
Tab. 35: Ergebnisse der vereinfachten Rietveld-Verfeinerung: Gitterparameter a und c sowie die Korngröße von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer rhomboedrischen Phase, die bei konstantem Ar/O <sub>2</sub> -Fluss (Verhältnis 80/20) von etwa 43,6 sccm und steigendem N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub> abgeschieden wurden. Die Standardabweichung der Gitterparameter a und c wurde auf 0,001 nm gerundet.....	157

Tab. 36: Übersicht über die Phasenentwicklung der Schichten im System Cr-Zr-O-N in Abhängigkeit des N <sub>2</sub> -Flussanteils im Reaktivgas. Der Ar/O <sub>2</sub> -Fluss wurde konstant bei etwa 43,6 sccm gehalten, so dass der Gesamtgasdruck von 0,4 Pa auf 1,26 Pa ansteigt. ....	162
Tab. 37: Eindringhärte von Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei unterschiedlichen Stickstoffanteilen im Reaktivgas von 0 % bis 92 % abgeschieden wurden, wobei der Ar/O <sub>2</sub> -Fluss (80/20) bei etwa 43,6 sccm konstant gehalten wurde. Der Gesamtgasdruck steigt dadurch von 0,40 Pa auf 1,26 Pa. Die höchsten Härtewerte wurden fett hervorgehoben. Zusätzlich wurden die unterschiedlichen Phasengebiete entsprechend Tab. 36 markiert.....	164
Tab. 38: Reduzierter Elastizitätsmodul von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit unterschiedlichen Stickstoffanteilen im Reaktivgas von 0 % bis 92 %, wobei der Ar/O <sub>2</sub> -Fluss (80/20) bei etwa 43,6 sccm konstant gehalten wurde. Der Gesamtgasdruck steigt dadurch von 0,40 Pa auf 1,26 Pa. Die höchsten und der niedrigste Wert des reduzierten Elastizitätsmoduls wurden fett hervorgehoben. Zusätzlich wurden die unterschiedlichen Phasengebiete entsprechend Tab. 36 markiert.....	165
Tab. 39: Volumen und Gesamtmasse der Elementarzellen von Schichten im System Cr-Zr-O mit einer rhomboedrischen Phase. Die daraus berechnete Dichte ist der gemessenen Dichte gegenübergestellt.....	177
Tab. 40: Volumen und Gesamtmasse der Elementarzellen von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer rhomboedrischen Phase. Die daraus berechnete Dichte ist der gemessenen Dichte gegenübergestellt. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse der Schicht im System Cr-Zr-O mit 8,7 At.-% Zr aufgeführt. ....	179



## Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
a	nm	Gitterparameter
A	m	Fläche
$A_p$	mm <sup>2</sup>	Projizierte Kontaktfläche
b	nm	Gitterparameter
B	°	Halbwertsbreite eines Röntgenreflexes
c	nm	Gitterparameter
$d_{hkl}$	nm	Abstand der Netzebenen hkl
E	J	Energie
$E_i$	GPa	Elastizitätsmodul des Indenters
$E_{IT}$	GPa	Eindring-Elastizitätsmodul
$E_r$	GPa	Reduzierter Elastizitätsmodul
$E_s$	GPa	Elastizitätsmodul des Substrats
$F_{max}$	N	Maximale Kraft bei Belastung
h	mm	Eindringtiefe bei wirkender Prüfkraft
$h_c$	mm	Kontakttiefe des Indenters bei $F_{max}$
$h_{max}$	mm	Maximale Eindringtiefe
$h_p$	mm	Permanente Eindringtiefe
$h_i$	mm	Betragsmäßige Abweichung der gemessenen Rauheitskurve zum mittleren Profil
$H_{IT}$	GPa	Eindringhärte
I	A	Strom
k	J/K	Boltzmann-Konstante
K		Numerische Röntgenkonstante
l	mm	Länge der Einzelmessstrecke
$\bar{l}$	Cm	Mittlere freie Weglänge
L	nm	Lineare Dimension eines Korns (Korngröße)

n		Ordnung der Röntgenbeugung
p	Pa	Arbeitsgasdruck
p <sub>i</sub>	Pa	Partialdruck des Gases i
P	W	Leistung
P/A	W/m <sup>2</sup>	Leistungsdichte
q	1/nm	Modul des Wellenvektortransfers
Q <sub>i</sub>	%	Anteil von Gas i im Reaktivgasfluss
R	μm	Durchbiegungsradius der beschichteten Probe im Vergleich zum Durchbiegungsradius des Substrats
R <sub>a</sub>	nm	Mittlere Rauheit
r <sub>i</sub>	μm	Radius der Kreise beim Kalottenschliffverfahren
r <sub>k</sub>	μm	Radius der Kugel beim Kalottenschliffverfahren
R <sub>p</sub>	nm	Höhe der größten Profilspitze
R <sub>t</sub>	nm	Rautiefe
R <sub>v</sub>	nm	Tiefe des größten Profiltales
S	N/mm	Kontaktsteifheit bei maximaler Belastung
t <sub>f</sub>	μm	Schichtdicke
t <sub>s</sub>	μm	Substratdicke
T <sub>s</sub>	°C	Substrattemperatur
U <sub>B</sub>	V	Brennspannung des Targets
U <sub>s</sub>	V	Substratvorspannung
V <sub>E</sub>	nm <sup>3</sup>	Volumen der Elementarzelle
β	°	Gitterwinkel zwischen Achse c und c
β <sub>i</sub>		Geometrischer Faktor (des Diamantprüfkörpers)
θ	°	Beugungswinkel zwischen Röntgenstrahl und Netzebene
λ	nm	Wellenlänge der Röntgenstrahlung
ν		Poissonzahl
ν <sub>f</sub>		Poissonzahl der Schicht
ν <sub>i</sub>		Poissonzahl des Indenters
ν <sub>R</sub>	cm <sup>-1</sup>	Wellenzahl (Raman-Verschiebung)

$v_s$		Poissonzahl des Substrats
$\rho_e$	$m^{-3}$	Elektronendichte
$\Phi_i$	sccm	Fluss des Gases i
$\sigma_f$	GPa	Schichteigenspannung

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
AES	Auger-Elektronenspektroskopie
AIP	Ionenplattieren (Arc Ion Plating)
DC	Gleichstrom (Direct Current)
c	Kubische ZrO <sub>2</sub> -basierte Kristallstruktur
CIF	Crystallographic Information File (Standardformat zur Darstellung kristallographischer Daten)
COD	Crystallography Open Database (Öffentliche Datenbank für kristallographische Informationen)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapour Deposition)
DZC	Zirconiumdioxid-Dispersionskeramik (Dispersed Zirconia Ceramic)
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
FSZ	Vollstabilisiertes Zirconiumdioxid (Fully Stabilised Zirconia)
FWHM	Halbwertsbreite eines Signals (Full Width at Half Maximum)
HSS	Schnellarbeitsstahl (High Speed Steel)
HF	Hochfrequenz
HM	Hartmetall
HRTEM	Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (High-Resolution Transmission Electron Microscopy)
ICDD	Internationales Zentrum für Diffraktionsdaten (International Centre for Diffraction Data)
kfz	Kubisch flächenzentriert
m	monokline ZrO <sub>2</sub> -basierte Kristallstruktur
PDF	Datei für Pulverbeugungsdaten (Powder Diffraction File)
PLD	Gepulste Laserablation (Pulsed Laser Deposition)
PSZ	Teilstabilisiertes Zirconiumdioxid (Partially Stabilised Zirconia)

PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (Physical Vapour Deposition)
r	Rhomboedrische Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -basierte Kristallstruktur
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
S	Substrat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
t	tetragonale ZrO <sub>2</sub> -basierte Kristallstruktur
TZP	Polykristallines tetragonales Zirconiumdioxid (Tetragonal Zirconia Polycrystal)
UBM	Unbalanciertes Magnetronzerstäuben (Unbalanced Magnetron Sputtering)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (X-Ray Diffraction)
XRR	Röntgenreflektivität (X-Ray Reflectivity)
Z	Zwischenschicht
ZTA	Zirconiumdioxid-verstärkte Aluminiumoxidkeramik (Zirconia-toughened Aluminiumoxide ceramic)

# 1 Einleitung, Motivation und Zielsetzung

Dünnschichten können einen wichtigen Beitrag liefern, um neue Wege für einen sparsamen, wirtschaftlichen und effizienten Einsatz von Rohstoffen zu finden. Mit einem geringen Materialeinsatz kann eine Verbesserung der Eigenschaften eines Grundkörpers erreicht werden, ohne dessen Funktionalität zu beeinträchtigen. Im Gegenteil: häufig führen dünne Oberflächenschichten nicht nur zu einer Verbesserung, sondern bieten darüber hinaus zusätzliche positive Eigenschaften.

Schutzschichten zum Beispiel, können nicht nur das Werkstück vor äußeren Einflüssen wie etwa Verschleiß oder Korrosion schützen, sondern zusätzliche funktionale oder dekorative Zwecke erfüllen. Durch die Möglichkeit, Werkstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften in einer Schicht zu kombinieren, bietet die Dünnschichttechnologie zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Dünnschichten werden beispielsweise in der Elektronik in Speicherchips und Prozessoren, in der Optik auf Linsen und Spiegeln oder im Automobilbau auf Tassenstößeln und Wälzlagern eingesetzt. Verschleißfeste Schutzschichten werden in der fertigen Industrie benötigt, wie etwa für Zerspan-, Schneid- oder Umformwerkzeuge. Typische verschleißfeste Schutzschichten bestehen aus TiN, TiAlN, TiC, CrN, DLC (Diamond Like Carbon) oder Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Die Anwendung von Dünnschichten erzielt schon heute einen beträchtlichen wirtschaftlichen Umsatz. Die aufgeführten Branchen lassen erahnen, welches enorme wirtschaftliche Potential die Forschung und Entwicklung solcher Materialien besitzt.

Dünnschichten können durch die chemische oder physikalische Gasphasenabscheidung (CVD<sup>1</sup> und PVD<sup>2</sup>) hergestellt werden. Bei CVD-Prozessen entsteht die Schicht durch chemische Reaktionen der Gasphase mit einem erhitzten Substrat. Bei PVD-Prozessen können die durch Ionen eines Plasmas zerstäubten Targetteilchen auf dem Substrat kondensieren und so eine Schicht bilden. Im Vergleich zu CVD-Prozessen erfordern PVD-Prozesse keine hohen Prozesstemperaturen oder spezielle Gasverbindungen (die die schichtbildenden Teilchen enthalten), so dass dieser Prozess eine größere Auswahl an Ausgangsmaterialien und Substraten, sowie eine Phasenbildung bei niedrigen Temperaturen zulässt.

---

<sup>1</sup> CVD: engl. für Chemical Vapour Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)

<sup>2</sup> PVD: engl. für Physical Vapour Deposition (physikalische Gasphasenabscheidung)

Die hohen Abschreckraten von PVD-Prozessen ( $10^{13}$  K/s [1]) im Vergleich zu pulver- oder schmelzmetallurgischen Verfahren (Plasmaschmelzen  $10^4 - 10^6$  K/s [1]) erlauben die Abscheidung von bei Raumtemperatur metastabilen Phasen jenseits des thermodynamischen Gleichgewichts. Die Wahl der Abscheideparameter, wie z.B. Leistung, Druck oder Reaktivgase, ermöglicht bei diesem Verfahren eine gezielte Einstellung der Struktur oder des Gefüges. Durch ein entsprechendes Schichtdesign können eine Vielzahl von Schichteigenschaften gezielt für spezifische Anforderungsprofile (z.B. bei Schneidwerkzeugen höhere Schnittgeschwindigkeit, größerer Vorschub, bessere Oberflächenqualität und reduzierter Werkzeugverschleiß) beeinflusst werden. Zur Entwicklung neuer Werkstoffe ist also nicht nur die Materialauswahl, sondern auch die Entwicklung eines Schichtdesigns und damit die Wahl des Prozesses und der Prozessparameter von großer Bedeutung.

Keramische Materialien zeichnen sich im Allgemeinen durch ihre chemische und thermische Beständigkeit sowie hohe Härte aus. Eine Untergruppe der keramischen Materialien bilden die Oxide, die aufgrund ihrer guten mechanischen, thermischen und optischen Eigenschaften eingesetzt werden. Als Dünnschichten werden sie als Korrosions- und Verschleißschutzschichten oder transparente Schichten eingesetzt. Die Oxidkeramik  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Eskolait) ist isostrukturell zur Schneidkeramik  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund), besitzt eine hohe Härte und wird aufgrund ihrer guten Verschleißfestigkeit und chemischen Beständigkeit eingesetzt. Im Vergleich zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bildet  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nur die Eskolaitstruktur und das bereits bei Raumtemperatur.  $\text{ZrO}_2$  ist eine klassische Ingenieurkeramik, deren martensitische Phasenumwandlung zur Festigkeitserhöhung eines Werkstoffs genutzt werden kann und damit besonders für Anwendungen mit mechanischer Beanspruchung interessant ist. Durch die Kombination der Elemente zum ternären System Cr-Zr-O können sich neben einphasigen festen Lösungen auch Phasengemische ausbilden, wodurch der entstehende Werkstoff verbesserte Eigenschaften, wie z.B. eine höhere Härte durch Mischkristallverfestigung, gegenüber den Werkstoffen der binären Randsysteme mit vergleichbarer Struktur aufweisen kann. Bei der Bildung einphasiger fester Lösungen kann z.B. die Stabilisierung der  $\text{ZrO}_2$ -Hochtemperaturphasen bei Raumtemperatur durch die Inkorporation von Cr begünstigt werden. Der Einbau von Zr in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder Cr in  $\text{ZrO}_2$  beeinflusst den ionischen Bindungscharakter nicht. Durch eine Inkorporation von Stickstoff in eine oxidische Phase besteht die Möglichkeit den Bindungscharakter geringfügig lokal und damit die Schichteigenschaften zu beeinflussen. Die Kombination von Stickstoff mit Cr oder Zr führt zu einem metallisch-kovalenten Bindungscharakter in den isostrukturellen Phasen kfz-CrN und kfz-ZrN.

Aufgrund der hohen Stabilität der Metall-Sauerstoff-Bindungen ist die erwartete Löslichkeit von Stickstoff in einer oxidischen festen Lösung gering. Im Falle einer Mischkristallbildung (im System Cr-Zr-O) kann eine mögliche Substitution der Kationen Ladungsunterschiede durch unterschiedliche Valenzen der Cr- und Zr-Ionen verursachen. Durch die unterschiedliche Valenz der Anionen Sauerstoff und Stickstoff kann die Inkorporation von Stickstoff diese Ladungsunterschiede eventuell ausgleichen und zu einer höheren Löslichkeit des Stickstoffs führen. Weiterhin kann die Inkorporation von Stickstoff durch Mischkristallbildung oder Bildung einer zweiten nitridischen Phase die Bildung der Hochtemperaturphasen von  $ZrO_2$  bei Raumtemperatur begünstigen.

Die technische Realisierung der Schichtabscheidung wurde in dieser Arbeit über das Verfahren des Hochleistungskathodenzerstäubens realisiert. Um die Phasenbildung und Schichtstrukturen in einem möglichst breiten Konzentrationsbereich beschreiben zu können, wurde ein experimenteller materialkombinatorischer Ansatz gewählt. Durch die Positionierung der Substrate unterhalb eines segmentierten Targets (bestehend aus je einer Halbscheibe Cr und Zr) können Schichten mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen in einem Beschichtungsprozess abgeschieden werden. Die Abscheideparameter sind somit bis auf die chemische Zusammensetzung für alle Proben identisch. Um nun die strukturellen, chemischen und mechanischen Eigenschaften zu beeinflussen, wurden die Prozessparameter Substratvorspannung, Substrattemperatur sowie die Anteile der Reaktivgase Sauerstoff und Stickstoff systematisch variiert. Die Substratvorspannung und die Substrattemperatur beeinflussen unter anderem die Energie der schichtbildenden Teilchen an der Substratoberfläche. Die Veränderung der relativen Anteile der Reaktivgasflüsse Sauerstoff und Stickstoff verändert die Zusammensetzung der Schichten. Durch die Variation der absoluten Reaktivgasflüsse erfolgt eine Veränderung des Gesamtgasdrucks, was z.B. zu einer Zu- oder Abnahme der mittleren freien Weglänge der schichtbildenden Teilchen führt.

Zielsetzung dieser Arbeit ist es, den Einfluss der Kationenkonzentration und einer geringfügigen Veränderung der Anionenkonzentration durch Stickstoffinkorporation auf die chemische Zusammensetzung, die strukturellen und mechanischen Eigenschaften von PVD-Dünnschichten im System Cr-Zr-O zu bestimmen. Zu diesem Zweck wurden ausgewählte physikalische Prozessparameter des Hochleistungskathodenzerstäubens systematisch variiert. In Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung (und auch der veränderten kinetischen Bedingungen) soll

dann die Phasenbildung untersucht werden. Daraus können die Korrelationen der Existenzbereiche von amorphen und kristallinen Schichten sowie ein- oder mehrphasiger Schichten herausgearbeitet und ein zweidimensionales Diagramm über die chemische Zusammensetzung aufgespannt werden. Durch die Verbindung dieser chemischen und strukturellen Informationen mit den Ergebnissen der Härtemessung entsteht ein dreidimensionales Diagramm, das Anhaltspunkte für optimale Kombinationen von Zusammensetzung, Struktur und Härte liefern kann.

Das Verständnis der Zusammenhänge zwischen den physikalischen Prozessparametern, wie z.B. in dieser Arbeit Substrattemperatur, Substratvorspannung oder Gasdruck, und der Phasenbildung ist also ein wichtiger Baustein, um die Schichteigenschaften gezielt zu beeinflussen. Es trägt dazu bei, maßgeschneiderte, multifunktionale Werkstoffe schnell und kostengünstig zu entwickeln und herzustellen. Der experimentelle materialkombinatorische Ansatz liefert dabei eine gute Datenbasis, um diese Systeme zu beschreiben und neue Strukturmodelle zu entwickeln.

## 2 Werkstoffwissenschaftliche Grundlagen und Stand der Forschung

Keramische Werkstoffe zeichnen sich durch ihre gute thermische und chemische Beständigkeit sowie hohe Härte aus und werden daher in vielen Gebieten, wie zum Beispiel in der Elektronik oder der Mechanik, eingesetzt. Einige dieser Werkstoffe besitzen zudem transparente Eigenschaften, die sie für optische Anwendungen sehr interessant machen. Ein wesentlicher Nachteil keramischer Werkstoffe ist jedoch ihre Sprödigkeit aufgrund eines hohen ionischen Bindungsanteils. Ein Beispiel des Aufbaus einer Keramik ist in Abb. 1 zu sehen, in dem Kationen und Anionen alternierend positioniert sind. Aufgrund der Abstoßung der Kationen untereinander sowie der Anionen untereinander werden Versetzungsbewegungen in den waagrechten und auch den senkrechten Ebenen erschwert. In den diagonalen Ebenen, wie am Beispiel der gestrichelten Linie verdeutlicht, existieren sehr viele Gleitebenen, da hier jeweils eine Ebene Kationen einer Ebene Anionen gegenüber liegt. Katastrophales Versagen keramischer Materialien ist eine häufige negative Folge.

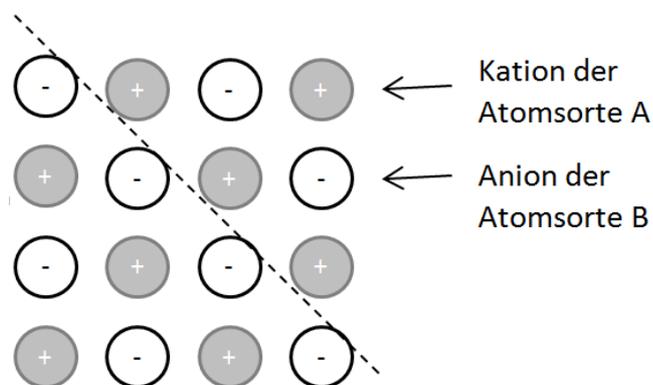


Abb. 1: Beispielhafter Aufbau einer Keramik mit ionischem Bindungstyp, bestehend aus Kationen der Atomsorte A und Anionen der Atomsorte B.

Durch die Zugabe von Fremdatomen können die Struktur und die Eigenschaften eines Materials nachhaltig beeinflusst werden. In dieser Arbeit wird dies anhand des ternären Systems Cr-Zr-O in einem großen Zusammensetzungsbereich der Kationen untersucht. Die binären Systeme Cr-O und Zr-O dienen dabei als Vergleich. Entsprechend wird in diesem Kapitel zuerst der Stand der Literatur zur Phasenbildung und Eigenschaften von Werkstoffen in den binären Systemen Cr-O und Zr-O vorgestellt (Kapitel 2.1.1 und 2.1.2). In Kapitel 2.1.2 wird darüber

hinaus kurz auf die Literatur zu stabilisiertem kubischem und tetragonalem  $ZrO_2$  mittels Fremdatomen eingegangen. In Kapitel 2.1.3 wird vor allem auf die Zusammensetzung, Phasen und Löslichkeitsgrenzen von Werkstoffen im System Cr-Zr-O eingegangen. Da bis zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Arbeit keine Veröffentlichungen zu PVD-Dünnschichten in diesem System bekannt waren, beschränkt sich dieses Unterkapitel auf Pulver- und Kompaktwerkstoffe. Zusätzlich zur Änderung der Kationenkonzentration wird untersucht, welchen Einfluss die Veränderung der Anionenkonzentration, hier die Konzentration des Stickstoffs, auf die Phasenbildung und Eigenschaften in oxidbasierten Schichten hat. Mögliche Fragestellungen sind in diesem Zusammenhang, ob Stickstoff aufgrund seiner Valenz einen möglichen Ladungsunterschied im Kationengitter (verursacht durch die unterschiedliche Valenz von Cr- und Zr-Ionen) ausgleichen kann oder zum Beispiel zur Stabilisierung von metastabilen Phasen wie zum Beispiel von kubischem oder tetragonalem  $ZrO_2$  in Form von Mischkristallbildung oder durch die Bildung einer zweiten Phasen beitragen kann. In Hinblick darauf wird in Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 auf Löslichkeitsgrenzen von Stickstoff und die Phasenbildung in den Systemen Cr-O-N und Zr-O-N eingegangen. Zu dem System Cr-Zr-O-N existieren nur wenige Veröffentlichungen, auf die in Kapitel 2.2.3 eingegangen wird. Methodisch liegt der Fokus dieses Literaturüberblicks auf PVD-Prozessen, insbesondere auf dem Verfahren der Hochleistungskathodenzerstäubung.

## 2.1 Chrom- und Zirconium-basierte Oxide

In diesem Kapitel werden die binären Systeme Cr-O und Zr-O sowie das ternäre System Cr-Zr-O vorgestellt. Die Phasenbildung im thermodynamischen Gleichgewicht wird anhand der entsprechenden Phasendiagramme erläutert. In Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 wird anschließend auf die Struktur und wesentlichen Eigenschaften von  $Cr_2O_3$  und  $ZrO_2$  eingegangen, da diese Oxidationsstufen der Kationen bevorzugt gebildet werden.  $ZrO_2$  besitzt aufgrund seiner drei Modifikationen interessante strukturelle und mechanische Eigenschaften. Dieser Aspekt wird ebenfalls vorgestellt. In den Kapiteln wird anschließend ein Überblick über die wesentliche Literatur dieser Systeme mit Fokus auf den entstehenden Phasen in PVD-Dünnschichten gegeben.

### 2.1.1 Chromoxid und Chromoxid-Schichten

Chromoxid in der Form von  $Cr_2O_3$  ist aufgrund seiner hohen Härte von 31 GPa [2] bekannt. Es wird z.B. als Materialzusatz zur Steigerung der chemischen und thermischen Beständigkeit von keramischen Werkstoffen verwendet [3]. Beschichtungen mit thermischem Spritzpulver auf

Basis von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  werden zum Beispiel für Gleitringdichtungen oder Wälzlageringringe eingesetzt [4].  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird weiterhin in feuerfesten Werkstoffen [3] sowie in Pulverform als grünes Farbpigment verwendet [5].

Die stabile Phase im System Cr-O unter Standardbedingungen ist rhomboedrisches ( $r$ )<sup>3</sup>  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Laut dem Cr-O-Phasendiagramm von Okamoto [6] nach Kowalski und Spencer [7] (siehe Abb. 2) wird  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  exakt bei 60 At.-% Sauerstoff und 40 At.-% Cr gebildet und besitzt keinen Löslichkeitsbereich. Dies bedeutet für die Schichtabscheidung, dass bei ausreichend hohem Sauerstoffangebot im Plasma theoretisch immer stöchiometrisches  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  entsteht. Der inkongruente Schmelzpunkt von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  liegt laut dem Phasendiagramm bei etwa 2340 °C. Oberhalb dieser Temperatur entsteht ein Zweiphasengemisch aus Schmelze und Gas. Übersteigt der Cr-Gehalt 40 At.-% entsteht ein Zweiphasengemisch aus  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  und reinem Cr (Cr besitzt praktisch keinen Löslichkeitsbereich) bis zu einer Temperatur von etwa 1650 °C. Oberhalb dieser Temperatur bildet sich zwischen 60 At.-% und 57 At.-% Sauerstoff ein Zweiphasengemisch aus  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ . Bei 57 At.-% Sauerstoff und 43 At.-% Cr entsteht einphasiges  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ . Zwischen 57 At.-% Sauerstoff und 0 At.-% Sauerstoff (also 100 At.-% Cr) entsteht ein Zweiphasengemisch aus Cr und  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ . Im Gegensatz zum einphasigen  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  liegen die Umwandlungstemperaturen bzw. Schmelzpunkte dieser Phasengebiete um bis zu 700 °C niedriger. Povoden et al. [8] beschreiben in ihrem Cr-O-Phasendiagramm einen schmalen Existenzbereich von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  zwischen 59 Mol-% und 60 Mol-%. Neben der Oxidationsstufe 3+ für Cr-Ionen in  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  und 2+ und 3+ für  $\text{Cr}_3\text{O}_4$ , existieren weitere Oxidationsstufen von Cr, wie z.B. 4+ bei tetragonalem  $\text{CrO}_2$ , 5+ bei monoklinem  $\text{Cr}_2\text{O}_5$  oder 6+ bei orthorhombischem  $\text{CrO}_3$ , die bei höheren O-Gehalten entstehen, wie es in der Linus Pauling File-Datenbank [9] beschrieben ist. Laut Okamoto et al. [6] muss die Abwesenheit dieser Phasen im Phasendiagramm von Kowalski und Spencer [7] noch bestätigt werden.

---

<sup>3</sup> Die Eskolaitstruktur wird häufig als  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$  dargestellt.

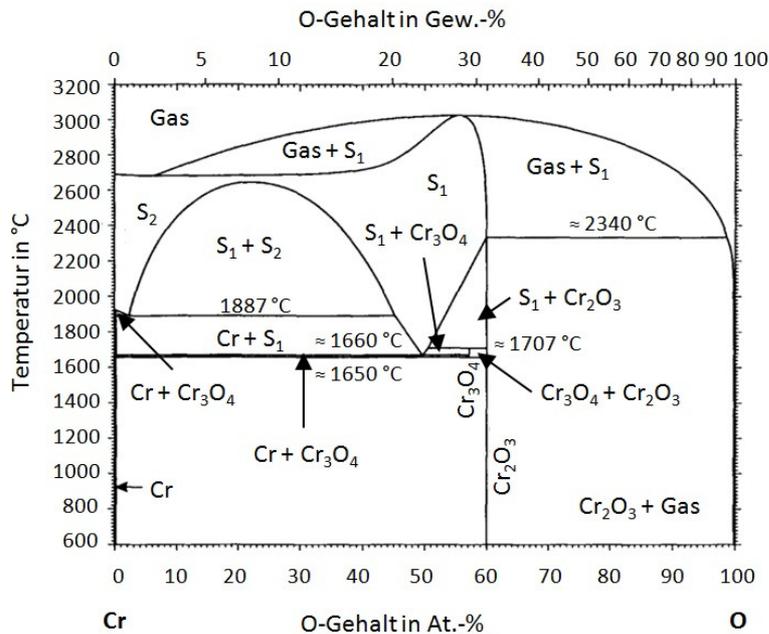


Abb. 2: Cr-O-Phasendiagramm von Okamoto [6] nach Kowalski und Spencer [7].  $S_1$  und  $S_2$  stehen für Schmelzen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  wird bei exakt 60 At.-% Sauerstoff und 40 At.-% Cr gebildet und besitzt keinen Löslichkeitsbereich. Von allen auftretenden festen Phasengebieten besitzt es die höchste Schmelztemperatur.

$r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  besitzt eine Standardbildungsenthalpie von  $-1134,7 \text{ kJ/mol}$  bei  $298,15 \text{ K}$  [10]. Die Härte beträgt  $31 \text{ GPa}$  [2] und der Elastizitätsmodul  $316 \text{ GPa}$  [11]. Die Poissonzahl beträgt zwischen  $0,25$  [12] und  $0,265$  [13]. Der effektive Ionenradius von  $\text{Cr}^{3+}$  in  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  beträgt  $61,5 \text{ pm}$  und der von  $\text{O}^{2-}$   $138 \text{ pm}$  [14]. Die Dichte liegt bei  $5,23 \text{ g/cm}^3$ , laut PDF (Powder Diffraction File) Nr. 38-1479 aus der ICDD-Datenbank (International Centre for Diffraction Data). Die Raumgruppe wird gekürzt nach der Systematik von Herman-Mauguin mit  $R3c$  (Nr. 167,  $R32/c$  [15]) angegeben. Das heißt,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  besitzt eine rhomboedrische Struktur mit einer dreizähligen Inversionsdrehachse parallel zur  $c$ -Achse und drei zweizähligen Drehachsen, die senkrecht zu den drei  $c$ -Gleitspiegelebenen stehen [16]. Die Elementarzelle besteht aus 12 Cr-Ionen, die in der Struktur mit O-Ionen 6-fach koordiniert sind, und 18 O-Ionen mit einer 4-fachen Koordination mit Cr-Ionen [17]. Die Cr-Ionen belegen dabei zwei Drittel aller Oktaederlücken im O-Untergitter. Dies führt zu einer Gitterverzerrung, so dass der Abstand eines Cr-Ions zu den O-Ionen nicht äquidistant ist [18]. Er beträgt  $0,191 \text{ nm}$  zur unteren Lage O-Ionen (Basislage) und  $0,210 \text{ nm}$  zur oberen Lage O-Ionen. Der Winkel zwischen einem Sauerstoff-Ion der Basislage, dem Cr-Ion und einem Sauerstoff-Ion der Toplage beträgt  $86,9^\circ$ . Die Gitterparameter der rhomboedrischen Elementarzelle betragen gerundet  $a = 0,496 \text{ nm}$  und  $c = 1,359 \text{ nm}$ ; Das Volumen der rhomboedrischen Elementarzelle beträgt  $V_E = 0,289 \text{ nm}^3$  (siehe PDF Nr. 38-1479).

Zur Veranschaulichung der Struktur ist in Abb. 3 die rhomboedrische Struktur auf die Darstellung einer hexagonalen Zelle reduziert worden. Die hexagonale Zelle besteht dabei aus einem O-Untergitter, bei dem zwei Drittel der Oktaederlücken mit Cr-Ionen besetzt sind.

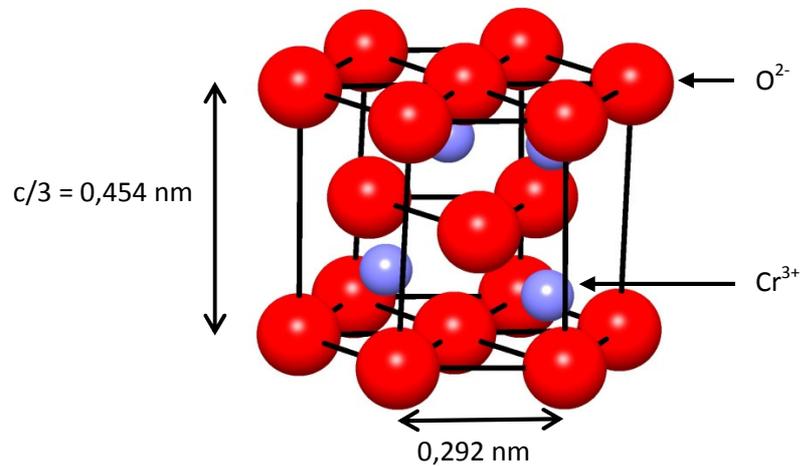


Abb. 3: Struktur von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  in der hexagonalen Darstellung (nach [19]). Die roten Kugeln symbolisieren zweifach negativ geladene O-Ionen, blaue Kugeln dreifach positiv geladene Cr-Ionen.

Die optischen Moden im  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Kristall sind  $2A_{1g} + 2A_{1u} + 3A_{2g} + 2A_{2u} + 5E_g + 4E_u$  [20]. Aufgrund der Inversionssymmetrie der Elementarzelle und des Alternativ-Verbots sind nur die symmetrischen  $A_{1g}$ - und  $E_g$ -Moden Raman-aktiv (weiterführende Erläuterungen in Kapitel 3.2.7 und im Anhang 7.2). Die beiden  $A_{1g}$ -Moden werden im Raman-Spektrum bei einer Wellenzahl von  $266,0\text{ cm}^{-1}$  und  $551,3\text{ cm}^{-1}$  beobachtet und die 5  $E_g$ -Moden bei  $235\text{ cm}^{-1}$ ,  $298,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $352,0\text{ cm}^{-1}$ ,  $527,7\text{ cm}^{-1}$  und  $615,0\text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ) (gemittelt über [20]–[22]).

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten können mit unterschiedlichen plasmagestützten Methoden abgeschieden werden. Diese Schichten wurden untersucht zur Verwendung als verschleißfeste Schutzschichten für Gas-Gleitlager [23] und magnetische Medien [24], [25] sowie für Nukleationsschichten für Schichten mit Korundstruktur [26], [27]. Die hohe Härte von 31 GPa, die das Kompaktmaterial besitzt [2], kann auch bei Dünnschichten beobachtet werden [24], [28]. Eine Übersicht über die aktuelle Literatur zu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -PVD-Dünnschichten mit Angaben zu Herstellungs- und Untersuchungsmethoden sowie den vorliegenden Phasen ist im Anhang 7.1 dargestellt. Die Erhöhung der Härte von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Dünnschichten sowie das Einstellen der 2/3-Stöchiometrie ist dabei eine wesentliche Intention der Schicht- und Prozessentwicklung.

Hones et al. [28] haben r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels reaktiver Hochleistungskathodenzerstäubung (im Hochfrequenz (HF)-Modus) von einem Cr-Target mit einer Leistungsdichte von P/A = 66,3 kW abgeschieden. An den abgeschiedenen Schichten wurde der Einfluss sowohl des Sauerstoffpartialdrucks bei einem konstanten Druck von 0,1 Pa als auch der Substrattemperatur zwischen 87 °C und 317 °C auf die Zusammensetzung, Phasenbildung und mechanische und optische Eigenschaften untersucht. Als Substratmaterialien wurden Si, Glas (Objektträger) und Schnellarbeitsstahl verwendet. Bei einem geringen Sauerstoffpartialdruck von < 10 % des Gesamtgasdrucks entsteht eine Cr-Phase, in der Sauerstoff gelöst ist. Dies führt zu hohen Druckeigenspannungen von 2 GPa und einer Härte von 20 GPa. Durch die Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks auf über 10 % entsteht eine einphasige r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht mit einer Dichte in der Nähe des Kompaktmaterials (maximal 0,5 g/cm<sup>3</sup> geringer). Die Härte kann bei geringen Druckeigenspannungen (0,9 GPa) auf 31 GPa erhöht werden. Beim höchsten Sauerstoffpartialdruck von 30 % sinkt die Härte auf 2,5 GPa und die Dichte auf 2,8 g/cm<sup>3</sup>. Laut den Autoren besitzt diese Schicht einen höheren Sauerstoffgehalt, den sie auf die Bildung höherer Oxide neben der Bildung von r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zurückführen (diese allgemeine Aussage entspricht dem Cr-O-Phasendiagramm in der Linus Pauling File-Datenbank [9]). Die niedrige Dichte führen sie auf eine höhere Porosität zurück, die durch Agglomeratbildung in der Gasphase entsteht und Poren in der wachsenden Schicht verursacht. Durch die Variation der Substrattemperatur kann die Korngröße beeinflusst werden, die laut den Autoren linear mit der Substrattemperatur steigt. Ab einer Substrattemperatur von 227 °C werden die Schichten kristallin. In einem Bereich von 247 °C bis 317 °C und einem Sauerstoffpartialdruck von 15 % – 25 % wurde eine maximale Härte von 32 GPa für stöchiometrische, einphasige r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten gemessen. Pang et al. [12] haben r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels reaktiver unbalancierter Hochleistungskathodenzerstäubung (UBM) bei 350 W HF-Leistung (Cr-Target), 300 °C Substrattemperatur und einem Sauerstofffluss von 2 sccm – 3,2 sccm bei einem Ar-Fluss von 20 sccm auf Stahl-Substrate abgeschieden. Bei einem niedrigen Sauerstofffluss von < 2,6 sccm entstehen amorphe Schichten. Durch die Erhöhung des Sauerstoffflusses auf über 2,6 sccm entstehen kristalline r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten, wodurch laut den Autoren die Härte von 11 GPa auf 21 GPa und der reduzierte Elastizitätsmodul von 170 GPa auf 234 GPa gesteigert werden kann. Beim maximalen Sauerstofffluss von 3,2 sccm tritt eine starke (300)-Texturierung der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht auf, deren berechnete Eigenspannungen 2 GPa betragen. Durch eine anschließende Wärmebehandlung von amorphen Schichten (beschrieben in einer nachfolgenden Arbeit der Autoren

[29]), die bei einem Sauerstofffluss von 2,3 sccm abgeschieden wurden, konnte die Härte von 12,3 GPa im unbehandelten Zustand auf 26 GPa, bei einer Wärmenachbehandlungstemperatur von 500 °C für eine Wärmenachbehandlungszeit von 1 h in Luft, gesteigert werden. Unterhalb von 470 °C bestehen die Schichten aus einer amorphen und einer r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase. Durch eine höhere Wärmenachbehandlungstemperatur entsteht eine einphasige kristalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. Eine längere Dauer der Wärmenachbehandlung verursacht Kornwachstum, so dass laut den Autoren die Härte leicht absinkt. Kao et al. [25] haben r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung und einem r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Target (20 cm Durchmesser) abgeschieden. Die Autoren haben die Targetleistung (400 W und 1200 W), den Gesamtgasdruck ( $p = 0,4 \text{ Pa} - 2,7 \text{ Pa}$ ), den Sauerstoffpartialdruck ( $p_{\text{O}_2} = 0 \text{ Pa} - 0,08 \text{ Pa}$ ) und die Substrattemperatur (25 °C und 150 °C) variiert. Alle abgeschiedenen Schichten sind amorph und nichtstöchiometrisch mit Härtewerten bis zu 21 GPa. Laut den Autoren weisen die Röntgendiffraktogramme darauf hin, dass durch eine Wärmenachbehandlung bei 300 °C für 10 h die Schichten teilkristallin werden und eine r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase entsteht. Das Kornwachstum wird durch den Sauerstoffpartialdruck, die Substrattemperatur und das O/Cr-Verhältnis beeinflusst. Die höchste Härte von bis zu 25 GPa zeigt die einzige stöchiometrische Schicht, die in reiner Ar-Atmosphäre und einer Substrattemperatur von 150 °C abgeschieden wurde. Jeong et al. [30] haben epitaktische Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung bei einer Leistung von 50 W von einem r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Target (5,1 cm Durchmesser) auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Substrate abgeschieden. Der Gesamtgasdruck war konstant bei 0,67 Pa, und das Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnis wurde von einer reinen Ar-Atmosphäre zu 7/3 variiert. Es wurde keine zusätzliche Substrattemperatur angelegt. Schichten, die in einer reinen Ar-Atmosphäre abgeschieden wurden, besitzen eine r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase mit (0001)-Orientierung. Durch eine Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre entsteht eine O-reiche orthorhombische CrO<sub>3</sub>-Phase mit (112)-Orientierung. Durch eine Wärmenachbehandlung der r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht bei 300 °C – 900 °C zeigen sich im Röntgendiffraktogramm weitere Reflexe und die Kristallinität nimmt zu. Für CrO<sub>3</sub>-Schichten bildet sich ab einer Wärmenachbehandlungstemperatur von 300 °C eine r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase. Bei 900 °C hat sich die CrO<sub>3</sub>-Phase vollständig in r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umgewandelt. Diese Schichten weisen eine starke Texturierung auf, wobei nur die Schicht, die bei einem Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnis von 9/1 abgeschieden wurde, eine vollständige (0001)-Orientierung aufweist.

Barshilia et al. [31] haben Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels gepulstem UBM im DC-Modus von zwei Cr-Targets ( $P/A = 6,79 \text{ W/cm}^2$ , Frequenz 100 kHz, Pulsdauer 2976 ns (30 %)) auf Si- und Weich-

stahlsubstrate abgeschieden. Die Substrattemperatur war konstant bei 60 °C. Zusätzlich wurde eine DC-Substratvorspannung von -50 V angelegt. Der Ar-Gasfluss wurde konstant bei 15 sccm gehalten und der Sauerstoffgasfluss von 7 sccm – 15 sccm variiert. Bis zu einem Sauerstofffluss von 10 sccm entstehen laut den Autoren (mit Bezug auf die Röntgendiffraktogramme) r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kristalle in einer amorphen Chromoxid-Matrix. Bei 13 sccm entstehen komplett amorphe Schichten. Bei 7 sccm zeigt die Raman-Spektroskopie r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Moden bei 544 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1g</sub>) und 302 cm<sup>-1</sup>, 349 cm<sup>-1</sup> und 605 cm<sup>-1</sup> (E<sub>g</sub>). Steigt der Sauerstofffluss auf über 11 sccm sinkt die Intensität der E<sub>g</sub>-Moden deutlich, was laut den Autoren auf Einschlüsse einer amorphen Phase in die kristalline Matrix deutet. Pedersen et al. [27] haben unter anderem r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels DC-Hochleistungskathodenzerstäubung bei einer Leistung von 40 W mit einem Cr-Target (2,5 cm Durchmesser) auf Si-Substrate abgeschieden. Der Gesamtdruck variiert zwischen 0,75 Pa und 0,80 Pa, bei einem Ar-Partialdruck von 0,70 Pa und einem O<sub>2</sub>-Partialdruck zwischen 0,05 Pa und 0,10 Pa. Die Substrattemperatur betrug zwischen 300 °C und 450 °C. Zusätzlich wurde eine HF-Substratvorspannung angelegt, die zwischen 0 V und -200 V (DC-Anteil) variiert wurde. Sauerstoffflüsse von < 0,5 sccm führen zu metallischen Cr- oder unterstöchiometrischen CrO<sub>x</sub>-Schichten (oder einer Kombination daraus). In den folgenden Experimenten wurde der Sauerstofffluss konstant bei 0,5 sccm gehalten, da hier ein stabiler Prozess und ein Cr/O-Verhältnis von 2/3 erhalten wurde. Je nach gewählter Temperatur, Substratvorspannung und Stärke eines überlagerten Magnetfeldes im Plasmaraum (mittels einer Spule) entstehen kristalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mit unterschiedlich starker Texturierung und Defekten. Defekte in der Schicht können laut den Autoren als Kristallisationskeime für das Wachstum einer α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten dienen. Durch eine zusätzliche Substratvorspannung entsteht eine r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht mit geringer Korngröße und relativ zufälliger Orientierung. Lin und Sproul [32] haben Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels DC-Hochleistungskathodenzerstäubung, gepulster DC-Hochleistungskathodenzerstäubung und Hochleistungsimpulskathodenzerstäubung bei einer Leistung von 1,5 kW von einem Cr-Target (10,2 cm x 29,2 cm) auf Si- und AISI304-Edelstahl-Substrate abgeschieden. Der Druck wurde bei 0,27 Pa konstant gehalten mit einem O<sub>2</sub>/Ar-Verhältnis 40/60. Es wurde eine DC-Substratvorspannung von -60 V angelegt. Alle abgeschiedenen Schichten sind leicht überstöchiometrisch mit O/Cr-Verhältnissen von 1,51 bis 1,60. Die Schicht, die mittels DC-Hochleistungskathodenzerstäubung abgeschieden wurde, ist amorph und weist die höchste Abweichung von der Stöchiometrie auf. Hier wurde im Vergleich zu den anderen Verfahren die betragsmäßig niedrigste Druckeigenspannung von 1,2 GPa

und Härte von 12 GPa bestimmt. Eine vollständig kristalline  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht mit der geringsten Abweichung von der Stöchiometrie entsteht mittels Hochleistungsimpulskathodenzerstäubung aufgrund der hohen Stromdichte am Substrat ( $65 \text{ mAcm}^{-2}$  im Vergleich zu maximal  $3,89 \text{ mAcm}^{-2}$  bei den DC-Verfahren). Diese Schicht weist die betragsmäßig höchste Druckeigen- spannung von 3,5 GPa und die höchste Härte von 35 GPa auf.

Bhushan [33], [34] haben  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten mittels HF-Dioden-Zerstäubung bei 400 W ( $P/A = 2,2 \text{ W/cm}^2$ ) von einem  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Target in reiner Ar-Atmosphäre auf Inconel X-750-Folien, Objektträger aus Glas und Kohlenstoff-Substrate (Planchets) abgeschieden. Neben dem Target-Substrat-Abstand (4,1 cm bis 6,4 cm) wurden unter anderem die Target-Leistung (200 W, 400 W), der Gesamtgasdruck (0,67 Pa bis 4,00 Pa) und die Substratvorspannung (0 V, 100 V) variiert. Alle Schichten sind unabhängig von den Prozessparametern unterstöchiometrisch mit einem durchschnittlichen O/Cr-Verhältnis von 0,67. Die abgeschiedenen Schichten sind wei- terhin amorph und kristallisieren in einer  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Struktur durch eine Wärmenachbehandlung bei 704 °C für 20 h. In einer jüngeren Veröffentlichung [24] haben Bhushan et al. die tribologi- schen Eigenschaften untersucht. Die Schichten sind nichtstöchiometrisch und besitzen eine  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Struktur. In Abhängigkeit der Schichtdicke wurde eine Härte von bis zu 30 GPa und ein Elastizitätsmodul von bis zu 210 GPa gemessen.

Weitere Methoden zur Abscheidung von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten sind z.B. Ionenplattieren (AIP) [35]– [37], gepulste Laserablation (PLD) [38] oder chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [39]– [41]. Ivanova et al. [41] haben  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten mittels eines reinen CVD-Prozesses bei 200 °C auf Si-Wafer und  $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ -beschichtetes Glas abgeschieden. Die Schichten waren vollständig amorph. Anschließend wurden sie bei 200 °C bis 500 °C in Luft für 1 h wärmenachbehandelt. Erst eine Temperatur von 500 °C führt zu kristallinen  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten. Laut den Autoren eignen sich diese CVD-Schichten für z.B. elektrochrome Fenster. Die Verwendung von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ - Schichten als Gegenelektrode in elektrochromen Anwendungen wurde z.B. auch von Shimizu et al. [42] oder Schuster et al. [43] untersucht. Sousa et al. [39] haben Schichten mittels eines Laser-CVD-Prozesses auf  $\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ -Substrate abgeschieden. Dabei wurden die Partialdrücke von Ar (40,1 Pa – 48,8 Pa),  $\text{O}_2$  (0 Pa – 8,0 Pa) und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (0,7 Pa – 2,3 Pa) sowie die Energie- dichte am Substrat variiert. Der Gesamtgasdruck betrug 50 Pa. Bei einem gleichen Partialdruck von  $\text{O}_2$  und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  entstehen Schichten mit einem Phasengemisch aus  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{CrO}_2$ . Im Raman-Spektrum sind die symmetrischen Banden von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , sowie die  $\text{B}_{2g}$ -Mode des  $\text{CrO}_2$

sichtbar. In einer nachfolgenden Arbeit der Autoren [40] wurden die Partialdrücke von  $O_2$  (0,02 Pa – 0,2 Pa) und  $Cr(CO)_6$  (0,03 Pa – 0,2 Pa) sowie die Energiedichte variiert. Der Gesamtgasdruck wurde konstant bei 4,5 Pa gehalten. Ist das Verhältnis des  $O_2$ -Partialdrucks zum  $Cr(CO)_6$ -Partialdruck größer als 0,3, dann ist die Halbwertsbreite und Wellenzahl der  $A_{1g}$ -Bande in den Raman-Spektren der r- $Cr_2O_3$ -Schichten ähnlich. Sinkt das Verhältnis der Partialdrücke auf 0,1, dann ist die Bande vergleichsweise breiter und zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was laut den Autoren üblicherweise mit einer strukturellen Unordnung verbunden ist.

Die Literatur zu r- $Cr_2O_3$ -Schichten wurde hinsichtlich struktureller Eigenschaften ausgewertet und zeigt, dass stöchiometrische, kristalline r- $Cr_2O_3$ -Schichten in einem beschränkten Bereich des Sauerstoffpartialdrucks und der Abscheidetemperatur existieren. Außerhalb dieses Bereichs bilden sich hauptsächlich amorphe oder mehrphasige Schichten. Die Substrattemperatur muss mindestens 230 °C betragen, damit die Schichten kristallin werden. Die Kristallisation dieser Schichten ist ein wichtiger Faktor, da sie z.B. einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat. Im Fall von amorphen Schichten kann durch eine Wärmenachbehandlung eine kristalline Schicht erzeugt werden und damit die mechanischen Eigenschaften verbessert werden.

### 2.1.2 Zirconiumdioxid und Zirconiumdioxid-Schichten

Zirconiumdioxid in der Form von  $ZrO_2$  ist aufgrund seiner guten Eigenschaften wie Härte, Verschleißbeständigkeit, chemische Beständigkeit, elektrisch isolierenden Eigenschaften (elektrischer Widerstand:  $10^9 \Omega cm - 10^{11} \Omega cm$ ), geringe thermische Leitfähigkeit ( $1,5 W m^{-1} K^{-1} - 2,5 W m^{-1} K^{-1}$ ) und hohe Schmelztemperatur eine viel verwendete Ingenieurkeramik ist [44], [45]. Komponenten aus  $ZrO_2$  bzw. auf der Basis von  $ZrO_2$  werden zum Beispiel in Triebwerken als Wärmedämmschichten in Gasturbinen oder in der industriellen Fertigung als Ziehwerkzeuge oder Gleitringe eingesetzt. Weitere typische Anwendungsmöglichkeiten sind Schmelztiegel, Schneiden oder in der Medizintechnik als Hüftgelenke oder Zahnersatz. [44]–[47]

Die stabile Phase im Zr-O-System unter Standardbedingungen ist  $ZrO_2$ . Laut den Phasendiagrammen von Wang et al. [48] und Abriata et al. [49] (Abb. 4 nach der Zusammenfassung dieser beiden Diagramme von Okamoto [50]) tritt die monokline (m) Phase bei 66,7 At.-% O bis zu einer Temperatur von 1205 °C auf (in der Literatur findet sich auch eine Umwandlungstemperatur von 1170 °C [3], [51]). Die Umwandlung der monoklinen Phase beschreibt eine Hyste-

rese, das heißt, dass bei Abkühlung die monokline Phase erst bei etwa 950 °C gebildet wird. Die monokline Phase wandelt oberhalb von 1205 °C in die tetragonale (t) Phase um. Diese Phase ist laut Abriata et al. [49] stabil bis 2104 °C und wird ab 66,5 At.-% O gebildet, besitzt also einen geringen Stabilitätsbereich. Im Gegensatz dazu beschreiben Wang et al. [48] eine feste Zusammensetzung von 66,7 At.-% O und 33,3 At.-% Zr. Nach Wang et al. [48] wird ab 1526 °C bei 65,8 At.-% eine unterstöchiometrische kubische (c) ZrO<sub>2</sub>-basierte Phase gebildet. Die stöchiometrische Phase entsteht bei 66,7 At.-% O ab 2104 °C. Die Schmelztemperatur von c-ZrO<sub>2</sub> beträgt 2794 °C. Zwischen 63,8 At.-% und 66,7 At.-% O entsteht ab 1526 °C ein Zweiphasengemisch aus der unterstöchiometrischen c-ZrO<sub>2</sub>-basierten Phase und der t-ZrO<sub>2</sub>-Phase. Bei niedrigen O-Anteilen von < 35 At.-% entstehen bis 2129 °C unterschiedliche Zr-basierte Phasen (bzw. Zweiphasengebiete daraus), in denen O gelöst ist. Dieser Teil des Phasendiagramms wird von Abriata et al. [49] beschrieben und eine neuere Interpretation geben Puchala und Van der Ven [52]. Die β-Zr-Phase besitzt ein kubisch-raumzentriertes Gitter, in dem maximal 10,5 At.-% O gelöst sind. Die α-Zr-Phase besitzt eine hexagonale Struktur, in deren Oktaederlücken bis zu 35 At.-% O gelöst werden können. In der α-Phase ist der Sauerstoff zufällig verteilt, während die α'-Phase teilweise und die α''-Phasen vollständig geordnet (bezüglich Stapelfolge und Belegung der O-Zwischenebenen) sind. Die Bereiche zwischen den Zr-basierten Phasen (mit hexagonaler Struktur) und den ZrO<sub>2</sub>-basierten Phasen bestehen aus den entsprechenden Zweiphasengemischen. Bei hohem Druck (ab 3,5 GPa) existieren zwei orthorhombische Phasen [53].

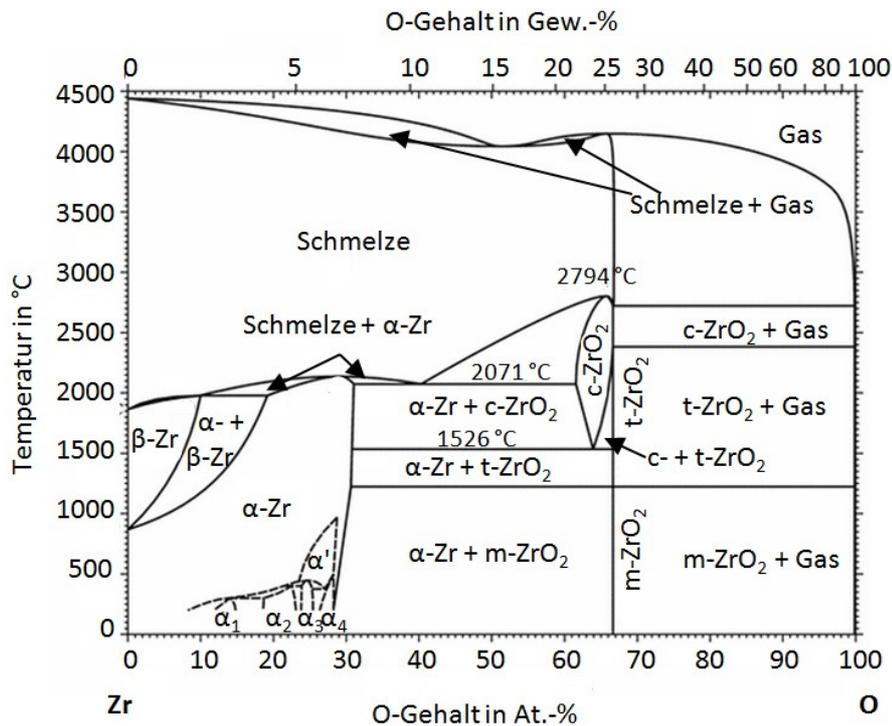


Abb. 4: Zr-O-Phasendiagramm nach Okamoto [50]: Die durchgezogenen Linien basieren auf dem Phasendiagramm von Wang et al. [48], die gestrichelten Linien wurden aus dem Phasendiagramm von Abriata et al. [49] ergänzt. Die  $\alpha$ -Zr-Phasen besitzen eine hexagonale Struktur, wobei in  $\alpha'$  und  $\alpha''$  der Sauerstoff teilweise bzw. vollständig geordnet ist. Die  $\beta$ -Zr-Phase besitzt eine kubisch-raumzentrierte Struktur, in der ebenfalls Sauerstoff gelöst ist.

Ausgewählte strukturelle, physikalische und mechanische Eigenschaften sind in Tab. 1 für die drei Modifikationen des  $ZrO_2$  zusammengefasst.

Zur Veranschaulichung sind in Abb. 5 die Elementarzellen dieser drei Strukturen des  $ZrO_2$  dargestellt, die anhand von cif-Dateien (englisch: crystallographic information file) aus der COD (Crystallographic Open Database) erstellt wurden. Diese cif-Dateien basieren auf den Daten von Smith und Newkirk [54] ( $m-ZrO_2$ ), Teufer [55] ( $t-ZrO_2$ ) und Wyckoff [19] ( $c-ZrO_2$ ). Abb. 5 a) zeigt die monokline, Abb. 5 b) die tetragonale und Abb. 5 c) die kubische  $ZrO_2$ -Struktur. Die  $Zr^{4+}$ -Ionen (hellgraue Kugeln) bilden das Untergitter, in dem die  $O^{2-}$ -Ionen (rote Kugeln) die Tetraederlücken besetzen können. Der Ionenradius der 7-fach koordinierten  $Zr^{4+}$ -Ionen beträgt 78 pm, der der 8-fach koordinierten  $Zr^{4+}$ -Ionen 84 pm und der Ionenradius von 3-fach koordinierten  $O^{2-}$ -Ionen beträgt 136 pm und der von 4-fach koordinierten  $O^{2-}$ -Ionen 138 pm [14].

Tab. 1: Ausgewählte strukturelle, physikalische und mechanische Eigenschaften der drei Modifikationen des  $ZrO_2$ . Die Angaben zu Raumgruppe, Gitterparameter, Volumen der Elementarzelle und Dichte entstammen den jeweiligen PDFs (monoklin: 37-1484, tetragonal 42-1164 und kubisch: 27-997).

	m- $ZrO_2$	t- $ZrO_2$	c- $ZrO_2$
Standardbildungsenthalpie in kJ/mol	-1097,5 bei 298,15 K [56]	-1082,7 bei 1500 K [56]	-
Raumgruppe	$P2_1/a$	$P4_2/nmc$	Fm3m
Gitterparameter	a = 0,531 nm b = 0,521 nm c = 0,515 nm $\beta = 99,2^\circ$	a = 0,364 nm b = 0,527 nm	a = 0,509 nm
Volumen der Elementarzelle in nm <sup>3</sup>	0,141	0,070	0,132
Dichte in g/cm <sup>3</sup>	5,82	5,86	6,21
Härte in GPa	11,5 [2]	-	11,4 (7,5 Mol-% $Y_2O_3$ [57])
Elastizitätsmodul in GPa	190 [58]	-	185 [59]
Poissonzahl	0,29 [2]	-	-

Monoklines  $ZrO_2$  liegt in der Raumgruppe  $P2_1/a$  (Nr. 14,  $P12_1/a1$  [60]) vor. Es handelt sich also um ein primitives Bravaisgitter. Die Struktur besitzt eine zweizählige Schraubenachse, die senkrecht zur Gleitspiegelebene  $a$  steht. Die Schraubung ist symmetrisch zur Gleitspiegelebene  $a$ , bei der eine Verschiebung um  $a/2$  in Richtung  $a$  erfolgt (Symbolik von Herman Mauguin nach Kleber et al. [16]). Die Elementarzelle besteht aus 4 Zr-Ionen und 8 O-Ionen [54]: Die Zr-Ionen sind 7-fach koordiniert, wobei der Abstand des Zr-Ions zu den benachbarten O-Ionen zwischen 0,205 nm und 0,228 nm variiert. Die O-Ionen sind hingegen 3-fach oder 4-fach koordiniert. Der Abstand der 3-fach koordinierten O-Ionen zu den benachbarten Zr-Ionen beträgt zwischen 0,205 nm bis 0,216 nm. Der Abstand der 4-fach koordinierten O-Ionen zu den benachbarten Zr-Ionen beträgt zwischen 0,215 nm und 0,228 nm. Die Struktur ist aus alternierenden Lagen der 3-fach koordinierten O-Ionen und 4-fach koordinierten O-Ionen aufgebaut. Die einzelnen inneratomaren Abstände sowie die entsprechenden Winkel sind bei Smith und Newkirk [54] aufgeführt. Bei der Umwandlung in die tetragonale Phase müssen die 3-fach koordinierten O-Ionen eine 4-fache Koordination und die 7-fach koordinierten Zr-Ionen eine 8-fache Koordination erreichen [61]: Dies geschieht durch eine Bewegung der O-Ionen, die geringer ist als der

Abstand zwischen den Ionen. Ein 3-fach koordiniertes O-Ion bewegt sich zum Beispiel in Richtung des Zr-Ions, das auf einer Geraden mit diesem O-Ion liegt und die Gerade eine Ebene aus Zr-Ionen schneidet, die mit dem O-Ion koordiniert sind [61].

Die tetragonale Modifikation liegt in der Raumgruppe  $P4_2/nmc$  vor. Hier liegt ebenfalls ein primitives Bravaisgitter vor. Es weist eine vierzählige Schraubenachse mit einer senkrechten Gleitspielebene (Translationsvektor entlang der Diagonalen), zwei zweizähligen Schraubenachsen senkrecht zur Gleitspielebene  $c$  und zwei zweizähligen Drehachsen senkrecht zur Spiegelebene  $m$  auf [16]. Die Elementarzelle besteht aus 2 Zr-Ionen, die im O-Untergitter 8-fach koordiniert sind (4 O-Ionen im Abstand von 0,207 nm und 4 O-Ionen im Abstand von 0,246 nm) und 4 O-Ionen, die im Zr-Gitter 4-fach koordiniert sind (2 Zr-Ionen im Abstand von 0,207 nm und 2 Zr-Ionen im Abstand von 0,246 nm) [55]. Ein O-Ion ist zudem umgeben von 2 O-Ionen im Abstand von 0,264 nm und 4 O-Ionen im Abstand von 0,266 nm [55]. Bei der Umwandlung der tetragonalen in die monokline Phase bewegen sich 4 O-Ionen auf das Zr-Ion zu und 4 O-Ionen davon weg, so dass alle O-Ionen äquidistant zum Zr-Ion sind [53].

Die Raumgruppe der kubischen Phase ist  $Fm\bar{3}m$ . Das heißt, es liegt ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit drei vierzähligen Drehachsen mit drei senkrechten Spiegelebenen, vier dreizähligen Drehinversionsachsen und sechs zweizähligen Drehachsen mit sechs senkrechten Spiegelebenen vor [16]. Die Elementarzelle besteht aus 2 Zr-Ionen, die im O-Untergitter 8-fach koordiniert sind und 4 O-Ionen, die im Zr-Gitter 4-fach koordiniert sind. Die Zr-Ionen bilden das kubisch-flächenzentrierte Gitter und die O-Ionen belegen die Tetraederlücken. Der Abstand Zr-O bzw. O-Zr beträgt 0,220 nm und der O-O Abstand (der Abstand eines O-Ions zu seinen 6 nächsten Nachbarn) 0,254 nm. Die monokline und tetragonale Struktur des  $ZrO_2$  stellen eine Verzerrung der kubischen Struktur dar.

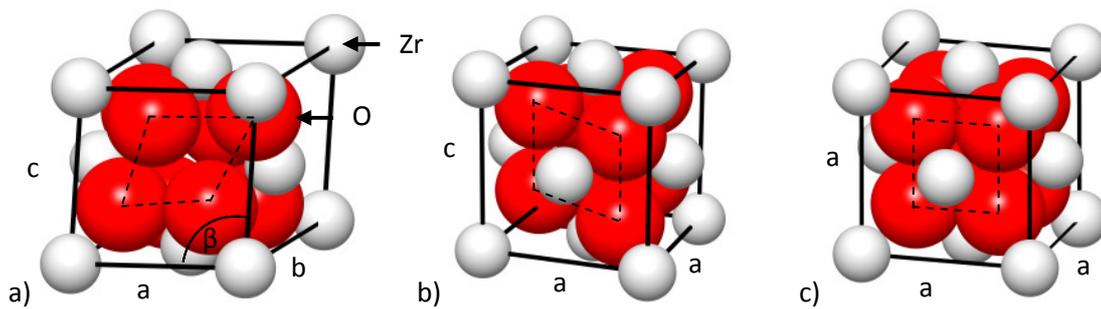


Abb. 5: Kristallstrukturen der drei Modifikationen des  $\text{ZrO}_2$ : a) Monokline (nach Smith und Newkirk [54]), b) tetragonale (nach Teufer [55]) und c) kubische Kristallstruktur (nach Wyckoff [19]). Die Struktur bilden  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen (hellgrau) mit  $\text{O}^{2-}$ -Ionen (rot), die die Tetraederlücken besetzen können.

Alle Kristallstrukturen der drei Phasen von  $\text{ZrO}_2$  zeigen Raman-aktive Schwingungen. Die optischen Moden der drei Modifikationen des  $\text{ZrO}_2$  sind:

- Monokline Phase:  $9A_g + 9B_g + 8A_u + 7B_u$ , wovon 18 Moden ( $9A_g + 9B_g$ ) Raman-aktiv sind [62], [63].
- Tetragonale Phase:  $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g + 2A_u + 2E_u$ , wovon sechs Moden ( $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ ) Raman-aktiv sind [63], [64].
- Kubische Phase:  $T_{2g} + T_{1u}$ , wovon nur eine Mode ( $T_{2g}$ ) Raman-aktiv ist [62], [65]. Durch die Dotierung mit z.B. CaO oder  $\text{Y}_2\text{O}_3$  treten zusätzliche Banden im Spektrum auf [64], [65].

Die Raman-aktiven Moden der Kristallgitter dieser drei Phasen sowie die entsprechenden Wellenzahlen sind in Tab. 2 aufgelistet. Die Bezeichnung der Moden wird in Kapitel 3.2.7 (

Tab. 6) erläutert, die Veranschaulichung der Schwingungszustände findet sich in Kapitel 7.4.

Tab. 2: Die Wellenzahlen bzw. die Raman-Verschiebung und die entsprechenden Moden der Kristallgitter der drei ZrO<sub>2</sub>-Phasen (monoklin, tetragonal und kubisch). Die Bezeichnung der Moden wird in Kapitel 3.2.7 (

Tab. 6) erläutert.

m-ZrO <sub>2</sub> (gemittelt aus [62], [66]–[68])		t-ZrO <sub>2</sub> (gemittelt aus [68], [69])		c-ZrO <sub>2</sub> [65]			
Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>	Mode	Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>	Mode	Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>	Mode		
102	A <sub>g</sub>	382	B <sub>g</sub>	149	E <sub>g</sub>	490	T <sub>2g</sub>
179	A <sub>g</sub>	475	A <sub>g</sub>	264	A <sub>1g</sub> [68], E <sub>g</sub> [69]		
191	A <sub>g</sub>	502	B <sub>g</sub>	318	B <sub>1g</sub>		
224	B <sub>g</sub>	537	B <sub>g</sub>	463	E <sub>g</sub>		
307	A <sub>g</sub>	558	A <sub>g</sub>	604	B <sub>1g</sub> [68], A <sub>1g</sub> [69]		
334	B <sub>g</sub>	616	B <sub>g</sub>	643,5	E <sub>g</sub> [68], B <sub>1g</sub> [69]		
347	A <sub>g</sub>	637	A <sub>g</sub>				
379	B <sub>g</sub>	762	B <sub>g</sub>				

Von besonderem technischen Interesse ist die Volumenänderung der martensitischen Phasenumwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Phase, die unter entsprechenden Voraussetzungen durch mechanische Belastung aktiviert werden kann und als Verstärkungsmechanismus genutzt wird [70], [45], [71], [51]. Das Gefüge muss so eingestellt sein, dass die Phasenumwandlung kontrolliert ablaufen kann. Läuft sie unkontrolliert ab, kann das Werkstück aufgrund der Volumenänderung bei Temperaturwechseln zerstört werden [3]. Die Umwandlung ist diffusionslos, reversibel und besitzt eine Hysterese; die Volumenzunahme beträgt 5 % - 8 %, zusätzlich erfolgt eine Scherung um 9° [3].

Die Verstärkung entsteht durch die Ausnutzung der Volumenzunahme bei der Phasenumwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Phase [45], [71]–[73]: Die beiden wichtigsten Mechanismen sind die Umwandlungsverstärkung und die Mikrorissverstärkung. Beim Risswachstum entsteht an der Risspitze ein Spannungsfeld, wodurch die Phasenumwandlung bei ausreichend hoher Spannung spannungsinduziert ablaufen kann. Diese Energie steht für die Rissausbreitung nicht mehr zur Verfügung (Energiedissipation). Durch die Volumenzunahme bei der Phasenumwandlung entstehen im Umwandlungsgebiet Druckspannungen, die dem Riss entgegenwirken und ihn abschirmen können [3], [71]. Durch die Volumenzunahme können zudem Mikrorisse entstehen, die zu einer Verzweigung des Risses führen. Diese verzweig-

ten Risse besitzen eine höhere Oberfläche, wodurch bei der weiteren Rissausbreitung eine höhere Energie benötigt wird. Bei der Phasenumwandlung kann es zudem zu einer Zwillingsbildung der umgewandelten monoklinen Körner kommen, die die Energie der Scherkomponente aufnehmen kann [45]. [3], [45], [71]–[73]

Um diese Verstärkungsmechanismen technisch nutzen zu können, muss die tetragonale Phase auch unter Standardbedingungen stabil bleiben. Dazu werden hauptsächlich zwei Methoden verwendet: Mischkristallbildung [53], [74], [75] oder die Stabilisierung der tetragonalen Phase innerhalb einer keramischen Matrix [45], [57]. Die Stabilisierung der tetragonalen Phase durch Mischkristallbildung kann durch Ionen mit unterschiedlichen Wertigkeiten erfolgen.

Durch die Substitution des  $Zr^{4+}$ -Ions durch ein Ion mit einer geringeren Valenz (z.B.  $Cr^{3+}$ ) entstehen zum Ladungsausgleich O-Leerstellen, somit sinkt die Koordination der benachbarten Zr-Ionen auf 7 [53]. Bei einer ausreichend großen Anzahl an Leerstellen im Sauerstoffgitter sind die  $Zr^{4+}$ -Ionen im Schnitt weniger als 8-fach koordiniert, wodurch die tetragonale oder kubische Struktur stabilisiert wird [53]. Ein Modell zum Effekt von dreiwertigen Fremdatomen auf die Stabilisierung von tetragonalem und kubischem  $ZrO_2$  wird bei Li et al. aufgestellt [74]. Die Autoren vergleichen die Stabilisierungsmechanismen dieser Fremdatome im sich bildenden Mischkristall in Abhängigkeit des ionischen Radius. Ionen mit einem größeren ionischen Radius als  $Zr^{4+}$  wie  $Y^{3+}$  oder  $Gd^{3+}$  sind 8-fach im O-Gitter des Mischkristalls koordiniert, so dass die durch den Ladungsausgleich entstehenden Sauerstoffleerstellen mit den Zr-Ionen assoziiert werden müssen. Diese Ionen substituieren dabei die Zr-Ionen. Kleinere Ionen, wie  $Cr^{3+}$  oder  $Fe^{3+}$ , sind im O-Untergitter des Mischkristalls 6-fach koordiniert und stehen daher laut den Autoren im Wettbewerb mit den Zr-Ionen um die entstehenden Sauerstoffleerstellen. Die Stabilisierung der kubischen oder tetragonalen Phase ist daher deutlich schwieriger als bei größeren Ionen (es stehen nur halb so viele O-Leerstellen für die Zr-Ionen zur Verfügung). Zusätzlich ist die Löslichkeit von kleineren Fremdatomen laut den Autoren wahrscheinlich deutlich geringer aufgrund der größeren Gitterverzerrung im Kationengitter des  $ZrO_2$ , dessen Koordinationspolyeder unter Zug steht, im Vergleich zu größeren Fremdatomen, deren Koordinationspolyeder unter Druck stehen. Eine weitere Möglichkeit die tetragonale Phase durch Mischkristallbildung unter Standardbedingungen zu stabilisieren, erfolgt über die Substitution von Zr-Ionen mit Ionen gleicher Wertigkeit [53], [75]. Der entscheidende Faktor hier ist die unterschiedliche Bindungslänge des substituierenden Ions mit Sauerstoff im Vergleich zu Zr-O

[75]: eine höhere Bindungslänge (z.B. wie bei Ce-O) verursacht eine Ausdehnung im Gitter des Mischkristalls, wodurch die tetragonale Struktur gestört und die Koordination der Zr-Ionen verändert wird. Eine niedrigere Bindungslänge (z.B. wie bei Ge-O) führt zu einer symmetrischeren und damit stabileren Anordnung des Kationengitters.

Die tetragonale Phase kann auch in einer keramischen Matrix unter Standardbedingungen stabilisiert werden [57], [76]. Die Körner der tetragonalen Phase können nach Lange [57] durch die Matrix unter Spannung gehalten werden, damit die Umwandlung zur monoklinen Phase behindert wird. Die Matrix besitzt in der Regel einen geringeren Wärmeausdehnungskoeffizient als die tetragonale Phase [3]. Bei Abkühlung werden die tetragonalen Körner durch den geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten der Matrix am Schrumpfen gehindert und durch die Matrix unter Zugspannung gehalten, so dass die Umwandlung zur monoklinen Phase behindert, aber auch die Aktivierungsenergie gesenkt wird [3]. Oberhalb einer kritischen Korngröße kommt es zu einer spontanen Umwandlung in die monokline Phase [57], [76], [77]. Eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ -Dispersionskeramik (15 Vol.-%  $\text{ZrO}_2$ ) besitzt eine kritische Korngröße für intergranulare Körner von 600 nm [76].

In Abhängigkeit des Gefüges können  $\text{ZrO}_2$ -haltige Keramiken in drei Kategorien unterteilt werden [51]: vollstabilisiertes Zirconiumdioxid (FSZ, vollstabilisierte kubische Phase), teilstabilisiertes Zirconiumdioxid (PSZ, tetragonale Phase dispergiert in einer kubischen Matrix) und polykristallines tetragonales Zirconiumdioxid (TZP, vollstabilisierte tetragonale Phase). Zusätzlich existieren die Zirconiumdioxid-Dispersionskeramiken (DZC), wie zum Beispiel die bereits erwähnte Zirconiumdioxid-verstärkte Aluminiumoxidkeramik (ZTA) [45]. Diese Systeme unterscheiden sich hauptsächlich durch den Volumenanteil der tetragonalen Phase (z.B. 0 % bei FSZ und 100 % bei TZP) und die Art wie sie verteilt ist [45]. Weiterführende Informationen, wie z.B. die Menge und Art der Fremdatome, die zur Stabilisierung der tetragonalen Phase (aber auch der kubischen Phase) unter Standardbedingungen verwendet wird sowie kommerzielle Anwendungsbeispiele finden sich bei Hannink et al. [45] und Chevalier et al. [51].

Im Bereich der Oberflächentechnik gibt es vielfältige Anwendungsmöglichkeiten für  $\text{ZrO}_2$ -basierte Dünnschichten, wie z.B. in der Elektronik aufgrund der Löcherleitung im Anionengitter als Elektrolyt für Feststoff-Brennstoffzellen (SOFC) [78]–[80] oder in der Optik wegen des hohen refraktären Indexes und niedriger Absorption in einem breiten spektralen Bereich [81], [82]. Die gute chemische Beständigkeit lässt auch Anwendungen als Korrosionsschutzschicht

gegen Feuchtigkeit und Oxidation zu [83], [84]. Eine Übersicht über ZrO<sub>2</sub>-Dünnschichten, die mittels unterschiedlicher PVD-Verfahren abgeschieden wurden, ist im Anhang 7.3 zu finden.

Ben Amor et al. [85] haben ZrO<sub>2</sub>-Schichten mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung von einem ZrO<sub>2</sub>-Target bei unterschiedlichen Leistungsdichten (0,63 W/cm<sup>2</sup> bis 5,08 W/cm<sup>2</sup>), Sauerstoffpartialdrücken (0 Pa bis 5 Pa) und Gesamtgasdrücken (0,2 Pa bis 5 Pa) abgeschieden. In einer reinen Ar-Atmosphäre entsteht eine einphasige Schicht mit kubischer Struktur. Bei einer Leistungsdichte von 1,9 W/cm<sup>2</sup> und einem Druck von 0,2 Pa wird eine (200)-Orientierung bevorzugt (Korngröße 9,9 nm) und eine dichte Schicht mit einem kolumnaren Wachstum und einer glatten Oberfläche abgeschieden. Bei einem Druck von 1 Pa entsteht eine (111)-Orientierung (Korngröße 12,6 nm). Bei einem Druck von 5 Pa entsteht zusätzlich eine amorphe Phase aufgrund der geringeren Energie der zerstäubten Atome durch die höhere mittlere freie Weglänge. Durch die Zugabe von Sauerstoff zum Arbeitsgas entstehen stöchiometrische Schichten mit einer monoklinen Phase. Bei einer Leistungsdichte von 1,9 W/cm<sup>2</sup>, einem Gesamtgasdruck von 1 Pa und einem Sauerstoffpartialdruck von 0,01 Pa und 0,02 Pa beträgt die Korngröße 20,3 nm und 13,8 nm. Die Schicht, die bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,01 Pa abgeschieden wurde, zeigt laut den Autoren kolumnares Wachstum mit langen Poren zwischen den Säulen.

Duc Huy et al. [86] haben ZrO<sub>2</sub>-Schichten mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung von einem m-ZrO<sub>2</sub>-Target (Durchmesser 3,3 cm) in Ar-Atmosphäre auf Zy-4-Substrate abgeschieden (polarisierte Substratvorspannung von 350 V an Target und Substrat). Die Substrattemperatur wurde zwischen 40 °C und 800 °C variiert. Bei 40 °C liegt in der Schicht die tetragonale Phase vor, deren Anteil bei einer höheren Substrattemperatur auf etwa 50 % abnimmt. Der restliche Anteil besteht aus m-ZrO<sub>2</sub>. Die tetragonale Phase ist bei niedrigen Temperaturen stabil, da laut den Autoren nanoskalige Körner entstehen, deren Oberflächenspannung wahrscheinlich ausreichend groß ist, um die Bildung anderer Phasen zu verhindern. Bei höheren Temperaturen erfolgt Kornwachstum und die monokline Phase entsteht. Die Existenz der tetragonalen Phase bei hohen Temperaturen erklären sie wie folgt: Die ersten Lagen der nanoskaligen Körner mit tetragonaler Struktur werden sofort auf der Substratoberfläche fixiert. Die Schichtstruktur ist vorwiegend tetragonal in Substratnähe und fast ausschließlich monoklin in Oberflächennähe.

Koski et al. [87] haben  $\text{ZrO}_2$ -Schichten mittels DC-Hochleistungskathodenzerstäubung (Zr-Target) bei Variation der Leistung zwischen 500 W bis 2000 W, Variation der Substratvorspannung zwischen -150 V und 0 V, Variation des Ar-Partialdrucks zwischen 0,3 Pa und 1 Pa und des Sauerstoffpartialdrucks zwischen 0,07 Pa und 0,10 Pa abgeschieden. Als Substratmaterial wurden Edelstahl, Glas-Objektträger und Si-Wafer verwendet mit einer Substrattemperatur von 150 °C bis 200 °C. Mit diesen Abscheideparametern entsteht die monokline Phase mit einem geringen Anteil der tetragonalen Phase. Die bevorzugte Orientierung ändert sich von den (111)-Ebenen ( $p = 0,3$  Pa) hin zu einer Orientierung der (200)-Ebenen ( $p = 1$  Pa). Das O/Zr-Verhältnis steigt bei den entsprechenden Drücken von etwa 2,0 auf 2,6. Die Härte der Schichten beträgt 16 GPa, steigt bei einem Druck von 0,5 Pa auf 17,8 GPa und sinkt bei einem Druck von 1 Pa auf 12,1 GPa. Bei einem Druck von 0,1 Pa herrschen in der Schicht Druckeigenstressungen von -1 GPa, ab einem Druck von etwa 0,8 Pa entstehen in den Schichten Zugeigenstressungen. Durch das Anlegen einer Substratvorspannung von -100 V (und  $p = 1$  Pa) bleibt das Phasengemisch erhalten, jedoch steigt die Intensität des monoklinen (111)-Reflexes im Röntgendiffraktogramm. Durch eine betragsmäßige Erhöhung der Substratvorspannung steigt die Härte von etwa 12 GPa auf 19 GPa. Die Werte der Eigenstressungen streuen zwischen -450 MPa und 700 MPa bei einer Substratvorspannung von -150 V bis 0 V. Der Elastizitätsmodul steigt für alle Schichten und zwar von 210 GPa auf 231 GPa, wenn die Substratvorspannung betragsmäßig steigt oder der Druck sinkt. Die Dichte variiert zwischen  $5,13 \text{ g/cm}^3$  und  $5,78 \text{ g/cm}^3$ .

Ji et al. [88] variierten bei konstanten Herstellungsbedingungen ( $p = 1,33$  Pa mit  $\text{Ar/O}_2 = 1,6$  und  $P/A = 13,2 \text{ W/cm}^2$ ) bei DC-Hochleistungskathodenzerstäubung (2 Zr-Targets) die Substratvorspannung zwischen -850 V und 0 V. Als Substratmaterial wurden oxidierte Si-Wafer verwendet. Ohne Substratvorspannung besteht die Schicht überwiegend aus m- $\text{ZrO}_2$ , mit nur einem geringen Anteil an (111)-texturiertem t- $\text{ZrO}_2$ . Wird eine betragsmäßig niedrige Spannung von 100 V an das Substrat angelegt, besteht die Schicht überwiegend aus t- $\text{ZrO}_2$  mit einem geringen Anteil der monoklinen Phase. Wird die Spannung betragsmäßig auf 850 V erhöht, besteht die Schicht nur noch aus der tetragonalen Phase mit einer starken (111)-Orientierung. Eine Substratvorspannung von -100 V und -400 V führt zu Korngrößen von 26 nm und 18 nm. Das Auftreten der tetragonalen Phase in den Schichten bei Raumtemperatur führen die Autoren auf diese geringe Korngröße zurück, die unterhalb der kritischen Korngröße von 30 nm nach Garvie et al. [89] liegt. Durch die Substratvorspannung kann nun die Korngrö-

ße gesenkt werden, wodurch auch bei Standardbedingungen die tetragonale Phase erhalten bleibt.

Weitere Methoden zur Abscheidung von  $ZrO_2$ -Dünnschichten sind z.B. Elektronenstrahlverdampfung [90], gepulste Laserablation [91], gepulste kathodische Lichtbogenverdampfung [92] oder Hochleistungsimpulskathodenzerstäubung [93], [94].

Bisher wurde die Schichtabscheidung von reinen  $ZrO_2$ -Schichten beschrieben. Die Stabilisierung der tetragonalen und kubischen  $ZrO_2$ -Phase in Dünnschichten erfolgt vor allem durch die Zugabe von z.B.  $Y_2O_3$  [79], [81], [88], [95], [96],  $CeO_2$  [97], Fe [98],  $Gd_2O_3$  [99] oder  $Al_2O_3$  [100]–[109]. Im Kompaktmaterial besitzt z.B. Y-TZP einen  $Y_2O_3$ -Gehalt von 7 Gew.-% - 8 Gew.-% [45], während ein vergleichbarer Anteil in Dünnschichten je nach Prozessparametern zu einem Phasengemisch aus monokliner und kubischer Phase [96] oder einem Phasengemisch aus tetragonaler Phase und einem geringen Phasenanteil der monoklinen Phase [88], [110] führt.

Boulouz et al. [96] haben  $ZrO_2$ -basierte Schichten mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung in einer  $Ar/O_2$ -Atmosphäre ( $O_2$ -Gehalt: 10 %) von vier unterschiedlichen Targets (Durchmesser 5,1 cm) abgeschieden: ein reines Zr-Target und  $ZrO_2$ -Targets mit einem  $Y_2O_3$ -Gehalt von 8 Gew.-%, 15 Gew.-% und 20 Gew.-%. Die Leistung war konstant bei 75 W und der Gesamtgasdruck bei 0,2 Pa. Als Substrat wurde poliertes Pyrex verwendet und die Substrattemperatur zwischen Raumtemperatur und 600 °C variiert. Die Schichten, die vom Zr-Target abgeschieden wurden, zeigen unabhängig von der Substrattemperatur (max. 400 °C) eine monokline Phase mit (111)-Orientierung. Die Schicht, die vom Target mit 8 Gew.-%  $Y_2O_3$  abgeschieden wurde, zeigt eine Mischung aus monokliner und kubischer Phase und eine Korngröße von 19,8 nm. Die Schicht wird einphasig kubisch, wenn der Anteil an  $Y_2O_3$  im Target 15 Gew.-% oder höher beträgt (dies liegt im angegebenen Bereich von etwa 13 Gew.-% und höher bei Ruh et al. [111]). Die Korngröße sinkt auf bis zu 15,5 nm. Anhand des steigenden Gitterparameters  $a$  der kubischen Phase schließen die Autoren auf eine Substitution des Zr durch Y.

Ruddell et al. [112] variieren bei der HF-Hochleistungskathodenzerstäubung den Sauerstoffgehalt im Arbeitsgas (0 % bis 10 %) und die Substrattemperatur (20 °C bis 600 °C) bei einer konstanten Leistung von 350 W. Verwendet wurde ein  $ZrO_2$ -Target, das mit 3 Mol-%  $Y_2O_3$  dotiert war und einen Durchmesser von 7,63 cm besaß. Als Substrate wurden Si-Wafer und  $Al_2O_3$ -Riegel eingesetzt. In nichtreaktiver Abscheidung entstehen in Abhängigkeit der Substrattempe-

ratur Schichten mit einem O/Zr-Verhältnis von 1,80 bis 1,87. Die Autoren führen den geringeren Sauerstoffanteil in den Schichten auf eine Rekombination von atomarem Sauerstoff im Plasma zurück. In diesen Schichten wird ein Phasengemisch aus monokliner und tetragonaler Phase gebildet. Die tetragonale Phase besitzt einen Volumenanteil von über 80 %. Die Autoren schlagen vor, dass aufgrund der höheren Anzahl von Gitterdefekten in den unterstöchiometrischen Schichten die Bildung der tetragonalen Phase thermodynamisch bevorzugt wird. Bei einem Sauerstoffgehalt von 5 % bis 10 % und einer Substrattemperatur bis 310 °C steigt der monokline Phasenanteil deutlich auf 53 % bis 67 %. Das O/Zr-Verhältnis beträgt 2,09 bis 2,14. Bei einer Substrattemperatur von 600 °C sinkt das O/Zr-Verhältnis auf 1,96 bis 2,01 und der Anteil der monoklinen Phase sinkt auf 28 % bis 36 %.

Ji et al. [88] haben mittels zweier Zr-Targets im DC-Modus ( $P = 600$  W, Durchmesser 7,6 cm) und eines Y-Targets im HF-Modus ( $P = 100$  W oder 300 W, Durchmesser 7,6 cm) in Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre (O/Ar = 1,6,  $p = 1,33$  Pa) ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten abgeschieden. Die Schichten enthalten durch die unterschiedliche Leistung am Y-Target entweder 2 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder 4,5 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Schichten mit einer Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration von 2 Mol-% besitzen eine tetragonale Phase mit starker (111)-Orientierung sowie einen geringen monoklinen Phasenanteil. Durch das Anlegen einer Substratvorspannung von -400 V wird eine einphasige Schicht mit tetragonaler Struktur abgeschieden. Bei einer Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentration von 4,5 Mol-% wird nur die kubische Phase abgeschieden. Dies ist in etwa die Hälfte der Konzentration im Vergleich zu Boulouz et al. [96] und Ruh et al. [111]. Durch eine Substratvorspannung von -400 V wird neben der kubischen Phase noch eine amorphe Phase abgeschieden. Mithilfe der ermittelten Gitterparameter der kubischen und tetragonalen Phase der unbehandelten Schichten haben die Autoren die Konzentration von Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der Schicht berechnet und eine Übereinstimmung festgestellt.

Trinh et al. [107] haben Al-Zr-O-Schichten mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung und einem Al- und einem Zr-Target (Durchmesser 5 cm) auf Si-Wafer abgeschieden. Die Leistungsdichte lag zwischen 1 W/cm<sup>2</sup> und 5 W/cm<sup>2</sup> und die Substrattemperatur bei 450 °C und 750 °C. Der Ar-Partialdruck wurde konstant bei 0,27 GPa gehalten, während der Sauerstoff-Partialdruck bei 0,027 Pa oder 0,054 Pa lag. Bei einer Substrattemperatur von 450 °C und einem Sauerstoff-Partialdruck von 0,027 Pa entsteht eine zweiphasige ZrO<sub>2</sub>-Schicht, die von der monoklinen Phase mit (111)-Textur dominiert wird und einen kubischen Phasenanteil besitzt. Bei einer reinen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht entsteht die  $\gamma$ -Phase. Bei einem Zr-Gehalt von 10 At.-%

ist die Schicht amorph. Durch eine höhere Substrattemperatur von 750 °C und einen höheren Sauerstoff-Partialdruck von 0,054 Pa kann bei 27 At.-% Zr die kubische Phase stabilisiert werden. Der Gitterparameter sinkt auf 0,506 nm.

Gilmore et al. [100], [101] haben Al-Zr-O-Schichten mittels Hochleistungskathodenzerstäubung von Al/Zr-Targets auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einkristalle und Quarz abgeschieden. Die Targets bestehen aus einem Al-Target auf dem Zr-Scheiben angebracht wurden, und umgekehrt. Um die Zusammensetzung der Schichten zu beeinflussen, wurde die Größe der Scheiben variiert. Der Gesamtgasdruck lag bei 0,4 Pa. Nach der Schichtabscheidung waren alle Schichten amorph. Erst bei einer Wärmenachbehandlungstemperatur von 1000 °C in Luft wurden die Schichten kristallin. Eine Zirconiumdioxid-Schicht besitzt eine monokline ZrO<sub>2</sub>-Phase, und Aluminiumoxid-Schichten sind amorph. Bei hohen Al-Gehalten (Zr/Al = 52/48) in der ZrO<sub>2</sub>-Schicht entsteht die tetragonale Phase, während bei niedrigen Al-Gehalten (Zr/Al = 76/24) eine monokline Phase entsteht. Eine Mischung von monokliner und tetragonaler Phase wurde nicht beobachtet. Weiterführende Arbeiten von Qadri et al. [103], [104] zeigen, dass die Kristallisation von Al-reichen Schichten 48 h – 72 h benötigt, während die Kristallisation der Zr-reichen Schichten nur 2 h – 6 h benötigt. Die Schichtdicke beträgt 1 µm bis 2 µm, und Röntgenographie wurde als Nachweis für die Kristallisation verwendet. Bei einem steigenden Al-Anteil im Metall ab 30 % komprimiert die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix das Volumen der monoklinen ZrO<sub>2</sub>-basierten Phase (bei 100 % Zr:  $V_E = 0,144 \text{ nm}^3$ ), die sich mit  $V_E = 0,139 \text{ nm}^3$  dem Volumen von t-ZrO<sub>2</sub> annähert, so dass die t-Phase gebildet wird. Für ein Zr/Al-Verhältnis von 68/32 entsteht zuerst eine c-ZrO<sub>2</sub>-Phase und erst nach einer Langzeit-Wärmenachbehandlung entsteht die t-ZrO<sub>2</sub>-Phase.

Musil et al. [108], [109] haben mittels gepulster HF-Hochleistungskathodenzerstäubung Al-Zr-O-Schichten von einem Al/Zr-Target abgeschieden. Es wurden zwei unterschiedliche Targets verwendet, bestehend aus einer Al-Platte (Durchmesser 5 cm), die mit einem Zr-Ring (Innendurchmesser 2,4 cm und 2 cm) fixiert war. Die Substrattemperatur wurde konstant bei 500 °C und der Gesamtgasdruck konstant bei 1 Pa gehalten. Beträgt der Sauerstoffpartialdruck  $p_{O_2} \leq 0,01 \text{ Pa}$ , befindet sich das Target im metallischen Modus und es entsteht laut den Autoren eine zweiphasige Schicht bestehend aus nanokristallinem Zr und amorphem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Im „vergifteten“ Modus ( $p_{O_2} \geq 0,1 \text{ Pa}$ ) entstehen Al-Zr-O-Schichten, die aus einer nanokristallinen t-ZrO<sub>2</sub>-Phase und einer amorphen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase bestehen.

Die Literatur zu  $\text{ZrO}_2$ -basierten PVD-Dünnschichten zeigt, dass die metastabilen  $\text{ZrO}_2$ -basierten Phasen entweder durch ein unterstöchiometrisches Sauerstoffgitter, eine geringe Korngröße oder durch die Zugabe von Fremdatomen stabilisiert werden können.

### 2.1.3 Werkstoffe im ternären System Chrom-Zirconium-Sauerstoff

Veröffentlichungen zu Dünnschichten im System Cr-Zr-O sind zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Dissertation nicht bekannt. Dagegen sind sowohl Pulverwerkstoffe als auch Kompaktmaterialien im System Cr-Zr-O bekannt, welche bezüglich katalytischer [113]–[115] und magnetischer [116] Eigenschaften untersucht wurden. Eine weitere Anwendungsmöglichkeit ist die Messung von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) anhand  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -dotierter  $\text{ZrO}_2$ -Dickschichtsensoren [117]. Eine Reihe jüngerer Veröffentlichungen befasst sich vor allem mit der Stabilisierung und Charakterisierung metastabiler  $\text{ZrO}_2$ -Partikel durch die Substitution von  $\text{Zr}^{4+}$  mit  $\text{Cr}^{3+}$  bzw.  $\text{Cr}^{4+}$  [118]–[125].

Der quasi-binäre Schnitt von  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (nach Jerebtsov et al. [126]) ist in Abb. 6 dargestellt. Die binären Oxid-Phasendiagramme wurden bereits in Kapitel 2.1.1 und 2.1.2 beschrieben. Beide Oxide besitzen laut den Autoren eine beschränkte gegenseitige Löslichkeit: es bildet sich ein Mischkristall auf r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Basis mit mindestens 60 Masse-% r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , während die Löslichkeit von r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{ZrO}_2$  deutlich geringer ausfällt. Die monokline und tetragonale Phase des  $\text{ZrO}_2$  können in einem Mischkristall bis zu 9 Masse-% r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und die kubische Phase kann bis zu 25 Masse-% r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  lösen. Bei einer Temperatur von 1950 °C entsteht zwischen 25 Masse-% und 60 Masse-% r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ein Zweiphasengebiet aus Mischkristallen auf Basis von kubischem  $\text{ZrO}_2$  (mit einem Gehalt an r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  von 25 Masse-%) und auf Basis von r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (mit einem r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 60 Masse-%). Unterhalb einer Temperatur von 1840 °C entsteht zwischen 9 Masse-% und 60 Masse-% r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ein Zweiphasengebiet aus Mischkristallen auf Basis von tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  (mit einem Gehalt an r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  von 9 Masse-%) und auf Basis von r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (mit einem r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt von 60 Masse-%). Diese beiden Umwandlungstemperaturen bedeuten auch, dass die Stabilität der tetragonalen und kubischen Modifikation des  $\text{ZrO}_2$  durch Mischkristallbildung im Vergleich zum reinen  $\text{ZrO}_2$  deutlich gesenkt werden können. Unterhalb einer Temperatur von 1115 °C wandelt die tetragonale Phase vollständig in die monokline Phase um, wobei die Zusammensetzungen der Mischkristalle erhalten bleiben. Neben den einphasigen Gebieten existieren auch Zweiphasengemische auf Basis von  $\text{ZrO}_2$ . Das Zweiphasengebiet aus tetragonaler und kubischer Phase besteht in einem Temperaturbereich von 1840 °C und etwa

2350 °C mit einer maximalen Löslichkeit von 25 Masse-% r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das Zweiphasengebiet aus monokliner und tetragonaler Phase existiert nur in einem niedrigen Temperaturbereich (< 100 °C) und Konzentrationsbereich (0 Masse-% bis 9 Masse-% r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Wie beim binären ZrO-Phasendiagramm existiert auch im quasi-binären Schnitt ZrO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eine Hysterese bei der Umwandlung von der tetragonalen zur monoklinen Phase. Die Phasenumwandlung im gesättigten Mischkristall von monokliner zu tetragonaler Phase findet bei 1115 °C, die Rückumwandlung bei 945 °C statt.

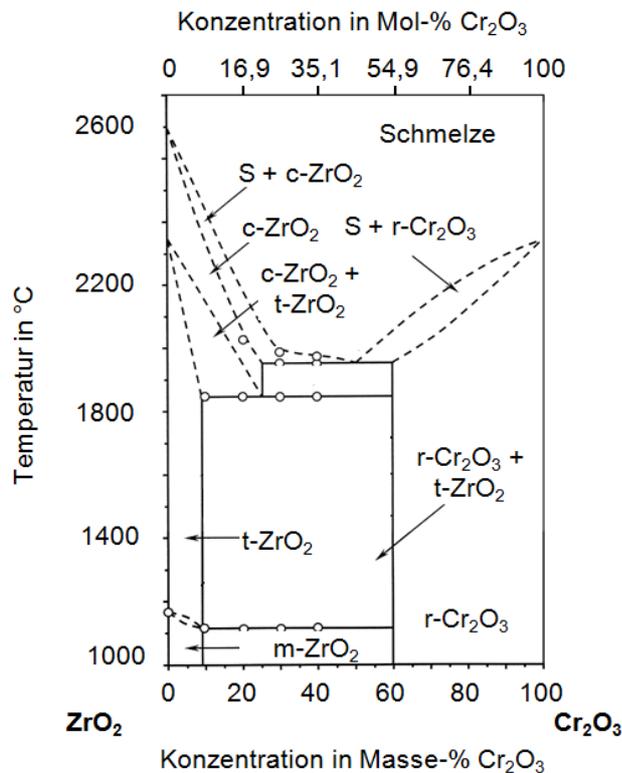


Abb. 6: Quasi-binärer Schnitt ZrO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach Jerebtsov et al. [126] von 1000 °C bis 2700 °C. Es existieren vier kristalline Phasen: m-ZrO<sub>2</sub>, t-ZrO<sub>2</sub>, c-ZrO<sub>2</sub> und r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sowie die Schmelze („S“).

Im Folgenden wird auf die Phasenbildung von Kompaktmaterial und Pulverwerkstoffen eingegangen. Zuerst werden Arbeiten vorgestellt, die sich mit Werkstoffen auf ZrO<sub>2</sub>-Basis befassen, anschließend Arbeiten auf Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Basis.

Ruh und Garrett [127] haben die Löslichkeit von Cr in einer ZrO<sub>2</sub>-Phase anhand von gebranntem Kompaktmaterial untersucht. Alle Proben besitzen eine monokline ZrO<sub>2</sub>-Phase. Laut den Autoren konnte durch die Mischkristallbildung keine Hochtemperaturphase des ZrO<sub>2</sub> stabilisiert werden. Die maximale Löslichkeit von Cr im einphasigen Mischkristall beträgt

1 At.-%, ein höherer Cr-Gehalt führt zur Bildung einer zweiten, metallischen Cr-Phase. Dieses Zweiphasengemisch wird auch bei hohen Cr-Gehalten gebildet. Im Vergleich zum quasi-binären Schnitt des  $\text{ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$  von Jerebtsov et al. [126] ist die maximale Löslichkeit von Cr geringer (gegenüber einer Abschätzung der maximalen Löslichkeit von etwa 7 Mol-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) und anstatt eines Zweiphasengemisches aus  $\text{ZrO}_2$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -basierten Mischkristallen oder eines einphasigen  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -basierten Mischkristalls bei höheren Cr-Gehalten wird die Bildung eines monoklinen Mischkristalls und einer reinen Cr-Phase beschrieben. Neben den Phasen und der Löslichkeitsgrenzen wurden in dieser Arbeit die mechanischen Eigenschaften untersucht. Reines  $m\text{-ZrO}_2$  besitzt laut den Autoren eine Mikrohärtigkeit von 505 HV, was jedoch deutlich unter dem Literaturwert von 11,5 GPa [2] liegt. Durch die Mischkristallbildung steigt die Härte auf 840 HV und sinkt bei Proben mit höheren Cr-Gehalten auf bis zu 817 HV.

Collins und Ferguson [128] haben die Gitterparameter von monoklinen  $\text{ZrO}_2$ -basierten Mischkristallen in Abhängigkeit des Molgehalts von Oxiden, wie z.B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , in Pulvern untersucht. Durch die Mischkristallbildung sinkt laut den Autoren je nach Zusammensetzung das Volumen der monoklinen Elementarzelle von  $0,1415 \text{ nm}^3$  ( $m\text{-ZrO}_2$ ) auf  $0,1405 \text{ nm}^3$ . Wird dieses Volumen unterschritten, bildet sich ein Zweiphasengemisch, dessen Phasen auf der monoklinen und tetragonalen  $\text{ZrO}_2$ -Struktur basieren. Die unterschiedlichen Oxide weisen unterschiedlich hohe Löslichkeiten in der monoklinen Phase auf. Die höchste Löslichkeit der untersuchten Oxide zeigt  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  mit 30 Mol-% trotz der höchsten Differenz im ionischen Radius. Dies kann laut den Autoren auf die unterschiedlichen Oxidationsstufen von  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Zr}^{4+}$  zurückgeführt werden, da die Valenz des Kations die Anzahl der Sauerstofflückenstellen im Anionengitter kontrolliert und damit neben dem ionischen Radius ein wichtiger Faktor bei der Mischkristallbildung ist. Die hohe Löslichkeit von 30 Mol-%  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (umgerechnet etwa 35 Masse-%) steht im Gegensatz zur Veröffentlichung von Jerebtsov et al. [126] (oben beschrieben), ebenso das Zweiphasengebiet aus tetragonalen und monokliner Phase bei einem höheren  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalt.

Wu et al. [116] haben Kompaktmaterial durch eine Wärmenachbehandlung von Pulvern mit unterschiedlichen Cr- und Zr-Gehalten hergestellt. Bei einer Wärmenachbehandlungstemperatur von  $600 \text{ °C}$  entstehen in der  $\text{ZrO}_2$ -Probe die tetragonale Phase sowie ein kleiner Anteil der monoklinen Phase. Bei einem Cr-Anteil von 10 % im Gesamtmetall ( $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Zr})$ ) existiert in der Probe nur noch die tetragonale Phase. Bei einem Cr-Anteil von 20 % entsteht in der Probe ein kubischer Mischkristall auf  $\text{ZrO}_2$ -Basis, in dem das Cr gelöst ist. Eine Wärmenachbehandlungs-

temperatur von  $< 700\text{ °C}$  führt zur Bildung von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  und der Umwandlung der kubischen Phase in die monokline Phase. Je nach Pulverherstellungsmethode kann allerdings bereits auch bei  $600\text{ °C}$  ein Zweiphasengemisch aus  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  und tetragonalem  $\text{ZrO}_2$  erreicht werden.

Ray et al. [119] und Ram [121] haben die thermischen, strukturellen und optischen Eigenschaften von  $\text{ZrO}_2$ -Nanopartikeln, die über amorphe polymerische Precursoren hergestellt wurden, untersucht. Aufgrund des Herstellungsprozesses enthalten die Partikel laut den Autoren sowohl  $\text{Cr}^{3+}$  als auch  $\text{Cr}^{4+}$ -Ionen; die Gesamtkonzentration der Cr-Ionen wird zwischen 0 At.-% und 30 At.-% variiert. Es zeigt sich, dass bei niedrigen Cr-Gehalten bis 4 At.-% fast ausschließlich Phasengemische aus kubischen, tetragonalen oder monoklinen  $\text{ZrO}_2$ -basierten Mischkristallen entstehen, wobei die kubische Phase den größten Anteil besitzt. Bei einem Cr-Gehalt bis 10 At.-% entstehen Partikel, bestehend aus einphasigen kubischen Mischkristallen. Bei hohen Kalzinierungstemperaturen ab  $900\text{ °C}$  und in Abhängigkeit der Zeit entstehen eine monokline Phase mit einem steigenden Volumenanteil und eine  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Phase. Bei Partikeln mit einem höheren Cr-Gehalt bis zu 30 At.-% entsteht die  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Phase schon bei deutlich geringeren Temperaturen von unter  $600\text{ °C}$ . Partikel, die bei der höchsten Temperatur von  $1050\text{ °C}$  kalzinieren wurden, bestehen ausschließlich aus Mischkristallen basierend auf monoklinem  $\text{ZrO}_2$  und  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ .

Stefanic et al. [114] haben gesintertes Kompaktmaterial hergestellt, um den Einfluss des  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Gehalts auf die Stabilität von  $t\text{-ZrO}_2$  zu untersuchen. Reines  $\text{ZrO}_2$  besteht nur aus der monoklinen Phase. Durch die Zugabe von bis zu 20 Mol-%  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  entsteht ein Phasengemisch aus  $m$ - und  $t\text{-ZrO}_2$  sowie  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Bei einer Konzentration von 50 Mol-% bis 95 Mol-% bestehen die Proben überwiegend aus  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  mit Anteilen der monoklinen und tetragonalen Phasen. Mit steigender  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Konzentration sinkt der relative Volumenanteil der monoklinen Phase zur tetragonalen Phase und entsprechend wächst der relative Volumenanteil der tetragonalen Phase. Die gegenseitige Löslichkeit von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  in  $\text{ZrO}_2$  und umgekehrt ist laut den Autoren vernachlässigbar. Sie schließen den geringeren Kationenradius im Vergleich zu  $\text{Zr}^{4+}$  als mögliche Ursache aus (durch einen Vergleich mit entsprechenden isostrukturellen Systemen) und führen eine schlechte Sinterbarkeit als eine mögliche Ursache an. Die Stabilisierung der tetragonalen Phase bei Raumtemperatur erfolgte laut den Autoren also nicht über Mischkristallbildung, sondern die Belegung von Oberflächenplätzen dieser Partikel mit  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . In einer nachfolgenden Arbeit wurde die Phasenbildung amorpher Precursoren in Abhängigkeit der Kalzinie-

nungstemperatur untersucht [129]. Die amorphen Precursoren kristallisieren ab einer Temperatur von 435 °C, wenn kein Cr in der Probe enthalten ist. Durch eine Konzentration der Cr<sup>3+</sup>-Ionen von bis zu 50 Mol-% steigt die Kristallisationstemperatur auf bis zu 822 °C. Im Gegensatz zur vorherigen Arbeit der Autoren entstehen bei dieser Herstellungsmethode in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur und der Cr-Konzentration tetragonale, einphasige Mischkristalle, in denen bis zu 26 Mol-% Cr<sup>3+</sup> gelöst werden kann. Das O/Zr-Verhältnis sinkt auf 1,87. Die berechneten Gitterparameter sinken im Vergleich zu t-ZrO<sub>2</sub>, so dass das Volumen der Elementarzelle von 0,067 nm<sup>3</sup> auf 0,065 nm<sup>3</sup> abnimmt. Die kubische Phase wurde nicht beobachtet.

Die bisher beschriebenen Veröffentlichungen beschäftigen sich überwiegend mit Materialien auf ZrO<sub>2</sub>-Basis. Takano et al. [130] untersuchen die r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reiche Region eines Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(2,5 Y)-Kompaktmaterials. Das kalzinierte Ausgangspulver (1 h bei 1000 °C) besteht aus r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikeln, die von feinen t-ZrO<sub>2</sub>-Partikeln umgeben sind, wobei der Volumenanteil der tetragonalen Phase zur monoklinen Phase 94/6 beträgt (bestimmt anhand von XRD). Den hohen Anteil der tetragonalen Phase führen die Autoren auf die geringe Korngröße dieser Partikel zurück, die unterhalb der kritischen Korngröße für die Phasenumwandlung von tetragonal zu monoklin liegt. Durch die Zugabe von bis zu 50 Mol-% ZrO<sub>2</sub>(2,5 Y) zu r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sinkt die Härte der gesinterten Keramik von 23 GPa für r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf unter 19 GPa, wobei die Härtewerte laut den Autoren der linearen Mischungsregel folgen.

Chekhomova [131] untersuchen die abrasiven Eigenschaften von ZrO<sub>2</sub>-modifiziertem r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver. Ein Vergleich der ermittelten Gitterparameter mit denen von r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (die Gitterparameter werden größer) lässt auf die Substitution von Cr<sup>3+</sup>- durch größere Zr<sup>4+</sup>-Ionen schließen. Dies führt zu Gitterdefekten und einem Anstieg des Volumens der Einheitszelle aufgrund der unterschiedlichen Ladungszustände und ionischen Radien.

Die oben beschriebene Literatur zeigt, dass die bei Raumtemperatur metastabilen ZrO<sub>2</sub>-Phasen als Mischkristall durch die Substitution von Zr-Ionen mit Cr-Ionen stabilisiert werden können. Die beobachteten Löslichkeiten von Cr in der tetragonalen Phase betragen 26 Mol-% und 10 At.-% in der kubischen Phase.

## 2.2 Stickstoffinkorporation in Chrom- und Zirconium-basierte Oxide

Oxinitridische Werkstoffe haben in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Unter einem Oxinitrid versteht man in der Regel nitridische Werkstoffe wie z.B. Nitride der Übergangsmetalle, die einen beträchtlichen Anteil Sauerstoff ohne Änderung des Bravaisgitters lösen können (z.B. bis zu 37 At.-% bei Suzuki et al. [132]). Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Stickstoffinkorporation in ein Oxid. Der Fall der Oxide, die Stickstoff in ihrer Elementarzelle lösen, ist wesentlich komplexer. Die Löslichkeit von Stickstoff ist sehr gering (z.B. in Cr-O-N bei Rawal et al. [133] bis zu 4 At.-%), wie Kapitel 2.2.1 und 2.2.2 an den Beispielen von PVD-Dünnschichten in den Systemen Cr-O-N und Zr-O-N zeigen. Kapitel 2.2.3 gibt einen kurzen Überblick über die Literatur zum System Cr-Zr-O-N.

### 2.2.1 Dünnschichten im System Chrom-Sauerstoff-Stickstoff

Cr-O-N-Dünnschichten werden hauptsächlich aufgrund ihrer guten Eigenschaften als Schutzschichten [134], [135], wie z.B. gegen thermische [136] und chemische [137] Beanspruchung, untersucht. Sie eignen sich daher zur Anwendung bei Schneidwerkzeugen [138], aber auch als Diffusionsbarriere [139], [140], wie z.B. zwischen einer NiCoCrAlY-Schicht und einer Ni-basierten Superlegierung [140]. In der Literatur werden vor allem die Löslichkeitsgrenzen von Sauerstoff in der CrN-Struktur untersucht (bei Suzuki et al. [132] 37 At.-%). Die folgende Beschreibung der Literatur wurde, entsprechend dem Thema dieser Arbeit, hinsichtlich der Stickstoffinkorporation in die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Struktur vorgenommen. Als Kompaktmaterial oder in Pulverform spielt der Werkstoff Cr-O-N keine Rolle. Eine ausführliche tabellarische Literaturübersicht zu PVD-Dünnschichten im System Cr-O-N findet sich im Anhang 7.5.

Rawal et al. [133] haben Dünnschichten im System Cr-O-N mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung von einem Cr-Target (5,1 cm Durchmesser, 150 W Leistung) auf Glas (Corning 1737) abgeschieden. Die Substrattemperatur betrug konstant 500 °C. Der Ar-Fluss wurde konstant bei 10 sccm gehalten und der  $\text{N}_2$ -Fluss bei 40 sccm. Der  $\text{O}_2$ -Fluss wurde zwischen 1,3 sccm und 8,8 sccm variiert. Bei einem  $\text{O}_2$ -Gasfluss von 2,9 sccm und geringer entsteht ein Zweiphasengemisch aus einer Phase mit r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -basierter Struktur und einer Phase mit CrN-basierter Struktur. Diese Schichten besitzen eine Zusammensetzung von 46 At.-% Cr, 48 At.-% O und 6 At.-% N. Die Schicht wird einphasig mit einer r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -basierter Struktur und einer (110)-Orientierung der Netzebenen zwischen einem  $\text{O}_2$ -Fluss von 5,6 sccm und 8,8 sccm

im Reaktivgas. In diesen Schichten kann maximal 4 At.-% N gelöst werden (bei einem Cr-Gehalt von 46 At.-% und O-Gehalt von 50 At.-%). Das Cr/(O + N)-Verhältnis beträgt 0,85 und ist damit deutlich von der 2/3-Stöchiometrie des  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  entfernt.

Collard et al. [137] haben Schichten im System Cr-O-N von einem Cr-Target mittels reaktiver DC-Hochleistungskathodenzerstäubung auf Si-Substrate (Substrattemperatur 400 °C) in zwei Versuchsserien abgeschieden. Der Ar-Fluss betrug konstant 13 sccm ( $p_{\text{Ar}} = 0,2 \text{ Pa}$ ). In der ersten Versuchsreihe wurde der  $\text{N}_2$ -Fluss konstant bei 15 sccm gehalten und der  $\text{O}_2$ -Fluss zwischen 15 sccm und 2,5 sccm variiert. Das Potential der Substrate war auf sogenanntes Floating-Potential (-30 V) gelegt. In der zweiten Versuchsserie wurde der  $\text{O}_2$ -Fluss konstant bei 10 sccm gehalten und der  $\text{N}_2$ -Fluss zwischen 2,5 sccm und 20 sccm variiert. In einer Ar/ $\text{O}_2$ -Atmosphäre entsteht eine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -basierte Phase mit einer Korngröße von 54 nm und (110)-Texturierung. Die Schichten, die in einer Ar/ $\text{O}_2$ / $\text{N}_2$ -Atmosphäre abgeschieden wurden, besitzen solch eine Phase bis zu einem minimalen  $\text{O}_2$ -Fluss von 5 sccm (entspricht einem N-Gehalt in der Schicht von maximal 5 At.-%). Gleichzeitig steigen die Gitterparameter. Beträgt das Verhältnis von  $\text{O}_2$ -Fluss/ $\text{N}_2$ -Fluss mehr als 1, dann besitzen die Schichten eine (110)-Textur, unterhalb 0,67 entsteht eine reine (006)-Texturierung. Die Korngröße variiert zwischen 7 nm und 24 nm. In Ar/ $\text{N}_2$ -Atmosphäre entsteht eine CrN-basierte Phase mit (100)-Orientierung und einer Korngröße von 27 nm.

Cr-O-N-Schichten wurden auch mittels kathodischer Lichtbogenverdampfung [134]–[136], [141]–[143], Ionenplattieren [140], [144] sowie gepulster Laserdeposition [132], [145] abgeschieden.

Castaldi et al. [134] haben Cr-O-N-Schichten mittels kathodischer Lichtbogenverdampfung bei einer gepulsten Substratvorspannung von 50 V, einer Substrattemperatur von 480 °C und variierendem  $\text{N}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Fluss (Gesamtgasdruck konstant bei 3,5 Pa) abgeschieden. Eine  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht entsteht in einer reinen  $\text{O}_2$ -Atmosphäre. Die Phase bleibt auch bei einer Zusammensetzung von  $\text{Cr}_2(\text{O}_{0,97}\text{N}_{0,03})_3$  erhalten. Diese Schicht besitzt eine Härte von 28 GPa und einen Elastizitätsmodul von 372 GPa. Die Autoren geben mögliche Ursachen für diesen hohen Härtewert im Vergleich zur  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht (Härte 14 GPa und Elastizitätsmodul 263 GPa) an: kleine Korngröße (ca. 80 nm im Vergleich zu etwa 200 nm), durch Stickstoff induzierte Gitterdefekte oder eine andere kristallographische Vorzugsrichtung ((104) im Vergleich zu (110)). Ab einer Zusammensetzung von  $\text{CrO}_{0,69}\text{N}_{0,31}$  bis CrN entsteht eine kubische CrN-basierte Struktur.

In einer aktuelleren Studie [143] mit den gleichen physikalischen Abscheideparameter zeigen die Autoren, dass  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  nicht nur in einer reinen  $\text{O}_2$ -Atmosphäre (400 sccm  $\text{O}_2$ -Fluss), sondern auch in einer gemischten  $\text{O}_2/\text{N}_2$ -Atmosphäre (300 sccm  $\text{O}_2$ -Fluss, 875 sccm  $\text{N}_2$ -Fluss) abgeschieden werden kann. Die bevorzugte Orientierung wechselt von (110) auf (104). Erst wenn der  $\text{O}_2$ -Fluss sinkt (250 sccm) und der  $\text{N}_2$ -Fluss im Reaktivgas steigt (1100 sccm), wird Stickstoff unter Beibehaltung des Bravaisgitters in der Schicht gelöst (Zusammensetzung  $\text{Cr}_2(\text{O}_{0,97}\text{N}_{0,03})_3$ ). Das Volumen der Elementarzelle steigt, was die Autoren einer Inkorporation von Stickstoff zuschreiben.

Bei Suzuki et al. [132] erfolgte die Schichtabscheidung mittels gepulster Laserablation (Pulsdauer 7 ns, Wiederholungsrate 10 Hz, Energiedichte  $10 \text{ J/cm}^2$ ) von einem Cr-Target in einer  $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Atmosphäre. Als Substratmaterial wurde Si und polierter Graphit verwendet und eine Substrattemperatur von  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  angelegt. Als Stickstoffquelle wurde entweder  $\text{NH}_3$  (40 Pa bis 106 Pa) oder  $\text{N}_2$  (7 Pa bis 13 Pa) eingesetzt. Der  $\text{O}_2$ -Fluss wurde zwischen 0,5 l/min und 2 l/min variiert. In einer  $\text{N}_2/\text{O}_2$ -Atmosphäre entsteht bei einer Zusammensetzung der Schicht von 44 At.-%, 13 At.-% N und 43 At.-% O ein Zweiphasengemisch aus einer  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Phase und einer kfz-CrN-Phase. Alle anderen Schichten (auch die, die in  $\text{NH}_3/\text{O}_2$ -Atmosphäre abgeschieden wurden) sind einphasige CrN-basierte Mischkristalle, in denen bis zu 37 At.-% O gelöst ist.

Anhand der Literatur zeigt sich, dass eine  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Phase auch bei niedrigen  $\text{O}_2$ -Flüssen im Vergleich zum  $\text{N}_2$ -Fluss entsteht. Gleichzeitig wird jedoch nur ein geringer Teil des Stickstoffs in die Schicht eingebaut. Dieser führt zu einer sinkenden Korngröße der Schicht und steigenden Gitterparametern. Im Vergleich zu reinen  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten können dadurch die mechanischen Eigenschaften verbessert werden. Die Substrattemperaturen bei der Hochleistungskathodenzerstäubung lagen bei  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Im Gegensatz zur  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase entsteht die CrN-Phase nur bei hohen  $\text{N}_2$ -Anteilen im Reaktivgasfluss. Gleichzeitig zeigt diese Phase eine hohe Löslichkeit von Sauerstoff bis zu 37 At.-%. Wie bei den N-haltigen  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten, lassen sich die mechanischen Eigenschaften von CrN-Schichten durch die Inkorporation von Sauerstoff verbessern.

## 2.2.2 Kompaktwerkstoffe, Pulver und Dünnschichten im System Zirkonium-Sauerstoff-Stickstoff

Kompaktwerkstoffe und Pulver im System Zr-O-N werden vor allem hinsichtlich der Stabilisierung der kubischen Phase von  $\text{ZrO}_2$  durch Stickstoff [146], [147], der experimentellen und

theoretischen Beschreibung der Stickstoffinkorporation in Zirconiumoxid [148]–[151] und der Phasenbildung im Schnitt  $\text{ZrO}_2\text{-Zr}_3\text{N}_4$  [151]–[156] untersucht. In diesem Schnitt entsteht z.B.  $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ , das als Katalysator für die Zersetzung von Ammoniumoxid eingesetzt werden kann [157]. Dünnschichten im System Zr-O-N finden vor allem Anwendung wegen ihrer dekorativen, aber gleichzeitig auch guten mechanischen Eigenschaften [158]–[165]. Zusätzlich weisen sie eine gute Korrosionsbeständigkeit auf [161], [164], [166], z.B. gegen eine künstliche Schweißlösung [161], [166]. Die hydrophoben Eigenschaften von Schichten mit einem Zweiphasenge-misch aus  $m\text{-ZrO}_2$  und  $\text{Zr}_2\text{ON}_2$  wurden von Rawal et al. [167] untersucht. Eine Literaturüber-sicht zu PVD-Dünnschichten im System Zr-O-N mit Prozessparametern, Untersuchungsmetho-den und abgeschiedenen Phasen befindet sich im Anhang 7.6. Die im Folgenden beschriebenen Arbeiten wurden hinsichtlich der Stickstoffinkorporation in die  $\text{ZrO}_2$ -Phasen, vor allem der kubischen und tetragonalen Phasen, ausgewählt.

Claussen et al. [146] haben Pulvergemische aus  $\text{ZrN-ZrO}_2$  mit unterschiedlichen ZrN-Anteilen in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre heißgepresst. Kompaktmaterial aus  $\text{ZrO}_2$  besitzt nur die monokline Phase, da laut den Autoren  $\text{N}_2$  zu stabil ist, um Stickstoff für eine Reaktion anzubieten. Der Anteil der kubischen Phasen steigt mit steigendem ZrN-Anteil. Der Gitterparameter  $a$  der kubischen Phase beträgt 0,512 nm und ist im Vergleich zu  $c\text{-ZrO}_2$  (0,510 nm) leicht erhöht. Laut den Autoren zeigt das, dass die kubische Phase durch die teilweise Substitution von Sauerstoff durch Stickstoff bei Raumtemperatur stabilisiert wird, wobei Leerstellen im Anionen-Untergitter entstehen, ähnlich wie bei der Zugabe von Kationen mit niedrigerer Valenz als  $\text{Zr}^{4+}$ .

Collard et al. [168] haben Zr-O-N-Schichten abgeschieden, um die  $c\text{-ZrO}_2$ -Phase durch den Einbau von Stickstoff zu stabilisieren. Die Schichten wurden mit einem DC-Prozess der Hoch-leistungskathodenzerstäubung in  $\text{Ar/N}_2/\text{O}_2$ -Atmosphären und bei 400 °C Substrattemperatur auf Si-Substrate abgeschieden. Der angelegte Strom betrug 1,5 A. Während der Schichtab-scheidung wurden  $p_{\text{Ar}} = 0,2 \text{ Pa}$  (5,9 sccm) und  $p_{\text{N}_2} = 0,24 \text{ Pa}$  (2,8 sccm) konstant gehalten. Der  $\text{O}_2$ -Fluss wurde zwischen 0,25 sccm und 2 sccm variiert. Die Phasenbildung wurde in drei Bereiche unterteilt. Bei einem niedrigen O-Gehalt in der Schicht entsteht eine ZrN-Phase, wobei laut den Autoren der Sauerstoff als Verunreinigung vorliegt. Bei einem höheren  $\text{O}_2$ -Fluss im Reaktivgas von 0,5 sccm und 0,75 sccm besitzen die Schichten eine Zusammensetzung von 36 At.-% bis 32 At.-% Zr, 45 At.-% bis 37 At.-% N und 19 At.-% bis 31 At.-% O. Es wird eine stark texturierte kubische ZrON-Phase gebildet, deren Struktur laut den Autoren weder auf ZrN noch

auf  $\text{ZrO}_2$  basiert, aber der  $c\text{-ZrO}_2$ -Phase ähnelt. Im Röntgendiffraktogramm existieren weitere Schichtreflexe, die nicht zugeordnet werden konnten. Bei einem  $\text{O}_2$ -Fluss von 2 sccm weist die Schicht eine Zusammensetzung von 36 At.-% Zr, 55 At.-% O und 9 At.-% N auf. Die Struktur basiert auf  $m\text{-ZrO}_2$ .

Huang et al. [169] haben Zr-O-N-Schichten mittels unbalancierter DC-Hochleistungskathodenzerstäubung von einem Zr-Target (Durchmesser 7,6 cm) auf Si-Substrate abgeschieden. An die Substrate wurden eine Vorspannung von -90 V und eine Substrattemperatur von 500 °C angelegt. Der Ar-Fluss wurde konstant bei 35 sccm und der  $\text{N}_2$ -Fluss konstant bei 5 sccm gehalten. Der  $\text{O}_2$ -Fluss wurde zwischen 0 sccm und 1,5 sccm variiert. Der Gesamtgasdruck variiert zwischen 0,16 Pa und 0,187 Pa. Beim höchsten  $\text{O}_2$ -Fluss entsteht eine Schicht mit einem Zweiphasengemisch aus einer monoklinen und einer kubischen  $\text{ZrO}_2$ -Phase. Die Zusammensetzung beträgt 34 At.-% Zr, 64,1 At.-% O und 1,9 At.-% N. Dieses Zweiphasengemisch entsteht auch bei einem  $\text{O}_2$ -Fluss von 1 sccm, wobei die kubische Phase den größeren Volumenanteil besitzt. Der O-Gehalt in der Schicht sinkt auf 42,6 At.-%, der Zr-Gehalt steigt auf 38,4 At.-% und der N-Gehalt auf 18,9 At.-%. Ab einem N-Gehalt von 25,2 At.-% in der Schicht (bei einem  $\text{O}_2$ -Fluss von 0,75 sccm und niedriger) entsteht zusätzlich zur kubischen und monoklinen Phase eine  $\text{Zr}_2\text{ON}_2$ -Phase. Der O-Gehalt beträgt 35,2 At.-% und der Zr-Gehalt 39,6 At.-%. Sinkt der  $\text{O}_2$ -Fluss unter 0,5 sccm, dominiert eine ZrN-Phase und zusätzlich entstehen geringe Anteile einer  $\text{Zr}_2\text{ON}_2$ - und einer monoklinen Phase. Der O-Gehalt in der Schicht sinkt auf 16,1 At.-%. In einer reinen Ar/ $\text{N}_2$ -Atmosphäre entsteht eine ZrN-Phase mit einer Zusammensetzung von 54,9 At.-% Zr und 37,5 At.-% N. Zusätzlich wurden 7,6 At.-% O in der Schicht (anhand von XPS-Messungen) nachgewiesen.

Neben HF- und DC-Hochleistungskathodenzerstäubung können Zr-O-N-Schichten auch mit anderen PVD-Methoden abgeschieden werden, wie z.B. mittels Ionenplattierens [159], [164], [170] oder kathodischer Lichtbogenverdampfung [171], [172].

Laurikaitis et al. [171] haben Zr-O-N-Schichten mittels reaktiver kathodischer Lichtbogenverdampfung ( $I = 140 \text{ A}$ ) von einem Zr-Target auf Glas- und Si-Substrate abgeschieden. Die Substrattemperatur wurde konstant bei 200 °C gehalten. Der  $\text{N}_2$ -Fluss wurde konstant gehalten, so dass ein Partialdruck von 0,08 Pa entsteht. Der  $\text{O}_2$ -Fluss wurde zwischen 0 sccm und 60 sccm variiert. Beim höchsten  $\text{O}_2$ -Fluss entsteht eine Schicht mit einem Zweiphasengemisch aus monoklinen und tetragonalen Mischkristallen, in denen Stickstoff gelöst ist. Sinkt der  $\text{O}_2$ -Fluss

auf 30 sccm bis 40 sccm, entsteht zusätzlich eine Phase aus einem kubischen ZrN-basierten Mischkristall, in dem Sauerstoff gelöst ist.

Arbeiten zu Zr-O-N-Schichten zeigen, dass die Inkorporation von Sauerstoff in eine nitridbasierte Struktur die Härte deutlich verbessern kann. Umgekehrt kann die Inkorporation von Stickstoff in die ZrO<sub>2</sub>-Phase zur Bildung der kubischen und tetragonalen Phase beitragen.

### 2.2.3 Kompaktwerkstoffe und Dünnschichten im System Chrom-Zirconium-Sauerstoff-Stickstoff

Takano et al. [173] haben durch Heißisostatisches Pressen Kompaktmaterial mit unterschiedlichen Ausgangszusammensetzungen von CrN und ZrO<sub>2</sub>(2Y) (100/0 bis 50/50 CrN/ZrO<sub>2</sub>(2Y)) hergestellt, wobei CrN und ZrO<sub>2</sub> nicht miteinander reagiert haben. Die ZrO<sub>2</sub>-Partikel bestehen überwiegend aus der tetragonalen Phase. Ab 30 Vol.-% liegt der Anteil konstant bei 91 Vol.-% vom Gesamtvolumen an ZrO<sub>2</sub>. Der Rest entfällt auf die monokline Phase. Die Phasenumwandlung ist abhängig von der kritischen Korngröße, die wiederum vom Unterschied der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und ZrO<sub>2</sub> abhängt, von Form und Verteilung der ZrO<sub>2</sub>-Partikel, sowie von der Art des Stabilisators. Den hohen Anteil der tetragonalen Phase führen die Autoren auf die niedrige Korngröße zurück, die von 0,41 µm auf 0,36 µm sinkt, so dass beim Abkühlen die Phasenumwandlung verhindert wird.

Zu Cr-Zr-O-N-Dünnschichten existieren lediglich Veröffentlichungen zum Hochtemperatur- und Korrosionsverhalten von Cr-Zr-N-Schichten, wie z.B. bei Kim et al. [174]. Hier wurden Cr<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>N-Schichten bei 500 °C an Luft wärmenachbehandelt. Mit steigendem Zr-Gehalt von x = 0,15 auf x = 0,34 steigt der O-Gehalt von 8,38 At.-% auf 18,93 At.-% in den wärmenachbehandelten Schichten. Vor der Wärmenachbehandlung von Cr<sub>0,66</sub>Zr<sub>0,34</sub>N-Schichten wurde eine Härte von 32,5 GPa ermittelt. Die Autoren führen das auf einfache Mischkristallverfestigung zurück mit Verweis auf Phasenuntersuchungen in einer früheren Arbeit [175]. Dieser Effekt nimmt jedoch aufgrund der Oxidation an der Probenoberfläche ab, da Proben mit einem höheren Zr-Gehalt stärker oxidieren.

## 2.3 Fazit

Die Literatur wurde für die binären Stoffsystem Cr-O und Zr-O, die ternären Stoffsysteme Cr-Zr-O, Cr-O-N und Zr-O-N und das quaternäre Stoffsystem Cr-Zr-O-N vorgenommen. Der Fokus lag

auf Veröffentlichungen von Ergebnissen zu Dünnschichten, die mittels eines PVD-Verfahrens, insbesondere der Hochleistungskathodenzerstäubung, abgeschieden wurden.

Anhand des  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -Phasendiagramms zeigt sich eine beidseitig beschränkte Löslichkeit. Sowohl die  $\text{ZrO}_2$ -Phasen als auch die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase liegen dabei als Mischkristall vor. Es existieren zudem Zweiphasengebiete aus der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase und der jeweiligen  $\text{ZrO}_2$ -Phase (in Abhängigkeit der Temperatur).

Um die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase kristallin abzuschneiden, wird eine Substrattemperatur von mindestens  $230\text{ °C}$  benötigt. Die Inkorporation von Zr erfolgt als  $\text{Zr}^{4+}$ , wobei die  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen vermutlich  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen substituieren. Der größere Ionen-Radius von  $\text{Zr}^{4+}$  führt darüberhinaus zu einem Anstieg des Volumens der Elementarzelle.

Durch die Inkorporation von  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen können die Hochtemperaturphasen von  $\text{ZrO}_2$  (tetragonal und kubisch) bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Bei niedrigen Cr-Gehalten entsteht vermutlich die monokline Phase, während bei hohen Cr-Gehalten die kubische Phase entsteht. Die Substratvorspannung kann durch ein Absenken der Korngröße zur Bildung der tetragonalen Phase beitragen.

Bei der Zugabe von Stickstoff zum Reaktivgas werden die oxidischen Phasen auch bei niedrigen  $\text{O}_2$ -Flüssen und hohen  $\text{N}_2$ -Flüssen im Reaktivgas erhalten. Gleichzeitig wird nur ein sehr geringer Anteil des Stickstoffs in den Cr-O-N- und Zr-O-N-Schichten gelöst, der zudem zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, wie z.B. zu einem Härteanstieg, führt. Die Inkorporation von N kann zusätzlich dazu beitragen die Hochtemperaturphasen von  $\text{ZrO}_2$  bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Ein Mehrphasengemisch aus oxidischen und nitridischen Phasen wurde kaum beobachtet, die Schichten liegen also überwiegend einphasig vor.



## 3 Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die experimentellen Methoden vorgestellt, die für die Abscheidung und Charakterisierung der Dünnschichten in dieser Arbeit verwendet wurden. In Kapitel 3.1 wird auf die Auswahl der Substrate sowie deren Präparation und anschließend auf die Schichtabscheidung eingegangen. Der Prozess der Hochleistungskathodenzerstäubung wird erläutert und die Wahl der physikalischen Prozessparameter wissenschaftlich motiviert. In den Kapiteln 3.2 und 3.3 werden die Methoden der Schichtanalyse erklärt. Die Schichtanalyse umfasst die Charakterisierung des Schichtaufbaus (Kapitel 3.2) sowie der Schichteigenschaften (Kapitel 3.3).

### 3.1 Schichtherstellung

Die Schichtentwicklung umfasst neben einem definierten Abscheidungsprozess und einer systematischen Variation der Abscheidungsparameter auch die Auswahl des Substratmaterials sowie die Substratpräparation. Die sich an die Substratpräparation und -vorbehandlung anschließende Schichtabscheidung umfasst in dieser Arbeit meist einen mehrstufigen Prozess, da je nach Substratmaterial ein Schichtverbund zur Verbesserung der Haftfestigkeit gewählt wurde.

#### 3.1.1 Substratmaterialien und Präparation

Als Substratmaterial wurden Wendeschneidplatten aus Hartmetall (HM) verwendet, um bereits bei der Schichtabscheidung ein Substratmaterial zu verwenden, das dem bei einer späteren industriellen Anwendung der Schichten in der Fertigungstechnik entspricht. Zusätzlich waren für spezielle Analysemethoden, wie z.B. Schichteigenspannungsmessungen, Si(100)-Einkristallsubstrate erforderlich. Eine kurze Übersicht über die verwendeten Substratmaterialien sowie deren Geometrie findet sich in Tab. 3.

Tab. 3: Übersicht über die eingesetzten Substratmaterialien sowie deren Geometrie, Mehrlagenaufbau des Schichtverbundes sowie angewandte Analysemethoden.

Substrat	Geometrie in mm	Mehrlagenaufbau des Schichtverbundes	Eingesetzte Analyse-methode
HM (WC-Co)	12 x 12 x 5	Cr/Cr-Zr/Cr-Zr-O Cr/Cr-Zr/Cr-Zr-O-N	ESMA, Härtemessung, Kalottenschliffverfahren, Oberflächenprofilometrie, Raman-Spektroskopie, REM, XRD
	12 x 2 x ≤ 0,5	Cr/Cr-Zr/Cr-Zr-O	TEM
Si(100)	10 x 10 x 0,5	Cr-Zr-O Cr-Zr-O-N	Tastschnittverfahren, XRD (exemplarisch), XRR
	12 x 2 x 0,18	Cr-Zr-O Cr-Zr-O-N	Oberflächenprofilometrie zur Bestimmung der Schichteigenspannungen

Hartmetallsubstrate für Schichtuntersuchungen mittels Kalottenschliffverfahren, Oberflächenprofilometrie, Röntgendiffraktometrie, Transmissionselektronenmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie und Härtemessung

Die Hartmetallsubstrate (88 Gew.-% WC, 10,5 Gew.-% Co, 1,5 Gew.-% TaC und NbC) der Firma Walter AG wurden überwiegend in der Geometrie 12 mm x 12 mm x 5 mm verwendet. Für Versuche im System Cr-Zr-O mit angelegter Substratvorspannung wurden die Substrate manuell mit einer 3 µm Diamantsuspension spiegelpoliert. Die durchschnittliche mittlere Rauheit  $R_a$  dieser Proben beträgt in etwa 7,0 nm<sup>4</sup>. Um die Oberflächenqualität der Proben zu verbessern, wurden weitere Proben maschinell mit einer bis zu 1 µm abfallenden Körnung spiegelpoliert. Die durchschnittliche mittlere Rauheit  $R_a$  solcher Proben beträgt in etwa 5,7 nm.

Für TEM-Untersuchungen wurden Substrate aus Hartmetall in der Geometrie 12 mm x 2 mm x ≤ 0,5 mm verwendet. Diese Substrate wurden erst manuell geschliffen und anschließend mit einer bis zu 1 µm abfallenden Körnung spiegelpoliert.

Si-Substrate für Röntgenreflektometrie und Schichteigenspannungsmessung

---

<sup>4</sup> Gemittelt aus den Einzelmessstrecken (4 mm) von 3 Proben. Weitere Details zur Messmethodik in Kapitel 3.2.3

Si(100)-Einkristallsubstrate der Firma CrysTec Kristalltechnologie (p-Typ mit Bor dotiert, Widerstand  $< 100 \Omega\text{cm}$ ) in der Geometrie 10 mm x 10 mm x 0,375 - 0,400 mm (ein- oder beidseitig poliert) wurden für die Bestimmung der Dichte mittels XRR verwendet. Einseitig polierte Substrate mit der Geometrie 12 mm x 2 mm x 0,18 mm dienen zur Bestimmung der Schichteigen- spannungen. Dazu wurden Si-Wafer mit einem Durchmesser von 76,2 mm beziehungsweise 100 mm mittels Laserstrahlschneiden<sup>5</sup> auf die gewünschte Geometrie gebracht. Zusätzlich wurden Si-Wafer mit dem Durchmesser 76,2 mm durch einen Diamantritzer und anschließendes Brechen manuell auf die erforderliche Geometrie gebracht.

Bevor die Substrate in der Beschichtungskammer positioniert wurden, wurden sie für 15 min in einem Ultraschallbad bei Raumtemperatur in Aceton gereinigt, anschließend mit analysenreinem Aceton abgespült und mit einem fusselfreien Tuch oder einem fusselfreien Stäbchen getrocknet.

### 3.1.2 Schichtabscheidung und Herstellungsparameter

Zur Schichtabscheidung mittels nichtreaktiver DC- und reaktiver HF-Hochleistungskathoden- zerstäubung wurde eine Leybold Z550 PVD-Beschichtungsanlage verwendet. Um die Kinetik während der Schichtabscheidung zu beeinflussen, wurde eine stationäre Heiz-Ätz-Station eingebaut. Der geometrische Versuchsaufbau ist vereinfacht in Abb. 7 für den HF-Modus mit segmentiertem Target dargestellt.

---

<sup>5</sup> Durchgeführt von Herrn Heino Besser, Gruppe Laserprozesstechnik des IAM-AWP, Karlsruher Institut für Technologie, mit einem gepulsten Faserlaser des Typs Piranha der Firma Axsys.

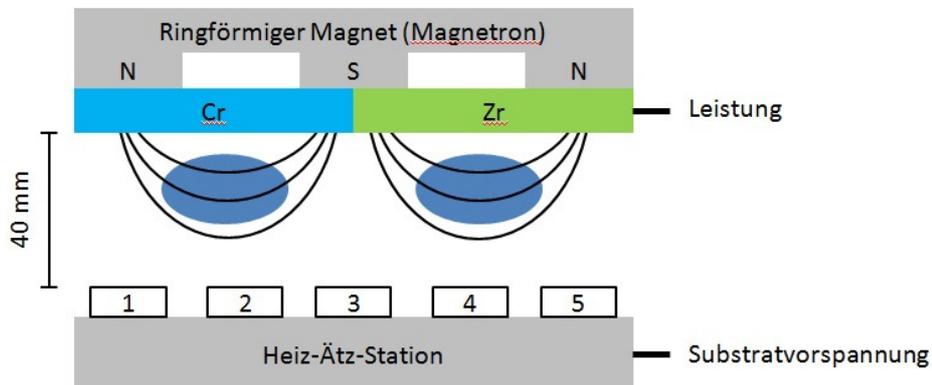


Abb. 7: Schema des Versuchsaufbaus zur Synthese von Schichten in den Systemen Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N mittels reaktiver HF-Hochleistungskathodenzerstäubung mit segmentiertem Target. Durch das segmentierte Target entsteht ein lateraler Zusammensetzungsgradient. Die Abscheidung der Cr-Zwischenschichten erfolgte im nichtreaktiven DC-Modus mit einem Cr-Target und nach Austausch der Kathode durch die Kathode mit dem segmentierten Cr-Zr-Target die Abscheidung der Cr-Zr-Zwischenschichten im nichtreaktiven HF-Modus.

In den folgenden Abschnitten werden die Konfiguration der verwendeten Leybold Z550-Beschichtungsanlage und der Versuchsaufbau beschrieben.

#### Spannungsgeneratoren

In der verwendeten Beschichtungsanlage kann die Schichtabscheidung sowohl im Gleichspannungs- als auch im Wechselspannungsmodus (Frequenz 13,56 MHz) erfolgen. Die Synthese aller Cr-Zwischenschichten erfolgte im DC-Modus. Die Abscheidung der Cr-Zr-Zwischenschichten sowie der funktionellen Decklage in den Systemen Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N wurde ausschließlich im HF-Modus durchgeführt. Im HF-Modus ist ein Anpassungsnetzwerk notwendig, das aus zwei Kondensatoren und einer Spule aufgebaut ist, so dass die Gesamtimpedanz den konjugiert komplexen Wert des Innenwiderstandes des Generators einnimmt und deshalb die Rückwärtsleistung minimiert wird. Die Gesamtimpedanz ergibt sich aus der Impedanz des Anpassungsnetzwerks, der Plasmaimpedanz und den sogenannten Streukapazitäten. Diese Anpassung muss für jedes Target und jede Geometrieänderung im Rezipient vorgenommen werden. Zur Erzeugung der Wechselspannung wurde ein HF-Generator der Firma Hüttinger, Typ TIS 1,2/13560, und zur Erzeugung der Gleichspannung ein DC-Generator der Firma Elan verwendet.

#### Zusammensetzung der Targets

Für diese Arbeit wurden als zu zerstäubende Materialien ein reines Cr-Target (Reinheit 99,95 %, Goodfellow), ein reines Zr-Target (Reinheit 99,5 %, Alfa Aesar) und ein segmentiertes

Cr-Zr-Target (Cr: Reinheit 99,95 %, Goodfellow, und Zr: 99,5 % Alfa Aesar; Abb. 8 a)) verwendet. Das segmentierte Target besteht aus zwei zylindrischen Halbscheiben aus Cr und Zr. Der Gesamtdurchmesser des Targets beträgt 7,5 cm. Die Targets mit einer Dicke von 6 mm wurden mit Silberleitkleber der Firma Polytech auf Cu-Haltewannen geklebt, die während der Schichtabscheidung mit Wasser gekühlt werden.

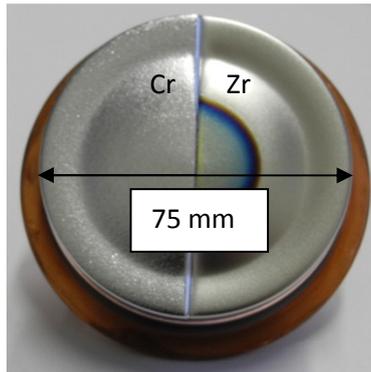


Abb. 8: Aufnahme eines segmentierten Cr-Zr-Targets mit einem Durchmesser von 7,5 cm. Dafür wurden zwei zylindrische Halbscheiben aus Cr und Zr mit einer Dicke von 6 mm mit Silberleitkleber auf eine Cu-Haltewanne aufgeklebt.

#### Materialkombinatorischer Ansatz

Die Verwendung des segmentierten Targets erlaubt einen experimentellen materialkombinatorischen Ansatz, der es ermöglicht in einem Experiment, also bei gleichen Prozessparametern, unterschiedliche Zusammensetzungen der Proben in Abhängigkeit ihrer Positionierung unterhalb des Targets zu erreichen. Nach Analyse der Phasen und Eigenschaften können entsprechend des Anforderungsprofils vielversprechende Zusammensetzungen identifiziert werden. Weiterführende Versuche mit Kathoden fixer Zusammensetzung können somit gezielt durchgeführt werden.

#### Arbeits- und Reaktivgase

Für den Beschichtungsprozess werden in den Rezipienten Arbeits- und Reaktivgase eingeleitet. Die Gasflussraten können über vier Massenflussregler der Firma MKS Instrument Deutschland GmbH geregelt werden, die von einem Massenfluss-Kontrollgerät Typ 647C derselben Firma

angesteuert werden. Für diese Arbeit wurden drei Kanäle (Ar (Reinheit 6.0<sup>6</sup>), N<sub>2</sub> (Reinheit 5.7<sup>6</sup>) und ein Ar/O<sub>2</sub>-Gemisch (Reinheit 5.0<sup>5</sup>) mit einem Gasvolumenverhältnis von 80/20) verwendet. Das Vorvakuum wird durch eine Trivac D40B Vorpumpe der Leybold Vakuum GmbH erzeugt. Eine Turbomolekularpumpe der Firma Leybold Vakuum GmbH erzeugt ein Hochvakuum im Bereich von 10<sup>-4</sup> Pa.

#### Positionierung der Proben

Vor dem Abscheidungsprozess werden unbeschichtete Proben auf fünf unterschiedlichen Probenpositionen auf der Heizescheibe der Heiz-Ätz-Station positioniert. Die Positionen entsprechen der Ausrichtung des segmentierten Targets: Die Probenpositionen 1 und 2 befinden sich immer unterhalb der Cr-Halbescheibe. Proben auf den Positionen 4 und 5 befinden sich immer unter der Zr-Halbescheibe. Die Probenposition 3 befindet sich auf der mittleren Position. Die Proben können durch eine verfahrbare kreisrunde Blende (Durchmesser 18 cm) vom Target abgeschirmt werden, um die Prozessparameter einzustellen ohne die Proben zu beschichten. Der Abstand zwischen Target und Substrat beträgt 40 mm.

#### Heiz-Ätz-Station

Die Heiz-Ätz-Station ist eine Substratheizung, an deren Heizescheibe eine Substratvorspannung angelegt werden kann, und befindet sich stationär in der Beschichtungskammer. Die Proben werden darauf positioniert und können somit während der einzelnen Prozessschritte nicht verfahren werden. Um die Beschichtungskammer vor Verunreinigungen durch den Schichtabscheidungsprozess zu schützen, wurde der untere Teil großflächig mit Aluminiumfolie ausgekleidet, wobei die Heizescheibe der Heiz-Ätz-Station ausgespart wurde. Die Aluminiumfolie wurde regelmäßig ausgetauscht. Die Heizescheibe besteht aus dem Edelstahl 1.4571 und hat einen Durchmesser von 7,5 cm. Unter dieser Edelstahlscheibe verläuft ein Mantelheizleiter, mit dem die Scheibe beheizt werden kann (Ohmsche Heizung). Der Mantelheizleiter besteht aus drei Komponenten: dem Heizleiter bestehend aus NiCr, der MgO-Isolation und der Edelstahl-Ummantelung (1.4550). Der Heizleiter ist an eine DC-Versorgung angeschlossen, wobei

---

<sup>6</sup> Der Reinheitsgrad technischer Gase wird in der Form x.y angegeben. Die Zahl x steht für die Anzahl an „9“, die nach der zweiten Kommastelle getrennt werden. Die Zahl y gibt die letzte Nachkommastelle an. Ein Reinheitsgrad von 6.0 entspricht also einer Reinheit von 99,99990 Vol.-%. (siehe als Beispiel Datenblätter der Firma basi Schöberl GmbH und Co. KG [176]–[178])

drei HF-Filter zwischengeschaltet sind. Heizscheibe, Heizleiter und Rezipient sind voneinander elektrisch isoliert. Mit der Heiz-Ätz-Station wurden Substrattemperaturen von bis zu 500 °C realisiert.

#### Bestimmung der Substrattemperatur

Zur Bestimmung der Substrattemperatur wurde ein Thermoelement (NiCr-Ni) verwendet, das mit Keramikhülsen vor Beschichtung und Einkopplung der HF-Strahlung geschützt werden soll. Das Messende des Thermoelements wird in ein Hartmetallsubstrat gesteckt, das 1 mm unterhalb der Substratoberfläche eine Bohrung bis zur Substratmitte besitzt. Somit kann die Temperatur in Oberflächennähe gemessen werden. Das Hartmetallsubstrat wird anschließend auf der Mitte der Heizscheibe positioniert. Aufgrund des physikalischen Ätzprozesses vor der Schichtabscheidung kann die Substrattemperatur nicht direkt gemessen werden. Das Thermoelement ist über den Rezipienten geerdet. Durch das Substrat mit Lochbohrung ist das Thermoelement leitend mit der Heizscheibe verbunden, so dass die HF-Spannung des Ätzprozesses einen Kurzschluss verursachen kann. Aus diesem Grund wird vor der Schichtabscheidung eine Temperatur-Kalibrierungskurve aufgenommen, die die gemessene Temperatur mit der angelegten Gleichspannung korreliert. Nach dem Start des Abscheidungsprozesses, z.B. für Schichten im System Cr-Zr-O, wird sukzessive die DC-Spannung am Heizleiter erhöht (5 V in mind. 10 min bzw. 10 V in 20 min) und die entsprechende Substrattemperatur notiert (wie in Anhang 7.7 dargestellt). Angezeigt wird die Temperatur auf einem Fluke 54II Thermometer. Die reale Temperatur während des Beschichtungsvorgangs wird als identisch mit der gemessenen Temperatur angesehen.

#### Substratvorspannung

An die Heiz-Ätz-Station kann über ein Cu-Band eine HF-Substratvorspannung mit einem Gleichspannungsanteil von 0 V bis -400 V angelegt werden. Zur Erzeugung der HF-Spannung wurde ein baugleicher HF-Generator der Firma Hüttinger wie zur Erzeugung der HF-Spannung während des Beschichtungsprozesses verwendet.

#### Schichtaufbau

Die Abscheidung der Schichten umfasst einen mehrstufigen Prozess. Um die Haftung der Schichten auf dem Hartmetall zu verbessern, wurde ein Mehrlagenverbund (siehe Abb. 9 a)) analog zu Diechle et al. [179]–[181] gewählt, der für die Abscheidung von Dünnschichten in

den Systemen Al-Cr-O und Al-Cr-O-N bereits erfolgreich angewandt wurde. Dieser Mehrlagenverbund besteht aus zwei metallischen Zwischenschichten, auf die anschließend die zu untersuchende funktionale Deckschicht aufgebracht wird. Die erste metallische Zwischenschicht besteht aus Cr. Für Schichten, die mit einem segmentierten Target abgeschieden wurden, weist die zweite metallische Zwischenschicht einen lateralen Zusammensetzungsgradienten auf, hier von Cr-reich zu Zr-reich. Dieser laterale Zusammensetzungsgradient soll den funktionalen Deckschichten (Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N), die ebenfalls einen lateralen Zusammensetzungsgradienten besitzen, eine bessere Haftung ermöglichen. Die binären Schichten aus Chromoxid und Zirconiumoxid besitzen eine Schicht aus Cr bzw. Zr als zweite Zwischenschicht. Schichten auf Si-Substraten wurden ohne Zwischenschichten abgeschieden (siehe Abb. 9 b)).

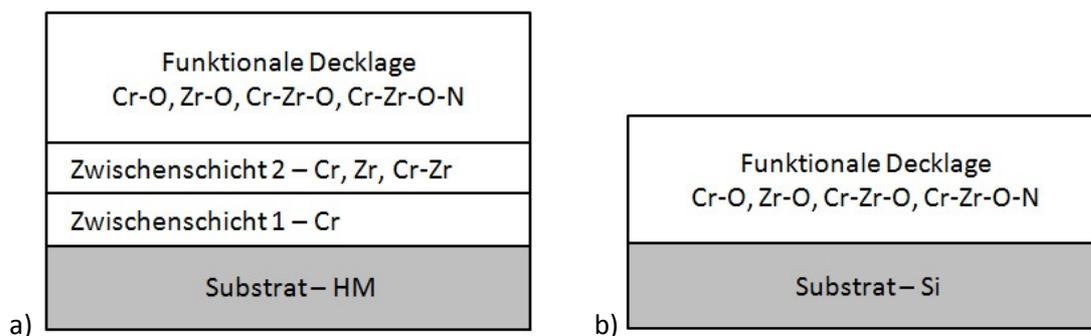


Abb. 9: Schematischer Aufbau einer abgeschiedenen Dünnschichtprobe. Die unterschiedlichen Schichtkonzepte sind dargestellt: a) die Mehrlagenverbunde Cr/Cr/Cr-O, Cr/Zr/Zr-O, Cr/Cr-Zr/Cr-Zr-O(-N) auf HM-Substrat und b) die Einlagenschicht auf Si.

#### Prozessparameter und Ablauf des Beschichtungsprozesses

Der Mehrlagenverbund wird in zwei separaten Beschichtungsprozessen realisiert. Im ersten Prozess wird eine reine Cr-Schicht aufgebracht. Der Rezipient wird auf einen Basisdruck von besser als  $10^{-4}$  Pa evakuiert. Die Substrate sind nicht beheizt und werden bei einem Gleichspannungsanteil von -200 V der HF-Spannung (entspricht einer Leistung von etwa 13 W) und 0,4 Pa – 0,5 Pa für 10 min in einem reinen Ar-Plasma angeätzt (das Substrat wird zerstäubt), um etwaige chemische Verunreinigungen an der Substratoberfläche zu entfernen. Dies führt zu einem Materialabtrag von 50 nm bei HM-Substraten und 13,5 nm bei Si-Substraten. Gleichzeitig wird das Target bei 100 W freigesputtert, um Verunreinigungen an der Targetoberfläche zu beseitigen. Während dieses Vorgangs befindet sich die Blende zwischen Target und Substrat. Direkt im Anschluss wird die Substratvorspannung ausgeschaltet, das Substrat geerdet, die Blende verfahren und der Beschichtungsvorgang beginnt. Die Cr-Schicht wird mittels DC-

Hochleistungskathodenzerstäubung bei einer Targetleistung von 200 W und einem Gesamtgasdruck von 0,4 Pa in reiner Ar-Atmosphäre ohne zusätzliche Heizung mit einem metallischen Cr-Target abgeschieden. Die Schichtdicke beträgt ca. 200 nm – 250 nm. Für den zweiten Prozess wird die Cr-Kathode durch eine segmentierte Cr-Zr Kathode ersetzt. Der Rezipient wird auf einen Basisdruck von besser als  $10^{-4}$  Pa evakuiert. Um etwaige chemische Verunreinigungen an der Cr-Haftvermittlerschicht durch das Brechen des Vakuums zu beseitigen, wird zunächst ein Ätzprozess gestartet (die Substrate werden bereits in diesem Schritt beheizt und die Substrattemperatur beträgt mind. 75 % der nominellen Endtemperatur). Die Dauer beträgt 10 min bei 0,4 Pa – 0,5 Pa in einer reinen Ar-Atmosphäre. Nach dem Ätzvorgang wird eine Cr-Zr-Schicht in reiner Ar-Atmosphäre ( $p = 0,4$  Pa) abgeschieden. Die HF-Targetleistung beträgt 500 W und die Substrattemperatur 500 °C (im Falle der Temperaturreihe von Cr-Zr-O-Schichten die entsprechende eingestellte Substrattemperatur). Die Dicke dieser Schicht beträgt nominal 250 nm. Nach Abscheidung der Zwischenschicht wird die Blende zwischen Kathode und Probe gefahren und reines Ar durch ein Gemisch aus Ar und Reaktivgasen (siehe dazu auch Tab. 4) ersetzt. Im letzten Prozessschritt wird nun durch reaktive Abscheidung die Decklage mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung vorgenommen. Dafür betragen die Targetleistung weiterhin 500 W und der Druck von 0,4 Pa. Die Substrattemperatur beträgt 500 °C. Schichten auf Si-Substraten wurden ohne Haftvermittler abgeschieden (siehe Abb. 9 b)). Dafür wurde während des Ätzprozesses nach 5 min das reine Ar durch das Gemisch aus Ar und Reaktivgasen ersetzt. Die restlichen Prozessparameter wurden nicht verändert.

Im Folgenden werden die variierten Prozessparameter erläutert:

Cr-Zr-O: An Cr-Zr-O-Schichten wurde der Einfluss der Zusammensetzung (über den materialkombinatorischen Ansatz) sowie der negativen Substratvorspannung untersucht, die in 50 V-Schritten betragsmäßig von 0 V auf 200 V erhöht wurde. Die Substrattemperatur wurde konstant bei 500 °C gehalten. Bei den Schichten bei 0 V wurde zudem untersucht, ob eine geringere Substrattemperatur ausreicht, um kristalline Schichten abzuscheiden.

Cr-Zr-O-N: Schichten im System Cr-Zr-O-N wurden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung, des Reaktivgasflusses und des Drucks bei einer konstanten Substrattemperatur von 500 °C abgeschieden. In der ersten Versuchsreihe wurde der Gesamtgasdruck konstant gehalten (und damit auch die mittlere freie Weglänge konstant gehalten) und der Anteil des Sauerstoffes im Reaktivgasfluss  $Q_{O_2}$  ( $Q_{O_2} = \Phi_{O_2}/(\Phi_{O_2} + \Phi_{N_2}) \cdot 100$ , mit  $\Phi_{O_2}$ : Sauerstofffluss,  $\Phi_{N_2}$ : Stickstofffluss)

von 100 % auf 0 % verringert und entsprechend durch Stickstoff ersetzt. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Ar/O<sub>2</sub>-Gasfluss konstant gehalten und Stickstoff hinzugegeben, die mittlere freie Weglänge also variiert. Der Anteil im Reaktivgasfluss von N<sub>2</sub>  $Q_{N_2}$  ( $Q_{N_2} = \Phi_{N_2}/(\Phi_{O_2}+\Phi_{N_2})\cdot 100$ ) wurde von 0 % auf 92 % erhöht, womit auch der Gesamtgasdruck steigt. Der Ar/O<sub>2</sub>-Fluss wurde konstant gehalten. Die Zusammensetzung des Reaktivgasflusses und des Gesamtgasdrucks ist für die einzelnen Experimente in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4: Physikalische Prozessparameter zur Abscheidung der Dünnschichten im System Cr-Zr-O-N bei konstantem Druck, sowie konstantem Ar/O<sub>2</sub>-Fluss (bei steigendem Gesamtgasdruck).

Prozessparameter	$Q_{N_2}$ [%]	$p$ [Pa]	$\Phi_{ges}$ [sccm]	$\Phi_{Ar}$ [sccm]	$\Phi_{O_2}$ [sccm]	$\Phi_{N_2}$ [sccm]
<p>p konstant</p> <p><math>T_s = 500\text{ °C}</math></p> <p>P = 500 W</p>	0	0,40	43,9	35,1	8,8	0
	25	0,40	43,5	34,8	6,5	2,2
	50	0,40	42	33,6	4,2	4,2
	75	0,40	45,6	36,9	2,2	6,5
	88	0,40	43	34,4	1	7,6
	100	0,40	45,2	36,5	0	8,7
<p>Ar/O<sub>2</sub>-Fluss konstant</p> <p>p = 0,4 Pa bis 1,26 Pa</p> <p><math>T_s = 500\text{ °C}</math></p> <p>P = 500 W</p>	0	0,40	43,9	35,1	8,8	0
	25	0,43	46,9	35,1	8,8	3
	50	0,46	52,2	34,8	8,7	8,7
	75	0,6	69,6	34,8	8,7	26,1
	88	0,9	107,3	34,8	8,7	63,8
	92	1,26	143,5	34,8	8,7	100

Im folgenden Abschnitt werden einige wesentliche theoretische Grundlagen der Hochleistungskathodenzerstäubung erläutert. Bei diesem PVD-Verfahren werden Ionen aus einem Plasma auf die Oberfläche eines Targets beschleunigt und zerstäuben es. Nachdem die zerstäubten Teilchen das Plasma passiert haben und das Substrat erreichen, können sie mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf dem Substrat kondensieren und so mit der Zeit eine Schicht bilden. Durch einen ringförmigen Permanentmagneten hinter dem Target kann die Zerstäubungsausbeute erhöht werden.

Die Schichtabscheidung mittels Hochleistungskathodenzerstäubung erfolgt in einem Niederdruckplasma, dessen Druck unterhalb von 100 Pa liegt. Ein Plasma besteht aus einem Gemisch von freien Elektronen, Ionen und Neutralteilchen und ist quasineutral. Das bedeutet, dass außerhalb eines bestimmten Volumens um einen Ladungsträger (der Debye-Kugel) die Summe aller Ladungen null ist. Wird der Radius der Debye-Kugel, die Debye-Länge, unterschritten, dann kann ein Plasma nicht existieren. Durch das Anlegen einer Spannung zwischen zwei Elektroden kann durch zufällig existierende Elektronen ein kleiner Strom erzeugt werden. Mit ausreichend hoher Spannung kann das Elektron auf dem Weg zur Anode genug Energie aus dem Feld aufnehmen, um Atome oder Moleküle zu ionisieren. Die frei werdenden Elektronen können wiederum weitere Atome oder Moleküle ionisieren, so dass eine Elektronenlawine entsteht. Das Plasma brennt selbständig, wenn das Townsend-Kriterium erfüllt ist, also jedes Elektron auf seinem Weg zur Anode mindestens ein Atom oder Molekül ionisiert, also mindestens ein freies Elektron erzeugt. Das Kriterium ist bei der Durchbruchspannung erfüllt, die nach dem Paschen-Gesetz vom Produkt aus Druck und Elektrodenabstand abhängig ist. Durch eine Erhöhung der Stromstärke kann ein Bereich der anomalen Glimmentladung erreicht werden, in dem die Ionisation durch einen steilen Potentialverlauf vor der Kathode begünstigt wird. Die Stoßwahrscheinlichkeit im Gas hängt von der mittleren freien Weglänge der Teilchen ab, also der Distanz, die ein Teilchen zwischen zwei Stößen zurücklegen kann. Die mittlere freie Weglänge ist der Kehrwert aus dem Produkt der Teilchenanzahldichte im Gas und dem Wirkungsquerschnitt. Im Niederdruckplasma besitzen Elektronen, Ionen und Neutralteilchen aufgrund ihrer unterschiedlichen Massen unterschiedliche Temperaturen. Die Temperatur der Ionen liegt im Bereich der Gastemperatur, während die Elektronentemperatur ein Vielfaches davon beträgt. [182]

Die Erzeugung des Plasmas kann sowohl im Gleichspannungs- (DC) als auch im Wechselspannungsmodus (HF) erfolgen. Der Gleichspannungsmodus kann allerdings nur für leitende Targetmaterialien verwendet werden. Im HF-Modus können auch isolierende Targetmaterialien zerstäubt werden. Die Frequenz am Target beträgt 13,56 MHz und ist so groß, dass die Ionen der Frequenz nicht mehr folgen können. In der positiven Halbwelle werden also mehr Elektronen auf das Target beschleunigt, so dass dort eine negative Spannung entsteht und die Ionen quasi kontinuierlich zum Target beschleunigt werden. Trifft das Ion auf die Targetoberfläche, so kann es in Abhängigkeit seiner Energie drei unterschiedliche Zerstäubungsprozesse auslösen: einen Einzelstoß, eine Stoßkaskade oder einen thermischen Puls. Dabei werden durch die

teilweise Rückstreuung des Impulses Atome freigesetzt, die die Targetoberfläche verlassen können. Beim Zerstäubungsprozess entstehen hauptsächlich Atome, neben positiven und negativen Ionen, sowie Atomclustern. Die Zerstäubungsausbeute ist definiert als die Anzahl der herausgeschlagenen Teilchen pro auftreffendem Ion. Sie ist abhängig von der Energie, der Masse und dem Einfallswinkel der Ionen sowie der Masse, der Textur und der Temperatur des Targets. [182]

Durch das Anbringen eines Permanentmagneten hinter der Kathode kann die Anzahl der zerstäubten Teilchen zusätzlich erhöht werden. Durch die Überlagerung des elektrischen Feldes des Targets mit dem magnetischen Feld des Permanentmagneten kann die Elektronendichte durch zwei Driften ( $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$ ,  $q \cdot \text{grad} \mathbf{B} \times \mathbf{B}$ ) und je einen magnetischen Spiegel (in der Nähe der Pole) unterhalb der Kathode erhöht werden. [182]

Nachdem die zerstäubten Teilchen das Plasma passiert haben und die Substratoberfläche erreichen, werden sie entweder sofort reflektiert oder zunächst als Adatome lose gebunden. Die Adatome diffundieren auf der Oberfläche, wobei ihre Beweglichkeit abhängig von der Substrattemperatur, ihrer kinetischen Energie und der Wechselwirkung zwischen Adatom und Substratoberfläche ist. Durch die Anlagerung der Adatome an die Keime kommt es zum Keimwachstum und eine Schicht kann gebildet werden. Das Schichtwachstum wird zusätzlich von der Rauheit der Substrats sowie der Oberflächen- und Volumendiffusion der Schichtatome beeinflusst. Eine Beschreibung der Schichtstrukturbildung in Abhängigkeit vom Druck, der Substrattemperatur und der Schmelztemperatur des Metalls liefert z.B. das Strukturzonenmodell von Thornton [183] oder Anders [184]. [182]

Durch das Anlegen einer negativen Substratvorspannung kann das Schichtwachstum nachhaltig beeinflusst werden, wie z.B. das Strukturzonenmodell nach Anders [184] zeigt. Durch den Ionenbeschuss der Schichtoberfläche kann es zu einer Verdichtung des oberflächennahen Bereichs kommen oder zu einem Eindringen der Ionen in die Schicht, was zu einer Verzerrung des Gitters und zu einer Erhöhung der Eigenspannungen, Dichte und einer Abnahme der Korngröße führen kann [182]. Bei einer ausreichend hohen Energie der Ionen kann es zu einem Ätzprozess anstatt eines Aufwuchsprozesses kommen [184].

Beim Ionen-Ätzen wird eine Spannung an das Substrat angelegt, so dass Ionen aus dem Plasma extrahiert, auf die Substratoberfläche beschleunigt und so die Oberfläche des Substrats zer-

stäubt wird. Dieses Prinzip wird häufig vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess angewandt um etwaige Verunreinigungen der Substratoberfläche (z.B. eine natürliche Oxidschicht auf Si) zu entfernen. [182]

Neben dem Arbeitsgas können auch Reaktivgase in den Rezipienten eingelassen werden. Dadurch können auf kostengünstige Weise mit einem Target unterschiedliche Schichtzusammensetzungen realisiert werden. Die aus dem Target herausgelösten Teilchen können dabei auf drei unterschiedliche Weisen mit dem Reaktivgas reagieren [182]: Sie können bereits am Target ein Reaktionsprodukt bilden, so dass nicht das reine Kathodenmaterial, sondern ein Elementgemisch zerstäubt wird und sie können im Plasma (geringe Wahrscheinlichkeit) oder auf dem Substrat als schichtbildende Teilchen mit dem Reaktivgas reagieren. Das Modell von Berg et al. [185], [186] beschreibt diese komplexe Art der Prozessführung. Durch die Bildung von Reaktionsprodukten an der Targetoberfläche (Targetvergiftung) sinkt üblicherweise die Zerstäubungsausbeute des Targets, wobei jedoch die Beziehung zwischen Reaktivgasgehalt und Sputtererosionsrate nicht linear ist. Diese Beziehung beschreibt nach dem Modell von Berg et al. eine Hysterese, die durch teils interdependente Prozessparameter wie Targetmaterial, Art des Reaktivgases, Pumpgeschwindigkeit, Abstand Target-Substrat, Ionenstromdichte am Target und Größe des Targets unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Bei der Verwendung mehr als eines Reaktivgases tragen laut diesen Modells alle Reaktivgase zur Bildung von Reaktionsprodukten am Target und am Substrat bei. Zudem ist die Hysterese für DC-Prozesse ausgeprägter als für HF-Prozesse, wie auch z.B. Martin und Rousselot [187] für Chromoxid-Schichten gezeigt haben. Der Startpunkt sowie die Form der Hysterese sind abhängig von der Art des Reaktivgases, wie Barankova et al. [188] für Zerstäubungsprozesse in Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemischen gezeigt haben. In einer Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre ist die Abscheiderate im vergifteten Modus geringer als in einer Ar/N<sub>2</sub>-Atmosphäre, zudem fällt die Hysterese steiler ab. Je nach Zusammensetzung des Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Gemisches verändert sich die Form der Hysterese, im Extremfall derart, dass der vergiftete Modus trotz Rücknahme des N<sub>2</sub>-Flusses (bis auf 0 sccm) bestehen bleibt.

## 3.2 Charakterisierung des Schichtaufbaus und der Schichtphasen

Die Schichten wurden hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, der Morphologie, des Schichtaufbaus und der Phasen untersucht. Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) bestimmt. Die Schichtdicke wurde mittels eines Tast-

schnittverfahrens oder mit dem Kalottenschliffverfahren bestimmt. Zur Bestimmung der Morphologie wurde die Oberflächenprofilometrie und Rasterelektronenmikroskopie (REM) angewandt. Der Schichtaufbau wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Zur Bestimmung der Phasen in den Schichten wurden Röntgenfeinstrukturbeugung (XRD) in Bragg-Brentano-Geometrie, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Raman-Spektroskopie angewandt. Die Dichte der funktionalen Deckschichten wurde mittels Röntgenreflektometrie (XRR) bestimmt.

### 3.2.1 Analyse der elementaren Zusammensetzung

Zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) wurde ein Gerät des Typs Camebax Microbeam der Firma Cameca eingesetzt. Pro Probe wurden jeweils in der Mitte der Probe mindestens 6 Messungen durchgeführt und der Mittelwert gebildet. Für jede Messung wurde ein Feld von  $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$  abgerastert. Für alle Schichten wurden die Elemente Cr, Zr, O, N, Ar und C gemessen. Die zur Auswertung verwendeten Standards sind in Anhang 7.8 aufgeführt.

Die Elektronenstrahlmikroanalyse ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung im Oberflächenbereich einer Probe. Die Eindringtiefe des Elektronenstrahls beträgt in etwa  $1 \mu\text{m}$ , was in etwa auch der lateralen Ausdehnung des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche entspricht. Der Elektronenstrahl dringt mit einer hohen kinetischen Energie in die Probe ein (hier: 10 kV Anregungsspannung, 30 nA bis 50 nA Strahlstrom). Trifft ein Elektron mit einer ausreichend hohen Energie auf ein Elektron aus einer inneren Schale (z.B. K, L, M), kann dieses die Schale verlassen und eine Leerstelle entsteht (siehe Abb. 10 a)). Unter Abgabe charakteristischer Röntgenstrahlung kann ein Elektron aus einer höheren Schale auf die Leerstelle der niedrigeren Schale gehen (siehe Abb. 10 b)). Die Strahlung wird unterschieden, je nachdem in welcher Schale die Leerstelle entstanden ist. Da der Übergang aus unterschiedlichen Schalen erfolgen kann, besitzt diese Strahlung mehrere Linien. Die Wellenlänge der Linien ist charakteristisch für jedes Element. Standards mit bekannter Zusammensetzung werden ebenfalls gemessen und diese Messkurven anschließend mit denen der Probe verglichen. Durch einen Vergleich der Wellenlängen und Intensitäten der Probe mit denen der Standards kann die Zusammensetzung der Probe berechnet werden.

[189]

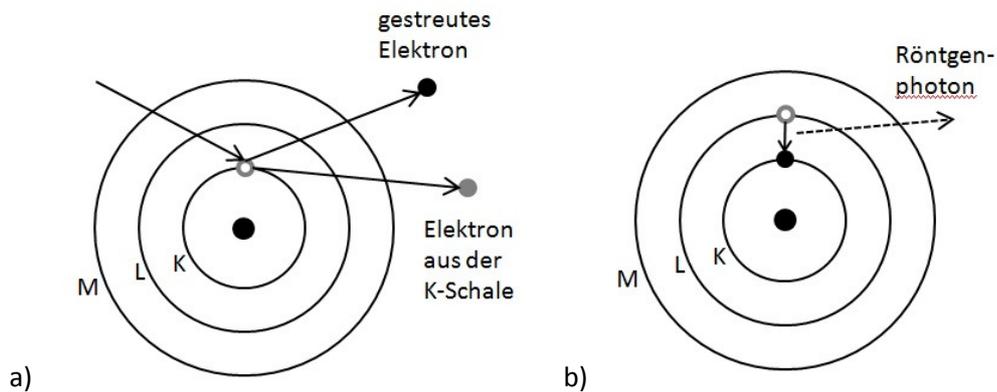


Abb. 10: Entstehung charakteristischer Röntgenstrahlung (nach [189]). a) Ein einfallendes Elektron löst ein Elektron aus der K-Schale unter Bildung einer Leerstelle heraus. b) Ein Elektron aus einer höheren Schale geht unter Abgabe charakteristischer Röntgenstrahlung auf eine niedrigere Schale über.

### 3.2.2 Bestimmung der Schichtdicke

Zur Bestimmung der Schichtdicke wurden zwei unterschiedliche Verfahren angewandt. Proben mit geringer Schichtdicke (auf Si-Substraten) wurden mit dem Tastschnittverfahren vermessen. Schichten auf Hartmetall wurden mittels Kalottenschliffverfahren untersucht.

Für das Tastschnittverfahren (schematisch dargestellt in Abb. 11 a)) wurde ein Oberflächenprofilometer des Typs Tencor-P10 der Firma KLA Tencor verwendet. Der Prüfkörper (Diamantspitze, Spitzenradius  $5\ \mu\text{m}$ ) fährt mit einer Geschwindigkeit von  $100\ \mu\text{m/s}$  und einer Last realisiert durch ein Gewicht von  $5\ \text{mg}$  über die Probenoberfläche. Um das Tastschnittverfahren anwenden zu können, wurde vor dem Beschichtungsvorgang ein Teil der Probe abgedeckt, sodass dieser Teil des Substrats nicht beschichtet wurde. Anschließend wurde die Abdeckung entfernt, sodass der Höhenunterschied zwischen Schichtoberfläche und Substratoberfläche mit einer Diamantspitze gemessen werden konnte. Die Diamantspitze fährt über die Probe und nimmt den Höhenunterschied auf, der dann grafisch aus dem aufgenommenen Profil ermittelt werden kann. Wurden die präparierten Substrate vor dem Beschichtungsvorgang angeätzt, so muss der dadurch entstehende Höhenunterschied bei der Auswertung des Höhenprofils berücksichtigt werden, wie Abb. 11 a) zeigt.

Die Schichtdicke  $t_f$  ergibt sich aus

$$t_f = t_1 + t_2 \quad (3.1)$$

Mit  $t_1$  als der gemessene Höhenunterschied und  $t_2$  als Höhenunterschied zwischen dem angeätzten Teil des Substrats und dem abgedeckten Teil des Substrats.

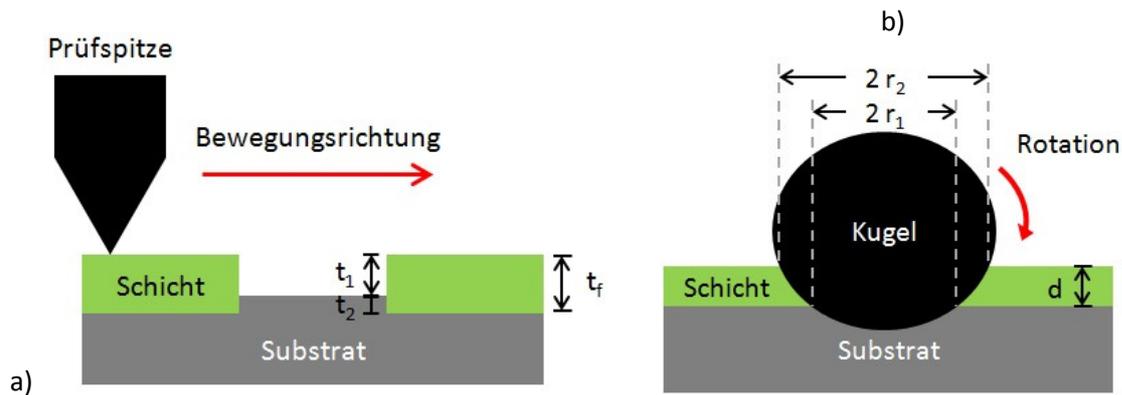


Abb. 11: Schemata der beiden angewandten Verfahren zur Schichtdickenbestimmung. a) Tastschnittverfahren: Der Prüfkörper mit Diamantspitze fährt über die Probenoberfläche und nimmt das Höhenprofil auf. b) Kalottenschliffverfahren: Der Querschnitt zeigt den Materialabtrag durch die Kugel.

Für das Kalottenschliffverfahren wurde ein Calotester der Firma LSRH verwendet. Eine Kugel aus 100Cr6 mit einem Durchmesser von 30 mm dreht sich mit einer Geschwindigkeit von ca. 6 Umdrehungen/s mit der Drehachse parallel zur Probenoberfläche (durchschnittliche Dauer ca. 6 s bis 8 s) wie in Abb. 11 b) dargestellt. Die rotierende Kugel schleift mithilfe von Diamantpaste eine Kalotte in die Oberfläche, die anschließend mit einem Lichtmikroskop der Firma Leitz geometrisch vermessen wird. In der Projektion im Lichtmikroskop ergibt sich für jede angeschliffene Schicht und das Substrat ein Kreis. Anhand der Radien zweier solcher Kreise  $r_1$  und  $r_2$  sowie dem Radius der Kugel  $r_k$  kann die entsprechende Schichtdicke  $t_f$  berechnet werden:

$$t_f = \sqrt{r_k^2 - r_1^2} - \sqrt{r_k^2 - r_2^2} \quad (3.2)$$

Der Wert der Schichtdicke wurde aus den Ergebnissen von 5 Messungen gemittelt.

### 3.2.3 Oberflächentopographie

Die Oberflächenrauheit einer Probe wurde mittels eines Oberflächenprofilometers des Typs KLA Tencor-P10 ermittelt. Dazu wurde die Oberfläche der Probe auf einer festgelegten Strecke von 4 mm und einer Geschwindigkeit von 200  $\mu\text{m/s}$  (Last 1 mg) abgefahren und das Profil aufgenommen. Die Rauheitswerte der Einzelmessungen wurden dann anhand des aufgenommenen Profils von der Messsoftware berechnet. Pro Probe wurden 5 Einzelmessungen in einem Abstand von je 2 mm durchgeführt und der Mittelwert aus den einzelnen Rauheitswerten gebildet.

Die Bestimmung der Oberflächenrauheit ist in DIN EN ISO 4287:2010-07 beschrieben. Ein schematisches Oberflächenprofil ist in Abb. 12 dargestellt. Laut Norm steht  $R_p$  für die Höhe der größten Profilspitze und  $R_v$  für die Tiefe des größten Profiltals. Die Gesamthöhe des Profils  $R_t$  ergibt sich aus der Summe der Beträge dieser beiden Werte. Das arithmetische Mittel  $R_a$  (auch Mittenrauwert) ergibt sich aus der Integration der Profilkurve:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |Z(x)| dx \quad (3.3)$$

l: Länge der Einzelmessstrecke

x: Messpunkte entlang der Messtrecke

Z(x): Ordinatenwert (Höhe des gemessenen Profils)

Langwellige und kurzwellige Profilanteile können durch die Anwendung von Profilfiltern digital eliminiert werden.

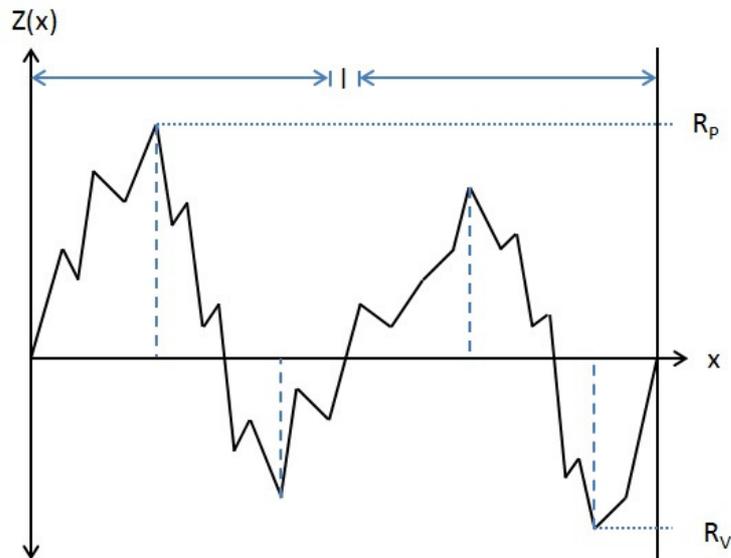


Abb. 12: Schema des Oberflächenprofils der Messstrecke I.  $R_p$  steht für die Höhe der größten Profilspitze und  $R_v$  für die Tiefe des größten Profiltals. (nach DIN EN ISO 4287:2010-07)

### 3.2.4 Abbildungen der Probenoberfläche

Mittels Rasterelektronenmikroskopie können stark vergrößerte Abbildungen der Probenoberfläche aufgenommen werden. Dazu wurde ein FEI XL 30S Rasterelektronenmikroskop verwendet, mit dem Aufnahmen der Schichtoberfläche und des Querschnitts von Bruchproben gemacht wurden. Anhand der Abbildungen kann dann eine qualitative Aussage über die Oberflächentopographie oder das Bruchverhalten abgeleitet werden. Es wurde eine bis zu 25.000-fache Vergrößerung verwendet. Aufgrund der isolierenden Eigenschaften der Zr-reichen funktionalen Deckschichten sind in den Aufnahmen dieser Proben Aufladungseffekte zu sehen.

In einem Rasterelektronenmikroskop wird die Probenoberfläche mit einem Elektronenstrahl abgerastert und über die damit erzeugten Signale ein Bild erzeugt. Der Strahlengang in einem Rasterelektronenmikroskop ist schematisch in Abb. 13 dargestellt. Der Elektronenstrahl wird auf die Anode beschleunigt und über ein Linsensystem (Kondensorlinse und Objektivlinse) auf die Probenoberfläche fokussiert. Durch die Interaktion des Elektronenstrahls mit der Probe entstehen unterschiedliche Signale aufgrund von rückgestreuten Elektronen, Sekundärelektronen, Auger-Elektronen, Röntgenstrahlung (charakteristische Röntgenstrahlung und Röntgenbremsstrahlung) und Kathodenlumineszenz. Diese Signale werden mit den jeweiligen Detektoren aufgenommen. Durch eine variable Arbeitslänge der Objektivlinse kann sichergestellt werden, dass die Signale detektiert werden. Die Ablenkspulen beeinflussen die Positionierung

des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche, so dass die Probe abgerastert werden kann. Die detektierten Signale werden anschließend zu Bildpunkten verarbeitet und zu einem vollständigen Bild zusammengesetzt. [190]

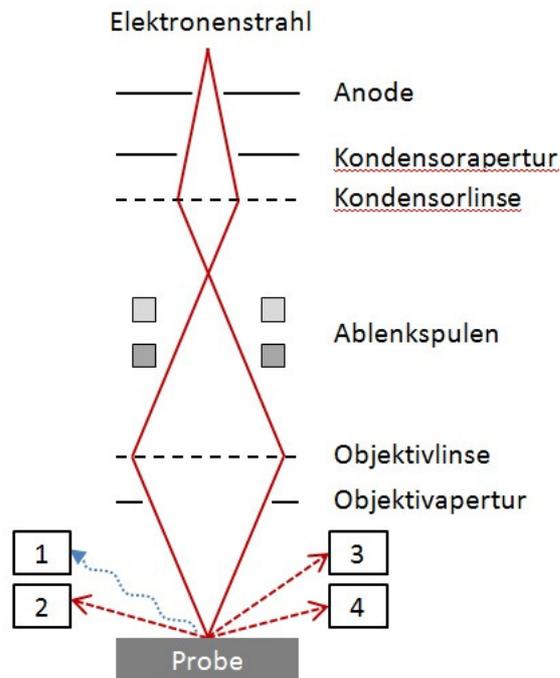


Abb. 13: Schema des Strahlengangs der Elektronen in einem Rasterelektronenmikroskop (nach [190]). Der Elektronenstrahl wird durch ein Linsensystem (Kondensorlinse und Objektivlinse) auf die Probenoberfläche fokussiert. Die Ablenkspulen lenken den Strahl über die Oberfläche. Detektoren nehmen die Signale auf, die durch Röntgenstrahlung und Kathodenlumineszenz (1), Auger-Elektronen (2), rückgestreute Elektronen (3) und Sekundärelektronen (4) entstehen.

### 3.2.5 Phasenbestimmung mittels Röntgendiffraktometrie

Um die Phasenbildung zu untersuchen, wurden die Proben (siehe Tab. 3) mittels Röntgenfeinstrukturbeugung in Bragg-Brentano-Geometrie untersucht. Dazu wurde ein Liniendetektor des Typs Meteor 1D der Firma Dectris Ltd und eine Cu-Anode des Typs C3000 der Firma Seifert auf einem MZ IV Goniometer der Firma Seifert eingesetzt. Der gewählte Messbereich beträgt  $10^\circ$  -  $100^\circ$  bei einer Schrittweite von  $0,01^\circ$  und 120 s Standzeit bei 60 parallelen Messungen. Die Darstellung der Diffraktogramme in dieser Arbeit bezieht sich in der Regel auf einen kleineren Messbereich, wenn dabei keine relevanten Messsignale ausgelassen werden. Die Anode wird

mit 30 keV betrieben und erzeugt  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,5406 nm und  $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,5444 nm.

Die Röntgenfeinstrukturbeugung beruht auf der Bragg-Bedingung (Abb. 14, Formel 3.4), bei der die hohe Periodizität eines Gitters ausgenutzt wird. Die Röntgenstrahlen werden an den Netzebenen gebeugt und zeigen konstruktive Interferenz, wenn der Gangunterschied (in Abb. 14 Wegunterschied zwischen der oberen und unteren der Welle) dem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht.

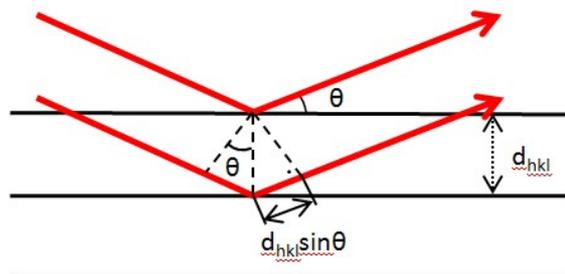


Abb. 14: Schema der Bragg-Bedingung, bei der die Röntgenstrahlen konstruktive Interferenz zeigen, wenn der Gangunterschied dem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge entspricht.

Die Formel für die Bragg-Bedingung kann aus Abb. 14 abgeleitet werden:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.4)$$

mit

- $d_{hkl}$ : Abstand der Netzebenen hkl
- $\theta$ : Beugungswinkel zwischen Strahl und Netzebene
- n: Ordnung
- $\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

Die unterschiedlichen Intensitäten werden mit dem Liniendetektor aufgenommen und im Röntgendiffraktogramm in Abhängigkeit vom doppelten Beugungswinkel  $\theta$  aufgetragen. Jedes Material besitzt ein charakteristisches Diffraktogramm, wodurch das Material und dessen Phase identifiziert werden können. Zur Phasenidentifikation wurde das Diffraktogramm mit den theoretischen Beugungsdaten, den sogenannten PDFs (Pulverbeugungsdaten (Powder Diffraction Files)) des ICDD (Internationales Zentrum für Diffraktionsdaten (International Centre for Diffraction Data)), verglichen. Anhand des Diffraktogramms können weitere Informatio-

nen abgeleitet werden [191]. Aus dem Beugungswinkel und den Millerschen Indizes können die Gitterparameter und daraus das Volumen der Elementarzelle berechnet werden. Abweichungen von der theoretischen Elementarzelle ergeben sich z.B. aus der Verschiebung eines Reflexes aus seiner theoretischen Position. Eine Verschiebung des Beugungsreflexes zu kleineren Beugungswinkeln bedeutet in den meisten Kristallsystemen sinkende Gitterparameter und damit ein sinkendes Volumen der Elementarzelle. Mit dem Beugungswinkel und der Halbwertsbreite eines Reflexes kann die Korngröße berechnet werden.

Mit der Formel von Scherrer [192]

$$B = \frac{K\lambda}{L \cos \frac{2\theta}{2}} \quad (3.5)$$

mit

- B: Halbwertsbreite des Reflexes
- K: numerische Konstante (0,93)
- $\lambda$ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung
- L: lineare Dimension des Korns
- $\theta/2$ : Bragg-Winkel

lässt sich anhand der Halbwertsbreite und des Beugungswinkels des Reflexes im Diffraktogramm die Korngröße abschätzen. Eine hohe Halbwertsbreite bedeutet eine geringe Korngröße. Sehr feinkörnige oder amorphe Phasenanteile können anhand eines Röntgendiffraktogramms nicht identifiziert werden. Effekte von Eigenspannungen, die sich auf die Position und Halbwertsbreite eines Intensitätsmaximums auswirken, wurden in dieser Arbeit vernachlässigt.

Zur Verifizierung der Phase, Berechnung der Gitterparameter und Korngrößen wurde in dieser Arbeit das Analyse-Programm MAUD verwendet [193], [194]. Dieses Programm wendet das Verfahren der Rietveld-Verfeinerung an [195]. Es handelt sich dabei um eine Anpassungsmethode der kleinsten Quadrate, bei der eine simulierte Intensitätsverteilung an die reale Intensitätsverteilung angepasst wird. Um die Intensität zu berechnen, muss ein Strukturmodell vorgegeben werden. Des Weiteren werden bei der Berechnung Beugungs-, Instrumenten- und Probeneffekte berücksichtigt. Grundsätzliche kristallographische Informationen sind in einer internationalen Datenbank, der COD (Crystallography Open Database) [196], verfügbar und in entsprechenden Datensätzen, den cif-Dateien (englisch: crystallographic information file),

geordnet. Eine cif-Datei enthält Informationen zu den Gitterparametern, Volumen der Elementarzelle, Dichte, Raumgruppe, Symmetrieoperationen und Angaben zur Elementarzelle (Art, Anzahl und Position der Atome). Die Referenzen der Strukturdaten, die in dieser Arbeit verwendet wurden, sind in Tab. 5 aufgeführt. Um Beugungs- und Instrumenteneffekte, wie z.B. Reflexe durch  $\text{Cu}_{K\beta}$ -Strahlung oder Linienverbreiterung, auszuschließen, wurde mit MAUD eine Kalibrierungsdatei basierend auf einer Referenzmessung mit Si-Pulver erstellt. In dieser Arbeit wurden mit dem Rietveld-Verfahren nur die Gitterparameter und Korngrößen berechnet. Für die weitere Analyse, wie z.B. die Besetzung und Position der Gitterplätze, Bestimmung der Mikrodehnung oder der Volumenanteile der einzelnen Phasen, war die experimentelle Datenbasis nicht gegeben. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit die Rietveld-Verfeinerung als vereinfachte Rietveld-Verfeinerung bezeichnet und bezieht sich auf die Bestimmung der Gitterparameter und Korngrößen. Aufgrund der großen Halbwertsbreite, geringen Intensität und Anzahl der Reflexe in den Diffraktogrammen konnten nicht alle Diffraktogramme mit MAUD ausgewertet werden.

Tab. 5: Referenzen der in dieser Arbeit verwendeten cif-Dateien aus der COD zur Bestimmung der Gitterparameter und Korngrößen mittels des Programms MAUD.

Material	Referenz
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Newnham und De Haan [18]
t- $\text{CrO}_2$	Baur und Khan [197]
m- $\text{ZrO}_2$	Smith und Newkirk [54]
t- $\text{ZrO}_2$	Teufer [55]
c- $\text{ZrO}_2$	Wyckoff [19]
kfz-CrN	Wyckoff [19]
WC	MAUD
Cr	MAUD

In Abb. 15 ist als Beispiel eine Anpassung mit MAUD für das Diffraktogramm einer r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht auf HM mit zwei Zwischenschichten (Cr und Cr-Zr) dargestellt. Das untere Diagramm zeigt die Differenz zwischen gemessenem und angepasstem Diffraktogramm. Für die Berechnung wurde die Original ASCII-Datei der Messung verwendet und die entsprechenden cif-Dateien geladen. Nach einer groben Anpassung des Untergrunds und der Intensität kann das theoretische Diffraktogramm berechnet werden. Anhand der angepassten cif-Datei für das

Substratmaterial wurde das gemessene Diffraktogramm anhand dieser Reflexe ausgerichtet. Dies garantiert einen gleichen Bezugspunkt für alle Anpassungen. Anschließend können über den Hilfsassistenten oder manuell die Gitterparameter und die Korngröße automatisch angepasst werden. Aufgrund der Texturierung der Schichten wurde in den Objekteigenschaften der entsprechenden Phasen die Option „zufällige Textur“ ausgewählt. Durch mehrfache Iterationen des Programms während der einzelnen Schritte wird das theoretische Diffraktogramm dem gemessenen angenähert.

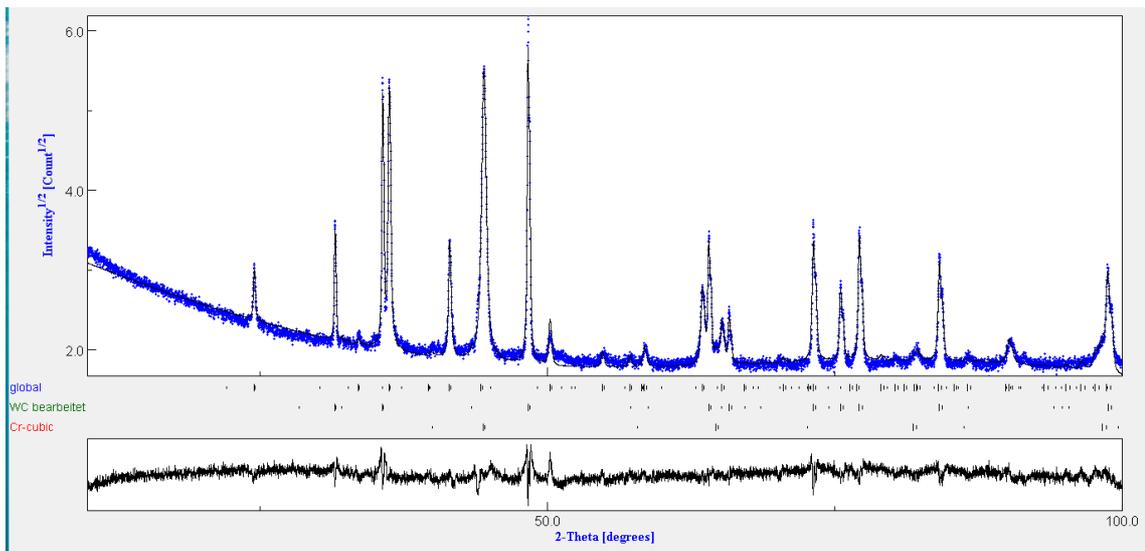


Abb. 15: Anpassung des Röntgendiffraktogramms einer r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung und dem Programm MAUD (oberes Diagramm). Das untere Diagramm zeigt die Abweichung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Diffraktogramm.

Bevor die Reflexe in den Diffraktogrammen indiziert wurden, wurden Messungen an einem unbeschichteten Hartmetall-Substrat sowie dem Substrat mit den Zwischenschichten gemacht. Durch einen anschließenden Vergleich der entsprechenden Diffraktogramme können somit die Reflexe, die zur funktionalen Deckschicht gehören, leichter identifiziert werden. Das Diffraktogramm eines unbeschichteten Substrates ist in Abb. 16 zu sehen. Es konnten Reflexe der WC-Phase, der Co-Phase und Phasenanteile von NbC und TaC zugeordnet werden. Dazu wurden die PDF-Nummern 15-1047 (WC), 15-806 (Co), 38-1364 (NbC) und TaC (35-801) verwendet. Von den Reflexen der Zwischenschichten (in Abb. 16 nicht dargestellt) kann in den Diffraktogrammen in der Regel nur der (110)-Reflex der kubischen Cr-Phase bei 44,4° beobachtet werden.

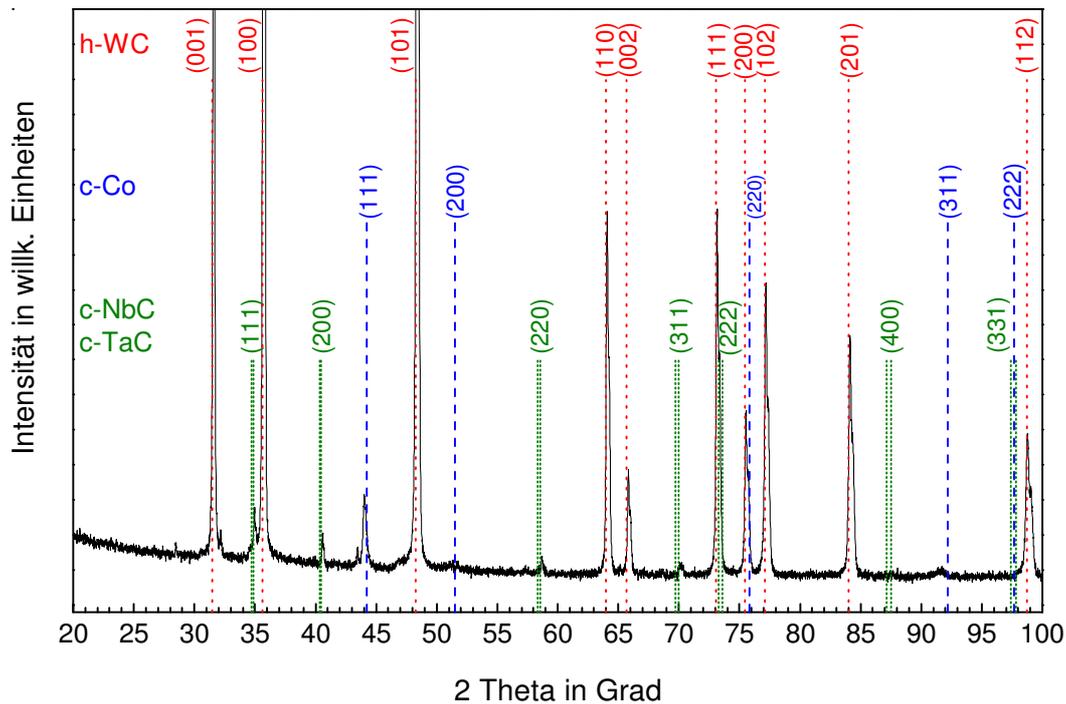


Abb. 16: Diffraktogramm eines unbeschichteten Hartmetallsubstrats (aus Kapitel 3.1.1). Zusätzlich wurden die theoretischen Positionen der Reflexe von WC, Co und NbC und TaC aufgetragen. (h: hexagonal, c: kubisch)

### 3.2.6 Phasenbestimmung mittels Transmissionselektronenmikroskopie

Ausgewählte speziell präparierte Proben wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Dazu wurde ein FEI Tecnai Elektronenmikroskop eingesetzt. Der Elektronenstrahl wird mit einer Energie von 200 keV erzeugt, um Aufnahmen im Hellfeld-, Dunkelfeldmodus und Beugungsmodus zu ermöglichen. Diese ermöglichen z.B. eine Aussage über das Kornwachstum, die Wachstumsrichtung und den Schichtaufbau. Das Beugungsbild stellt eine 360°-Aufnahme der Beugungsreflexe dar, so dass auch Reflexe beobachtet werden können, die aufgrund einer Texturierung der Schicht in den Röntgendiffraktogrammen nicht beobachtet werden können. Zusätzlich wurden hochlösende TEM-Aufnahmen angefertigt, die eine Abbildung der Netzebenen ermöglicht.

Zwei beschichtete Proben (siehe Tab. 3) werden mit einem Zweikomponentenkleber an der Probenoberfläche in einem Röhrchen zusammengeklebt und anschließend in ca. 300 µm dicke Scheiben gesägt (Querschnittspräparation). Im nächsten Schritt wird die Dicke einer Scheibe

durch Schleifen auf ca. 100  $\mu\text{m}$  und anschließendes beidseitiges Kugelschleifen (Dimpeln) bis auf eine Dicke in der Probenmitte von ca. 15  $\mu\text{m}$  verringert. Durch abschließendes Ätzen mit einem Ar-Ionen-Strahl wird die Probe auf eine Dicke kleiner 100 nm gebracht. Dieser geringe Wert ist erforderlich damit die Probe vom Elektronenstrahl durchdrungen werden kann.

Das Schema eines Transmissionselektronenmikroskops im Beugungsmodus ist in Abb. 17 dargestellt. Der Elektronenstrahl wird durch Kondensorenlinse fokussiert und monochromatisiert. Der Strahl durchdringt dann die Probe, wobei ein Teil der Elektronen gebeugt wird. Hinter der Objektivlinse entsteht ein vergrößertes Abbild der Probe. Durch eine Zwischenlinse und eine Projektivlinse wird das Abbild weiter vergrößert und auf einen Leuchtschirm geworfen. Durch eine Apertur, die sich zwischen der Abbildungsebene und Objektivlinse befindet (in der hinteren Brennebene der Objektivlinse), kann der Abbildungsmodus ausgewählt werden. Im Hellfeldmodus wird die Apertur so positioniert, dass nur die ungebeugten Elektronen abgebildet werden. Im Dunkelfeldmodus werden von der Apertur nur bestimmte gebeugte Elektronen durchgelassen, die vorher anhand ihres Beugungsreflexes im Beugungsbild ausgewählt wurden. Um ein Beugungsbild zu erhalten, wird eine Zwischenapertur in der Abbildungsebene verwendet, wodurch ein bestimmter Bereich der Probe ausgewählt werden kann. Zusätzlich muss die Fokusebene der Zwischenlinse von der Abbildungsebene auf die hintere Brennebene der Objektivlinse verändert werden. Die Objektivapertur wird in diesem Modus nicht benötigt. Im hochauflösenden Modus wird die Interferenz zwischen gebeugtem und ungebeugtem Elektronenstrahl ausgenutzt. Die Apertur muss deutlich größer sein, um den ungebeugten Strahl und mindestens einen gebeugten Strahl zu erfassen. [191]

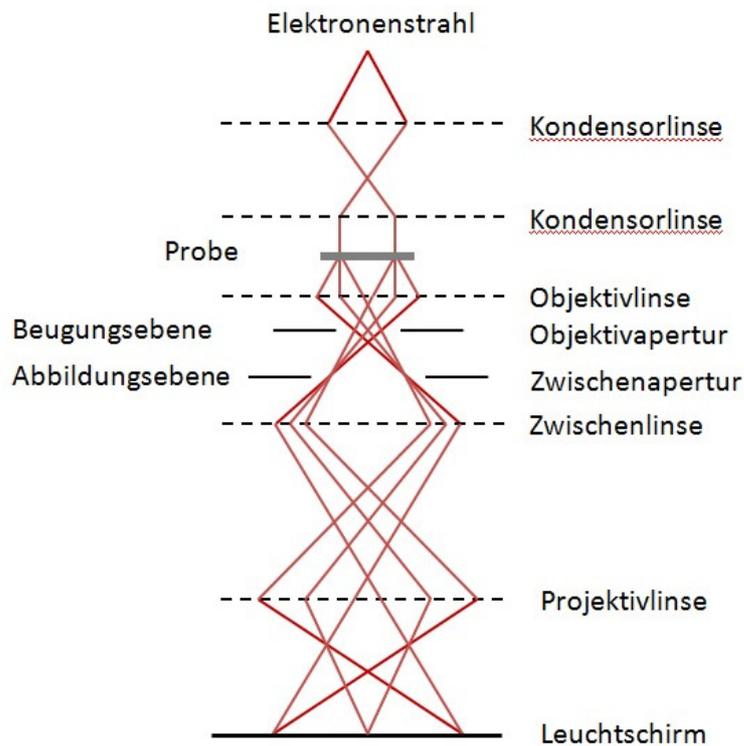


Abb. 17: Schema eines TEMs im Beugungsmodus (nach [191]). Im Vergleich zum Hellfeld- und Dunkelfeldmodus wird zusätzlich eine Zwischenapertur eingefügt, mit der man einen bestimmten Bereich der Probe auswählen kann. Die Fokusebene der Zwischenlinse liegt in der hinteren Brennebene (Beugungsebene) der Objektivlinse.

### 3.2.7 Untersuchung der Struktur und Bindungseigenschaften

Um weitere Informationen über die Struktur und die Bindungseigenschaften der Schichten zu erhalten, wurden von ausgewählten Proben Raman-Spektren aufgenommen. Dazu wurde ein Renishaw System 1000 mit einem Ar-Ionen-Laser (Wellenlänge 514,5 nm) von Spectra Physics Mod. verwendet. Die Raman-Spektren wurden im relevanten Bereich der Wellenzahl von 160 – 1000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen. Die Wellenzahl von 160  $\text{cm}^{-1}$  ist bei diesem System die niedrigste Wellenzahl, die technisch möglich ist. Die eingestellte Laserleistung betrug 12,5 mW bei einer Messdauer von 300 s. Die Intensitätsmaxima aufgrund von Höhenstrahlung wurden mit dem Programm Pydespike aus den Spektren entfernt [198].

Bei der Raman-Spektroskopie wird die Energiedifferenz aufgenommen, die bei einer inelastischen Streuung von Laserphotonen an z.B. Atomen oder Ionen im Gitter entstehen kann. Dabei ist die Entstehung oder Vernichtung eines Phonons mit einer Änderung der Polarisierbarkeit gekoppelt. Bei der Wechselwirkung der Laserphotonen mit den Gitteratomen

kann die Energie des Photons absorbiert werden und ein virtuelles Energieniveau entsteht, wie Abb. 18 zeigt. Bei einer elastischen Streuung, der sogenannten Rayleigh-Streuung, ist die Energie des ungestreuten und gestreuten Photons gleich. Bei einer inelastischen Streuung wird ein Photon mit niedrigerer oder höherer Energie emittiert. Hierbei handelt es sich um die Stokes- und Anti-Stokes-Streuung. Bei der Stokes-Streuung erfolgt die Anregung in das virtuelle Energieniveau aus einem nichtangeregten Zustand. Das gestreute Photon besitzt eine niedrigere Energie und ein Phonon mit der entsprechenden Energiedifferenz wird erzeugt. Bei der Anti-Stokes-Streuung erfolgt die Anregung aus einem bereits angeregten Energiezustand. Durch die Vernichtung eines Phonons besitzt das gestreute Photon eine höhere Energie als das ungestreute Photon. Die Intensität der Anti-Stokes-Strahlung ist geringer als die der Stokes-Strahlung, da der Ausgangszustand bereits angeregt sein muss. [199]–[201]

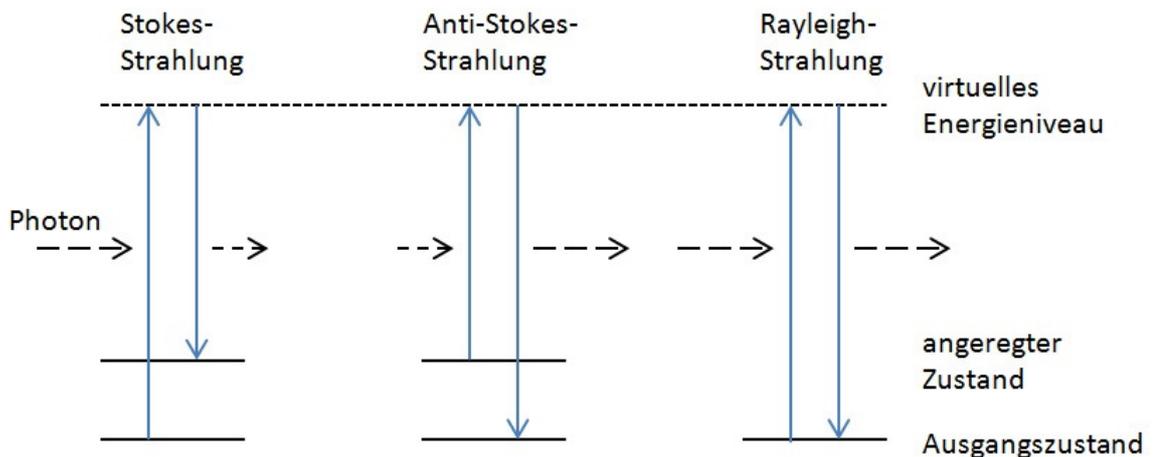


Abb. 18: Schematische Darstellung der drei Strahlungsarten bei der Raman-Streuung: Stokes-Strahlung, Anti-Stokes-Strahlung und Rayleigh-Strahlung (nach [201]).

Insgesamt gibt es im Kristall  $3n-3$  ( $n$ : Anzahl der Atome in der primitiven Elementarzelle) optische Normalschwingungen. Die Bezeichnung dieser Schwingungen erfolgt nach den möglichen Symmetrieoperationen im Kristallgitter, wie in

Tab. 6 dargestellt ist. Wenn ein Inversionszentrum vorhanden ist, dann ist die Normalschwingung Raman-aktiv und IR-inaktiv. [199], [201]

Tab. 6: Symbole und Beschreibung der Normalschwingungen im Kristallgitter (wie in [199] beschrieben).

Symbol	Beschreibung
A	Symmetrisch bezüglich der Hauptsymmetrieachse
B	Antisymmetrisch bezüglich der Hauptsymmetrieachse
E	Zweifach entartet bezüglich der Hauptsymmetrieachse
T, F	Dreifach entartet bezüglich der Hauptsymmetrieachse
g (tiefgestellt)	Symmetrisch bezüglich des Symmetriezentrums
u (tiefgestellt)	Antisymmetrisch bezüglich des Symmetriezentrums
1, 2, 3 (tiefgestellt)	Symmetrisch oder Antisymmetrisch bezüglich der Rotationsachse $C_n$ oder der Inversionsachse $S_n$

Bei einer hohen Intensität und geringen Halbwertsbreite der Banden im Spektrum besteht die Möglichkeit, das Spektrum anzupassen. Dazu wurde die Software GRAMS/AI von Thermo Scientific verwendet. Bei der Anpassung werden die Banden durch einzelne Signalkurven nachgebildet, wie in Abb. 19 anhand eines Raman-Spektrums eines  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Einkristalls zu sehen ist. Bei einer perfekten Anpassung stimmt die Summe der Signalkurven mit dem gemessenen Spektrum überein. Die Form der Signalkurve wurde anhand der Si-Referenz erstellt und besteht zu 72 % aus einer Gaußkurve und zu 28 % aus einer Lorentzkurve. Die Halbwertsbreite, Intensität und Raman-Verschiebung der entsprechenden Banden wurden für jede einzelne Signalkurve angepasst.

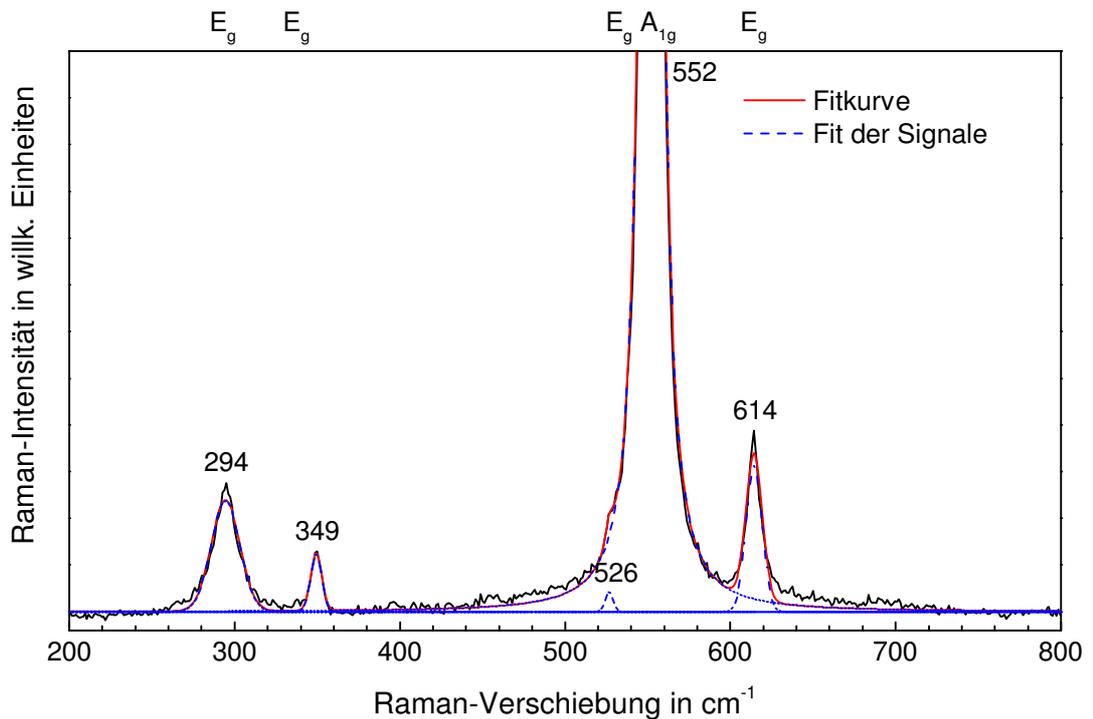


Abb. 19: Angepasstes Raman-Spektrum eines  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Einkristalls (0001) der Firma Evochem. Die gepunkteten Kurven stellen die einzelnen Signalanpassungen der unterschiedlichen Moden dar.

### 3.2.8 Bestimmung der Dichte

Um die Dichte der Schichten zu bestimmen, wurden XRR-Messungen vorgenommen und die aufgenommenen Reflektivitätskurven anschließend angepasst. Für die XRR-Messung wurde eine Röntgenanlage des Typs 3003 PTS der Firma Seifert mit einem Vierkreisgoniometer des Typs MZ VI der Firma Seifert und einem Szintillationsdetektor des Typs 25BD 2,5 der Firma Scionix, Holland, eingesetzt. Die Röntgenstrahlung wurde durch eine Cu-Röhre erzeugt. Es wurde ein Bereich von  $0,2^\circ - 2^\circ$  mit einer Schrittbreite von  $0,005^\circ$  und 20 s Haltezeit gemessen. Die Röhre wurde mit einer Energie von 40 keV und einem Strom von 40 mA betrieben.

Die Röntgenreflektometrie nutzt die Totalreflexion von Materialien bei kleinen Winkeln aus [202]: Ein flach einfallender Röntgenstrahl wird so lange von der Oberfläche eines Materials totalreflektiert bis ab einem kritischen Winkel  $\theta_c$  der Röntgenstrahl in das Material eindringt.

Anhand dieses kritischen Winkels und dem Modul des Wellenvektortransfers  $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$  kann auf die Elektronendichte des Materials  $\rho_e$  geschlossen werden.

$$q_c = 3,75 \cdot 10^{-2} \sqrt{\rho_e} \quad (3.6)$$

Eine Reflektivitätskurve lässt sich in drei Bereiche unterteilen [202]:

$q < q_c$ : Plateau bei totaler Reflexion

$q = q_c$ : sehr steiler Abfall

$q > 3q_c$ : verläuft nun mit  $1/\theta^4$

Der Übergang zwischen vollständiger Reflexion und vollständigem Eindringen wird von der Grenzflächenrauheit beeinflusst. Eine hohe Grenzflächenrauheit führt zu einem schnellen Abfall der Reflektivitätskurve, während eine geringe Grenzflächenrauheit zu einem geringen Abfall führt. Besteht das Material aus einem Mehrlagenverbund, so sind in der Reflektivitätskurve zusätzlich Oszillationen zu sehen. Betrachtet man den einfachsten Fall eines Mehrlagenverbundes: Luft – Schicht – Substrat, so entstehen die Oszillationen durch konstruktive Interferenz der an den Grenzflächen reflektierten Strahlen. Anhand der Abstände der Oszillationen lässt sich somit auch die Schichtdicke bestimmen. [202]

Zur Anpassung der Reflektivitätskurve wurde das Programm Analyze der Firma Seifert verwendet. Anhand der chemischen Zusammensetzung der Schichten (hier bestimmt mit ESMA) wird aus der Elektronendichte die Massendichte der Schichten berechnet. In einem iterativen Prozess wird durch Verfeinerung der Oberflächenrauheit, der Schichtdicke als auch der Dichte ein berechneter Intensitätsverlauf dem gemessenen Intensitätsverlauf angepasst.

Bei den zum Vergleich angegebenen theoretischen Dichtewerten aus den entsprechenden PDFs handelt es sich laut ICDD um aus Röntgenmessungen berechnete Werte (siehe [203]).

### 3.3 Charakterisierung der Schichteigenschaften

Die abgeschiedenen Schichten wurden hinsichtlich ausgewählter mechanischer Eigenschaften untersucht. Härtemessungen wurden mit einem Mikroindenter in Vickers-Geometrie vorgenommen. Aus der sich ergebenden Last-Eindringkurve wurde der reduzierte Elastizitätsmodul bestimmt. Die Schichteigenspannung wurde aus der Durchbiegung eines beschichteten Substrats im Vergleich zur Durchbiegung eines unbeschichteten Substrats ermittelt.

### 3.3.1 Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul

Die Härte ist der Widerstand eines Materials gegen das Eindringen eines Prüfkörpers. Für diese Arbeit wurden ausschließlich instrumentierte Eindringprüfungen mit einem Mikroindenter vorgenommen. Für die Bestimmung der Härte von Beschichtungen auf Hartmetallsubstraten wurde ein CSM-MCT-Z-AE Kombitester von CSM Instruments verwendet. Die Auswahl der Messparameter erfolgte in Anlehnung an die Norm prEN ISO 14577-1:2012 (D). Aufgrund der unterschiedlichen Schichtdicken wurde keine vordefinierte Last verwendet, sondern eine vordefinierte Eindringtiefe. Sie betrug  $1/7$  der Schichtdicke der funktionalen Decklage (im Vergleich zu  $1/10$  in der Norm), um Einflüsse der Oberflächenrauheit auf die Härtemessung zu reduzieren. Es wurden je 9 Eindrücke mit einem Vickers-Diamanten bei einer Haltezeit von 30 s vorgenommen. Die Eindringgeschwindigkeit (Eindringtiefe/Zeit) betrug das Doppelte der vordefinierten Eindringtiefe pro Minute (Gesamtdauer 30 s), so dass die Zeit der Kraftaufbringung die Haltezeit nicht übersteigt. Die Rücknahmegeschwindigkeit beträgt das Vierfache der vordefinierten Eindringtiefe pro Minute (Dauer 15 s) und ist damit höher als die Eindringgeschwindigkeit. Anschließend wurden die Härte und der reduzierte Elastizitätsmodul über die Messungen gemittelt, wobei fehlerhafte Messungen (z.B. bei Indentierung eines Oberflächen-defekts) bei der Berechnung nicht beachtet wurden.

Die Ermittlung der Eindringhärte und des reduzierten Elastizitätsmoduls erfolgt nach der Norm prEN ISO 14577-1:2012 (D): In Abb. 20 ist eine schematische Last-Eindringkurve dargestellt. Die Belastungskurve wird beim Eindringen des Prüfkörpers in das Material aufgenommen. Nach einer Haltezeit von 30 s am Maximum der Kurve wird der Prüfkörper aus dem Material herausgefahren, dabei wird die Entlastungskurve aufgenommen. Anhand dieser Kurve können nun bestimmte Kennwerte ermittelt werden. Der höchste Punkt der Belastungs- und Entlastungskurve entspricht der maximalen Kraft  $F_{\max}$ . Der zugehörige x-Wert stellt dabei die maximale Eindringtiefe  $h_{\max}$  des Prüfkörpers dar. Legt man eine Tangente an den oberen Teil der Entlastungskurve (bei  $F_{\max}$ ), so entspricht die Steigung  $S$  der Kontaktsteifheit bei maximaler Belastung. Der Schnittpunkt der Entlastungskurve mit der x-Achse markiert die permanente Eindringtiefe  $h_p$ . Sie charakterisiert die bleibende Verformung des Eindrucks. Die Fläche zwischen Belastungs- und Entlastungskurve stellt den plastischen Anteil der Eindringarbeit und die Fläche unterhalb der Entlastungskurve den elastischen Anteil der Eindringarbeit dar. Die Summe der plastischen Deformationsarbeit und der elastischen Rückverformung ergibt die aufge-

wendete mechanische Arbeit. Aufgrund der unterschiedlichen Eindringparameter wurden die elastische und plastische Verformungsarbeit in dieser Arbeit nicht betrachtet.

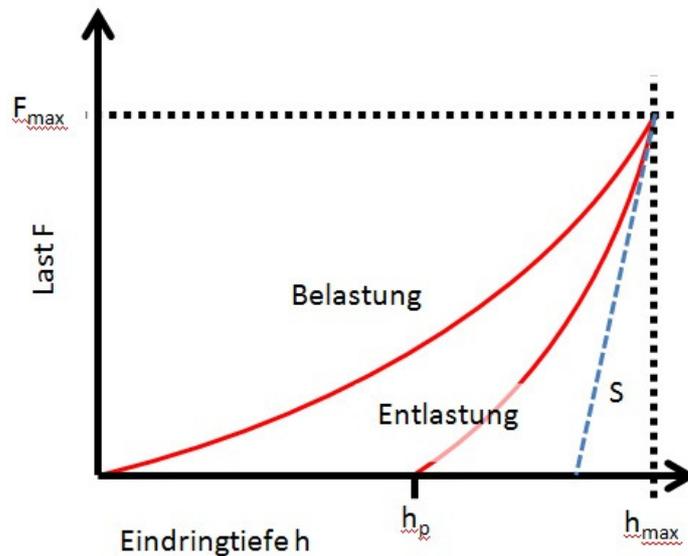


Abb. 20: Schematische Last-Eindringkurve, die bei der Messung der Eindringhärte aufgenommen wird.  $F_{max}$  steht für die maximale Prüfkraft,  $h_{max}$  für die maximale Eindringtiefe des Prüfkörpers,  $h_p$  für die permanente Eindringtiefe und  $S$  die Kontaktsteifheit bei maximaler Belastung. (nach prEN ISO 14577-1:2012 (D))

Die Eindringhärte wird folgendermaßen bestimmt:

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (3.7)$$

mit

$F_{max}$ : maximale Prüfkraft

$A_p$  projizierte Kontaktfläche

Der Elastizitätsmodul ist ein Maß für die Steifheit eines Materials. Der Eindringmodul ergibt sich zu

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu_f^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}} \quad (3.8)$$

mit

$\nu_f$ : Poissonzahl der Schicht

$E_r$ : reduzierter Elastizitätsmodul

- $\nu_i$ : Poissonzahl des Indenters (0,07)
- $E_i$ : Elastizitätsmodul des Indenters (1141 GPa)

Da in dieser Arbeit Materialien verwendet werden, deren Poissonzahl noch nicht untersucht wurde, wird im Folgenden der reduzierte Elastizitätsmodul verwendet:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}S}{2\beta_i\sqrt{A_p}(h_c)} \quad (3.9)$$

mit

- $S$ : Kontaktsteifheit
- $\beta_i$ : geometrischer Faktor, der abhängig von der Form des Diamantprüfkörpers ist (hier:  $\beta_i = 1,012$ )
- $h_c$ : Kontakttiefe des Indenters bei  $F_{\max}$

### 3.3.2 Schichteigenspannungen

Zur Bestimmung der Eigenspannung wurde ein Oberflächenprofilometer des Typs KLA Tencor-P10 verwendet. Schichteigenspannungen können zu einer Durchbiegung der Oberfläche führen, wie in Abb. 21 zu sehen ist. Die Oberfläche einer Probe wird auf einer Länge von 10 mm mit einer Geschwindigkeit von 400  $\mu\text{m/s}$  und einer Kraft der Prüfspitze, realisiert über ein Gewicht von 1 mg, abgefahren und dabei dessen Durchbiegung über die Länge der Messstrecke aufgenommen (siehe Abb. 21). Anschließend wird die Durchbiegung des beschichteten Biegebalkens mit der Durchbiegung eines unbeschichteten, ebenen Biegebalkens verglichen und die Schichteigenspannung  $\sigma_f$  nach der Formel von Stoney [204] berechnet:

$$\sigma_f = \frac{E_s t_s^2}{6(1 - \nu_s)R t_f} \quad (3.10)$$

mit den Substratparametern

- $E_s$ : Elastizitätsmodul des Substrats
- $t_s$ : Substratdicke (180  $\mu\text{m}$ )
- $\nu_s$ : Poissonzahl des Substrats
- $R$ : Durchbiegungsradius der beschichteten Probe im Vergleich zum flachen Substrat
- $t_f$ : Schichtdicke.

Der Quotient  $E_s/(1 - \nu_s)$  ist die elastische Konstante des Substrats. Für die Berechnung der Eigenspannung von Schichten auf Si(100)-Substraten wird in der Gerätesoftware ein Wert von  $1,805 \cdot 10^{11}$  Pa für die elastische Konstante des Substrats verwendet.

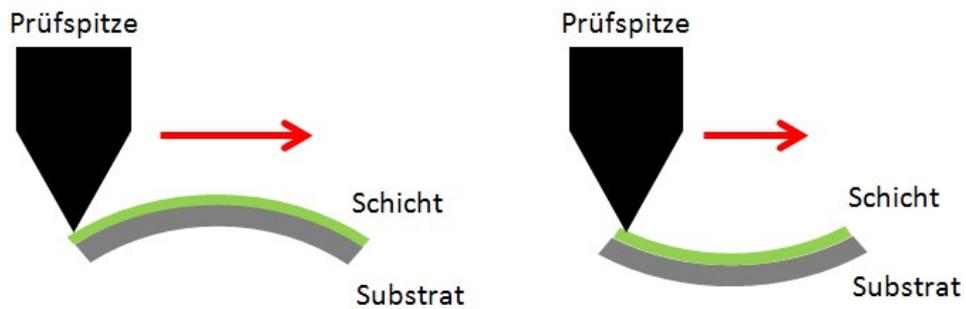


Abb. 21: Schema einer Messung des Oberflächenprofils. Links für den Fall, dass Druckeigenspannungen in der Schicht vorherrschen, rechts für Zugeigenspannungen.

## 4 Ergebnisse

Dieses Kapitel umfasst die Ergebnisse aus den Untersuchungen von Schichten in den binären Systemen Cr-O (Kapitel 4.1.1) und Zr-O (Kapitel 4.1.2), dem ternären System Cr-Zr-O (Kapitel 4.2), sowie dem quaternären System Cr-Zr-O-N (Kapitel 4.3). Es werden die Ergebnisse der chemischen Analyse, der Phasenanalyse und der mechanischen Eigenschaften wie Härte, reduzierter Elastizitätsmodul und Eigenspannungen vorgestellt. Für ternäre Oxidschichten wird neben dem Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Einfluss einer angelegten Substratvorspannung (Kapitel 0) und der Substrattemperatur (Kapitel 4.2.3) während des Beschichtungsvorgangs auf die Schichten gezeigt. Neben der Änderung der Kationenkonzentration wird untersucht, welchen Einfluss eine geringe Veränderung der Anionenkonzentration, hier die Konzentration des Stickstoffs, auf die chemische Zusammensetzung, die Phasenbildung und die mechanischen Eigenschaften in den oxidbasierten Schichten hat. Dies wurde in zwei Versuchserien realisiert: der Einfluss von unterschiedlichen Stickstoffanteilen im Reaktivgasfluss bei konstantem Gesamtgasdruck (Kapitel 4.3.1) und steigendem Gesamtgasdruck (Kapitel 4.3.2) auf Schichten im System Cr-Zr-O-N.

Im Folgenden wird eine r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase als „rhomboedrische Phase“, eine m-ZrO<sub>2</sub>-Phase als „monokline Phase“ und die t- und c-ZrO<sub>2</sub>-Phase als „tetragonale Phase“ und „kubische Phase“ bezeichnet.

### 4.1 Schichten in binären Systemen

In den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 werden die Ergebnisse der Charakterisierung von Schichten in den binären Systemen Cr-O und Zr-O vorgestellt. Sie dienen als Grundlage zum späteren Vergleich mit den Schichten aus dem ternären System Cr-Zr-O, deren Ergebnisse in Kapitel 4.2 vorgestellt werden.

#### 4.1.1 Schichten im System Chrom-Sauerstoff

Chromoxid-Schichten wurden bei einer HF-Targetleistung von 500 W von einem Cr-Target bei einem Gesamtgasdruck von 0,4 Pa (Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre) und einer Substrattemperatur von 500 °C (0 V Substratvorspannung) abgeschieden.

Die Abscheiderate der funktionellen Deckschicht wurde anhand der Schichtdicke von 5,0  $\mu\text{m}$  und der Beschichtungsdauer von 2,5 h bestimmt. Die Abscheiderate beträgt 33,0 nm/min.

Die chemische Zusammensetzung einer solchen Cr-O-Schicht wurde mittels ESMA bestimmt. Der Cr-Gehalt beträgt 39,5 At.-% und der O-Gehalt 59,2 At.-%. Die Messungen zeigen 1,3 At.-% an Verunreinigungen (C, N und Ar). Den größten Anteil davon stellt Kohlenstoff mit 1,0 At.-% dar, da die Schicht nachträglich mit einer dünnen Schicht Kohlenstoff bedampft wurde (siehe dazu Kapitel 3.2.1). Es handelt sich also im Wesentlichen um eine Verunreinigung, die im oberflächennahen Bereich konzentriert ist. Vernachlässigt man diese, so ergibt sich ein Cr/O-Konzentrationsverhältnis von 0,67; dies entspricht nahezu perfekt einer 2/3 Stöchiometrie der Chromoxid-Schichten.

Eine REM-Aufnahme des Probenquerschnitts und der Schichtoberfläche einer Chromoxid-Schicht ist in Abb. 22 a) zu sehen. Das Substrat (HM), die Zwischenschichten und die funktionelle Chromoxid-Decklage sind entsprechend markiert. Die Chromoxid-Schicht zeigt säulenförmiges Wachstum und die Wachstumsrichtung der Säulen ist im Vergleich zur Substratoberfläche leicht angewinkelt, was auf die Positionierung der Probe am Rand der Hezscheibe (und damit am Rand des Targets) verursacht werden kann. Der Bruch erfolgt entlang der Säulen, was auf Grenzflächenversagen hinweist. Die Schichtoberfläche weist eine hohe Rauheit auf. Die mittlere Rauheit  $R_a$  beträgt 20,8 nm. Abbildung b) zeigt eine Aufnahme der Schichtoberfläche, in der eine hohe Porosität der Schicht zu erkennen ist.

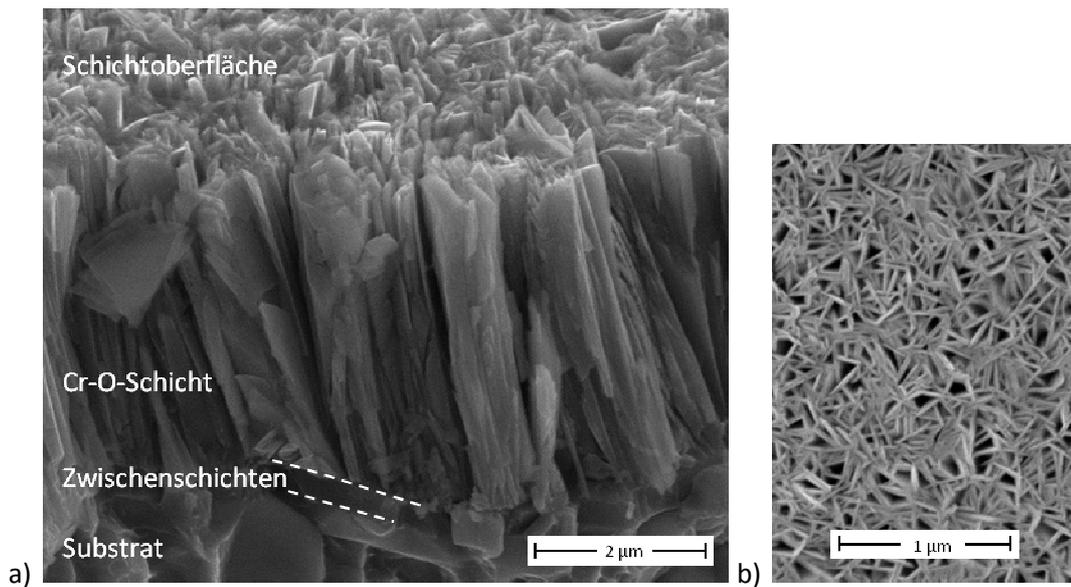


Abb. 22: REM-Aufnahmen einer Chromoxid-Schicht. a) Querschnittsfläche aus einer Bruchprobe. Das Substrat (HM), die Zwischenschichten und die Chromoxid-Schicht wurden markiert. Die Chromoxid-Schicht ( $5,0\ \mu\text{m}$ ) zeigt den Bruch entlang der Säulen, was auf ein Grenzflächenversagen hinweist. b) Aufnahme der Schichtoberfläche, in der eine hohe Porosität der Schicht zu erkennen ist.

Zur Phasenbestimmung wurde eine Chromoxid-Schicht mittels Röntgenfeinstrukturbeugung untersucht, das aufgenommene Röntgendiffraktogramm ist im  $2\theta$ -Bereich von  $20^\circ - 100^\circ$  in Abb. 23 dargestellt. Die Reflexe des Substrats (im Wesentlichen WC) und der beiden Cr-Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ und „Z“ markiert. Die restlichen sichtbaren Reflexe können vollständig einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase zugeordnet werden. Zum Vergleich wurden die  $2\theta$ -Winkel der Reflexe von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (aus PDF Nr. 38-1479) mit gestrichelten Linien eingezeichnet. Dies zeigt, dass die gemessenen Reflexe fast exakt auf den theoretischen Positionen liegen. Die höchste Intensität weist der (110)-Reflex bei  $36,27^\circ$  auf. Der theoretisch stärkste Reflex, der (104)-Reflex, tritt nur schwach auf. Die Schicht ist also texturiert. Die mittlere Korngröße beträgt  $98\ \text{nm} \pm 1\ \text{nm}$ . Eine Abschätzung der Gitterparameter mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung<sup>7</sup> ergibt einen fast unveränderten Gitterparameter a mit  $0,496\ \text{nm}$  und einen leicht vergrößerten Gitterparameter c mit  $1,363\ \text{nm}$ , im Vergleich zu den theoretischen Werten des PDFs ( $a = 0,496\ \text{nm}$  und  $c = 1,359\ \text{nm}$ ). Es handelt sich bei den Chromoxid-Schichten also um einphasige, polykristalline  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten mit nanometrischen Körnern.

<sup>7</sup> Die Bezeichnung „vereinfachte“ Rietveld-Verfeinerung wurde in Kapitel 3.2.5 eingeführt und soll darauf hinweisen, dass mittels dieses Verfahrens nur die Gitterparameter und die Korngröße bestimmt wurden. Weiterführende Verfeinerungen wurden nicht vorgenommen.

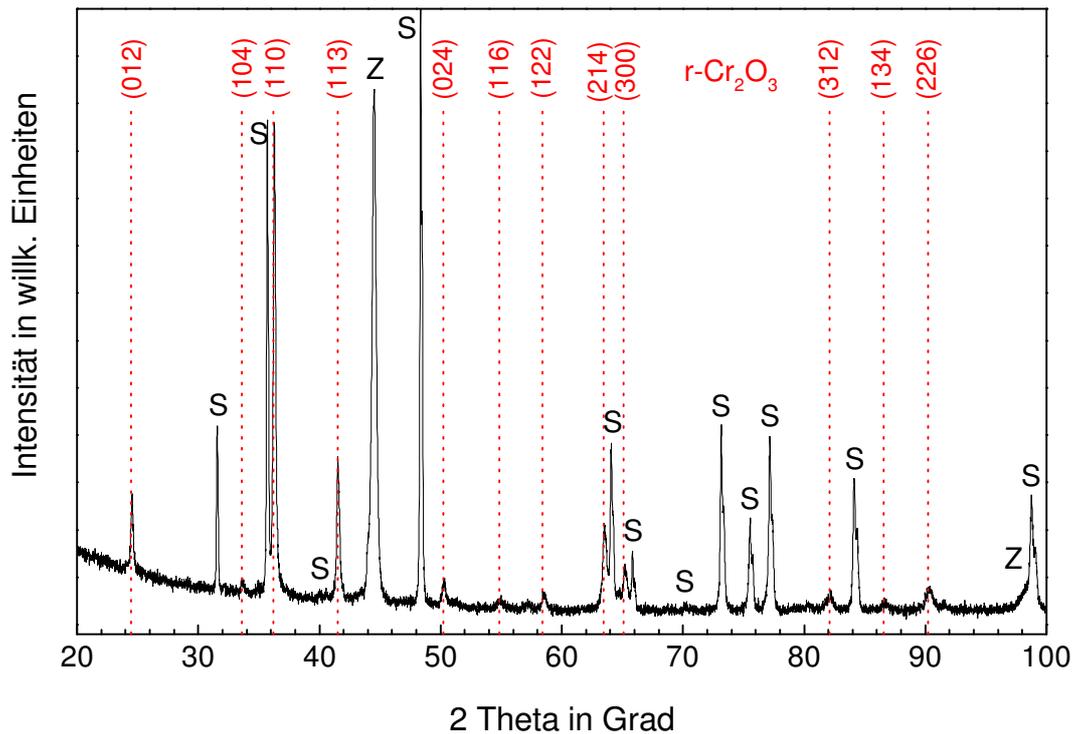


Abb. 23: Röntgendiffraktogramm einer Chromoxid-Schicht, die bei 500 °C auf ein beschichtetes Hartmetall-Substrat abgeschieden wurde. Die Reflexe der Cr-Zwischenschichten „Z“ und des HM-Substrats „S“ sind markiert. Die Schichtreflexe zeigen eine gute Übereinstimmung mit den 2 $\theta$ -Winkeln der Reflexe von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, die entsprechend PDF Nr. 38-1479 gestrichelt eingezeichnet wurden.

Zur Überprüfung der Strukturzuordnung aufgrund der Ergebnisse aus der Röntgenfeinstrukturbeugung wurden zusätzlich Raman-Spektren aufgenommen. Das Raman-Spektrum einer Chromoxid-Schicht ist in Abb. 24 im Bereich von 160 cm<sup>-1</sup> – 800 cm<sup>-1</sup> dargestellt. Zum Vergleich wurden Ergebnisse aus der Literatur zu den Wellenzahlen der einzelnen Schwingungszustände von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [20]–[22] durch graue Balken verdeutlicht. Die Unterschiede in den Literaturwerten zeigen sich anhand der Breite der Balken (also Minimum- und Maximumwerte der Wellenzahlen). Das am gleichen Instrument wie die Chromoxid-Schicht gemessene Raman-Spektrum eines Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Einkristalls wurde gefittet (siehe dazu auch Kapitel 3.2.7) und die Wellenzahlen der Schwingungsmoden mit gepunkteten Linien eingezeichnet. Zusätzlich wurde das Spektrum der Chromoxid-Schicht angepasst. Die Fitkurve setzt sich aus acht theoretischen Signalkurven zusammen.

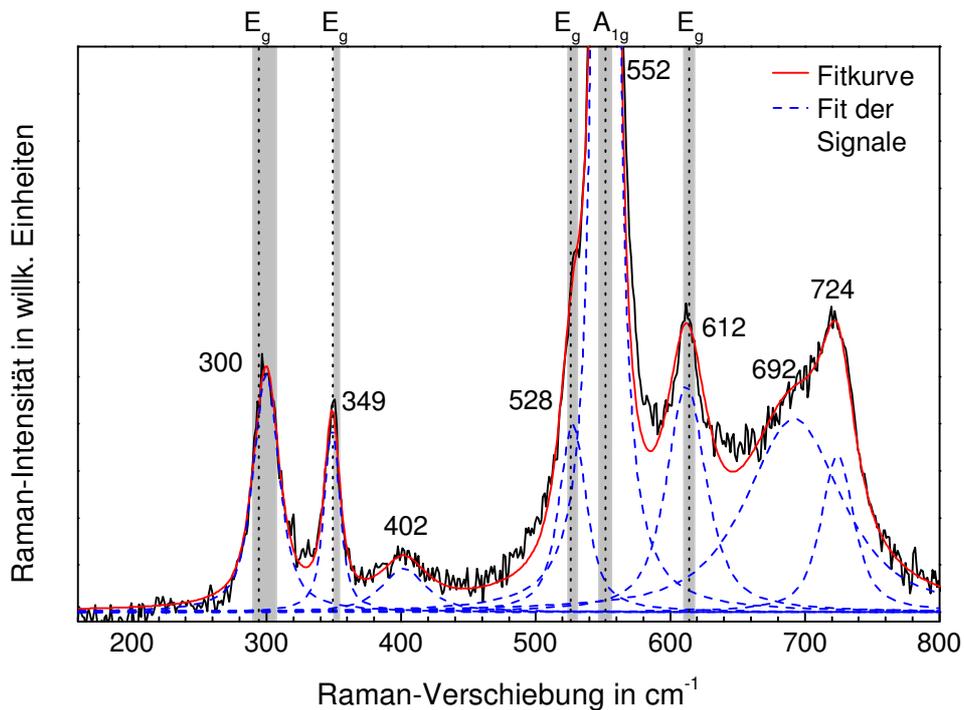


Abb. 24: Raman-Spektrum einer Chromoxid-Schicht auf Hartmetall. Die einzelnen theoretischen Intensitätskurven (Fit der Signale) sowie deren Summe (Fitkurve) sind zusätzlich aufgetragen. Wellenzahlen der Moden von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aus der Literatur [20]–[22] sind durch graue Balken (Minimum- und Maximumwerte der Wellenzahlen) verdeutlicht, die gefitteten Wellenzahlen eines  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Einkristalls sind anhand der gepunkteten Linien dargestellt. Die Moden sind entsprechend zugeordnet.

Das Spektrum der Chromoxid-Schicht zeigt ausreichend Signale, die einen Fit ermöglichen. Aus dem Fit des Spektrums ergeben sich die Wellenzahl  $\nu$  und Halbwertsbreite (FWHM) der einzelnen Schwingungszustände. Diese Werte sind in Tab. 7 zusammengefasst und Ergebnisse aus der Literatur und eines gefitteten  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Einkristall-Spektrums (am gleichen Instrument gemessen wie die Chromoxid-Schicht) zum Vergleich hinzugefügt. Es konnten mehrere Schwingungszustände identifiziert werden, und zwar vier  $E_g$ - und ein  $A_{1g}$ -Zustand. Die gefitteten Bandenpositionen ( $E_g$ -Zustände) der Chromoxid-Schicht betragen  $300\text{ cm}^{-1}$ ,  $349\text{ cm}^{-1}$ ,  $528\text{ cm}^{-1}$  und  $612\text{ cm}^{-1}$ . Die höchste Intensität besitzt der  $A_{1g}$ -Zustand bei  $552\text{ cm}^{-1}$ . Die maximale Abweichung beträgt  $3\text{ cm}^{-1}$  des  $E_g$ -Zustands bei  $349\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zu  $352\text{ cm}^{-1}$  aus Mittelung der Literaturwerte [20]–[22]. Dies entspricht einer maximalen Abweichung von 1 %. Die gefitteten Werte stimmen also gut mit den ausgewählten Literaturwerten und denen des Einkristalls überein. Ein deutlicher Unterschied zwischen dem Einkristall und der Chromoxid-Schicht besteht in der Halbwertsbreite, die besonders bei höheren Wellenzahlen doppelt bis viermal so

groß sein kann. Drei schwächere Intensitätsmaxima sind bei  $402\text{ cm}^{-1}$ ,  $692\text{ cm}^{-1}$  und  $724\text{ cm}^{-1}$  zu sehen. Hierbei handelt es sich nicht um Raman-aktive Schwingungszustände des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Diese Signale wurden aber bereits in der Literatur in Raman-Spektren von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  beobachtet [20], [22]. Damit können alle Signale im Raman-Spektrum der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Struktur zugeordnet werden. Die Ergebnisse der Raman-Spektroskopie weisen also darauf hin, dass die Chromoxid-Schicht eine r- $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase besitzt, was mit den Beobachtungen aus der Röntgendiffraktometrie übereinstimmt.

Tab. 7: Schwingungszustände, Wellenzahlen  $\nu$  und Halbwertsbreiten (FWHM) eines gefitteten Raman-Spektrums einer Chromoxid-Dünnschicht. Zusätzlich wurden Werte aus der Literatur (Mittelwert [20]–[22] und einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Dünnschicht [31]) und eines gefitteten Spektrums eines  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Einkristalls eingetragen.

Schwingungszustand	$\nu_R$ Literatur (Mittelwert) [20]–[22] in $\text{cm}^{-1}$	$\nu_R$ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Dünnschicht [31] in $\text{cm}^{-1}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Einkristall		Modelliertes Spektrum einer Chromoxid-Dünnschicht	
			$\nu_R$ in $\text{cm}^{-1}$	FWHM in $\text{cm}^{-1}$	$\nu_R$ in $\text{cm}^{-1}$	FWHM in $\text{cm}^{-1}$
$E_g$	298	302	294	20	300	23
$E_g$	352	349	349	8	349	14
-	397 [20], [22]	-	-	-	402	40
$E_g$	528	-	526	6	528	24
$A_{1g}$	551	544	552	6	552	13
$E_g$	615	605	614	12	612	35
-	685 [20]	-	-	-	692	84
-	717 [22]	-	-	-	724	29

Die Dichte einer Chromoxid-Schicht auf Si wurde mittels XRR bestimmt. Die Dichte der Schicht liegt bei  $2,57 \pm 0,02\text{ g/cm}^3$  und liegt damit deutlich unter dem theoretischen Wert für  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  von  $5,21\text{ g/cm}^3$  laut PDF Nr. 38-1479. Dieser geringere Wert kann auf die hohe Porosität zurückgeführt werden, wie das REM-Bild in Abb. 22 zeigt.

Neben der Zusammensetzung und den Phasen wurden ausgewählte mechanische Eigenschaften bestimmt. Die Eindringhärte einer Chromoxid-Schicht beträgt  $3,7 \pm 0,3\text{ GPa}$  bei einer Eindringtiefe von  $700\text{ nm}$  (15 % der Schichtdicke). Der reduzierte Elastizitätsmodul besitzt einen Wert von  $144 \pm 18\text{ GPa}$ . Im Vergleich zum Kompaktmaterial sind diese Werte deutlich

geringer. Die Härte von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Kompaktmaterial beträgt 31 GPa [2] und der Elastizitätsmodul 316 GPa [11].

Die Messung der Eigenspannungen von Chromoxid-Schichten auf Si ergab einen durchschnittlichen Wert (aus drei Proben) von  $0,34 \pm 0,02$  GPa. Die Schicht zeigt also nur sehr geringe Zugeigenspannungen.

Die Charakterisierung der Chromoxid-Schichten hat eine stöchiometrische  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Phase ergeben. Die Schichten sind einphasig und polykristallin mit einer Korngröße von  $< 50$  nm. Die Schichten sind spannungsarm und besitzen eine geringe Dichte und Eindringhärte.

#### 4.1.2 Schichten im System Zirconium-Sauerstoff

Zirconiumoxid-Schichten wurden bei einer HF-Targetleistung von 500 W von einem Zr-Target bei einem Gesamtgasdruck von 0,4 Pa ( $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Atmosphäre) und einer Substrattemperatur von 500 °C (0 V Substratvorspannung) abgeschieden.

Die Abscheiderate der Zirconiumoxid-Schichten beträgt 22,7 nm/min und wurde anhand der Schichtdicke (3,41  $\mu\text{m}$ ) und der Beschichtungsdauer (2,5 h) berechnet.

Der Zr-Gehalt einer Zirconiumoxid-Schicht beträgt 36,0 At.-% bei einem O-Gehalt von 63,2 At.-%. Der Gehalt an Verunreinigungen (Ar, C, N) liegt bei etwa 0,8 At.-%. Das berechnete Zr/O-Verhältnis beläuft sich auf 0,57 und weicht damit deutlich vom theoretischen Wert ab, wie es für  $\text{ZrO}_2$  benötigt würde. Im Vergleich zu den theoretisch erwarteten Werten ist der Metallgehalt etwas erhöht und der Sauerstoffgehalt etwas reduziert.

Um die Morphologie der Zirconiumoxid-Schichten zu beurteilen, wurde der Querschnitt einer Bruchprobe im REM untersucht (siehe Abb. 25). Die Aufnahme zeigt eine dichte Zirconiumoxid-Schicht mit kolumnarem Wachstum. Der Bruch erfolgt entlang der Säulen. Die Wachstumsrichtung ist deutlich gegen die Oberflächennormale geneigt. Die Schichtoberfläche besitzt eine mittlere Rauheit  $R_a$  von 7,2 nm.

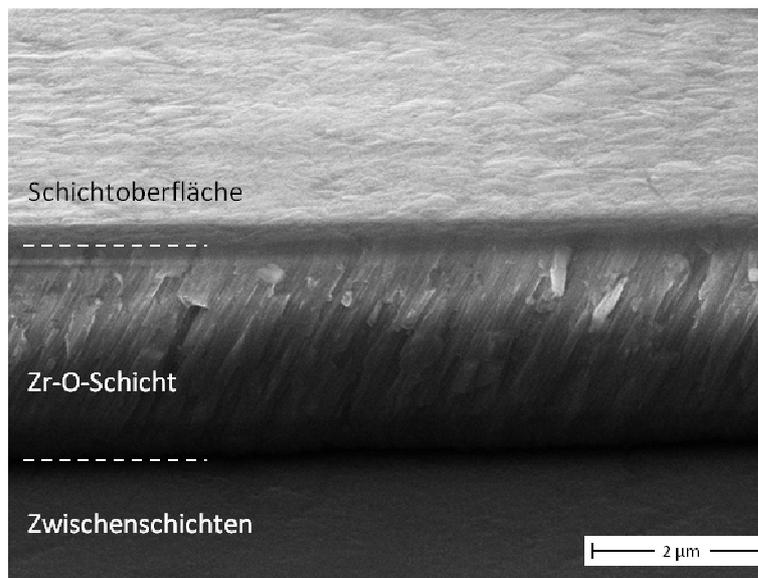


Abb. 25: REM-Aufnahme des Querschnitts einer Bruchprobe einer Zirconiumoxid-Schicht sowie der Schichtoberfläche und der Zwischenschichten. Der Bruch erfolgt entlang der Säulen. Die Helligkeitsunterschiede in der Aufnahme können auf Aufladungseffekte der Probe zurückgeführt werden.

Die Phasenbestimmung wurde anhand einer beschichteten Hartmetallprobe mittels XRD vorgenommen. Im gemessenen Diffraktogramm im relevanten  $2\theta$ -Bereich von  $20^\circ$  bis  $80^\circ$  in Abb. 26 zeigt sich nach Markierung der Substratreflexe „S“ und der Reflexe der Zwischenschichten „Z“ eine monokline  $ZrO_2$ -Phase. Da diese Phase theoretisch sehr viele Reflexe besitzt, insbesondere bei hohen Beugungswinkeln, wurden im Diffraktogramm nur die relevanten Reflexe in der Umgebung der gemessenen Reflexe aus dem PDF Nr. 37-1484 eingetragen. Viele beobachteten Reflexe bestehen aus einer Überlagerung mehrerer Reflexe, wie z.B. der Reflex bei  $23,99^\circ$ , der aus einer Überlagerung des (110)- und (011)-Reflexes besteht. Die Schicht weist zudem eine bevorzugte Orientierung der (111)-Ebenen auf. Der Reflex dieser Ebenen liegt bei  $28,12^\circ$ . Eine grobe Abschätzung der Korngröße anhand dieses Reflexes liefert einen Wert von etwa 25 nm, was im Vergleich zu Abb. 25 sehr gering ist. Der Reflex bei  $25,2^\circ$  ist laut PDF-Karte kein Reflex der monoklinen Phase bei  $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung. Betrachtet man allerdings die Reflexe, die sich durch die  $Cu_{K\beta}$ -Strahlung ergeben, so zeigt sich, dass es sich bei dem Reflex bei  $25,2^\circ$  um den (111)-Reflex der monoklinen Phase handelt. Eine Berechnung der Gitterparameter durch vereinfachte Rietveld-Verfeinerung war für diese Probe aufgrund der starken Verschiebung der Reflexe, der großen Halbwertsbreite und des monoklinen Gittertyps (4 Variablen: Gitterparameter a, b, c und Winkel  $\beta$ ) nicht eindeutig möglich. Durch einen Vergleich mit den theoretischen Reflexpositionen zeigt sich, dass die Reflexe der Zirconiumoxid-Schicht verscho-

ben sind. Die (110)- und (011)-Reflexe sind z.B. zu kleineren Winkeln verschoben. Die Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie weisen darauf hin, dass die Zirconiumoxid-Schichten einphasig monoklin und polykristallin sind. Die Körner sind nanokristallin.

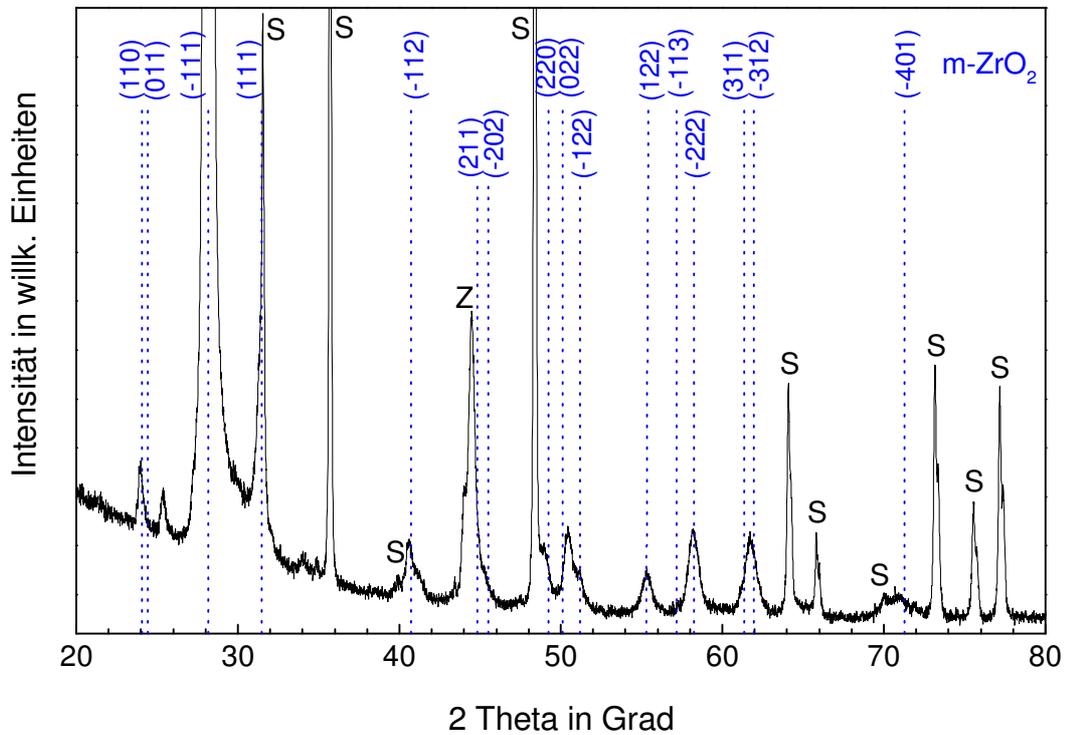


Abb. 26: Röntgendiffraktogramm einer Zirconiumoxid-Schicht, die bei 500 °C abgeschieden wurde. Die Reflexe der Cr- und Zr-Zwischenschichten und des Hartmetall-Substrats sind mit „Z“ und „S“ markiert. Anhand der theoretischen Reflexpositionen von m-ZrO<sub>2</sub>, die entsprechend PDF Nr. 37-1484 gestrichelt eingezeichnet sind, zeigt sich die gute Übereinstimmung der Schichtreflexe mit den Reflexen der monoklinen Phase.

Das Raman-Spektrum einer Zirconiumoxid-Schicht ist in Abb. 27 im Bereich von 160 cm<sup>-1</sup> – 800 cm<sup>-1</sup> dargestellt. Zum Vergleich wurden im Diagramm die Wellenzahlen der Schwingungszustände zu monoklinem ZrO<sub>2</sub> aus der Literatur anhand von grauen Balken eingetragen [62], [66]–[68]. Die Breite der Balken verdeutlicht die Unterschiede der Literaturwerte (minimale und maximale Werte der Raman-Verschiebung). Sowohl das gemessene als auch das gefittete Spektrum stimmen bis auf zwei Banden (265 cm<sup>-1</sup> und 687 cm<sup>-1</sup>) weitgehend mit der Literatur überein.

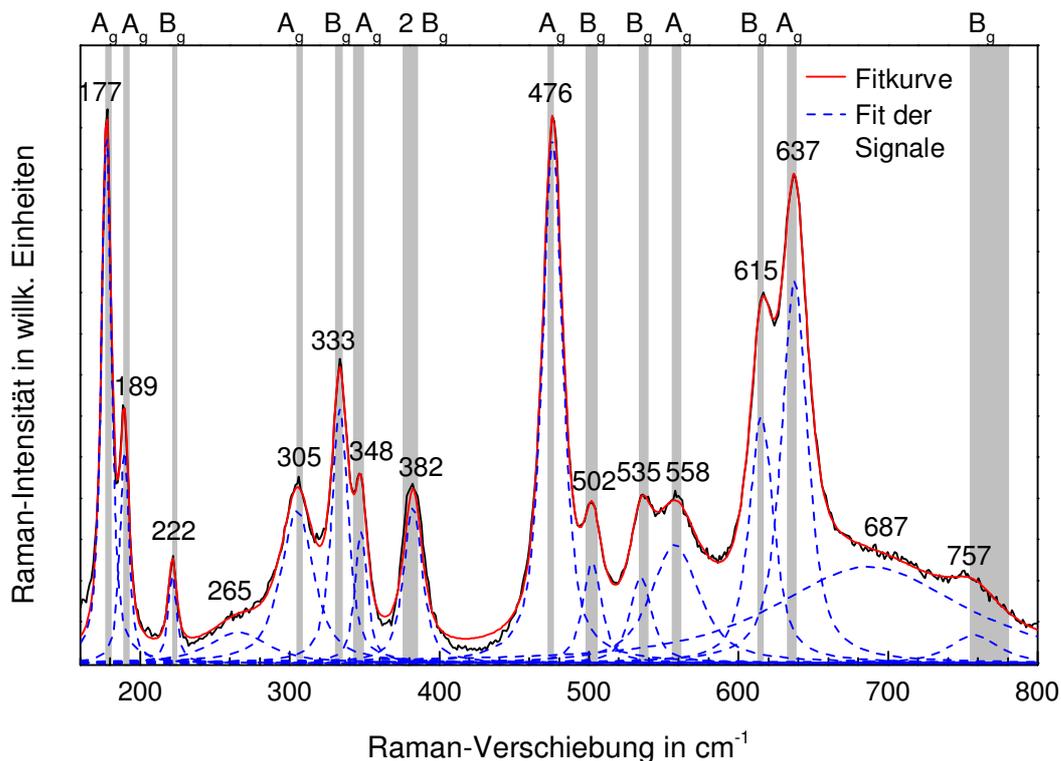


Abb. 27: Raman-Spektrum einer Zirconiumoxid-Schicht und die zugehörige Fitkurve, die sich aus 16 Signalen (gestrichelte Linien) zusammensetzt. Zum Vergleich wurden Ergebnisse aus der Literatur anhand von grauen Balken eingetragen [62], [66]–[68]. Die Balkenbreite verdeutlicht die Unterschiede der Literaturwerte.

Der Fit des Raman-Spektrums der Zirconiumoxid-Schicht umfasst 16 Signale. Die Ergebnisse des gefitteten Spektrums und die Zuordnung der Banden ist in Tab. 8 dargestellt. Die Banden bei  $177\text{ cm}^{-1}$ ,  $189\text{ cm}^{-1}$ ,  $305\text{ cm}^{-1}$ ,  $348\text{ cm}^{-1}$ ,  $476\text{ cm}^{-1}$ ,  $558\text{ cm}^{-1}$  und  $637\text{ cm}^{-1}$  können den  $A_g$ -Zuständen von  $m\text{-ZrO}_2$  zugeordnet werden. Die Banden bei  $222\text{ cm}^{-1}$ ,  $333\text{ cm}^{-1}$ ,  $382\text{ cm}^{-1}$ ,  $502\text{ cm}^{-1}$ ,  $535\text{ cm}^{-1}$ ,  $615\text{ cm}^{-1}$  und  $757\text{ cm}^{-1}$  können den  $B_g$ -Zuständen dieser Phase zugeordnet werden. Die Banden bei  $265\text{ cm}^{-1}$  und  $687\text{ cm}^{-1}$  werden ebenfalls in der Literatur beobachtet, die Zuordnung ist allerdings nicht eindeutig. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde, ist die Bande bei  $265\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für die tetragonale Phase des  $\text{ZrO}_2$ . Entsprechend wird diese Bande zum Beispiel von Hirata [205] und Carlone [66] auch dieser Phase zugeordnet. Die Intensität dieser Bande im Spektrum der Zirconiumoxid-Schicht ist geringer im Vergleich zu denen der monoklinen Phase, was auf einen geringeren Phasenanteil schließen lässt. Im Gegensatz dazu wird die Bande bei  $265\text{ cm}^{-1}$  von Mirgorodsky et al. [206] und Quintard et al. [68] einer der beiden Moden des monoklinen  $\text{ZrO}_2$  zugeordnet, die bisher experimentell nicht eindeutig zugeordnet werden konnten. Es kann also nicht abschließend geklärt werden, welcher Phase die Bande bei  $265\text{ cm}^{-1}$  zugeordnet werden kann. Die Bande bei  $687\text{ cm}^{-1}$  wird in

der Literatur beim Auftreten der monoklinen Phase beobachtet, jedoch wird keine weitere Erklärung bezüglich der Modenzuordnung geliefert [66], [205], [68]. Die Analyse des Raman-Spektrums bestätigt die monokline Phase der Zirconiumoxid-Schichten.

Tab. 8: Ergebnisse des gefitteten Spektrums der Zirconiumoxid-Schicht aus Abb. 27. Zusätzlich wurden die gemittelten Wellenzahlen und deren Zuordnung aus der Literatur eingefügt [62], [66]–[68].

Schwingungs- zustand	$\nu_R$ Literatur (Mittelwert) [62], [66]–[68] in $\text{cm}^{-1}$	Modelliertes Spektrum einer Zirconiumoxid-Dünnschicht	
		$\nu_R$ in $\text{cm}^{-1}$	FWHM in $\text{cm}^{-1}$
$A_g$	179	177	8
$A_g$	191	189	7
$B_g$	224	222	7
-		265	46
$A_g$	307	305	26
$B_g$	334	333	13
$A_g$	347	348	10
$B_g$	379 [66]–[68]	-	-
$B_g$	382	382	15
$A_g$	475	476	16
$B_g$	502	502	15
$B_g$	537	535	17
$A_g$	558	558	38
$B_g$	616	615	20
$A_g$	637	637	21
-	705 [66]	687	150
$B_g$	762	757	38

Die Auswertung der XRR-Messung ergibt eine Dichte der Zirconiumoxid-Schichten (auf unbeschichtetem Si) von  $5,77 \text{ g/cm}^3$ . Die Dichte der Schicht befindet sich somit in der Nähe des theoretischen Wertes von  $m\text{-ZrO}_2$  ( $5,82 \text{ g/cm}^3$ , PDF Nr. 37-1484).

Die Eindringhärte einer Zirconiumoxid-Schicht beträgt  $16,7 \pm 0,6 \text{ GPa}$  und der reduzierte Elastizitätsmodul  $259 \text{ GPa} \pm 19 \text{ GPa}$ . Dies entspricht einem Elastizitätsmodul (mit  $\nu = 0,29$ ) von

306 GPa. Im Vergleich zur Literatur (190 GPa [58]) sind die abgeschiedenen Zirconiumoxid-Schichten also deutlich steifer.

Die Eigenspannung einer reinen Zirconiumoxid-Schicht liegt bei -0,61 GPa (Probenumfang: 1). Die Schicht ist also spannungsarm.

Die Charakterisierung der Zirconiumoxid-Schichten hat eine nichtstöchiometrische monokline  $ZrO_2$ -Phase ergeben. Die Schichten sind nanokristallin und spannungsarm.

## 4.2 Oxidschichten aus dem System Chrom-Zirconium-Sauerstoff

Im Folgenden wird zuerst der Einfluss der Zusammensetzung auf die Phasenbildung und die Eigenschaften von Schichten im System Cr-Zr-O bei 500 °C Substrattemperatur und 0 V Substratvorspannung untersucht. Die Variation der Zusammensetzung wurde durch einen experimentellen materialkombinatorischen Ansatz erreicht, bei dem eine segmentierte Kathode eingesetzt wurde (siehe Abb. 8). Die Ergebnisse werden mit denen der Schichten aus den beiden binären Randsystemen Cr-O (Kapitel 4.1.1) und Zr-O (Kapitel 4.1.2) verglichen. Anschließend wird gezeigt, wie eine im Betrag steigende HF-Substratvorspannung mit einem Gleichspannungsanteil von 0 V bis 200 V die Phasenbildung und Eigenschaften der Schichten beeinflusst. Um die Phasenbildung und die Mindesttemperatur zur Ausbildung kristalliner Phasen genauer zu untersuchen, wurde anschließend bei 0 V Substratvorspannung die Substrattemperatur variiert. Ohne zusätzliche Erwärmung der Substrate liegt die niedrigste Substrattemperatur aufgrund der eingetragenen Energie (durch Ionen, Elektronen, angeregte metastabile Atome und Photonen des Plasmas) während des Beschichtungsvorgangs bei 210 °C. Mit den Ergebnissen der Schichtcharakterisierung können für dieses System zweidimensionale Felder aufgespannt werden, in dem die Phasengebiete in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Abscheideparameter aufgetragen werden können.

### 4.2.1 Einfluss der elementaren Zusammensetzung auf Abscheiderate, Phasen und Eigenschaften

In diesem Kapitel werden die Phasenbildung und mechanischen Eigenschaften von Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit der elementaren Zusammensetzung vorgestellt. Ergebnisse zu diesen Schichten wurden bereits in Spitz et al. [207] veröffentlicht.

Die Schichten wurden bei einer konstanten HF-Targetleistung von 500 W von einem segmentierten Cr-Zr-Target und bei einem konstanten Gesamtgasdruck von 0,4 Pa (Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre) abgeschieden. Die Substrate waren geerdet (0 V Substratvorspannung) und eine Substrattemperatur von 500 °C wurde angelegt.

#### Abscheiderate

Die Abscheiderate wurde anhand der ermittelten Schichtdicke und der Beschichtungsdauer berechnet. Für die Schichten, die während des Beschichtungsvorgangs unterhalb der Cr-Halbscheibe des Targets positioniert waren, ergeben sich Abscheideraten von 25,0 nm/min (für Position 1) und 29,1 nm/min (für Position 2). Im Vergleich zur reinen Chromoxid-Schicht (33,0 nm/min) sind die Abscheideraten geringer. Schichten, die unterhalb der Zr-Halbscheibe des Targets positioniert waren, wurden mit von 30,6 nm/min (für Position 4) und 23,1 nm/min (für Position 5) abgeschieden. Die Abscheiderate der Schicht von Position 5 ist in etwa vergleichbar mit der Abscheiderate der Zirconiumoxid-Schicht von 22,7 nm/min. Im Vergleich zu den Schichten der jeweiligen Randpositionen des Targets weist die Probe von Position 3, die höchste Abscheiderate von 32,9 nm/min auf. Das Profil der Abscheideraten ist relativ symmetrisch mit einem Maximum in der zentralen Position 3.

#### Chemische Zusammensetzung

Die Schichten wurden mittels ESMA auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 9 dargestellt. Zusätzlich sind die berechneten Cr/(Cr + Zr)- sowie (Cr + Zr)/Sauerstoff-Konzentrationsverhältnisse angegeben. Die Schichten weisen nur geringfügige Verunreinigungen mit Ar, C und N von < 1,6 At.-% auf. Die Schichten, die unter der Cr-Hälfte des Targets positioniert waren (Pos. 1 und 2), weisen einen hohen Cr-Gehalt von bis zu 29,6 At.-% auf. Der Zr-Gehalt beträgt hier 8,5 At.-% und 11,8 At.-%. Der O-Gehalt liegt bei durchschnittlich 60,6 At.-%. Im Vergleich zur reinen Chromoxid-Schicht nimmt der Gesamtmetallgehalt leicht ab und der Sauerstoffgehalt leicht zu. Dies führt zu einer Abweichung des (Cr + Zr)/O-Verhältnisses von der perfekten 2/3-Stöchiometrie mit einer Unterstöchiometrie der metallischen Komponente. [207]

Die Schicht, die auf der mittleren Position abgeschieden wurde (Pos. 3), besitzt ein Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von etwa 0,5. Der Cr-Gehalt beträgt 19,6 At.-% und der Zr-Gehalt 17,6 At.-%. Der Sauerstoffgehalt beträgt 61,8 At.-%. Das (Cr + Zr)/O-Verhältnis liegt bei 0,6. [207]

Bei Schichten mit hohen Zr-Gehalten, also Schichten, die unter der Zr-Hälfte des segmentierten Targets lagen (Pos. 4 und 5), sinkt das Cr/(Cr + Zr)-Konzentrationsverhältnis auf bis zu 0,2. Die Sauerstoffgehalte steigen auf bis zu 63,2 At.-%, was in etwa dem Wert entspricht, der bei der reinen Zirconiumoxid-Schicht gemessen wurde. Der Cr-Gehalt der Zr-reichen Cr-Zr-O-Schichten sinkt auf 7,4 At.-%, während der Zr-Gehalt auf 28,6 At.-% ansteigt. Der Metallgehalt ist mit 35,9 At.-% fast identisch zu den reinen Zirconiumoxid-Schichten. Das berechnete (Cr + Zr)/Sauerstoff-Konzentrationsverhältnis sinkt von 0,58 auf 0,57 mit steigendem Zr-Gehalt. Mit steigendem Zr-Gehalt nähert sich das (Cr + Zr)/Sauerstoff-Konzentrationsverhältnis einer MeO<sub>2</sub>-Konfiguration (Me: Metall) an. [207]

Tab. 9: Zusammensetzung der Schichten der Positionen 1 – 5 im System Cr-Zr-O sowie die daraus berechneten (Cr + Zr)/Sauerstoff- sowie Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse. [207]

Chem. Zusammensetzung in At.-%		Probenposition				
		1	2	3	4	5
Chem. Element	Cr	29,6	26,3	19,6	12,7	7,4
	Zr	8,5	11,8	17,6	23,6	28,6
	(Cr + Zr)	38,1	38,1	37,1	36,2	35,9
	O	60,4	60,8	61,8	62,5	63,2
	Rest (Ar + C + N)	1,6	1,1	1,1	1,3	0,8
Konzentrations- verhältnisse	(Cr + Zr)/O	0,63	0,63	0,60	0,58	0,57
	Cr/(Cr + Zr)	0,78	0,69	0,53	0,35	0,20

### Phasenbildung

Die Querschnitte der Cr-reichsten Bruchprobe von der Position 1, der Probe von Position 3 und der Zr-reichsten Probe von Position 5 sind in Abb. 28 dargestellt. Vergleicht man die Schichtoberflächen erkennt man eine abnehmende Rauheit mit zunehmendem Zr-Gehalt (die mittlere Rauheit R<sub>a</sub> sinkt von 10,5 nm (Position 1) auf 5,9 nm (Position 5)). Die ersten beiden Aufnahmen zeigen ein muschelartiges Bruchverhalten der Schichten. Das Bruchverhalten der Cr-reichsten Schicht ändert sich im Vergleich zur Chromoxid-Schicht also grundlegend. Die Aufnahme der Zr-reichsten Schicht in Abb. 28 c) zeigt das kolumnare Wachstum und einen glatten strukturlosen Bruch. Das Bruchverhalten der Zr-reichsten Schicht ähnelt dem der Zirconiumoxid-Schicht.

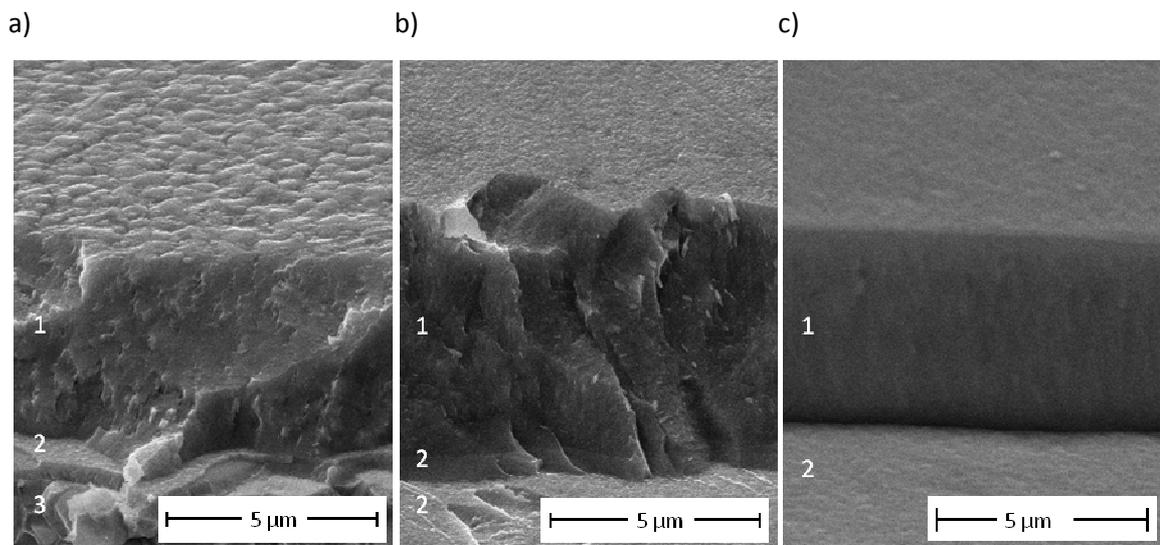


Abb. 28: REM-Aufnahmen von Querschnitten der gebrochenen Proben des Systems Cr-Zr-O, die während des Beschichtungsvorgangs a) unterhalb der Cr-Halbscheibe des Targets (Position 1), b) in der Mitte (Position 3) und c) unterhalb der Zr-Halbscheibe des Targets (Position 5) positioniert wurden. Die Aufnahmen zeigen das Substrat (3), die Zwischenschichten (2) und die funktionale Decklage (1).

Zur Bestimmung der Phasen der Schichten wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abb. 29 für Schichten aller fünf Probenpositionen (also von Cr-reich zu Zr-reich) im relevanten  $2\theta$ -Bereich von  $20^\circ$  -  $70^\circ$  dargestellt. Zum Vergleich wurden die Diffraktogramme der Chromoxid-Schicht und der Zirconiumoxid hinzugefügt. Die Beugungsreflexe des Substrats und der Zwischenschichten wurden mit „S“ respektive „Z“ markiert. Zusätzlich wurden zum Vergleich für jedes Diffraktogramm die  $2\theta$ -Winkel der Reflexe der entsprechenden binären Phasen durch gestrichelte Linien verdeutlicht. Die Reflexe der Schichten von den Positionen 1 und 2 konnten vollständig der rhomboedrischen Phase zugeordnet werden (vergleiche  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  PDF 38-1479). Diese Schichten sind also einphasig. Durch die Zugabe von Zr findet eine Änderung der Textur im Vergleich zur reinen Chromoxid-Schicht statt. In den Diffraktogrammen der Schichten im System Cr-Zr-O erscheinen nun die Reflexe der (104)- und (116)-Ebenen mit höherer Intensität, während die Reflexe der Ebenen (110), (214) und (300) fast nicht mehr zu identifizieren sind. Zusätzlich sieht man eine Verschiebung der Reflexe hin zu kleineren Beugungswinkeln im Vergleich zu den Reflexen der Chromoxid-Schicht und den theoretischen Reflexpositionen von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . Dies deutet darauf hin, dass das Zr in der rhomboedrischen Phase gelöst ist. Es handelt sich also um einen einphasigen Mischkristall. Eine Berechnung der Gitterparameter mittels vereinfachter Rietveld-

Verfeinerung der Cr-reichsten Schicht ergibt  $a = 0,497 \pm 0,0001$  nm und  $c = 1,392 \pm 0,0003$  nm. Die Achse ist um 0,2 % und die c-Achse um 2,4 % vergrößert. Das heißt, dass hauptsächlich die c-Achse aufgeweitet ist. Mit zunehmendem Zr-Gehalt, also bei der Schicht von Position 2, bleiben die Gitterparameter annähernd konstant. Die mittlere Korngröße dieser Schicht beträgt 7,8 nm. Die Schicht von Position 1 besitzt eine Korngröße von 12,2 nm. Im Vergleich zur reinen Chromoxid-Schicht führt der Einbau von Zr in die Schicht zu einer Abnahme der Korngröße, das Kornwachstum der rhomboedrischen Phase wird also gehemmt, und die Elementarzelle in c-Richtung verzerrt. [207]

Für die Schichten ab einem Cr-Gehalt von < 20 At.-% (also ab Probenposition 3) sind in den Diffraktogrammen keine Reflexe der rhomboedrischen Phase mehr zu erkennen. Es treten nur noch  $ZrO_2$ -Phasen auf. [207]

Die Schicht von Probenposition 3 liegt in einer kubischen  $ZrO_2$ -Phase vor. Im Vergleich zu den theoretischen Werten aus PDF Nr. 27-997 sind die Reflexe zu größeren Beugungswinkeln verschoben, was auf eine Abnahme der Gitterparameter hinweist. Die Berechnung des Gitterparameters mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung ergibt  $a = 0,496$  nm  $\pm$  0,000 nm, was im Vergleich zu c- $ZrO_2$  mit  $a = 0,509$  nm eine deutliche Verkleinerung bedeutet. Dies führt zu der Annahme, dass Cr, welches einen geringeren Ionen-Radius als Zr besitzt, in die kubische Phase eingebaut wurde und einen einphasigen Mischkristall bildet. Die Korngröße beträgt 13,6 nm. [207]

Die Schichten der Positionen 4 und 5 weisen ein Gemisch aus der tetragonalen und monoklinen Phase (auf Basis von  $ZrO_2$ ) auf. Als Vergleich dienen hier das PDF Nr. 42-1164 (tetragonales  $ZrO_2$ ) und 37-1485 (monoklines  $ZrO_2$ ). Weitere kristalline Phasen wurden nicht beobachtet. In den Diffraktogrammen dieser Schichten (Position 4 und 5) lässt sich eine Verschiebung der Reflexpositionen zu höheren Beugungswinkeln gegenüber den theoretischen Werten beobachten. Im Diffraktogramm der Schicht aus Probenposition 4 erkennt man deutliche Beugungsreflexe der tetragonalen Phase, die zu höheren Winkeln verschoben sind. Die Berechnung der Gitterparameter ergibt  $a = 0,357$  nm  $\pm$  0,0000 nm und  $c = 0,512$  nm  $\pm$  0,0002 nm, was eine Verringerung um 1,9 % bzw. 2,8 % im Vergleich zu den theoretischen Werten bedeutet. Die Korngröße beträgt 27,2 nm. Die Reflexe, die mit einem Pfeil markiert wurden, deuten auf einen monoklinen Phasenanteil hin. Die Gitterparameter konnten mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung nicht eindeutig bestimmt werden, da die Werte nicht konvergiert sind. Das

Röntgendiffraktogramm der Zr-reichsten Schicht (Probenposition 5) zeigt ebenfalls ein Phasengemisch. Die Beugungsreflexe der Ebenen (110), (011), (220) und (022) der monoklinen Phase sind zu kleineren Winkeln verschoben, während die (111)-, (211)- und (202)-Reflexe zu höheren Beugungswinkeln verschoben sind. Bei ca.  $46^\circ$  wird ein Reflex beobachtet, der nur durch die Verkleinerung des  $\beta$ -Winkels zustande kommen kann. Mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung wurden die Gitterparameter abgeschätzt, jedoch sind die Werte nicht konvergiert. Die Gitterparameter a und b nehmen ab, während c zunimmt. Der Winkel  $\beta$  ist um  $3^\circ - 4^\circ$  kleiner als im PDF-Nr. 37-1484. Nicht alle Reflexe konnten vollständig der monoklinen Phase zugeordnet werden. Die restlichen Reflexe, die mit einem Pfeil markiert sind, können der tetragonalen Phase zugeordnet werden. Jedoch ist diese Zuordnung aufgrund der geringen Intensität und Anzahl dieser Reflexe nicht eindeutig. Im Vergleich zur Zirconiumoxid-Schicht hat die Intensität der Reflexe deutlich abgenommen und die Halbwertsbreite zugenommen. Dies deutet auf eine sinkende Korngröße und ein gestörte Struktur hin, was auf den Einbau von Cr-Ionen in die monokline Elementarzelle hinweist. Sowohl in der Schicht von Probenposition 4 als auch in der Schicht von Probenposition 5 sind große Anteile an Cr enthalten. Beide Schichten bestehen aus zwei  $ZrO_2$ -basierten Phasen (tetragonal und monoklin). Die große Verschiebung der Schichtreflexe deutet auf den Einbau von Cr in die jeweilige Elementarzelle hin. Es handelt sich also um Gemenge aus Mischkristallen. [207]

#### Fazit

Die Untersuchung mittels Röntgenbeugung zeigt, dass alle Schichten nanokristallin sind. Durch die Inkorporation von Fremdatomen nimmt die Korngröße ab und es kommt zu einer Änderung der Gitterparameter im Vergleich zu der Chromoxid- und Zirconiumoxid-Schicht. Dies führt zu der Annahme, dass alle Phasen als Mischkristalle vorliegen. Durch die Mischkristallbildung konnte zudem die tetragonale und kubische  $ZrO_2$ -Phase gebildet werden. In Abhängigkeit der Zusammensetzung wird zuerst die rhomboedrische Phase gebildet, anschließend die kubische Phase und bei hohen Zr-Gehalten ein Phasengemisch aus tetragonaler und monokliner Phase, wobei der Anteil der tetragonalen Phase mit zunehmenden Zr-Gehalt vermutlich abnimmt.

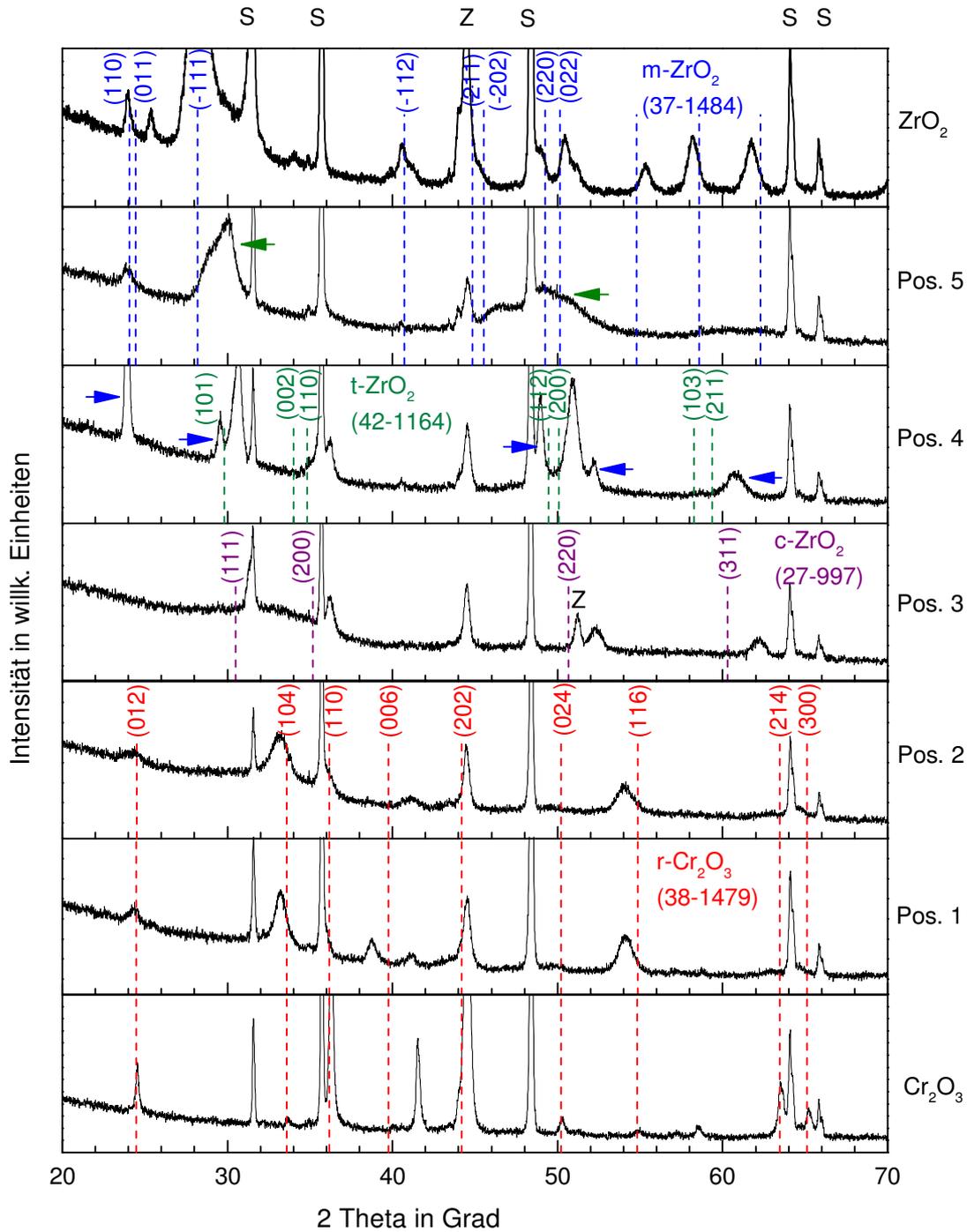


Abb. 29: Röntgendiffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O der Probenpositionen 1 – 5 (von Cr-reich zu Zr-reich) (nach [207]). Die Substratreflexe sind mit „S“ und die Reflexe der Zwischenschichten mit „Z“ markiert. Zusätzlich wurden die Diffraktogramme der Chromoxid- und der Zirconiumoxid-Schichten eingefügt. Die Pfeile im Diffraktogramm von Pos. 4 verdeutlichen die monoklinen Phasenanteile und die Pfeile im Diffraktogramm von Pos. 5, die der tetragonalen Phase.

Eine Untersuchung mittels TEM soll zusätzliche Informationen zu kristallinen Phasenanteilen oder Anteilen von amorphen Netzwerken liefern sowie zum Kornwachstum, Korngröße und Orientierung der Netzebenen. Anhand von Querschnittspräparationen der Schichten von Probenposition 1, 3 und 5 wurden Beugungsbilder, Hell- und Dunkelfeldaufnahmen sowie hochauflösende TEM-Aufnahmen angestellt.

Abb. 30 zeigt die TEM-Aufnahmen der Cr-Zr-O-Schicht, die auf Position 1 abgeschieden wurde. In Abb. a) ist das TEM-Beugungsbild mit unterbrochenen Beugungsringen zu sehen. Die eingezeichneten Ringsegmente charakterisieren die rhomboedrische Phase des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; die Netzebenen sind entsprechend indiziert. Alle Beugungsringe konnten vollständig indiziert und der rhomboedrischen Phase zugeordnet werden. Weitere kristalline Phasen oder amorphe Netzwerke konnten nicht identifiziert werden. Das unterstützt die Ergebnisse aus der Röntgenbeugung, dass ein einphasiger, rhomboedrischer, polykristalliner Mischkristall gebildet wird. Die Bestimmung der Netzebenenabstände aus dem Beugungsbild ergibt um etwa 1 % geringere Werte als aus dem Röntgendiffraktogramm ermittelt, was auf Ablesefehler bei dieser Probe zurückgeführt werden kann. Abb. 30 b) zeigt eine Hellfeldaufnahme, in der der dreilagige Schichtaufbau der Probe zu sehen ist: ausgehend vom Substrat sind die Cr- und Cr-Zr-Zwischenschichten (etwa 160 nm und 180 nm) und die Cr-Zr-O-Decklage zu sehen. Die oxidische Decklage zeigt ein feinskaliges kolumnares Wachstum. Die Wachstumsrichtung ist nicht nur gegenüber der Substratoberfläche geneigt, sondern auch zur Wachstumsrichtung der Zwischenschichten. Abb. c) zeigt einen Ausschnitt einer hochauflösenden TEM (HRTEM)-Aufnahme und zwar von Körnern der Cr-Zr-O-Decklage mit (012)- und (104)-Orientierung. Zwischen den Körnern ist keine ausgeprägte amorphe Grenzfläche zu erkennen. Der jeweilige Abstand der Netzebenen beträgt  $d_{012} = 0,363$  nm und  $d_{104} = 0,267$  nm. Der Durchmesser der Säulen beträgt zwischen 7 nm und 13 nm (ermittelt aus der vollständigen HRTEM-Aufnahme). [207]

Die Ergebnisse aus der TEM-Analyse bestätigen also die Annahmen, die aufgrund der Röntgendiffraktogramme getroffen wurden. Die Schicht ist einphasig und Zr in der rhomboedrischen Phase gelöst. Der Mischkristall kann in der Form  $r\text{-}(\text{Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{2-\epsilon}\text{O}_{3+\delta}$  beschrieben werden. Die Werte der Indizes sind in Anhang 7.12.1 a) aufgeführt.

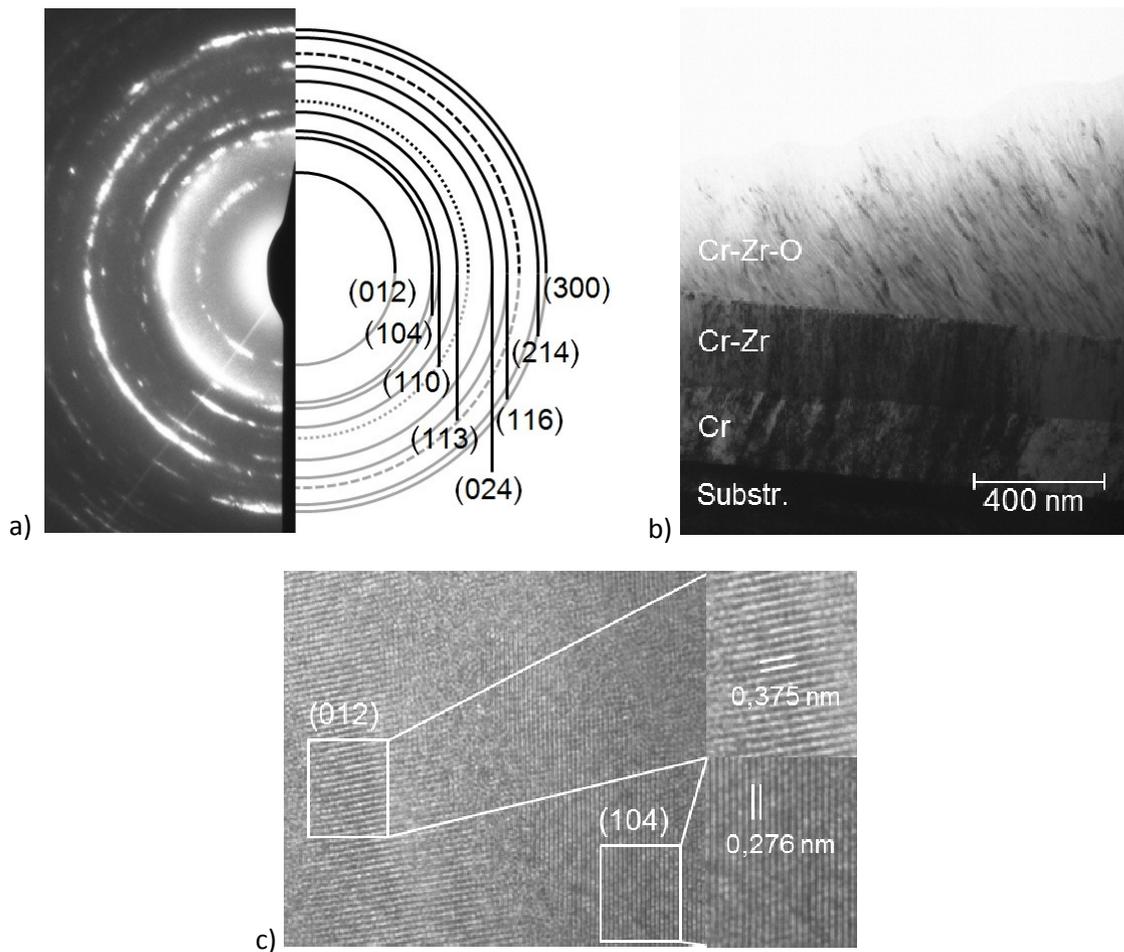


Abb. 30: TEM-Aufnahmen der Schicht im System Cr-Zr-O von Position 1: a) TEM-Beugungsbild. Die eingezeichneten Ringsegmente dienen der Indizierung der Netzebenen der rhomboedrischen  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phase. Der gepunktete Halbkreis steht für den schwachen (202)-Reflex und der gestrichelte Halbkreis für den schwachen (122)-Reflex. b) TEM-Hellfeldaufnahme. Der Aufbau der Probe ist dargestellt: ausgehend vom Substrat sind die Cr- und Cr-Zr-Zwischenschichten und die Cr-Zr-O-Decklage zu sehen. Die oxidische Decklage zeigt ein fein-skaliges kolumnares Wachstum. c) HRTEM-Aufnahme der oxidischen Decklage mit Vergrößerung von Körnern mit (012)- und (104)-Orientierung. [207]

Die TEM-Aufnahmen einer Schicht von Position 3 mit einem etwa gleichen Cr- und Zr-Gehalt ist in Abb. 31 gezeigt. In Abb. a) ist ein TEM-Beugungsbild dargestellt. Die Beugungsringe sind unterbrochen, was bedeutet, dass die Schicht polykristallin ist. Die eingezeichneten Ringsegmente dienen zur Indizierung der Netzebenen der kubischen Phase des  $\text{ZrO}_2$  und konnten vollständig der kubischen Phase zugeordnet werden. Der Gitterparameter  $a$  beträgt 0,494 nm. Eine weitere kristalline Phase oder amorphes Netzwerk konnte anhand des Beugungsbildes nicht beobachtet werden. Die Hellfeldaufnahme in Abb. b) zeigt den dreilagigen Aufbau der Probe: ausgehend vom Substrat sind die Cr- und Cr-Zr-Zwischenschichten (etwa 190 nm und

290 nm) und die Cr-Zr-O-Decklage zu sehen. Die Decklage zeigt ein feinskaliges kolumnares Wachstum mit einer Wachstumsrichtung der Säulen senkrecht zum Substrat. In Abb. c) sieht man einen Ausschnitt der HRTEM-Aufnahme zweier Körner mit (111)-Orientierung. Zwischen den beiden Körnern der Decklage ist kein amorphes Netzwerk sichtbar. Der Abstand der Netzebenen beträgt 0,292 nm (im Vergleich zu 0,293 nm des PDF-Nr. 27-997). Die Körner sind sehr symmetrisch zueinander positioniert mit einem Winkel von 108°. Es liegt keine Zwillingsbildung vor, da die Winkel der Körner zur Korngrenze nicht identisch sind. [207]

Die Interpretation der TEM-Aufnahmen stimmt mit den Beobachtungen aus dem Röntgendiffraktogramm überein. Die Schicht ist einphasig und polykristallin. Die Schicht besteht somit aus einem Mischkristall, der entsprechend der Zusammensetzung mit  $c\text{-(Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}\text{O}_{2-\delta}$  angegeben werden kann. Die Werte der Indizes sind in Anhang 7.12.2 a) aufgeführt.

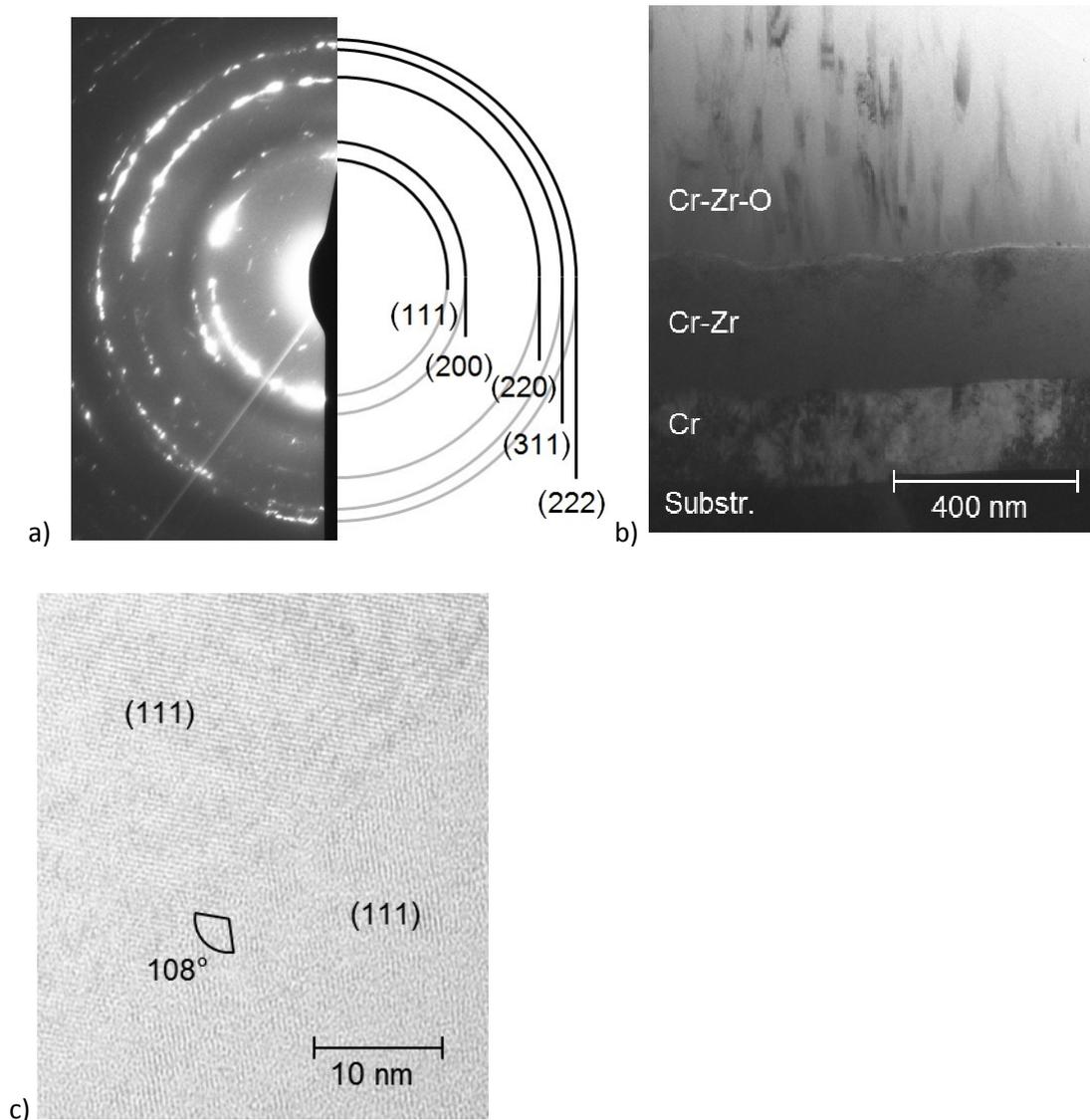


Abb. 31: TEM-Aufnahmen der Schicht im System Cr-Zr-O von Position 3: a) TEM-Beugungsbild. Die eingezeichneten Ringsegmente konnten vollständig den Netzebenen der kubischen Phase des  $ZrO_2$  zugeordnet werden. b) TEM-Hellfeldaufnahme. Der Aufbau der Probe ist dargestellt: ausgehend vom Substrat sind die Cr- und Cr-Zr-Zwischenschichten und die Cr-Zr-O-Decklage zu sehen. Die oxidische Decklage zeigt ein feinskaliges kolumnares Wachstum. c) HRTEM-Aufnahme der oxidischen Decklage mit Vergrößerung von Körnern mit (111)-Orientierung und symmetrischer Anordnung. [207]

TEM-Aufnahmen der Schicht von Position 5 sind in Abb. 30 dargestellt. Im Beugungsbild in Abb. 30 a) sind breite Beugungsringe zu sehen. Es sind also mehrere Phasen möglich, wie z.B. die tetragonale oder monokline Phase. Die eingezeichneten Ringsegmente können den Netzebenen der monoklinen Phase des  $ZrO_2$  zugeordnet werden. Aufgrund der ähnlichen Position der theoretischen Reflexe der tetragonalen und monoklinen Phase sowie die durch den Einbau

von Cr verursachte Verzerrung des Gitters ist es schwierig eine eindeutige Zuordnung zur monoklinen oder tetragonalen Phase zu treffen. Ein amorphes Netzwerk kann nicht identifiziert werden. Die leicht diffusen Beugungsringe deuten auf ein sehr feinkörniges Material hin. Das Hellfeldbild in Abb. 30 b) zeigt den Aufbau des dreilagigen Schichtsystems der Probe: ausgehend vom Substrat sind die Cr- und Cr-Zr-Zwischenschichten (etwa 150 nm und 250 nm) und die Cr-Zr-O-Decklage zu sehen. Die Oxidschicht zeigt ein feinskaliges kolumnares Wachstum, wobei die Wachstumsrichtung der Körner wie bei der Schicht von Position 1 im Vergleich zum Substrat geneigt ist. In der HRTEM-Aufnahme in Abb. 30 c) ist der Ausschnitt eines Kornes mit monokliner Phase und einer (111) Orientierung der Gitterebene zu sehen. Der Netzebenenabstand beträgt  $d_{111} = 0,301$  nm, jedoch ist dieser Wert durch Ablesefehler bei dieser Probe zu gering. Die Schicht besteht also aus monoklinen Mischkristallen, was mit den Ergebnissen der XRD-Analyse übereinstimmt. Die Existenz der tetragonalen Phase kann nicht eindeutig nachgewiesen werden. Es wurden keine Anzeichen eines amorphen Netzwerks gefunden. Die Ergebnisse aus der Röntgendiffraktometrie sprechen jedoch für ein Zweiphasengemisch aus monoklinen und tetragonalen Mischkristallen. Entsprechend der Zusammensetzung kann der monokline Mischkristall als  $m-(Zr_xCr_{1-x})_{1+\epsilon}O_{2-\delta}$  und tetragonale Mischkristall als  $t-(Zr_xCr_{1-x})_{1+\epsilon}O_{2-\delta}$  dargestellt werden. [207]

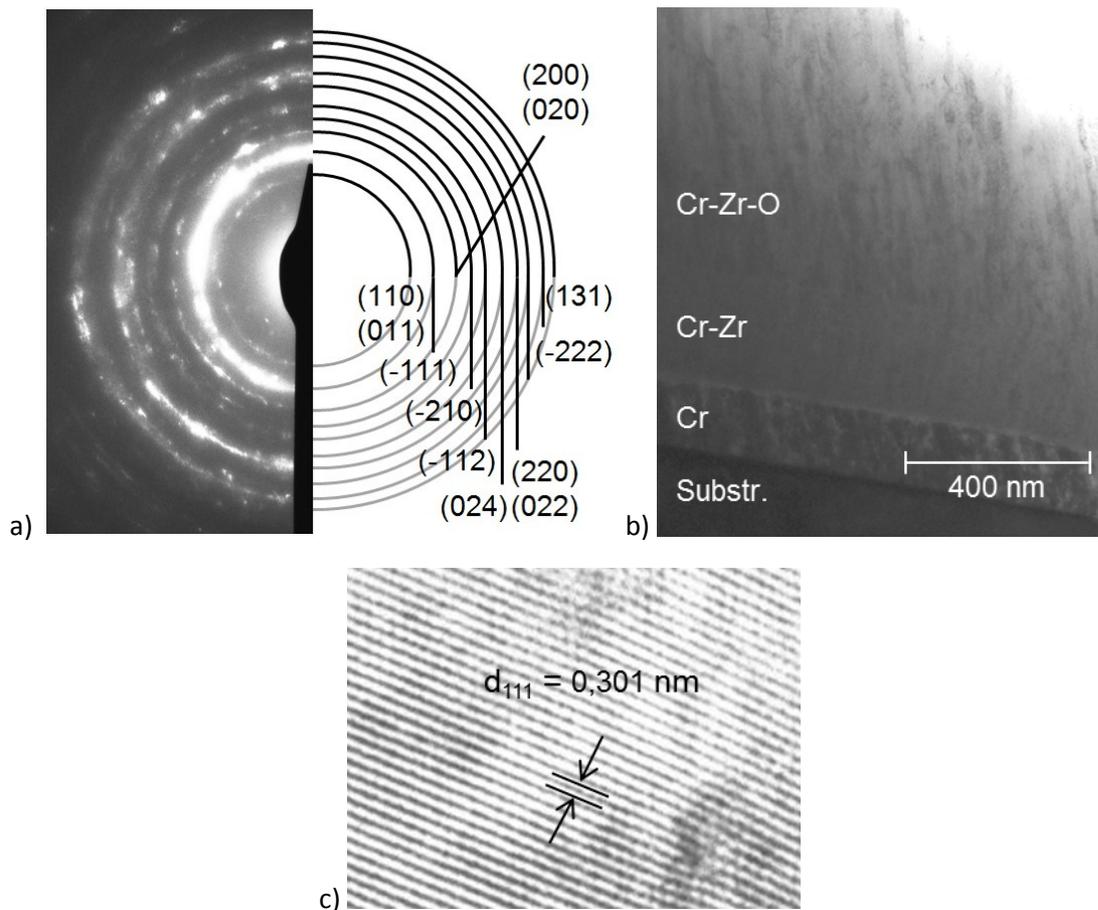


Abb. 32: TEM-Aufnahmen der Schicht im System Cr-Zr-O von Position 5: a) TEM-Beugungsbild. Die eingezeichneten Ringsegmente konnten vollständig indiziert und der monoklinen Phase des  $ZrO_2$  zugeordnet werden. Die Reflexe der tetragonalen Phase wurden nicht indiziert. b) TEM-Hellfeldaufnahme. Der Aufbau der Probe ist dargestellt: ausgehend vom Substrat sind die Cr- und Cr-Zr-Zwischenschichten und die Cr-Zr-O-Decklage zu sehen. Die Decklage zeigt ein feinskaliges kolumnares Wachstum. c) HRTEM-Aufnahme der oxidischen Decklage mit Vergrößerung der  $\{111\}$ -Ebenen. [207]

Die Schichten im System Cr-Zr-O wurden ebenfalls mittels Raman-Spektroskopie untersucht. Die Ergebnisse der Cr-reichen Schichten von Position 1 und Position 2 sind in Abb. 33 dargestellt. Die Spektren der Schichten von Position 3 und der Zr-reichen Schichten von Position 4 und Position 5 sind in Abb. 34 zusammengefasst. Aufgrund der hohen Halbwertsbreiten der gemessenen Signale wurden diese Spektren nicht gefittet und die Raman-Verschiebung der Banden am Punkt der maximalen Intensität abgelesen.

Zusätzlich zu den Spektren der Cr-reichen Schichten wurde in Abb. 33 das Spektrum der Chromoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.1 eingefügt und Literaturwerte [20]–[22] anhand von grauen Balken (minimale und maximale Werte der Raman-Verschiebung) aufgetragen. Die

Spektren der Cr-reichen Schichten weisen nur noch eine geringe Ähnlichkeit mit dem Spektrum der Chromoxid-Schicht auf. Es sind nur noch zwei Signale mit großer Halbwertsbreite deutlich erkennbar, das erste bei etwa  $545\text{ cm}^{-1}$  und das zweite bei  $718\text{ cm}^{-1}$  (für Position 1) und  $721\text{ cm}^{-1}$  (für Position 2). Das erste Signal liegt im Bereich des  $A_{1g}$ -Zustands und ist im Vergleich zur Chromoxid-Schicht um etwa  $7\text{ cm}^{-1}$  nach links verschoben. Die zweite Bande bei  $718\text{ cm}^{-1}$  (Position 1) und  $721\text{ cm}^{-1}$  (Position 2) wurde auch bei der reinen Chromoxid-Schicht gefunden, ist aber kein Raman-aktiver Schwingungszustand [22]. Das Raman-Spektrum zeigt im Vergleich zum Spektrum der Chromoxid-Schicht keine weiteren Signale, die auf eine zweite Phase schließen lassen könnten.

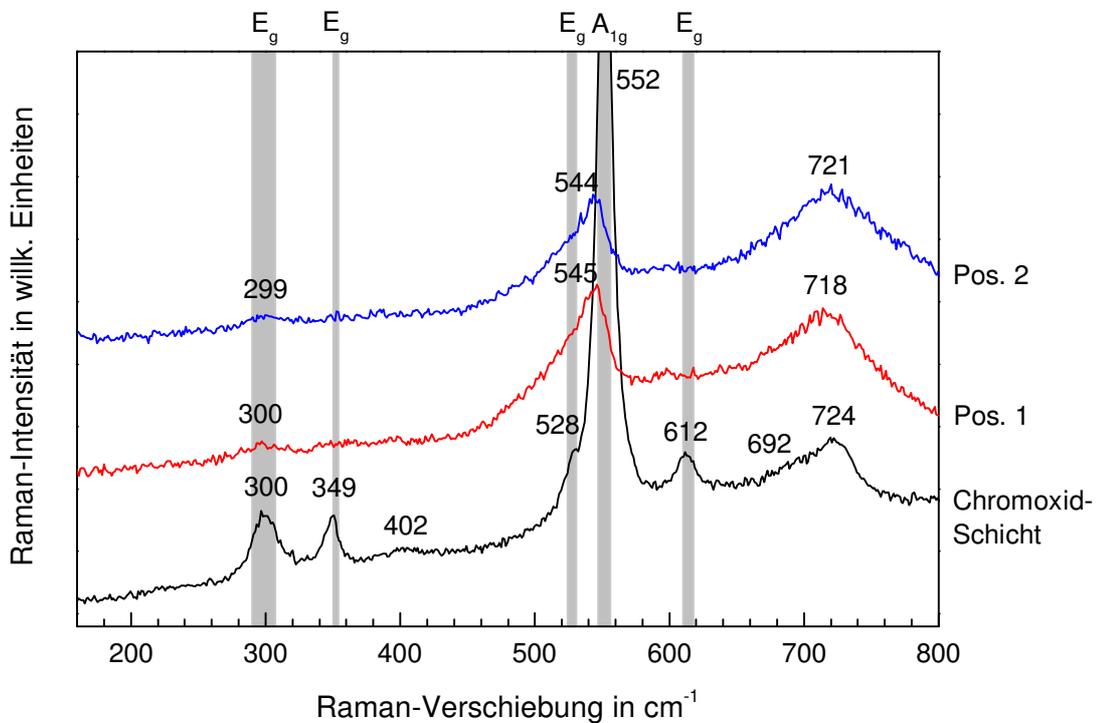


Abb. 33: Raman-Spektren der Cr-reichen Schichten im System Cr-Zr-O von Position 1 und 2. Zum Vergleich sind das Spektrum der Chromoxid-Schicht (s. Kapitel 4.1.1) sowie Minimum- und Maximumwerte aus der Literatur [20]–[22] anhand von grauen Balken aufgetragen.

Zusätzlich zu den Spektren der Schicht von Position 3 und den Zr-reichen Schichten von Position 4 und Position 5 wurde in Abb. 34 das Spektrum der Zirconiumoxid-Schicht von Kapitel 4.1.2 eingefügt und die Literaturwerte [62], [63] anhand von grauen Balken (die Breite verdeutlicht die Minimum- und Maximumwerte) aufgetragen.

Im Spektrum der Schicht von Position 3, die laut XRD eine kubische Phase besitzt, ist lediglich eine breite Bande bei  $730\text{ cm}^{-1}$  zu sehen, die keiner Phase zugeordnet werden kann. Gleiches gilt für die Schicht von Position 4, die laut XRD aus einem Phasengemisch mit einer tetragonalen und einer monoklinen Phase besteht. Es kann keine der charakteristischen Banden (siehe Tab. 2) beobachtet werden, nur eine breite Bande bei  $723\text{ cm}^{-1}$ . In der Literatur [208], [209] wird bei etwa  $700\text{ cm}^{-1}$  eine Bande beobachtet, die aufgrund von Defekten durch die Dotierung mit Fremdatomen entsteht. Das Spektrum der Zr-reichsten Schicht von Position 5 zeigt einige Banden in der Nähe der Literaturwerte. Aufgrund der großen Halbwertsbreite und geringen Intensität der Signale ist das Spektrum nicht interpretierbar.

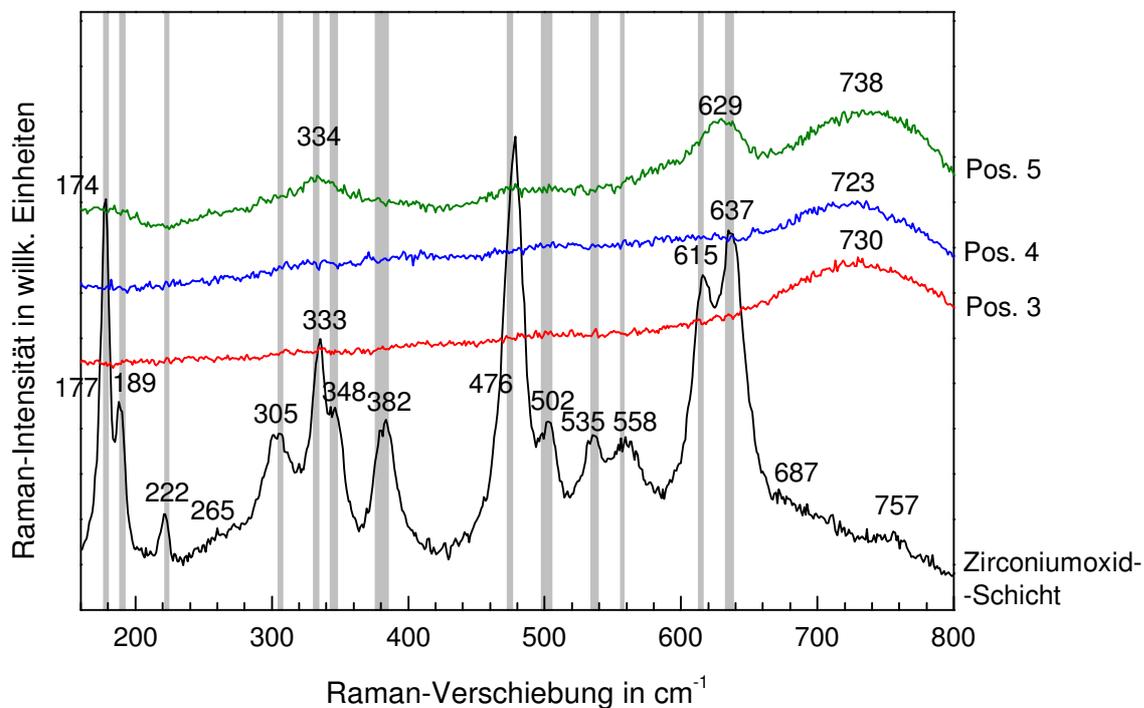


Abb. 34: Raman-Spektren der Schicht von Position 3 und der Zr-reichen Schichten von Position 4 und 5 im System Cr-Zr-O. Zum Vergleich sind das Spektrum der Zirconiumoxid-Schicht (aus Kapitel 4.1.2) sowie Minimum- und Maximumwerte aus der Literatur von  $m\text{-ZrO}_2$  [62], [63] aufgetragen (graue Balken).

### Dichte

Die Dichte der Schichten wurde mittels XRR bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 10 dargestellt. Alle Werte für die Dichte der Schichten im System Cr-Zr-O liegen zwischen  $5,0$  und  $6,0\text{ g/cm}^3$ . Die Dichtewerte der Cr-reichen Schichten liegen in der Größenordnung von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$

(5,21 g/cm<sup>3</sup> PDF Nr. 38-1479), im Gegensatz zur Dichte der Chromoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.1. Die Dichte der Schicht von Probenposition 1 mit einem Zr-Gehalt von 8,5 At.-% liegt mit 5,20 g/cm<sup>3</sup> leicht unterhalb des Wertes von r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eine Erhöhung des Zr-Gehaltes um etwa 3 At.-% auf 11,8 At.-% führt zu einer Erhöhung der Dichte auf 5,44 g/cm<sup>3</sup>. Die Schicht mit einer kubischen Phase besitzt eine Dichte von 5,60 g/cm<sup>3</sup>, was 9 % geringer ist als die Dichte von c-ZrO<sub>2</sub> mit 6,21 g/cm<sup>3</sup> (PDF-Nr. 27-997). Die Schichten, die aus einem Zweiphasengemisch bestehen, weisen Werte auf, die nur geringfügig von den theoretischen Werten von m-ZrO<sub>2</sub> oder t-ZrO<sub>2</sub> (m: 5,82 g/cm<sup>3</sup> (PDF-Nr. 37-1484) und t: 5,86 g/cm<sup>3</sup> (PDF-Nr. 42-1164)) abweichen. [207]

Tab. 10: Dichte von Schichten im System Cr-Zr-O der unterschiedlichen Probenpositionen (also unterschiedliche Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse), die bei 500 °C Substrattemperatur abgeschieden wurden. Zusätzlich sind die Dichtewerte der Chromoxid- und Zirconiumoxid-Schichten aus den Kapiteln 4.1.1 und 4.1.2 eingetragen. [207]

	Chromoxid-Schicht	Probenposition Cr-Zr-O					Zirconiumoxid-Schicht
		1	2	3	4	5	
Dichte in g/cm <sup>3</sup>	2,57	5,20	5,44	5,60	5,80	5,78	5,77

### Mechanische Eigenschaften

Neben der Phasenanalyse wurden die mechanischen Eigenschaften wie Härte, reduziertem Elastizitätsmodul und Eigenspannungen bestimmt. Diese Werte sind in Tab. 11 zusammengefasst.

Schichten mit einer rhomboedrischen Phase haben Härtewerte von 16 GPa bis 19 GPa und sind deutlich härter als die poröse Chromoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.1 mit einem Härtewert von 3,7 GPa. Takano et al. [130] haben bei einer ähnlichen Zusammensetzung bei einer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(2,5 Y)-Kompositkeramik Härtewerte von 18 GPa – 19 GPa gemessen. Schichten mit einer ZrO<sub>2</sub>-Phase (Position 3 bis 5) besitzen eine Härte von 15 GPa bis 16 GPa wie auch die Zirconiumoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.2. [207]

Die Werte des reduzierten Elastizitätsmoduls liegen für die abgeschiedenen Schichten aus dem System Cr-Zr-O relativ nah beieinander. Schichten mit einer rhomboedrischen Phase haben einen reduzierten Elastizitätsmodul von etwa 240 GPa, was deutlich höher als der Wert für die Chromoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.1 mit 144 GPa ist. Die Werte des reduzierten Elastizitätsmo-

duls von 210 GPa bis 260 GPa für die Schichten mit einer ZrO<sub>2</sub>-Phase liegen im Bereich des Werts der Zirconiumoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.2. [207]

Die Eigenspannungen der Cr-Zr-O-Schichten sind in Tab. 11 über das Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis aufgetragen. Die Cr-reichen Schichten mit einer rhomboedrischen Phase weisen betragsmäßig Zugeigenspannungen auf. Zr-reiche Schichten, die ein Zweiphasengemisch aufweisen, besitzen moderate Druckeigenspannungen. Die Schichten sind also alle spannungsarm. [207]

Tab. 11: Übersicht über die Eindringhärte, den reduzierten Elastizitätsmodul und die Eigenspannung von Schichten im System Cr-Zr-O mit unterschiedlichen Phasen. Im Vergleich dazu sind die Werte der Chromoxid-Schicht und der Zirconiumoxid-Schicht aufgeführt. [207]

Ergebnisse der Eindringprüfung		Eindringhärte in GPa	Red. Elastizitätsmodul in GPa	Eigenspannungen in GPa	Phase
Cr-O		3,7 ± 0,3	144 ± 18	0,34 ± 0,02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Probenposition Cr-Zr-O-Schichten	1	16,0 ± 1,6	232 ± 20	0,42 ± 0,06	rhomboedr.
	2	19,1 ± 1,3	240 ± 14	0,36 ± 0,07	rhomboedr.
	3	14,9 ± 1,3	226 ± 10	0,22 ± 0,17	Kubisch
	4	16,2 ± 0,7	258 ± 27	-0,70 ± 0,14	tetr. + monokl.
	5	16,1 ± 1,8	212 ± 20	-0,49 ± 0,34	tetr. + monokl.
Zr-O		16,7 ± 0,6	259 ± 19	-0,61	m-ZrO <sub>2</sub>

#### 4.2.2 Einfluss der Substratvorspannung während des Schichtwachstums auf Zusammensetzung, Phasen und Eigenschaften

In dieser Versuchsreihe wurde während des Beschichtungsvorgangs eine negative HF-Substratvorspannung angelegt, die einen Ionenbeschuss der Probe während des Schichtwachstums bewirken soll. Der betragsmäßige Gleichspannungsanteil der angelegten HF-Vorspannung wurde in vier Versuchen von 0 V (geerdet) in 50 V Schritten auf einen Wert von 200 V erhöht. Die negative Vorspannung soll bewirken, dass die Ar-Ionen im Plasma auf die Probenoberfläche beschleunigt werden und durch die zusätzliche kinetische Energie die Schichtbildung beeinflussen. Die HF-Targetleistung an einem segmentierten Cr-Zr-Target wurde konstant bei 500 W und der Gesamtgasdruck konstant bei 0,4 Pa (Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre) gehalten. Zusätzlich wurde eine Substrattemperatur von 500 °C angelegt.

### Abscheiderate

Der Einfluss des Ionenbeschusses zeigt sich bei der Höhe der Abscheideraten. Mit einem zunehmenden Betrag des DC-Anteils der Substratvorspannung nehmen die Abscheideraten deutlich ab (siehe Abb. 35). Für z.B. Cr-reiche Schichten von Position 1 nimmt die Abscheiderate von 24,1 nm/min auf 12,7 nm/min ab, wenn der DC-Spannungsanteil betragsmäßig von 0 V auf 200 V zunimmt. Bei Zr-reichen Schichten von Position 5 nimmt die Abscheiderate von 26,3 nm/min auf 17,6 nm/min ab. Schichten, die auf der Position 3 abgeschieden wurden, zeigen deutlich höhere Abscheideraten von 34,9 nm/min bis 24,6 nm/min bei einem DC-Spannungsanteil von 0 V bis -200 V.

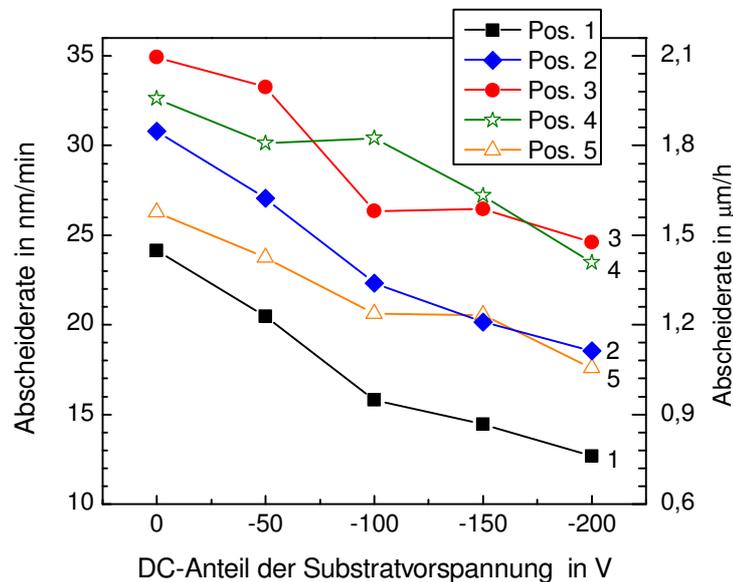


Abb. 35: Abscheideraten von Schichten im System Cr-Zr-O der Positionen 1 bis 5, die bei einem betragsmäßig steigenden DC-Anteil der Substratvorspannung abgeschieden wurden.

### Chemische Zusammensetzung

Die Ergebnisse aus der ESMA werden für die Schichten der Probenpositionen 1, 3 und 5 vorgestellt (siehe auch Tab. 12, Tab. 13 und Tab. 14). Die Zusammensetzungen der Schichten von Position 2 und 4 sind im Anhang 7.9.1 aufgeführt.

Die elementare Zusammensetzung von Schichten der Probenpositionen 1 (Probenanordnung s. Abb. 7) sind in Tab. 12 dargestellt. Die Schichten weisen nur geringfügige Verunreinigungen mit Ar, C und N zwischen 1,6 At.-% und 2,4 At.-% auf. Der Gesamtmetallgehalt sowie der Sauerstoffgehalt bleiben konstant und sind damit unabhängig von der Substratvorspannung.

Das (Cr + Zr)/Sauerstoff-Konzentrationsverhältnis beträgt im Durchschnitt 0,61. Zwar bleibt der Gesamtmetallgehalt konstant, allerdings ändert sich das Verhältnis der Metallelemente zueinander. Der Anteil von Cr im Gesamtmetallgehalt sinkt von 0,77 auf 0,62. Diese Ergebnisse weisen daraufhin, dass durch den Ionenbeschuss bevorzugt Cr aus den Schichten rückgesputtert wird, was zu einer Zr-Anreicherung in der Schicht mit zunehmendem Betrag der Substratvorspannung führt.

Tab. 12: Zusammensetzung der Cr-reichsten Schichten (Probenposition 1) im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung sowie die berechneten (Cr + Zr)/Sauerstoff- und Cr/(Cr + Zr)-Konzentrationsverhältnisse.

Chem. Zusammensetzung in At.-%		DC-Anteil der Substratvorspannung				
		0 V	-50 V	-100 V	-150 V	-200 V
Chem. Element	Cr	29,0	27,7	26,4	24,7	23,0
	Zr	8,7	9,9	10,9	12,4	14,0
	(Cr + Zr)	37,7	37,6	37,3	37,1	37,0
	O	60,7	60,4	61,0	61,3	60,5
	Rest (Ar + C + N)	1,6	1,9	1,7	1,6	2,4
Konzentrations- verhältnis	(Cr + Zr)/O	0,62	0,62	0,61	0,60	0,61
	Cr/(Cr + Zr)	0,77	0,74	0,71	0,67	0,62

Die Zusammensetzung der Schichten auf der mittleren Position 3 ist in Tab. 13 dargestellt. Der Gesamtmetallgehalt sinkt von 37,1 At% auf 34,8 At.-% mit steigendem Betrag der Substratvorspannung. Rechnet man die Verunreinigungen heraus und normiert die restlichen Elemente (Cr, Zr und O) auf 100 %, dann sinkt der Metallgehalt nur noch leicht von 37,6 At.-% auf 36,3 At.-%. Der steigende Grad an Verunreinigungen liegt am steigenden Anteil von Ar in den Schichten, der durch den Beschuss mit Ar-Ionen aufgrund der Substratvorspannung entsteht. Der gemessene Sauerstoffgehalt bleibt in etwa konstant bei Werten zwischen 61,0 At.-% und 61,8 At.-%, wenn die negative Substratvorspannung betragsmäßig steigt. Das (Cr + Zr)/O-Verhältnis nimmt von 0,6 auf 0,57 ab. Wie bei den Cr-reichen Schichten ändert sich auch hier das Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis deutlich und zwar sinkt der relative Cr-Anteil von 0,53 auf 0,34.

Tab. 13: Zusammensetzung der Schichten von Probenposition 3 im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung sowie die berechneten (Cr + Zr)/Sauerstoff- und Cr/(Cr + Zr)-Konzentrationsverhältnisse.

Chem. Zusammensetzung in At.-%		DC-Anteil der Substratvorspannung				
		0 V	-50 V	-100 V	-150 V	-200 V
Chem. Element	Cr	19,5	17,8	16,2	13,3	11,9
	Zr	17,6	18,6	20,1	21,8	22,9
	(Cr + Zr)	37,1	36,4	36,3	35,1	34,8
	O	61,6	61,3	61,0	61,8	61,2
	Rest (Ar + C + N)	1,3	2,3	2,8	3,2	4,0
Konzentrations- verhältnis	(Cr + Zr)/O	0,60	0,59	0,59	0,57	0,57
	Cr/(Cr + Zr)	0,53	0,49	0,45	0,38	0,34

Die Zusammensetzung der Zr-reichsten Schichten, die während des Abscheidenvorgangs auf Position 5 lagen, ist in Tab. 14 dargestellt. Für diese Schichten lassen sich die gleichen Tendenzen wie bei den bereits beschriebenen Schichten beobachten. Der Gesamtmetallgehalt bleibt in etwa konstant bei 35 At.-% und der Sauerstoffgehalt bei etwa 63 At.-%, wenn die Substratvorspannung betragsmäßig erhöht wird. Das (Cr + Zr)/O-Konzentrationsverhältnis beträgt im Durchschnitt 0,55. Der Cr-Gehalt fällt bei -100 V auf unter 2 At.-%, so dass Cr bei Schichten ab -150 V nur noch als Verunreinigung vorliegt.

Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Schichten hat ergeben, dass der Ionenbeschuss so gut wie keinen Einfluss auf den Gesamtmetallgehalt und den Sauerstoffgehalt hat. Die betragsmäßig steigende Substratvorspannung und damit ein steigender Ionenbeschuss führen aber zum bevorzugten Rückspütern von Cr, was sich durch einen sinkenden Cr-Gehalt in den Schichten äußert.

Tab. 14: Zusammensetzung der Zr-reichsten Schichten (Probenposition 5) im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung sowie die berechneten (Cr + Zr)/Sauerstoff- und Cr/(Cr + Zr)-Konzentrationsverhältnisse.

Chem. Zusammensetzung in At.-%		DC-Anteil der Substratvorspannung				
		0 V	-50 V	-100 V	-150 V	-200 V
Chem. Element	Cr	7,2	3,8	1,1	0,3	0,3
	Zr	28,2	31,3	34,2	34,6	34,5
	(Cr + Zr)	35,4	35,1	35,3	34,9	34,8
	O	63,5	62,7	63,6	63,2	63,1
	Rest (Ar + C + N)	1,1	2,2	1,2	1,9	2,1
Konzentrations- verhältnis	(Cr + Zr)/O	0,56	0,56	0,55	0,55	0,55
	Cr/(Cr + Zr)	0,20	0,11	0,03	0,01	0,01

### Phasenbildung

Der Ionenbeschuss wirkt sich auch auf die Phasenbildung aus, wie die Diffraktogramme in Abb. 36 und Abb. 37 für die Substratvorspannungen von -100 V und -150 V zeigen.

Für die Cr-reichste Schicht (von Position 1) bleibt die rhomboedrische Phase bei -100 V DC-Anteil der Substratvorspannung bestehen (siehe Abb. 36). Mit einem steigenden Zr-Gehalt bis 14,8 At.-% (Cr-Gehalt: 21,5 At.-%, O-Gehalt: 61,7 At.-% bzw. s. Anhang 7.9.1) ändern sich die  $2\theta$ -Winkelpositionen der Reflexe der Schicht von Position 2 deutlich. Zum Vergleich wurden die theoretischen Positionen von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  aus PDF-Nr. 38-1479 eingezeichnet. Die Reflexe sind nun zu höheren Beugungswinkeln verschoben. Handelt es sich bei dem gemessenen Reflex bei etwa  $37^\circ$  um einen (110)-Reflex der rhomboedrischen Phase, so entspricht der gemessene Reflex bei etwa  $80^\circ$  dem der (220)-Ebenen. Der schwache Reflex bei etwa  $30^\circ$  kann nicht der rhomboedrischen Phase zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich vermutlich um einen Reflex der kubischen oder tetragonalen Phase. Folgt man der in Kapitel 4.2.1 aufgestellten Strukturabfolge nach dem zuerst eine rhomboedrische Phase entsteht, dann eine kubische Phase und anschließend ein Phasengemisch aus tetragonaler und monokliner Phase, wenn der Zr-Gehalt zunimmt, dann handelt es sich bei diesem Reflex um den Reflex der kubischen Phase. Durch die angelegte Substratvorspannung und den höheren Zr-Gehalt (14,8 At.-%) im Vergleich zur Schicht von Position 2 bei 0 V (12,3 At.-%) entsteht also ein nanokristallines

Zweiphasengemisch, wobei die rhomboedrische Phase stark texturiert und die Intensität des  $ZrO_2$ -basierten Reflexes sehr gering ist.

Für Schichten von Position 3 entsteht bei 0 V Substratvorspannung eine kubische Phase mit einer deutlichen Abweichung von der perfekten Stöchiometrie. Trotz eines ähnlichen  $(Cr + Zr)/O$ -Verhältnisses von 0,59 bei einer Substratvorspannung von -100 V im Vergleich zu 0,60 bei 0 V und einer leichten Abnahme des relativen Cr-Anteils von 0,53 auf 0,45, existiert im Röntgendiffraktogramm lediglich ein breiter Reflex mit geringer Intensität bei etwa  $35^\circ$ . Die Schicht ist also sehr feinkörnig. In diesem Winkelbereich befindet sich der Hauptreflex der kubischen und tetragonalen Phase. Eine Phasenzuordnung anhand eines Reflexes ist jedoch nicht eindeutig möglich. Wendet man die Phasenabfolge aus Kapitel 4.2.1 an, dann handelt es sich um einen Reflex der kubischen Phase.

Die Zr-reiche Schicht von Position 4 zeigt eine stark texturierte monokline Phase. Vor allem die Reflexe zwischen  $45^\circ$  ((202)) und  $51^\circ$  ((220) und (022)) weisen sehr hohe Intensitäten auf. Bei  $30^\circ$  existiert ein Reflex, der nicht der monoklinen Phase zugeordnet werden kann. Er ist im entsprechenden Diffraktogramm mit einem Pfeil markiert. Hierbei handelt es sich vermutlich um den (101)-Reflex der tetragonalen Phase.

Das Diffraktogramm der Zr-reichsten Schicht von Position 5 weist ebenfalls auf eine monokline Phase mit einer starken Texturierung der (111)- und (202)-Ebenen hin. Der (111)-Reflex besitzt eine ausgedehnte rechte Schulter. Hierbei handelt es sich vermutlich, wie auch bei der Schicht von Position 4, um einen Reflex der tetragonalen Phase. Die Reflexe der monoklinen Phase sind im Vergleich zu den theoretischen Winkelpositionen teilweise stark verschoben, wie man anhand der (110)- und (011)-Reflexe sehen kann, die zu höheren  $2\theta$ -Winkeln verschoben sind.

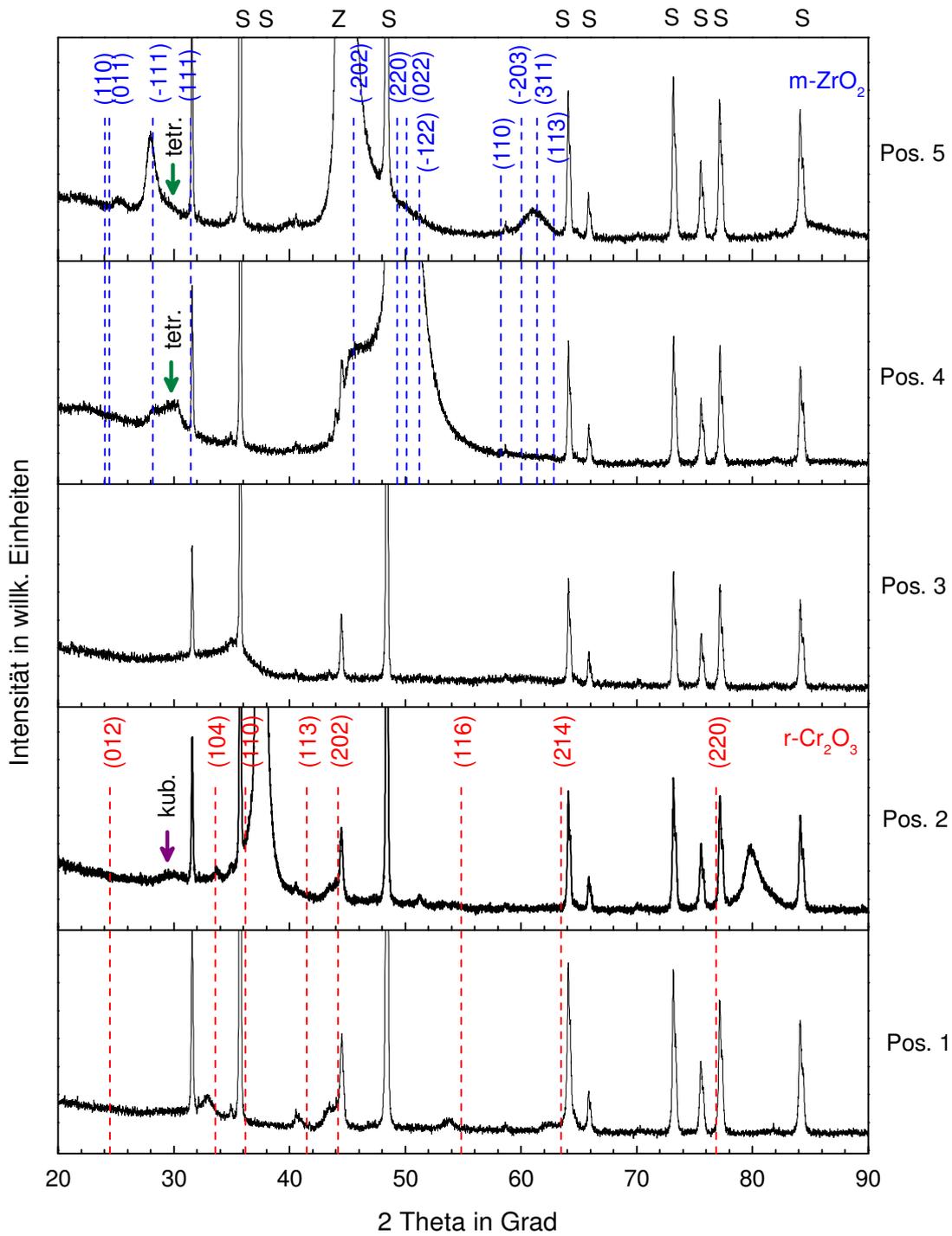


Abb. 36: Diffraktogramme von Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit ihrer Positionierung während des Beschichtungsvorgangs bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von 100 V. Die theoretischen Positionen von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (PDF Nr. 38-1479) und  $m\text{-ZrO}_2$  (PDF Nr. 37-1484) sind gekennzeichnet. Die Reflexe des Substrats sowie der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ bzw. „Z“ markiert. Die Pfeile in den Diffraktogrammen markieren mögliche Reflexe einer tetragonalen und kubischen Phase.

Bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von -150 V ändert sich nun auch das Diffraktogramm der Cr-reichsten Schicht von Position 1 (siehe Abb. 37). Die Reflexe der Ebenen (104) und (116) der rhomboedrischen Phase sind nun nicht mehr sichtbar. Für einen besseren Vergleich wurden die  $2\theta$ -Winkel der Reflexe von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (aus PDF-Nr. 38-1479) in die Diffraktogramme der Schichten von Positionen 1 und 2 eingefügt. Das Diffraktogramm der Schicht von Position 1 zeigt Reflexe bei etwa  $29^\circ$  und  $64^\circ$ . Das Diffraktogramm der Schicht von Position 2 zeigt zusätzlich einen Reflex bei  $38^\circ$ . Wird eine stark texturierte rhomboedrische Phase angenommen, so kann der Reflex bei  $64^\circ$  den (214)-Ebenen und der Reflex bei  $38^\circ$  den (101)-Ebenen zugeordnet werden. Der Reflex bei  $30^\circ$  ist kein Reflex der rhomboedrischen Phase. Aufgrund des höheren Zr-Gehaltes dieser Schichten (12,4 At.-% und 16,2 At.-%) ist wie bei der bereits beschriebenen Cr-reichen Schicht von Position 2 bei -100 V eine zweite, kubische Phase möglich. Die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Reflexe bei  $30^\circ$  und  $38^\circ$  unterstützen die Annahme eines Zweiphasengemischs.

Das Diffraktogramm der Schicht von Position 3 weist auf eine kubische Phase mit sehr breiten Reflexen hin. Im Vergleich zur bereits beschriebenen Schicht von Position 3, die bei -100 V abgeschieden wurde, sind hier nun 4 Reflexe zu erkennen und zwar die der Ebenen (111), (200), (220) und (311). Die Winkelposition des (111) ist im Vergleich zu seiner theoretischen Position zu kleineren Beugungswinkeln verschoben, wie in Abb. 37 zu sehen ist. Der Gitterparameter  $a$  beträgt 0,483 nm. Die Schicht von Position 4 besteht aus einem Phasengemisch mit einer tetragonalen und einer monoklinen Phase, wie auch anhand der eingezeichneten, gepunkteten Linien zu erkennen ist, die die doppelten Beugungswinkel der monoklinen Phase verdeutlichen (nach PDF-Nr. 37-1484). Die Schicht weist eine starke Texturierung der  $m$ -(202)-Ebenen bei  $45^\circ$  auf. Die theoretischen Beugungswinkel der tetragonalen Phase sind durch gestrichelte Linien verdeutlicht (nach PDF-Nr. 42-1164). Die Halbwertsbreite und der Beugungswinkels des Reflexes bei  $29^\circ$  weisen darauf hin, dass der Reflex nicht nur aus dem (111)-Reflex der monoklinen Phase besteht, sondern aus zwei Reflexen besteht. Im Diffraktogramm der Schicht von Position 5, die bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von -150 V abgeschieden wurden, kann nur die monokline Phase beobachtet werden. Durch die Erhöhung des Zr-Gehalts kommt es zusätzlich zu einer Veränderung der Reflexintensitäten im Vergleich zur monoklinen Phase der Schicht von Position 4. Mit Erhöhung des DC-Anteils der Substratvorspannung auf -200 V tritt keine weitere Phasenänderung auf, lediglich die Intensität der Reflexe erhöht sich.

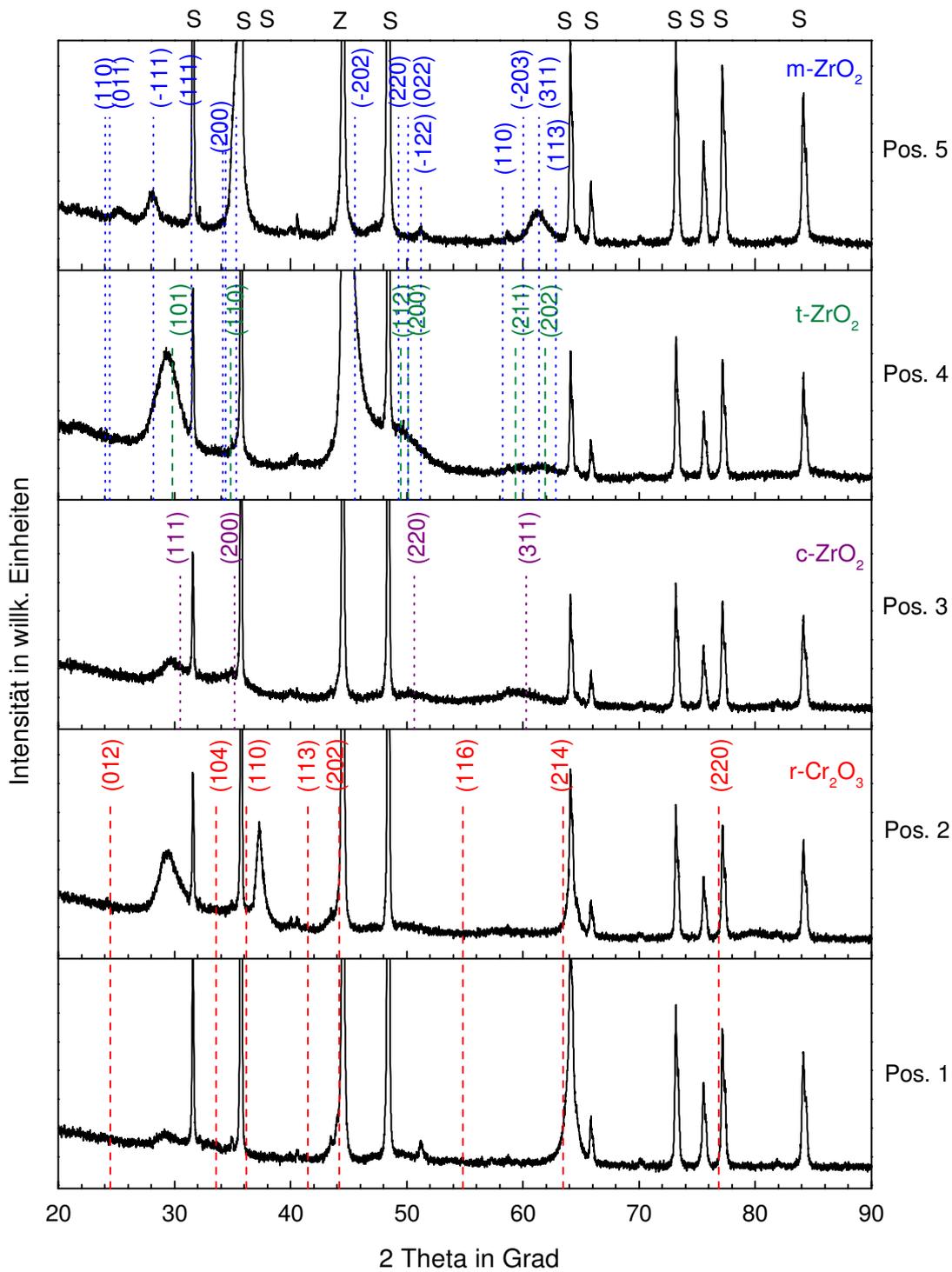


Abb. 37: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von Schichten im System Cr-Zr-O, die bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von -150 V abgeschieden wurden. Die theoretischen Reflexpositionen der Phasen  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (PDF Nr. 38-1479),  $c\text{-ZrO}_2$  (PDF Nr. 27-997),  $t\text{-ZrO}_2$  (PDF Nr. 42-1164) und  $m\text{-ZrO}_2$  (PDF Nr. 37-1484) sind eingezeichnet. Die Reflexe des Substrats sowie der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ bzw. „Z“ markiert.

Um den Einfluss des Ionenbeschusses zu verdeutlichen, sind in Abb. 38 und Abb. 39 zusätzlich die Diffraktogramme der Schichten der Positionen 1 und 3, also von den Schichten mit einem durchschnittlichen (Cr + Zr)/O-Konzentrationsverhältnis von 0,61 und 0,58, dargestellt. Diffraktogramme der Schichten von Position 2, 4 und 5 sind in Anhang 7.9.2 dargestellt.

Die rhomboedrische Phase der Schichten bleibt bis zur maximalen angelegten Substratvorspannung (DC-Anteil -200 V) erhalten, wie Abb. 38 zeigt. Die Diffraktogramme bei -100 V und -150 V wurden bereits in Abb. 36 und Abb. 37 beschrieben und ein entsprechendes Diffraktogramm bei 0 V in Kapitel 4.2.1. Die Verschiebung der Reflexe der rhomboedrischen Phase sind bei -50 V maximal, so dass sich Gitterparameter von  $a = 0,503$  nm und  $c = 1,420$  nm ergeben (ermittelt mit vereinfachter Rietveld-Verfeinerung). Die Korngröße beträgt 12,7 nm (bei -50 V) und sinkt auf 7,4 nm bei -100 V. Die Gitterparameter sinken auf  $a = 0,501$  nm und  $c = 1,401$  nm. Durch die betragsmäßige Erhöhung des DC-Anteils der Substratvorspannung auf -150 V und höher entsteht eine zweite Phase. Wie bereits beschrieben, handelt es sich um die kubische Phase. Mit zunehmendem Betrag der Substratvorspannung verschiebt sich der (111)-Reflex zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln und seine Intensität nimmt zu. Der Gitterparameter  $a$  beträgt 0,528 nm. Die Korngröße sinkt von 6,4 nm bei -150 V auf 5,9 nm bei -200 V (mit einem Gitterparameter  $a = 0,534$  nm). Die Gitterparameter und Korngrößen der rhomboedrischen Phase lassen sich nicht berechnen aufgrund der Überlappung des (214)- und (300)-Reflexes sowie der Reflexe des Substrats und der Zwischenschicht.

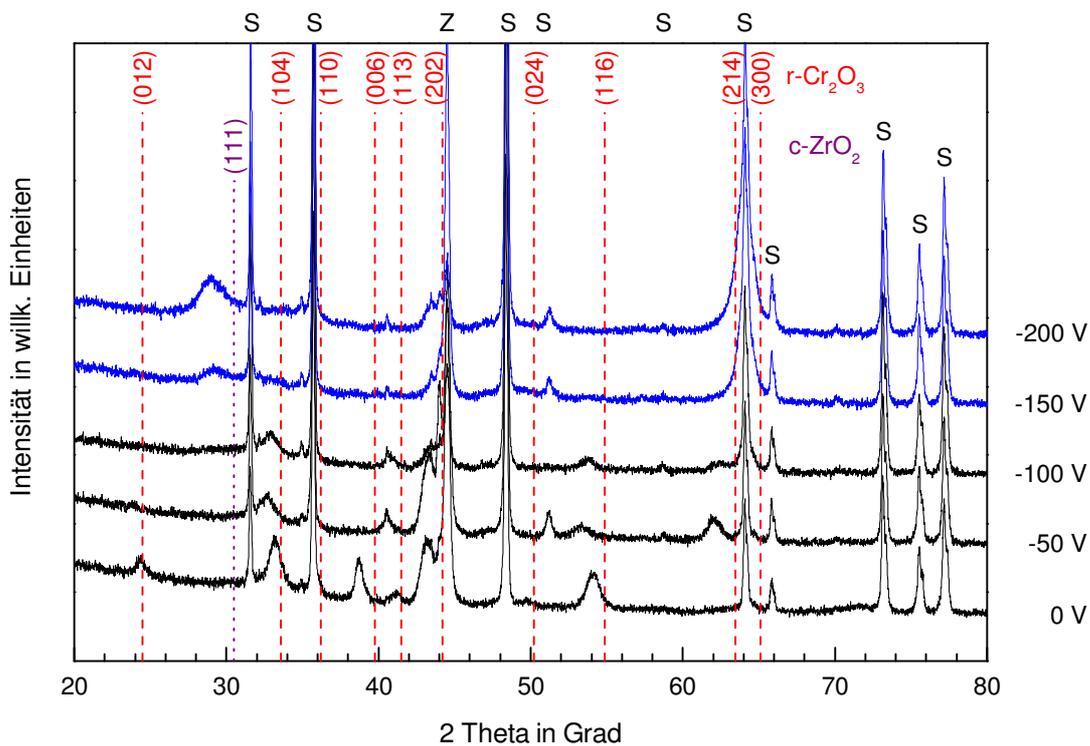


Abb. 38: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O mit einem (Cr + Zr)/O-Verhältnis von 0,61 (Probenposition 1) für DC-Anteile der Substratvorspannung von 0 V bis -200 V. Die Reflexe des Substrats sowie der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ bzw. „Z“ markiert und die theoretischen Reflexpositionen der r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase (PDF Nr. 38-1479) mit gestrichelten Linien eingezeichnet.

Für die Schichten mit einem (Cr + Zr)/O-Verhältnis von 0,58 sind die Röntgendiffraktogramme in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung in Abb. 39 dargestellt. Das Diffraktogramm einer Schicht bei 0 V ist in Kapitel 4.2.1 beschrieben, die Diffraktogramme der Schichten bei -100 V und -150 V wurden in Abb. 36 und Abb. 37 aufgeführt und näher erläutert. Die Schicht bei -50 V zeigt im Vergleich zur Schicht bei 0 V nur noch eine sehr geringe Intensität und hohe Halbwertsbreite der Beugungsreflexe. Bei moderatem Ionenbeschuss wird also die Bildung eines kubischen Mischkristalls unterdrückt. Zusätzlich sind die Reflexe vergleichsweise deutlich zu kleineren 2θ-Winkeln verschoben, so dass sie fast bei den theoretischen Beugungswinkeln von c-ZrO<sub>2</sub> auftreten. Durch eine betragsmäßige Erhöhung des DC-Anteils der Substratvorspannung auf 150 V nimmt die Intensität der Reflexe zu und die Halbwertsbreite ab. Die Reflexe verschieben sich weiter in Richtung kleinerer 2θ-Winkel. Die Korngröße liegt bei 3,4 nm. Bei der Schicht, die bei -200 V abgeschieden wurden, zeigt das Diffraktogramm eine starke (111)-Texturierung.

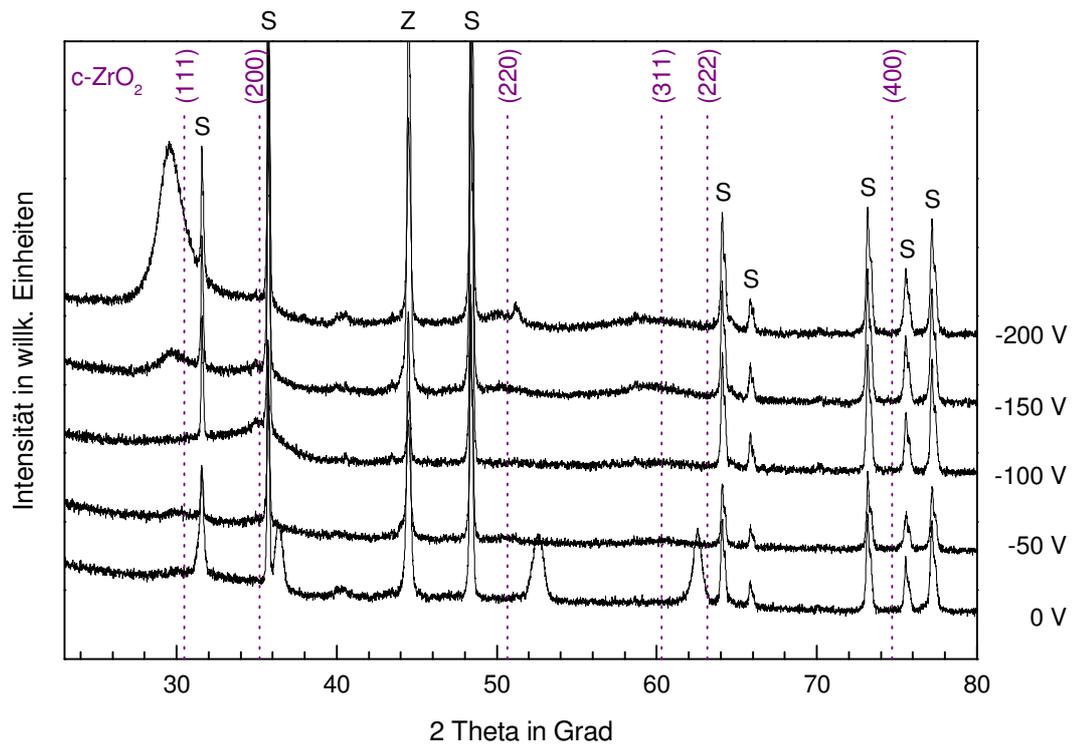


Abb. 39: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O mit einem (Cr + Zr)/O-Verhältnis von 0,58 (Probenposition 3) für DC-Anteile der Substratvorspannung von 0 V bis -200 V. Die Reflexe des Substrats sowie der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ bzw. „Z“ markiert und die theoretischen Reflexpositionen der c-ZrO<sub>2</sub>-Phase (PDF Nr. 27-997) mit gepunkteten Linien eingezeichnet.

Für die Schichten der Probenposition 1, die bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von -100 V, -150 V und -200 V<sup>8</sup> abgeschieden wurden, wurden zusätzlich Raman-Spektren aufgenommen (siehe Abb. 40). Im Diagramm wurden Literaturwerte für die Wellenzahlen der Moden von r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingetragen [20]–[22], wobei die Breite der grauen Balken die minimalen und maximalen Wellenzahlen darstellen. Vergleicht man die Spektren der Schichten, die mit einer Substratvorspannung abgeschieden wurden, mit dem Spektrum der Schicht, die bei 0 V abgeschieden wurde (siehe auch Kapitel 4.2), so ergibt sich kein wesentlicher Unterschied in Anzahl und Position der Banden. Lediglich die Intensität der Banden im Bereich von 300 cm<sup>-1</sup> und 540 cm<sup>-1</sup> nimmt leicht zu.

<sup>8</sup> Für diese Probe lag die Messdauer bei 130 s.

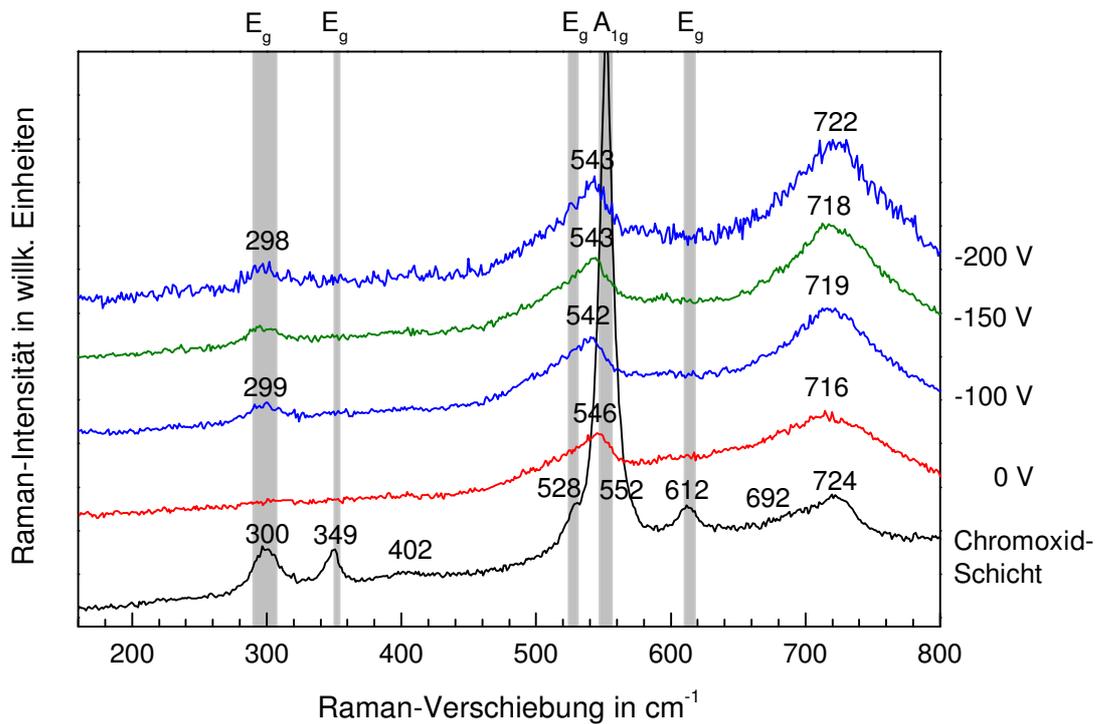


Abb. 40: Raman-Spektren der Cr-reichsten Schichten im System Cr-Zr-O, die bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von bis zu -200 V abgeschieden wurden. Zum Vergleich wurde die Chromoxid-Schicht sowie Literaturwerte [20]–[22] anhand von grauen Balken (verdeutlichen die Minimum- und Maximumwerte) aufgetragen.

Die Ergebnisse der strukturellen Untersuchung der Schichten im System Cr-Zr-O für DC-Anteile der Substratvorspannung von 0 V bis -200 V sind in Tab. 15 zusammengefasst. Für die Cr-reichen Schichten gilt, dass die rhomboedrische Phase bei den gewählten Abscheidparametern nur mit hohem Cr-Gehalt bei einem geringen Betrag des DC-Anteils der Substratvorspannung (bis maximal -100 V) einphasig entsteht. Bei zunehmendem Zr-Gehalt sowie einem höheren Betrag der Substratvorspannung entsteht ein Zweiphasengemisch aus rhomboedrischer und kubischer Phase. Schichten der Probenposition 3 besitzen eine einphasige kubische Phase und sind bei geringen Substratvorspannungen von -50 V und -100 V sehr feinkörnig. Für die Probenpositionen 4 und 5 sieht man hauptsächlich Komposite bestehend aus einer tetragonalen und monoklinen Phase, jedoch mit unterschiedlichen Anteilen in den Schichten. Bei hohen Zr-Gehalten und hoher Substratvorspannung entsteht eine monokline Phase.

Tab. 15: Zusammenfassung der Phasen von Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung.

Phasen		Probenposition				
		1	2	3	4	5
DC-Anteil der Substratvorspannung	0 V	rhomboedr.	rhomboedr.	kubisch	tetr. + monokl.	tetr. + monokl.
	-50 V	rhomboedr.	rhomboedr. + kubisch	kubisch	tetr. + monokl.	tetr. + monokl.
	-100 V	rhomboedr.	rhomboedr. + kubisch	kubisch	tetr. + monokl.	monokl.
	-150 V	rhomboedr. + kubisch	rhomboedr. + kubisch	kubisch	tetr. + monokl.	monokl.
	-200 V	rhomboedr. + kubisch	rhomboedr. + kubisch	kubisch	tetr. + monokl.	monokl.

Das Anlegen einer Substratvorspannung bewirkt eine Änderung der chemischen Zusammensetzung. Aus diesem Grund wurden die Ergebnisse aus Tab. 15 in Abb. 41 über das Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis und das (Cr + Zr)/O-Verhältnis aufgetragen und die Phasengebiete gekennzeichnet. Die rhomboedrische Phase entsteht lediglich bei hohen (Cr + Zr)/O-Verhältnissen um 0,62 (bis 0,67 bei einer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht) und bis zu mindestens 0,67 des Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisses. Durch die Substratvorspannung ändert sich die chemische Zusammensetzung der Schichten, so dass ein Gemisch aus rhomboedrischer und kubischer Phase entsteht. Ab einem (Cr + Zr)/O-Verhältnis von 0,60 und geringer sowie einem Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von 0,53 und geringer beginnt ein einphasiges kubisches Gebiet, das sich schräg nach unten bis zu einem (Cr + Zr)/O-Verhältnis von 0,57 und einem Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis 0,34 erstreckt. Das Zweiphasengemisch aus tetragonaler und monokliner Phase entsteht über einen weiten Bereich der Konzentrationsverhältnisse. Die monokline Phase existiert nur einphasig, wenn der Cr-Anteil unter 5 % sinkt. Die perfekte Stöchiometrie von ZrO<sub>2</sub> zeigt keine der Proben.

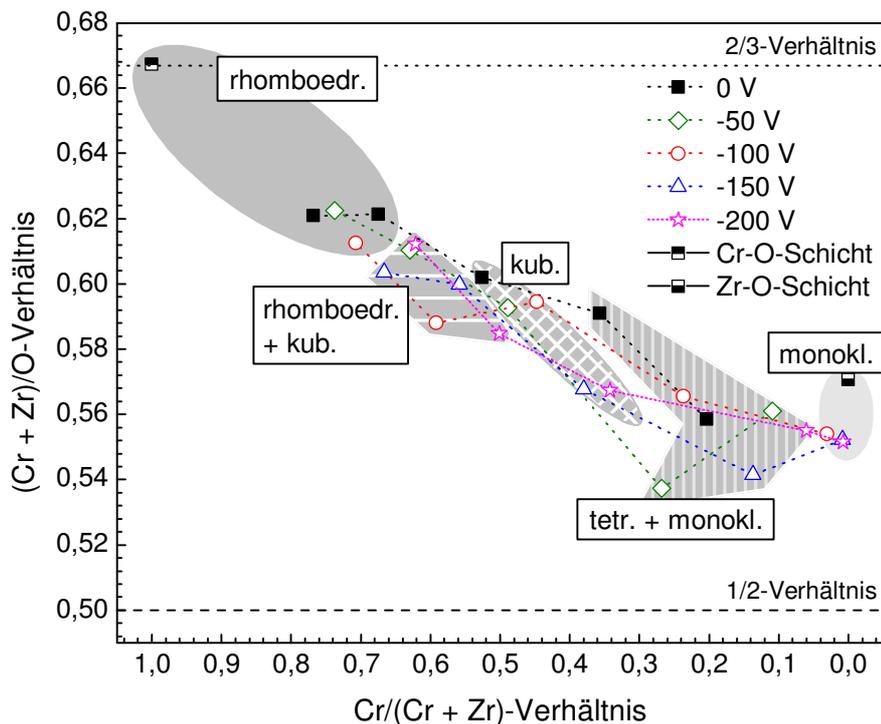


Abb. 41: Phasenbereiche von Schichten im System Cr-Zr-O, die bei unterschiedlichen Substratvorspannungen abgeschieden wurden. Zusätzlich wurden die Chromoxid- und Zirconiumoxid-Schichten eingetragen. Die gestrichelte Linie markiert ein 1/2-Verhältnis (wie bei  $ZrO_2$ ) und die gepunktete Linie ein 2/3-Verhältnis (wie bei  $Cr_2O_3$ ).

### Dichte

Anhand von XRR-Messungen wurde die Dichte an ausgewählten Schichten bestimmt. Die Ergebnisse für Schichten, die ohne Substratvorspannung abgeschieden wurden, wurden bereits in Kapitel 4.1 vorgestellt. Aufgrund der XRD-Analyse wurde die Dichte an Schichten untersucht, die bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung -100 V und -150 V abgeschieden wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 42 zusammengefasst.

Der Verlauf der Dichte ist bei Schichten, die mit einem DC-Anteil der Substratvorspannung von -100 V und -150 V abgeschieden wurden, ähnlich. Bei -100 V Substratvorspannung sinkt die Dichte von  $5,42 \text{ g/cm}^3$  bei Probenposition 1 auf  $5,17 \text{ g/cm}^3$  bei Probenposition 3 und steigt anschließend auf fast  $6 \text{ g/cm}^3$  bei Probenposition 5. Schichten mit einer rhomboedrischen Phase besitzen allgemein einen hohen Cr-Gehalt und eine Dichte zwischen  $5,20 \text{ g/cm}^3$  und  $5,44 \text{ g/cm}^3$ . Diese Werte liegen also überwiegend über dem des PDF Nr. 38-1479 für  $r\text{-Cr}_2O_3$ . Durch das Anlegen einer Substratvorspannung entsteht ein Zweiphasengemisch bestehend aus

einer rhomboedrischen und einer kubischen Phase mit Dichten von  $5,34 \text{ g/cm}^3$  (Position 2 bei  $-100 \text{ V}$ ) und  $5,52 \text{ g/cm}^3$  (Position 1 bei  $-150 \text{ V}$ ). Dieser Wert liegt deutlich über dem von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  aus der PDF-Karte mit  $5,23 \text{ g/cm}^3$  und unterhalb dem von  $c\text{-}$  und  $t\text{-ZrO}_2$  mit  $6,21 \text{ g/cm}^3$  und  $5,86 \text{ g/cm}^3$  (PDF Nr. 27-997 und 42-1164). Die Dichte der Schichten mit einem Komposit aus tetragonaler und monokliner Struktur liegt mit ca.  $5,8 \text{ g/cm}^3$  bei den Werten der entsprechenden PDF-Nr. 42-1164 und 37-1484.

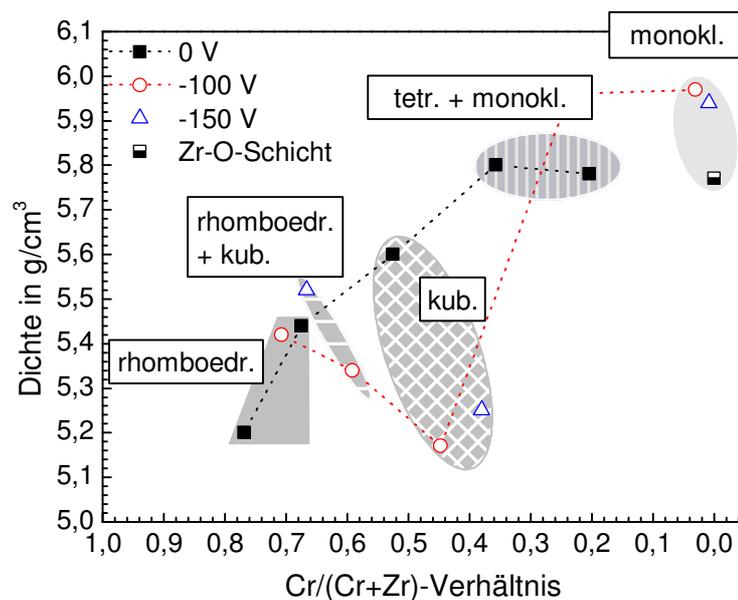


Abb. 42: Dichte von Schichten im System Cr-Zr-O bei einem DC-Anteil der Substratvorspannung von  $0 \text{ V}$ ,  $-100 \text{ V}$  und  $-150 \text{ V}$  in Abhängigkeit des relativen Cr-Anteils im Metall ( $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Zr})$ ). Die identifizierten Phasengebiete wurden markiert.

### Mechanische Eigenschaften

Die Härtewerte der Cr-Zr-O-Schichten in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung sind in Tab. 16 zusammengefasst. Durch eine moderate Substratvorspannung mit einem DC-Anteil von  $-100 \text{ V}$  steigt die Härte der Cr-reichen Schichten von Position 1 von  $20,3 \text{ GPa}$  auf bis zu  $23,2 \text{ GPa}$ , wie in Abb. 43 zu sehen ist. Durch die Veränderung der Substratvorspannung und Erhöhung des Zr-Gehaltes entsteht ein Zweiphasengemisch mit einer rhomboedrischen und einer kubischen Phase, was mit einem Absinken der Härte auf  $16,2 \text{ GPa}$  verbunden ist. Im Vergleich dazu wurden die Härtewerte der Schichten von Position 3 mit einer kubischen Phase aufgetragen. Diese Schichten haben Härtewerte um  $14 \text{ GPa}$ . Die Bildung einer kubischen Phase könnte also verantwortlich für das Absinken der Härte bei den Schichten mit Zweiphasengemisch von Position 1 sein. Die Schichten von Position 2, die ebenfalls ein solches Zweiphasen-

gemischt besitzen, zeigen keine Abhängigkeit von der Substratvorspannung. Hier schwankt der Härtewert um etwa 19 GPa.

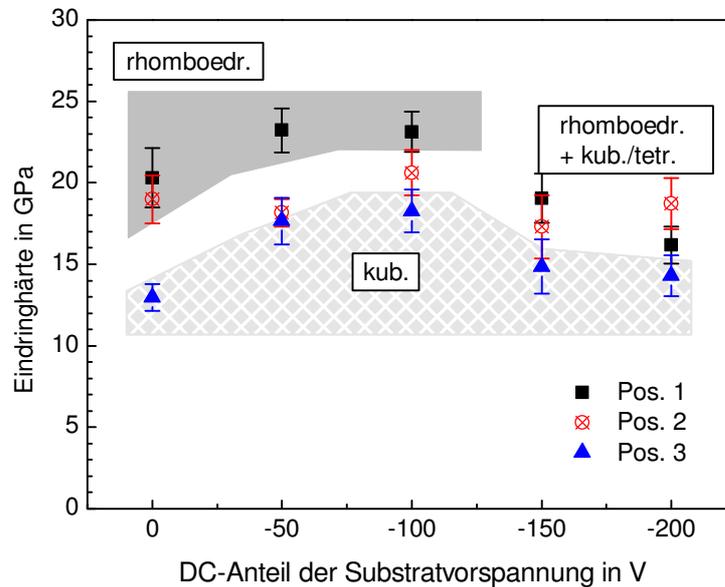


Abb. 43: Verlauf der Eindringhärte in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung für die Cr-reichsten Schichten der Probenpositionen 1 und 2. Die Bereiche für einphasig rhomboedrisch, einphasig kubisch und mehrphasig (rhomboedrisch und kubisch) sind eingezeichnet.

In Tab. 16 sind neben den bereits beschriebenen Härtewerten der Schichten der Positionen 1 - 3 auch die Härtewerte der Zr-reichen Schichten eingetragen. Sie besitzen Härtewerte zwischen 14,0 GPa und 19,2 GPa. Schichten, bei denen die Reflexe der tetragonalen Phase mit höherer Intensität in den Röntgendiffraktogrammen aufgetreten sind, besitzen in der Regel höhere Härtewerte. Dies trifft vor allem auf Schichten der Position 4 bei einer geringen Substratvorspannung und höherem Cr-Gehalt zu.

Tab. 16: Übersicht über die Messergebnisse der Eindringhärte von Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit der Probenposition und dem DC-Anteil der Substratvorspannung. Zusätzlich wurden die Phasengebiete markiert.

Eindringhärte in GPa		Probenposition				
		1	2	3	4	5
DC-Anteil der Substrat- vorspannung	0 V	20,3 ± 1,8	19,0 ± 1,5	13,0 ± 0,8	18,9 ± 1,4	14,4 ± 1,2
	-50 V	23,2 ± 1,4	18,2 ± 0,8	17,6 ± 1,4	19,2 ± 2,5	16,2 ± 1,3
	-100 V	23,1 ± 1,2	20,6 ± 1,4	18,3 ± 1,3	14,4 ± 1,3	14,3 ± 1,2
	-150 V	19,0 ± 1,5	17,3 ± 1,9	14,9 ± 1,7	14,0 ± 1,8	16,6 ± 1,2
	-200 V	16,2 ± 1,1	18,7 ± 1,6	14,3 ± 1,3	16,8 ± 2,1	11,4 ± 1,0

Der reduzierte Elastizitätsmodul liegt zwischen 170 GPa und 330 GPa (siehe Tab. 17). Betrachtet man die Schichten mit einer rhomboedrischen Phase, so ergibt sich eine leichte Erhöhung des reduzierten Elastizitätsmoduls von ca. 250 GPa auf 290 GPa bei -50 V und -100 V. Bei Schichten mit einem Gemisch aus einer rhomboedrischen und einer kubischen Phase sinkt der reduzierte Elastizitätsmodul auf etwa 230 GPa ohne direkte Abhängigkeit von der Substratvorspannung. Es gibt lediglich eine Abweichung auf Probenposition 1 bei -150 V mit 307 GPa. Die größte Variation des reduzierten Elastizitätsmoduls lässt sich für Zr-reiche Kompositschichten beobachten. Hier findet man sowohl die höchsten als auch niedrigsten Werte. Alle Schichten, die vermutlich hohe monokline Phasenanteile enthalten, haben fast ausschließlich die geringsten Werte von unter 200 GPa.

Tab. 17: Reduzierter Elastizitätsmodul von Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des DC-Anteils der Substratvorspannung. Die Phasengebiete wurden markiert.

Red. Elastizitätsmodul in GPa		Probenposition				
		1	2	3	4	5
DC-Anteil der Substrat- vorspannung	0 V	257 ± 15	242 ± 16	249 ± 13	323 ± 40	247 ± 22
	-50 V	290 ± 34	233 ± 14	240 ± 16	257 ± 19	191 ± 9
	-100 V	291 ± 24	227 ± 22	236 ± 23	176 ± 7	215 ± 24
	-150 V	307 ± 34	233 ± 16	222 ± 23	185 ± 18	241 ± 28
	-200 V	213 ± 34	242 ± 25	189 ± 17	193 ± 11	198 ± 19

### 4.2.3 Einfluss der Substrattemperatur auf Zusammensetzung, Phasen und Eigenschaften

In diesem Kapitel soll festgestellt werden, welchen Einfluss die Substrattemperatur auf die Kristallinität der Schichten hat. Dieser Aspekt ist vor allem prozesstechnisch sehr interessant, da sowohl der Energieverbrauch als auch die Aufheiz- und Abkühlphase verringert werden können, wenn die Schichten bei niedrigen Temperaturen kristallin abgeschieden werden. Die Substrattemperatur wurde dazu in 4 Versuchen von 500 °C auf 210 °C abgesenkt. 210 °C ist die Temperatur, die ohne Verwendung der Heizscheibe allein durch den Energieeintrag des Ionenbeschusses während des Abscheidungsprozesses entsteht. Für diese Versuchsreihe wurden Schichten auf den Position 1, 3 und 5 abgeschieden. Die Schichten wurden bei 500 °C nochmals abgeschieden, um die Wiederholbarkeit zu gewährleisten. Alle Schichten waren während des Beschichtungsvorgangs geerdet (0 V Substratvorspannung). Der Gesamtgasdruck wurde konstant bei 0,4 Pa (Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre) und die HF-Leistung am segmentierten Cr-Zr-Target konstant bei 500 ° gehalten.

#### Abscheiderate

Die Abscheideraten der Schichten im System Cr-Zr-O, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden, sind in Abb. 44 dargestellt. Die Abscheiderate der Schichten von Probenposition 1 beträgt zwischen 23 nm/min und 25 nm/min. Ähnliche Werte wurden bei Schichten von Probenposition 5 ermittelt. Hier liegen die Abscheideraten zwischen 21 nm/min und 25 nm/min. Die höchsten Abscheideraten wurden bei Schichten von Probenposition 3 erzielt mit 30 nm/min bis 34 nm/min. Die Schichten zeigen bei einer Substrattemperatur von 500 °C die mitunter höchsten Abscheideraten, während die Abscheiderate bei 420 °C am geringsten ausfallen.

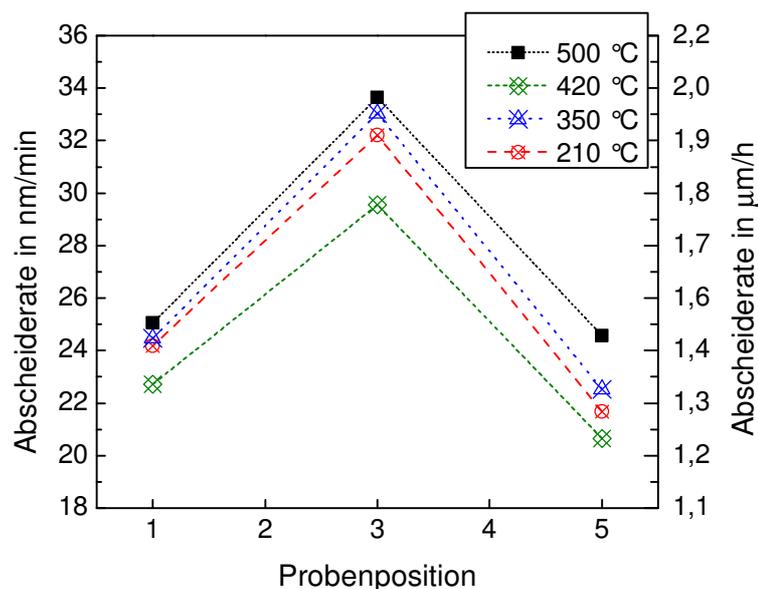


Abb. 44: Abscheideraten für Schichten im System Cr-Zr-O der Probenposition 1, 3 und 5, die bei Substrattemperaturen zwischen 210 °C und 500 °C (und bei konstantem Druck und konstanter Leistung) abgeschieden wurden.

#### Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung der Schichten wurde mittels ESMA bestimmt. Die Variation der Substrattemperatur führt lediglich zu geringen Veränderungen der Zusammensetzung. Dies bedeutet, dass dieser Bereich der Substrattemperatur von 210 °C bis 500 °C bei den gewählten Abscheideparametern nur einen geringen Einfluss auf die Haftwahrscheinlichkeit der schichtbildenden Teilchen hat. Die Verunreinigungen betragen 1,2 At.-% und geringer.

Der Gesamtmetallgehalt der Schichten der Probenposition 1 sinkt von 39,1 At.-% auf 37,0 At.-%, wenn die Substrattemperatur von 500 °C auf 210 °C gesenkt wird (siehe Tab. 18). Das Cr/(Cr + Zr)-Konzentrationsverhältnis bleibt fast konstant bei 0,77. Der Sauerstoffgehalt in den Schichten erhöht sich von 59,7 At.-% auf 62,2 At.-%. Damit fällt das (Cr + Zr)/O-Verhältnis von 0,65, einer fast perfekten 2/3-Stöchiometrie, auf 0,59.

Tab. 18: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O, die unterhalb der Cr-Halbscheibe des segmentierten Targets positioniert waren (Probenposition 1) in Abhängigkeit der Substrattemperatur.

Chem. Zusammensetzung in At.-%		Substrattemperatur			
		500 °C	420 °C	350 °C	210 °C
Chem. Element	Cr	29,9	29,2	28,5	28,5
	Zr	9,2	8,5	8,8	8,5
	(Cr + Zr)	39,1	37,7	37,3	37,0
	O	59,7	61,4	61,6	62,2
	Rest (Ar + C + N)	1,2	0,9	1,0	0,8
Konzentrations- verhältnis	(Cr + Zr)/O	0,65	0,61	0,61	0,59
	Cr/(Cr + Zr)	0,77	0,76	0,78	0,77

Bei Schichten der Probenposition 3 sinkt der Gesamtmetallgehalt geringfügig von 37,5 At.-% auf 36,3 At.-%, wenn die Schichten bei niedrigeren Substrattemperaturen bis zu 210 °C abgeschieden werden, wie in Tab. 19 zu sehen ist. Der Cr-Gehalt liegt bei 19,5 At.-%  $\pm$  0,3 At.-% und der Zr-Gehalt bei 17,5 At.-%  $\pm$  0,4 At.-%. Das Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis beträgt etwa 0,53. Der Sauerstoffgehalt steigt leicht von 61,3 At.-% bei 500 °C auf 62,8 At.-% bei 210 °C. Das (Cr + Zr)/O-Verhältnis sinkt von 0,61 auf 0,58.

Tab. 19: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O von Probenposition 3 in Abhängigkeit der Substrattemperatur.

Chem. Zusammensetzung in At.-%		Substrattemperatur			
		500 °C	420 °C	350 °C	210 °C
Chem. Element	Cr	19,6	19,8	19,2	19,4
	Zr	17,9	17,3	17,7	16,9
	(Cr + Zr)	37,5	37,1	36,9	36,3
	O	61,3	62,2	61,9	62,8
	Rest (Ar + C + N)	1,2	0,7	1,2	1,0
Konzentrations- verhältnis	(Cr + Zr)/O	0,61	0,60	0,60	0,58
	Cr/(Cr + Zr)	0,53	0,52	0,53	0,52

In Abb. 20 ist die chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 5 für Substrattemperaturen von 500 °C bis 210 °C dargestellt. Der Gesamtmetallgehalt der Schicht sinkt nur

geringfügig von 35,6 At.-% bei 500 °C auf 35,2 At.-% bei 210 °C. Der Cr-Gehalt liegt bei 7,7 At.-%  $\pm$  0,4 At.-%, während der Zr-Gehalt 27,6 At.-%  $\pm$  0,6 At.-% beträgt. Der Sauerstoffgehalt liegt bei 63,9 At.-%  $\pm$  0,3 At.-%. Das (Cr + Zr)/O-Verhältnis dieser Zr-reichen Schichten beträgt 0,55. Es weicht deutlich von einer MeO<sub>2</sub>-Stöchiometrie ab und ist unabhängig von der Substrattemperatur.

Tab. 20: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O, die unterhalb der Zr-Halbscheibe des segmentierten Targets positioniert waren (Probenposition 5) in Abhängigkeit der Substrattemperatur.

Chem. Zusammensetzung in At.-%		Substrattemperatur			
		500 °C	420 °C	350 °C	210 °C
Chem. Element	Cr	7,3	8,0	7,5	8,0
	Zr	28,3	27,0	27,8	27,2
	(Cr + Zr)	35,6	35,0	35,3	35,2
	O	63,6	63,9	64,3	63,6
	Rest (Ar + C + N)	0,8	1,2	0,5	1,2
Konzentrations- verhältnis	(Cr + Zr)/O	0,56	0,55	0,55	0,55
	Cr/(Cr + Zr)	0,23	0,21	0,23	0,20

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung zeigt, dass sich die Zusammensetzung der Schichten nur geringfügig ändert. Um eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die Schichten bei 500 °C nochmals abgeschieden. Ein Vergleich mit den Ergebnissen aus den Kapiteln 4.2.1 und 0 zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Das bedeutet eine gute Reproduzierbarkeit des experimentellen materialkombinatorischen Ansatzes.

### Phasenbildung

Die Phasenbestimmungen in den Schichten wurde anhand von Röntgenfeinstrukturbeugung unternommen. Die gemessenen Diffraktogramme der Schichten der Probenpositionen 1, 3 und 5 sind in Abb. 45, Abb. 46 und Abb. 47 in Abhängigkeit der Substrattemperatur aufgetragen. Die Substratreflexe und Reflexe der Zwischenschichten sind mit „S“ bzw. „Z“ markiert.

Wie Abb. 45 zeigt, existieren in den Diffraktogrammen der Schichten, die bis zu einer Substrattemperatur von 420 °C abgeschieden wurden, außer den Reflexen des Substrats und der Zwischenschichten keine weiteren Reflexe, die auf eine kristalline Phase schließen lassen.

Zwischen 30° und 40° ist ein breiter Reflex zu sehen, der auf eine amorphe Phase in der Cr-Zr-O-Schicht deutet. Das Diffraktogramm der Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 500 °C abgeschieden wurde, ist vergleichbar zu denen aus den Kapiteln 4.2.1 und 0 von Schichten mit den gleichen Prozessparametern. Die Schicht ist nanokristallin und zeigt Abweichungen der Winkelposition der Reflexe im Vergleich zu den theoretischen Beugungswinkeln von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (PDF Nr. 38-1479). Die mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung abgeschätzten Gitterparameter betragen  $a = 0,498 \pm 0,0001 \text{ nm}$  und  $c = 1,389 \pm 0,0003 \text{ nm}$ . Dieser Unterschied in den Gitterparametern im Vergleich zur Schicht aus Kapitel 4.2.1 ( $a = 0,497 \text{ nm}$  und  $c = 1,392 \text{ nm}$ ) entsteht durch eine Überschätzung des (104)- und (202)-Reflexes im Vergleich zu dem (110)- und (006)-Reflex. Die Korngröße beträgt  $12,3 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ . Es wird also deutlich, dass im Falle von Cr-reichen Schichten eine Substrattemperatur oberhalb von 420 °C benötigt wird, um eine nanokristalline, rhomboedrische Phase abzuscheiden. Alle Cr-reichen Schichten, die bei niedrigeren Temperaturen abgeschieden wurden, sind röntgenamorph.

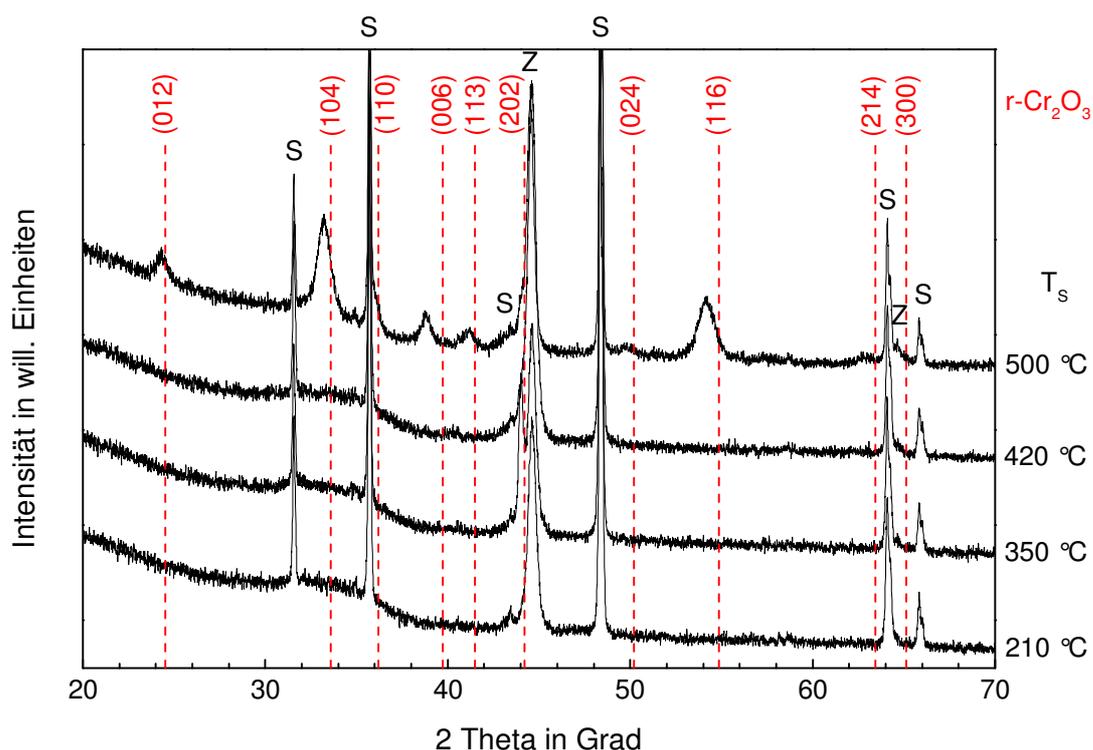


Abb. 45: Röntgendiffraktogramme der Cr-reichen Schichten im System Cr-Zr-O von Probenposition 1 für Substrattemperaturen  $T_s$  von 210 °C bis 500 °C. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die theoretischen doppelten Beugungswinkel des  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  entsprechend PDF Nr 38-1479. Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ und „Z“ markiert.

In Abb. 46 sind die Diffraktogramme der Schichten von Position 3 in Abhängigkeit der Substrattemperatur während des Abscheidungsprozesses aufgetragen. Die Reflexe des Substrats sind mit „S“ und die Reflexe der Zwischenschichten mit „Z“ markiert. Die Schicht bei 500 °C zeigt im Röntgendiffraktogramm zusätzliche Reflexe der kubischen Phase. Das Diffraktogramm stimmt mit den Diffraktogrammen der Schichten mit entsprechenden Prozessparametern aus den Kapiteln 4.2.1 und 0 überein. Der Gitterparameter  $a$  beträgt 0,495 nm und die Korngröße  $22,7 \text{ nm} \pm 0,3 \text{ nm}$  (bestimmt mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung). Aufgrund einer vergleichsweise stärkeren Textur des (111)-Reflexes kommt es zu einer Überschätzung der Korngröße in der angewandten vereinfachten Rietveld-Verfeinerung. Bei Schichten, die bei niedrigeren Substrattemperaturen abgeschieden wurde, konnten alle Reflexe entweder dem Substrat oder den Zwischenschichten zugeordnet werden. Der breite Intensitätsanstieg zwischen  $25^\circ$  und  $40^\circ$  deutet auf ein amorphes Netzwerk in der Cr-Zr-O-Schicht hin. Es ist also auch für die kubische Phase eine Substrattemperatur oberhalb von  $420^\circ\text{C}$  nötig, um eine nanokristalline Schicht zu erzeugen.

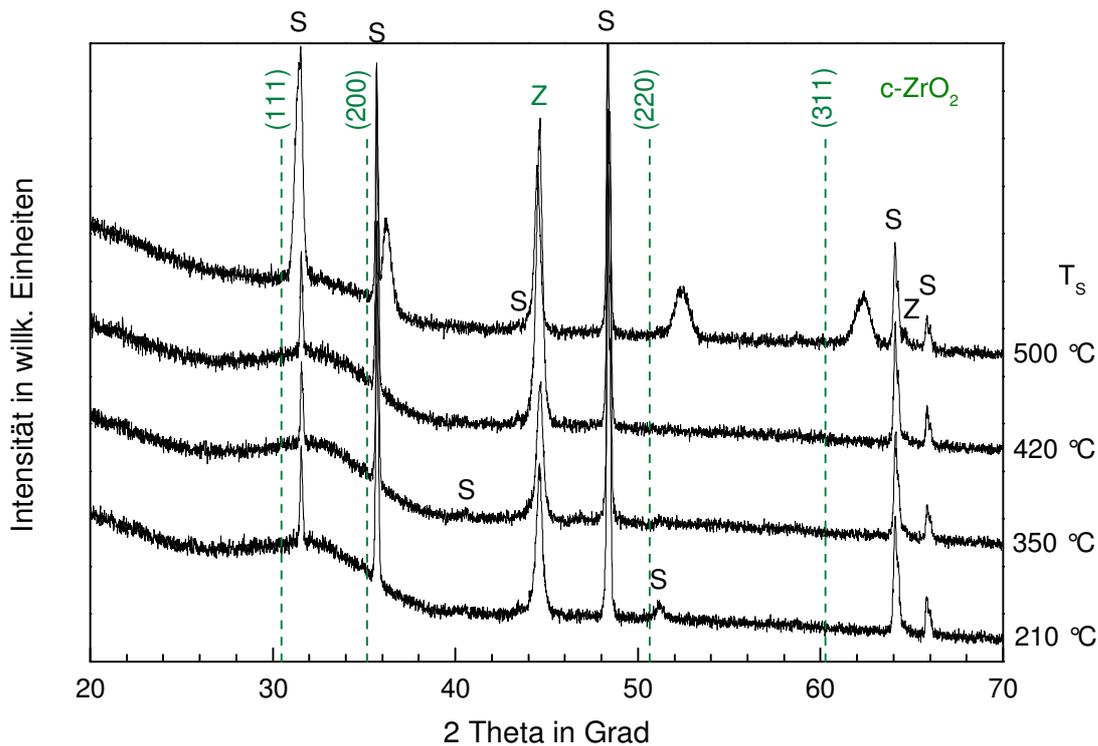


Abb. 46: Röntgendiffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O von Probenposition 3, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen  $T_s$  von 210 °C bis 500 °C abgeschieden wurden. Die gestrichelten Linien verdeutlichen die theoretischen doppelten Beugungswinkel von  $c\text{-ZrO}_2$  entsprechend dem PDF Nr. 27-997. Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ und „Z“ markiert.

Die Diffraktogramme der Schichten, die auf Position 5 abgeschieden wurden, zeigen, dass diese Schichten bereits bei der niedrigsten Substrattemperatur kristallin abgeschieden werden (Abb. 47). Wie bei den Schichten von Position 1 und 3 stimmt das Diffraktogramm der Schicht von Position 5, die bei 500 °C abgeschieden wurde, sehr gut mit den entsprechenden Diffraktogrammen aus den Kapiteln 4.2.1 und 0 überein. Die monokline Phase entsteht bereits ab einer Substrattemperatur von 210 °C, wie Abb. 47 zeigt. Alle Reflexe haben eine große Halbwertsbreite und überlagern sich, so dass eine Berechnung der Gitterparameter nicht möglich ist, was sich z.B. anhand der (110)- und (011)-Reflexe der monoklinen Phase bei 24° beobachten lässt. Theoretisch unterscheiden sich die doppelten Beugungswinkel dieser Reflexe deutlich, im Diffraktogramm überlagern sich diese Reflexe jedoch sehr stark. Diese Veränderung kann durch eine Veränderung der Gitterparameter  $a$ ,  $b$ ,  $c$  oder des Gitterwinkels  $\beta$  verursacht worden sein. Mit zunehmender Substrattemperatur wird die Ko-Existenz einer tetragonalen Phase deutlich. Die Reflexe, die vermutlich durch diese Phase verursacht wurden, sind mit Pfeilen angedeutet. Es kann anhand der Diffraktogramme jedoch nicht endgültig geklärt wer-

den, ob und wie sich die Phasenanteile oder deren Zusammensetzung ändern. Es wird daher angenommen, dass sich bereits bei einer Substrattemperatur von 210 °C ein Zweiphasenge-  
misch aus monoklinen und tetragonalen Mischkristallen bildet, wobei die tetragonale Phase  
sehr feinkörnig vorliegt.

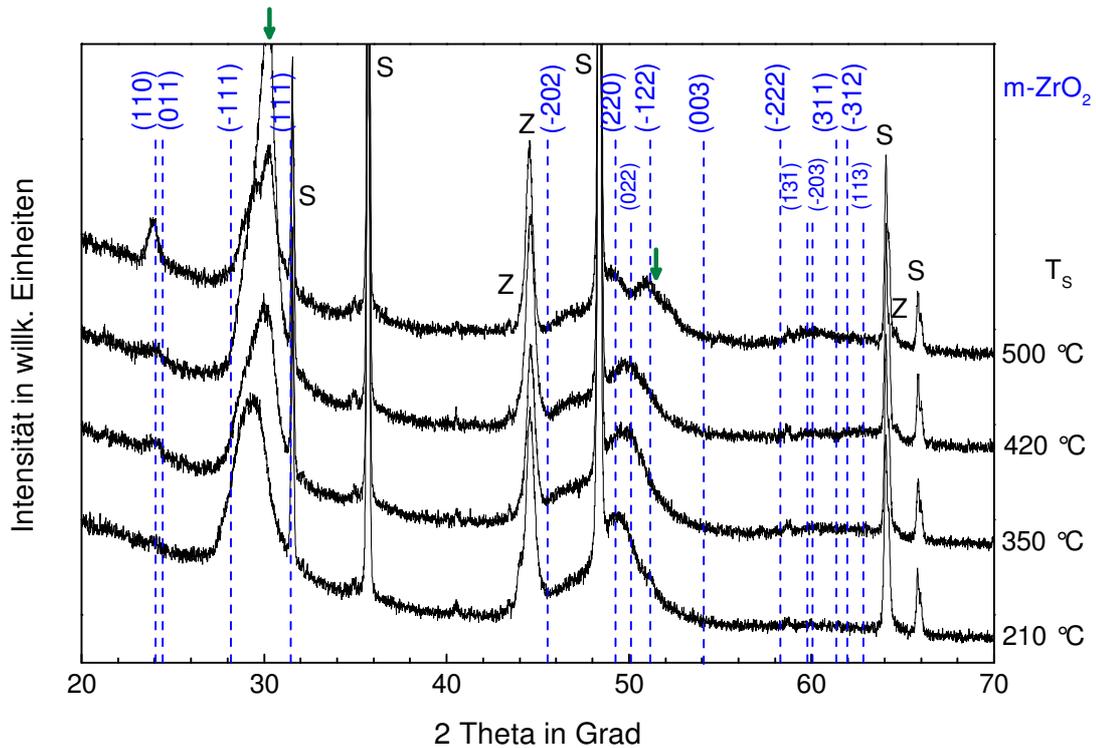


Abb. 47: Röntgendiffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O von Probenposition 5 in Abhängigkeit der Substrattemperatur  $T_s$  während des Beschichtungsprozesses. Die Pfeile markieren mögliche Reflexe der tetragonalen Phase. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die theoretischen Reflexpositionen der m-ZrO<sub>2</sub>-Phase (s. PDF Nr. 37-1484). Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind entsprechend mit „S“ und „Z“ markiert.

Neben Informationen zu den Bindungseigenschaften eines Materials besteht die Möglichkeit aus der Raman-Spektroskopie Informationen zur Phase abzuleiten. Aus diesem Grund wurden Spektren der Schichten von Position 1 und 5 aufgenommen. Die Schichten von Position 3 wurden nicht untersucht, da bereits das Raman-Spektrum einer Schicht, die bei 500 °C abgeschieden wurde, nur eine breite Bande bei 730 cm<sup>-1</sup> aufwies (siehe Kapitel 4.2.1).

Die Raman-Spektren der Cr-reichen Schichten sind in Abb. 48 für die Substrattemperaturen 500 °C, 420 °C und 210 °C dargestellt. Das Spektrum der Schicht bei 500 °C stimmt mit den Spektren aus den Kapiteln 4.2.1 und 0 überein. Im Vergleich dazu existiert bei den Spektren

von Schichten mit niedrigeren Substrattemperaturen nur eine breite Bande bei etwa  $720\text{ cm}^{-1}$ . Raman-aktive Moden der  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Phase können somit nicht beobachtet werden.

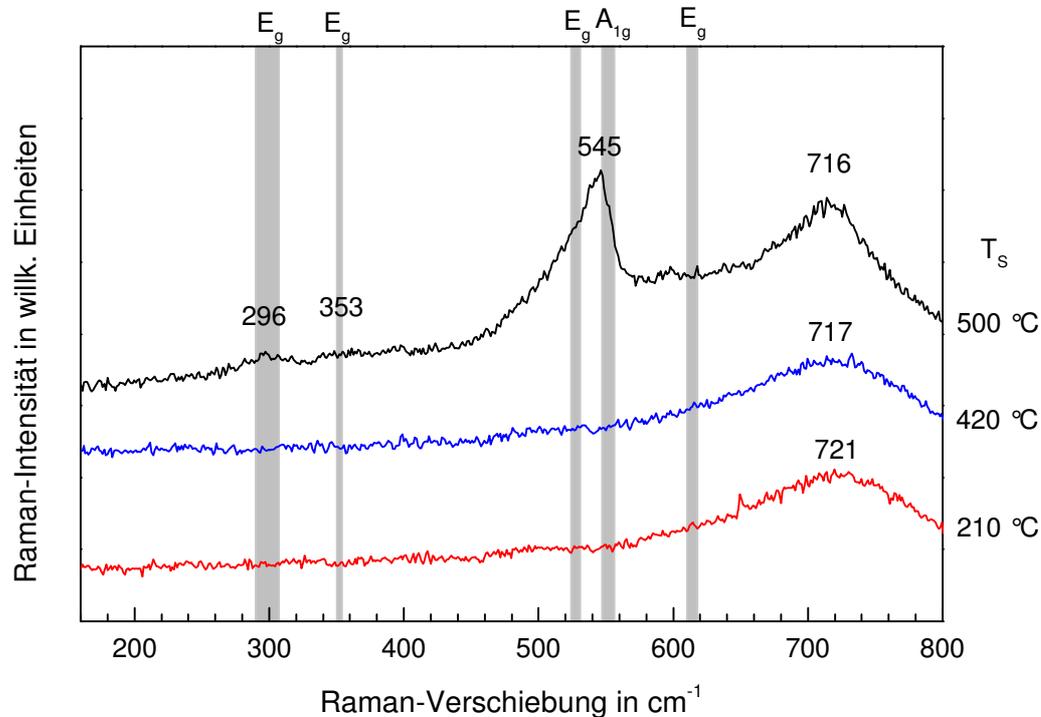


Abb. 48: Raman-Spektren von Cr-reichen Cr-Zr-O-Schichten (von Probenposition 1), die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen  $T_s$  abgeschieden wurden. Zum Vergleich sind Minimum- und Maximumwerte aus der Literatur [20]–[22] anhand von grauen Balken aufgetragen.

Die Raman-Spektren der Schichten von Position 5 sind in Abb. 49 dargestellt. Neben der chemischen Zusammensetzung und dem Röntgendiffraktogramm stimmt auch das Raman-Spektrum der Schicht bei 500 °C gut mit den Raman-Spektren von Schichten überein, die bei den gleichen Prozessparametern abgeschieden wurden (weitere Erläuterungen siehe auch Kapitel 4.2.1 und 0). Bei niedrigeren Substrattemperaturen nehmen die Intensität der Banden stark ab und die Halbwertsbreite zu, so dass bei 210 °C nur noch sehr schwache Intensitätsmaxima und eine starke Bande bei  $753\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden können. Durch die sinkenden Substrattemperaturen geht die Ordnung in den Schichten also verloren.

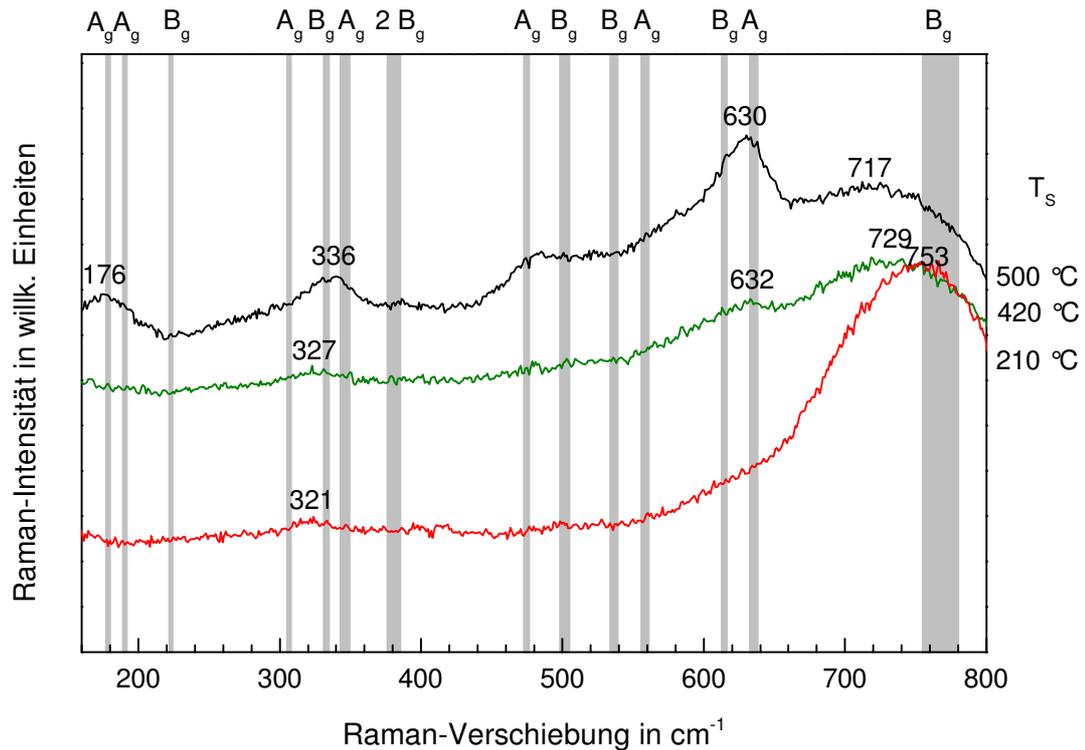


Abb. 49: Raman-Spektren von Zr-reichen Cr-Zr-O-Schichten (von Probenposition 5), die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden wurden. Zum Vergleich wurden Ergebnisse aus der Literatur anhand von Balken eingetragen [62], [66]–[68], wobei die Breite die Minimum- und Maximumwerte der Raman-Verschiebung einer Mode verdeutlichen.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen, dass die Schichten von Position 1 und 3 eine Substrattemperatur oberhalb von 420 °C benötigen, um eine nanokristalline Phase zu bilden. Alle Schichten, die bei 500 °C abgeschieden wurden, sind nanokristallin (weitere Erläuterungen in Kapitel 4.2.1). Die Schichten von Position 5 hingegen werden auch bei Substrattemperaturen bis 210 °C nanokristallin abgeschieden, wobei die Korngröße vermutlich abnimmt.

#### Mechanische Eigenschaften

Die Werte der Eindringhärte und des reduzierten Elastizitätsmoduls der Schichten in Abhängigkeit der Substrattemperatur sind in Tab. 21, Tab. 22 und Tab. 23 für die Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse von 0,77, 0,53 und 0,22 (bzw. Probenpositionen 1, 3 und 5) aufgetragen.

Die Schicht mit einer rhomboedrischen Phase bei 500 °C besitzt eine Härte von etwa 16 GPa (siehe Tab. 21). Eine eindeutige Abhängigkeit der Härte von der Substrattemperatur bei niedrigeren Substrattemperaturen kann nicht abgeleitet werden. Die Härte der amorphen Schichten

liegt zwischen 17 GPa und 20 GPa. Der reduzierte Elastizitätsmodul der Cr-reichen Schichten beträgt im Durchschnitt etwa 240 GPa. Die Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 420 °C abgeschieden wurde, weicht davon ab und besitzt einen reduzierten Elastizitätsmodul von etwa 300 GPa.

Tab. 21: Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Substrattemperatur für Schichten im System Cr-Zr-O mit einem Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von  $\approx 0,77$  (Position 1).

Cr/(Cr + Zr) $\approx 0,77$	Substrattemperatur			
	500 °C	420 °C	350 °C	210 °C
Härte in GPa	16,3 $\pm$ 1,2	20,2 $\pm$ 1,1	16,9 $\pm$ 0,9	19,3 $\pm$ 1,1
Red. Elastizitätsmodul in GPa	228 $\pm$ 26	300 $\pm$ 29	256 $\pm$ 13	221 $\pm$ 13

Die durchschnittlich niedrigsten Härtewerte dieser Versuchsreihe besitzen Schichten mit einem Cr-Anteil von  $\approx 0,53$  (Position 3) mit einer kubischen Phase oder mit einem amorphen Netzwerk (siehe Tab. 22). Die Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 500 °C abgeschieden wurde, besitzt eine Härte von 15,5 GPa. Die Schicht, die bei der geringsten Substrattemperatur von 210 °C abgeschieden wurde, besitzt eine Härte von 13,8 GPa. Der höchste Härtewert mit 16,1 GPa wurde bei einer Substrattemperatur von 350 °C erreicht. Der reduzierte Elastizitätsmodul der Schichten liegt zwischen 220 GPa und 240 GPa.

Tab. 22: Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Substrattemperatur für Schichten im System Cr-Zr-O mit einem Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von  $\approx 0,53$  (Position 3).

Cr/(Cr + Zr) $\approx 0,53$	Substrattemperatur			
	500 °C	420 °C	350 °C	210 °C
Härte in GPa	15,5 $\pm$ 1,2	15,5 $\pm$ 1,2	16,1 $\pm$ 0,7	13,8 $\pm$ 1,5
Red. Elastizitätsmodul in GPa	240 $\pm$ 21	221 $\pm$ 14	235 $\pm$ 18	227 $\pm$ 9

Zr-reiche Schichten mit einem Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von etwa 0,22 (Position 5), die aus einem Phasengemisch bestehen, besitzen eine Härte zwischen 17 GPa und 20 GPa (siehe Tab. 23). Die Schicht, die bei einer Substrattemperatur von 500 °C abgeschieden wurde, besitzt eine Härte

von 18 GPa. Die Schicht, die bei der geringsten Substrattemperatur von 210 °C abgeschieden wurde, besitzt nur eine leicht geringere Härte von 17,6 GPa. Die höchste Härte von etwa 20 GPa wurde bei der Schicht gemessen, die bei einer Substrattemperatur von 420 °C abgeschieden wurde. Der reduzierte Elastizitätsmodul der Schichten liegt bei etwa 240 GPa bei einer Substrattemperatur von 420 °C.

Tab. 23: Eindringhärte und reduzierter Elastizitätsmodul in Abhängigkeit der Substrattemperatur für Schichten im System Cr-Zr-O mit einem Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von  $\approx 0,22$  (Position 5).

Cr/(Cr + Zr) $\approx 0,22$	Substrattemperatur			
	500 °C	420 °C	350 °C	210 °C
Härte in GPa	18,1 $\pm$ 0,8	20,0 $\pm$ 0,7	19,2 $\pm$ 1,1	17,6 $\pm$ 1,0
Red. Elastizitätsmodul in GPa	237 $\pm$ 7	281 $\pm$ 24	247 $\pm$ 16	239 $\pm$ 22

### 4.3 Stickstoffinkorporation in Oxidschichten aus dem System Chrom-Zirconium-Sauerstoff

In diesem Kapitel soll untersucht werden welchen Einfluss die Veränderung der Konzentration des Stickstoffs auf die chemische Zusammensetzung, die Phasenbildung und die mechanischen Eigenschaften von oxidbasierten Schichten hat. Durch die Valenz des Stickstoffs (3-) besteht im Falle einer Mischkristallbildung theoretisch die Möglichkeit mögliche Ladungsunterschiede im Kationengitter (verursacht durch die unterschiedliche Valenz von Cr<sup>3+</sup>- und Zr<sup>4+</sup>-Ionen) auszugleichen. Im Falle eines Phasengemischs könnte durch eine nitridische Phase die kubische oder tetragonale Phase des ZrO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur stabilisiert werden, wie es z.B. bei Al-Zr-O-N [210] beobachtet wurde.

Um Schichten im System Cr-Zr-O-N abzuschneiden, wurde während der Schichtabscheidung Stickstoff als weiteres Reaktivgas zum Ar/O<sub>2</sub>-Gasgemisch (Verhältnis 80/20) in den Rezipient geleitet. Um Schichten mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten herzustellen, wurde der Stickstoffanteil im Gasfluss unter zwei verschiedenen Prozessbedingungen variiert. In der *ersten Versuchsreihe* wurde der Gesamtgasdruck bei 0,4 Pa konstant gehalten und nur die Zusammensetzung des Reaktivgases verändert, das heißt der Sauerstofffluss wurde sukzessive ver-

ringert und der Stickstofffluss entsprechend erhöht. Der Ar-Gasfluss wurde konstant gehalten. Dadurch lässt sich der Sauerstoffgasfluss bestimmen, bis zu dem oxidische Schichten bei den gewählten Prozessparametern abgeschieden werden. In der *zweiten Versuchsreihe* wurde der Ar/O<sub>2</sub>-Gasfluss (Verhältnis 80/20) konstant gehalten und sukzessive der Stickstofffluss erhöht. Dies führt zu einer Veränderung des Flussverhältnisses der beiden Reaktivgase und zu einem steigenden Gesamtgasfluss. Durch einen Stickstoffgasfluss von bis zu 100 sccm herrscht ein hohes Überangebot von Stickstoff im Vergleich zum Sauerstoff im Rezipienten, was zu einem höheren Stickstoffgehalt in der Schicht führen kann. Zusätzlich ändert sich bei dieser Versuchsreihe die mittlere freie Weglänge der schichtbildenden Teilchen, da sich durch den sukzessiv steigenden Stickstoffgasfluss der Gesamtgasdruck erhöht. Dies hat einen Einfluss auf die Energie, mit der die Teilchen an der Substratoberfläche ankommen. Die mittlere freie Weglänge sinkt von 5,6 cm (bei  $p = 0,4$  Pa und 100 % Ar/O<sub>2</sub> (80/20)) auf 1,7 cm (bei  $p = 1,26$  Pa, 8 % Ar/O<sub>2</sub> (80/20) und 92 % N<sub>2</sub> (= 100 sccm))<sup>9</sup>. Die Substrattemperatur wurde für alle Versuche konstant bei 500 °C gehalten, die Leistung bei 500 W und die Substratvorspannung betrug 0 V.

#### 4.3.1 Einfluss des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss bei konstantem Druck

In der ersten Versuchsreihe wurden Schichten bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa abgeschieden. Der N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss beträgt  $Q_{N_2} = 0 \%$ , 25 %, 50 %, 75 %, 88 % und 100 %, entsprechend sinkt der O<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss. Die entsprechenden absoluten Gasflüsse sind in Kapitel 3.1.2 aufgeführt. Die HF-Leistung am segmentierten Cr/Zr-Target wurde konstant bei 500 W gehalten und die Substrattemperatur bei 500 °C. Alle Substrate waren geerdet (0 V Substratvorspannung). Bei der Schicht mit  $Q_{N_2} = 0 \%$  handelt es sich um dieselben Proben, die in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurden. Der Versuch bei  $Q_{N_2} = 100 \%$  dient als ergänzender Versuch, um einen Vergleich zu reinen Nitridschichten anstellen zu können. Ergebnisse zu diesen Schichten wurden in Spitz et al. [211] veröffentlicht.

---

<sup>9</sup> Die mittlere freie Weglänge für Cr- und Zr-Atome wurde abgeschätzt mit  $\bar{l} = \frac{kT}{\sqrt{2}pd^2}$  mit  $T = 800$  K und  $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  J/K. Der Durchmesser  $d$  wurde abgeschätzt aus der Summe der Atomradien von Cr und Zr sowie dem Atom- bzw. Moleküldurchmesser von Ar, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>, die entsprechend der Gasflussverhältnisse gemittelt wurden.

### Abscheiderate

Die Abscheideraten wurden für alle Schichten in Abhängigkeit der Probenposition unterhalb des segmentierten Targets und des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 50 dargestellt. Anhand dieses Diagrammes lassen sich bestimmte Tendenzen beobachten: mit hohem  $Q_{N_2}$  und hohem Cr-Gehalt steigt die Abscheiderate deutlich. Hier ist die Abscheiderate ca. fünf bis sieben Mal höher als bei einem niedrigen  $Q_{N_2}$ . Die Ergebnisse der Abscheideraten lassen sich in zwei Bereiche einteilen: bis zu einem hohen  $Q_{N_2}$  von 75 % liegen die Abscheideraten zwischen 20 nm/min bis 70 nm/min. Die Abscheideraten der Schichten, die auf den Randpositionen abgeschieden wurden (z.B. Position 1 und Position 5), sind annähernd identisch. Die Abscheideraten für die Schichten, die unterhalb der Mitte des Targets positioniert waren, sind höher als die der Randpositionen. Bei höheren Stickstoffanteilen im Reaktivgasfluss von 88 % und höher steigt die Abscheiderate auf bis zu 170 nm/min. Sie ist besonders hoch bei Schichten, die unterhalb der Cr-Halbscheibe positioniert waren. Dies kann auf eine höhere Zerstäubungsausbeute von Cr gegenüber Zr zurückgeführt werden [212]. [211]

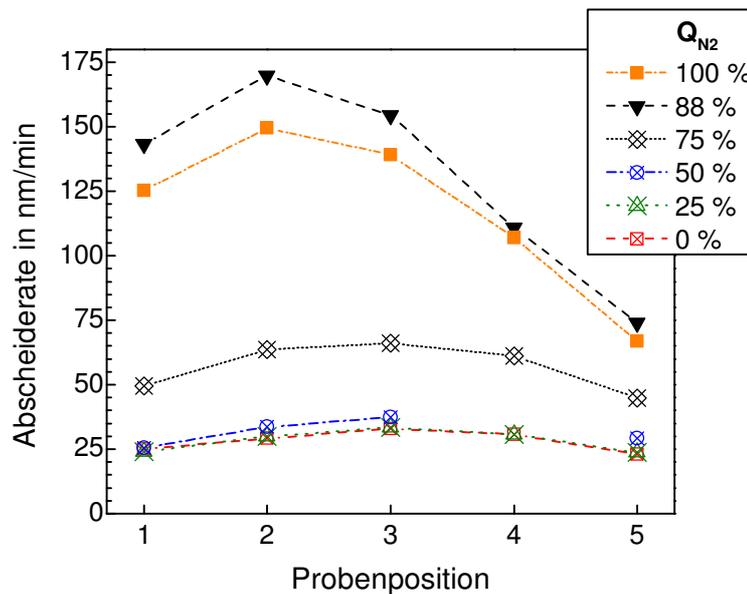


Abb. 50: Abscheideraten von Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstantem Druck von 0,4 Pa abgeschieden wurden. Die Anteile von  $N_2$  und  $O_2$  im Reaktivgasfluss wurden variiert. (nach [211])

### Chemische Analyse

Die Analyse der elementaren Zusammensetzung wurde für alle Schichten vorgenommen. Die Zusammensetzung ist für Schichten der Positionen 1, 3 und 5 in Tab. 24, Tab. 25 und Tab. 26 in

Abhängigkeit des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss bei einem konstanten Gesamtgasdruck von 0,4 Pa angegeben. Die chemischen Zusammensetzungen der Schichten der Positionen 2 und 4 sind in Anhang 7.10.1 aufgeführt.

Bei Schichten von Position 1 ändert sich die Zusammensetzung bis zu einem Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss von 50 % nur geringfügig. Der Sauerstoffgehalt liegt in etwa bei 61 At.-% und der Cr- und Zr-Gehalt bei etwa 29 At.-% (etwa 28 At.-% bei 50 %) bzw. 9 At.-%. Der Stickstoffgehalt dieser Schichten liegt unter 1 At.-%. Das  $(Cr + Zr)/(O + N)$ -Verhältnis liegt bei etwa  $2/3$ , wobei zur perfekten Stöchiometrie mindestens 2 At.-% Metall fehlen. Bei einem Stickstoffanteil von  $Q_{N_2} = 75$  % bleibt der Sauerstoffgehalt weiterhin bei etwa 60 At.-% und der Gesamtmetallgehalt bei etwa 38 At.-%. Der Stickstoffgehalt beträgt 1,9 At.-% und kann damit nicht mehr als Verunreinigung angesehen werden. Das  $(Cr + Zr)/(O + N)$ -Verhältnis beträgt 0,63. Das  $Cr/(Cr + Zr)$ -Verhältnis verändert sich hingegen deutlich und steigt um 0,08 auf 0,86. Mit einem weiteren Anstieg des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss auf 88 % ändert sich nun auch das  $(Cr + Zr)/(O + N)$ -Konzentrationsverhältnis signifikant. In der Schicht befinden sich nun in etwa gleich viel Metall wie Sauerstoff und Stickstoff. Der Gesamtmetallgehalt beträgt ca. 52 At.-%, der Sauerstoffgehalt sinkt drastisch auf 11,4 At.-%, während der Stickstoffgehalt auf 35,4 At.-% ansteigt. Das  $Cr/(Cr + Zr)$ -Verhältnis liegt nun bei über 0,9. Die Schichtabscheidung ohne Sauerstoff im Reaktivgas führt zu einem Gesamtmetallgehalt von 65 At.-% und einem Stickstoffgehalt von etwa 35 At.-%. [211]

Tab. 24: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Probenposition 1 in Abhängigkeit vom Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss sowie den absoluten N<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Flüssen. Der Ar-Fluss beträgt durchschnittlich 35,2 sccm. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)-, sowie Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse aufgeführt. [211]

N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub>		0 %	25 %	50 %	75 %	88 %	100 %
Absoluter N <sub>2</sub> -Fluss in sccm		0	2,2	4,2	6,5	7,6	8,7
Absoluter O <sub>2</sub> -Fluss in sccm		8,8	6,5	4,2	2,2	1,0	0
Chemische Zusammensetzung der angeg. Elemente in At.-%	Cr	29,6	29,2	27,9	33,1	48,1	60,3
	Zr	8,5	9,1	8,6	5,3	4,0	4,6
	(Cr + Zr)	38,1	38,3	36,5	38,4	52,1	64,9
	O	60,4	60,6	61,8	59,7	11,4	0,0
	N	0,3	0,6	0,9	1,9	35,4	34,1
	(O + N)	60,7	61,2	62,7	61,6	46,8	34,1
	Rest (Ar + C)	1,3	0,5	0,8	0,2	1,2	1,1
Konzentrationsverhältnis	(Cr + Zr)/(O + N)	0,63	0,63	0,58	0,63	1,11	1,90
	Cr/(Cr + Zr)	0,78	0,76	0,77	0,86	0,92	0,93

Die Ergebnisse der ESMA der Schichten, die auf Probenposition 3 abgeschieden wurden, zeigen den gleichen Trend wie die Cr-reichen Schichten von Position 1. Die Zusammensetzungen sowie die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)- und Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse, sind in Tab. 25 aufgeführt. Schichten, die bei einem Stickstoffgehalt von  $0 \% < Q_{N_2} \leq 25 \%$  abgeschieden wurden, zeigen in etwa den gleichen Cr-, Zr- und Sauerstoffgehalt von etwa 19 At.-%, 18 At.-% und 61 At.-%. Der Stickstoffgehalt beträgt 0,7 At.-%. Das (Cr + Zr)/(O + N)-Verhältnis weicht mit etwa 0,60 deutlich von einer 2/3 Stöchiometrie ab. Für  $Q_{N_2} = 50 \%$  liegen der Cr- und Zr-Gehalt bei 17,0 At.-%. Der O-Gehalt steigt auf 64,8 At.-% und der N-Gehalt auf 1,3 At.-%, wodurch das (Cr + Zr)/(O + N)-Verhältnis auf 0,52 absinkt. Der Metallgehalt liegt bei  $Q_{N_2} = 75 \%$  immer noch bei 37 At.-%, jedoch verändert sich der Cr-Anteil im Metall und steigt auf 0,66. Der Cr-Gehalt beträgt nun 24,4 At.-%, während der Zr-Gehalt auf 12,6 At.-% sinkt. Der (O + N)-Gehalt liegt bei 62,7 At.-%, wobei 60,6 At.-% auf den Sauerstoffgehalt entfallen und 2,1 At.-% auf den Stickstoffgehalt. Wie bei den Schichten, die auf Probenposition 1 abgeschieden wurden, lässt sich bei  $Q_{N_2} = 88 \%$  eine drastische Veränderung der chemischen Zusammensetzung feststellen. Der Gehalt des Gesamtmetalls beträgt 54,5 At.-%, während der Nichtmetallgehalt auf 44 At.-% absinkt. Der Cr-Gehalt beträgt nun 42,7 At.-%, während der Zr-Gehalt geringfügig auf 11,8 At.-% absinkt. Der N-Gehalt steigt sprunghaft auf 38,4 At.-%, während der O-Gehalt nur

noch 5,6 At.-% beträgt. Bei der Schichtabscheidung ohne Sauerstoff im Reaktivgas steigen sowohl der Cr- als auch der N-Gehalt auf 44,1 At.-% bzw. 43,3 At.-%. Der gemessene O-Gehalt in der Schicht liegt mit 0,9 At.-% lediglich noch als Verunreinigung vor. [211]

Tab. 25: Chemische Zusammensetzung der Schichten von Probenposition 3 in Abhängigkeit des N<sub>2</sub>-Flussanteils im Reaktivgas sowie den absoluten N<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Flüssen. Der Ar-Fluss beträgt durchschnittlich 35,2 sccm. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)- und Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse angegeben. [211]

N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss Q <sub>N<sub>2</sub></sub>		0 %	25 %	50 %	75 %	88 %	100 %
Absoluter N <sub>2</sub> -Fluss in sccm		0	2,2	4,2	6,5	7,6	8,7
Absoluter O <sub>2</sub> -Fluss in sccm		8,8	6,5	4,2	2,2	1,0	0
Chemische Zusammensetzung der angeg. Elemente in At.-%	Cr	19,6	19,5	17,0	24,4	42,7	44,1
	Zr	17,6	17,8	17,0	12,6	11,8	11,8
	(Cr + Zr)	37,2	37,3	34,0	37,0	54,5	55,9
	O	61,8	61,0	63,5	60,6	5,6	0,0
	N	0,4	0,7	1,3	2,1	38,4	43,3
	(O + N)	62,3	61,7	64,8	62,7	44,0	43,3
	Rest (Ar + C)	0,8	1,0	1,3	0,4	1,3	0,9
Konzentrationsverhältnis	(Cr + Zr)/(O + N)	0,60	0,61	0,52	0,59	1,24	1,29
	Cr/(Cr + Zr)	0,53	0,52	0,50	0,66	0,78	0,80

Auch für die Schichten, die auf Probenposition 5 abgeschieden wurden, ergeben sich ähnliche Tendenzen wie bei den Schichten von Position 1 und 3, wie man anhand von Tab. 26 beobachten kann. Die Zr-Schichten weisen einen hohen Zr-Gehalt von etwa 26 At.-% bis 29 At.-% auf bis zu Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 50 %. Der Cr-Gehalt ist mit durchschnittlich 7,5 At.-% entsprechend gering. Der O-Gehalt liegt bei etwa 63 At.-%. Der maximale N-Gehalt beträgt 1,1 At.-%. Das (Cr + Zr)/(O + N)-Verhältnis liegt bei etwa 0,55 bis 75 % Q<sub>N<sub>2</sub></sub>. Bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 75 % sinkt der Zr-Gehalt deutlich und zwar auf 21,5 At.-%, während der Cr-Gehalt auf 13,7 At.-% ansteigt. Der N-Gehalt steigt auf 2,2 At.-% und der O-Gehalt nimmt auf 62,1 At.-% ab. Wie bei den Schichten von Position 1 und 3 ändert sich die Zusammensetzung der Schichten bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 88 % deutlich: der Cr-Gehalt nimmt auf 26,8 At.-% zu und Zr-Gehalt steigt auf 24,7 At.-%. Der O-Gehalt beträgt 6 At.-% und der N-Gehalt 41,1 At.-%. Bei der Schichtabscheidung ohne Sauerstoff im Reaktivgas nimmt der Zr- und Cr-Gehalt auf 27,2 At.-% zu. Sauerstoff liegt als Verunreinigung von 1,6 At.-% vor. Der

N-Gehalt steigt leicht auf 43,7 At.-%. Der (O + N)-Gehalt sinkt also derart, dass sich ein (Cr + Zr)/(O + N)-Verhältnis von 1,2 ergibt. [211]

Tab. 26: Chemische Zusammensetzung der Cr-Zr-O-N-Schichten von Probenposition 5 in Abhängigkeit des N<sub>2</sub>-Anteils im Reaktivgasfluss während der Schichtabscheidung sowie den absoluten N<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Flüssen. Der Ar-Fluss beträgt durchschnittlich 35,2 sccm. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)- sowie die Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse aufgeführt. [211]

N <sub>2</sub> -Anteil im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub>		0 %	25 %	50 %	75 %	88 %	100 %
Absoluter N <sub>2</sub> -Fluss in sccm		0	2,2	4,2	6,5	7,6	8,7
Absoluter O <sub>2</sub> -Fluss in sccm		8,8	6,5	4,2	2,2	1,0	0
Chemische Zusammensetzung der angeg. Elemente in At.-%	Cr	7,4	7,3	7,8	13,7	26,8	27,2
	Zr	28,6	29,0	26,2	21,5	24,7	27,2
	(Cr + Zr)	36,0	36,3	34,0	34,2	51,5	54,4
	O	63,2	62,2	64,2	62,1	6,0	1,6
	N	0,4	0,6	1,1	2,2	41,1	43,7
	(O + N)	63,6	62,8	65,3	64,3	47,1	45,3
	Rest (Ar + C)	0,4	0,9	0,8	0,5	1,3	0,4
Konzentrationsverhältnis	(Cr+Zr)/(O+N)	0,56	0,58	0,52	0,55	1,1	1,2
	Cr/(Cr+Zr)	0,20	0,20	0,23	0,39	0,52	0,50

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung ergibt, dass die Zugabe von Stickstoff bis zu Q<sub>N2</sub> = 50 % einen geringen Einfluss auf die Zusammensetzung der Schichten hat. Bei Q<sub>N2</sub> = 75 % kann bis zu 2,2 At.-% Stickstoff in die Schicht eingebaut werden. Dies bringt eine Zunahme des Cr-Gehalts und eine Abnahme des Zr-Gehalts mit sich. Ab Q<sub>N2</sub> = 88 % ergibt sich eine starke Veränderung der chemischen Zusammensetzung bei allen Schichten. Der Stickstoffgehalt in den Schichten nimmt auf bis zu 40 At.-% zu, wobei maximal 11 At.-% Sauerstoff in die Schichten eingebaut wird. Das Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis beträgt mindestens 0,5 bei Schichten von Position 5 bis zu 0,93 bei Schichten von Position 1.

### Phasenbildung

Die Phasen der Schichten wurden mittels Röntgenbeugung untersucht. Die Diffraktogramme der Schichten der Positionen 1, 3 und 5 sind Abb. 51, Abb. 53 und Abb. 54 im Bereich von 20° - 100° aufgetragen. Die Reflexe der Substrate wurden mit „S“ und die der Zwischenschichten

mit „Z“ entsprechend markiert. Die Diffraktogramme der Schichten der Positionen 2 und 4 sind in Anhang 7.10.2 aufgeführt.

In Abb. 51 sind die Diffraktogramme der Cr-reichsten Schichten (von Probenposition 1) in Abhängigkeit von  $Q_{N_2}$  aufgetragen. Die rhomboedrische Phase kann bis zu einem hohen Anteil von Stickstoff im Reaktivgasfluss (75 %) beobachtet werden. Die Röntgendiffraktogramme zeigen auch mit steigendem Stickstoffgehalt im Reaktivgasfluss eine Verschiebung der gemessenen Reflexe hin zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln gegenüber ihren theoretischen Positionen. Bis zu einem Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss von 50 % nimmt die Intensität der Reflexe ab. Eine Erhöhung des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss auf 75 % führt zu einer starken Texturierung, so dass im Diffraktogramm nur noch die Reflexe der (104)- und (116)-Ebenen bei  $32,98^\circ$  und  $53,83^\circ$  beobachtet werden können. Die Summenformel dieser Schichten kann in der Form  $r-(Cr_xZr_{1-x})_{2-\epsilon}(O_yN_{1-y})_{3+\delta}$  angegeben werden. Die Werte der Indizes sind in Anhang 7.12.1 b) aufgeführt. Ab einem  $N_2$ -Anteil im Reaktivgasfluss von 88 % entsteht eine kfz-CrN-Phase mit (200)-Orientierung. Der (200)-Reflex ist im Vergleich zum PDF Nr. 11-65 um  $0,5^\circ$  zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln verschoben, deutet also auf einen größeren Gitterparameter hin. Der Reflex bei etwa  $39^\circ$  kann dem (200)-Reflex zugeordnet werden, verursacht durch die  $Cu_{K\beta}$ -Strahlung. Der mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung abgeschätzte Gitterparameter  $a$  beträgt  $0,418$  nm, ist also größer als der theoretische Wert von  $0,414$  nm von kfz-CrN. Der Gitterparameter bewegt sich also in Richtung des theoretischen Wertes von kfz-ZrN ( $0,458$  nm, PDF Nr. 35-753). Kfz-CrN und kfz-ZrN sind isostrukturell (Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ ). Die Vergrößerung des Volumens der Elementarzelle entsteht somit durch die Substitution von Cr durch Zr. Bei der Schichtabscheidung ohne Sauerstoff im Reaktivgas tritt der (111)-Reflex nicht mehr auf, so dass eine starke Texturierung der (200)- und (400)-Ebenen bleibt. Der Gitterparameter  $a$  sinkt leicht auf  $0,417$  nm. Die Reflexe der Ebenen (220), (311) und (222) sind weiterhin mit geringer Intensität zu beobachten. Die Korngröße sinkt von  $86$  nm auf  $20$  nm. Die Summenformel dieser nitridischen Schichten kann mit  $kfz-(Cr_xZr_{1-x})_{1+\epsilon}(N_yO_{1-y})_{1-\delta}$  ausgedrückt werden. Die Werte der Indizes sind in Anhang 7.12.3 aufgeführt. [211]

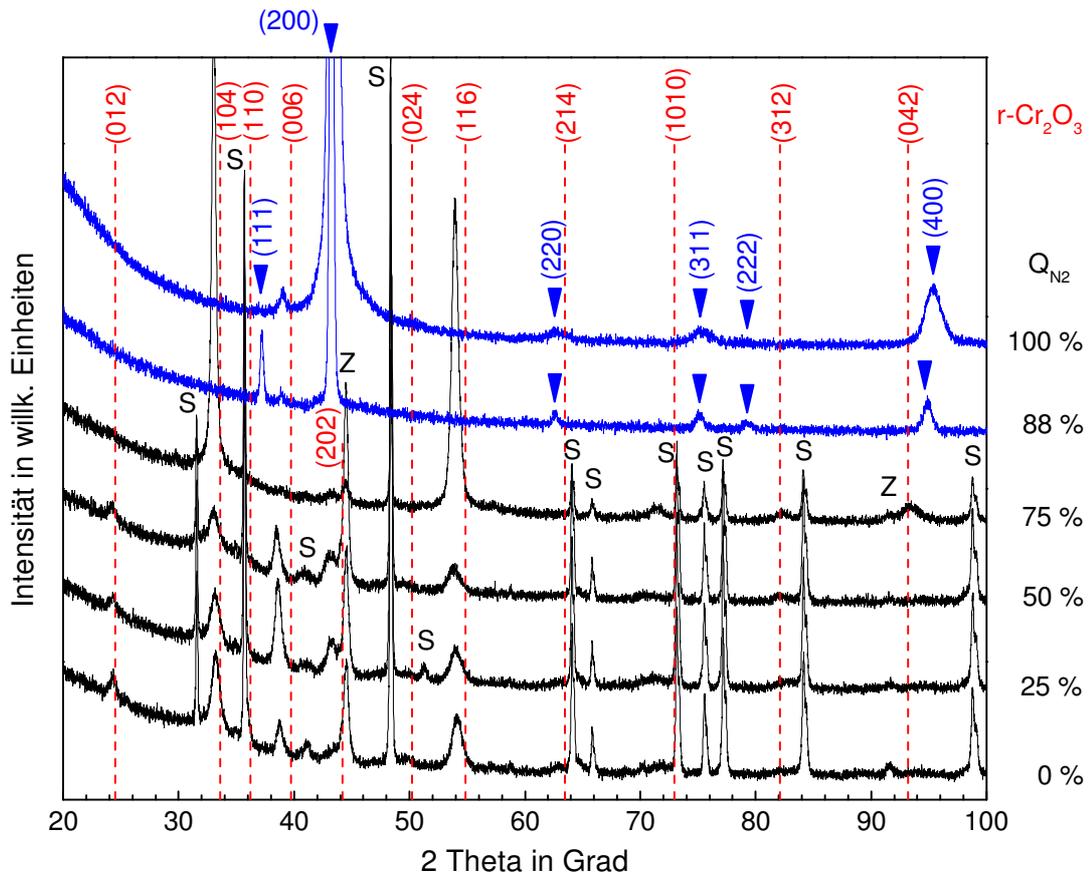


Abb. 51: Röntgendiffraktogramme der Cr-reichsten Schichten (Position 1), die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa und einem Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss von 0 % bis 100 % abgeschieden wurden. Die  $2\theta$ -Winkel der Reflexe des  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (PDF Nr. 38-1479) sind gestrichelt eingezeichnet. Zusätzlich sind die Reflexe, die zur  $\text{CrN}$ -Phase gehören, mit Pfeilen markiert. (nach [211])

Für Schichten mit einer rhomboedrischen Phase von Position 1 und 2 wurden die Gitterparameter und Korngrößen mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung bestimmt. Abb. 52 zeigt die Veränderung der Gitterparameter  $a$  und  $c$  durch den Einbau von Stickstoff in der Schicht. Für einen besseren Vergleich wurden die theoretischen Werte der Gitterparameter  $a$  und  $c$  des  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (PDF Nr. 38-1479) mit gestrichelten Linien markiert. Durch einen höheren  $N_2$ -Anteil im Reaktivgasfluss während der Schichtabscheidung steigt der mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung bestimmte Gitterparameter  $a$  auf bis zu 0,501 nm bei  $Q_{N_2} = 75\%$ , der Gitterparameter  $c$  hat sein Maximum von ca. 1,405 nm bei  $Q_{N_2} = 50\%$  und sinkt auf 1,392 nm bei  $Q_{N_2} = 75\%$ , also einem N-Gehalt von 1,9 At.-% in der Schicht. Da keine weiteren Phasen in den Diffraktogrammen der Schichten beobachtet werden konnten (siehe Abb. 51), deutet die Verschiebung der Gitterparameter auf einen Einbau des Zr und N in die rhomboedrische Ele-

mentarzelle hin. Die Korngröße der Schichten sinkt bis zu einem Stickstoffanteil von 50 % im Reaktivgasfluss von 12,2 nm auf 8,3 nm. Die Korngröße der stark texturierten Schicht, die bei  $Q_{N_2} = 75\%$  abgeschieden wurde, beträgt 26,7 nm. [211]

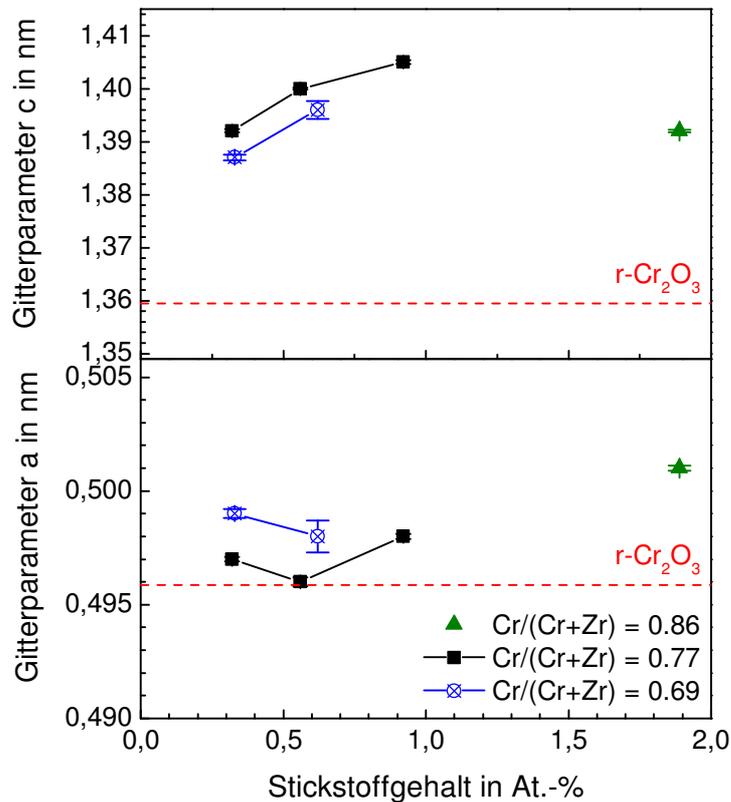


Abb. 52: Ergebnisse der vereinfachten Rietveld-Verfeinerung: Gitterparameter a und c von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer rhomboedrischen Phase bei unterschiedlichen N-Gehalten in der Schicht (und konstantem Druck  $p = 0,4$  Pa). Zusätzlich sind die theoretischen Werte der Gitterparameter von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (PDF Nr. 38-1479) markiert. Die  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Zr})$ -Verhältnisse bzw. Zusammensetzungen sind in Tab. 24 und Anhang 7.10.1 aufgeführt.

Die Diffraktogramme von Schichten der Probenposition 3 sind in Abb. 53 dargestellt. Bis zu einem Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss von 25 % liegt die kubische Phase einphasig vor. Der abgeschätzte Gitterparameter a ist mit 0,496 nm kleiner als im entsprechenden PDF Nr. 27-997. Die kubische Phase liegt also wie bei der Schicht im System Cr-Zr-O als Substitutionsmischkristall vor. Das heißt, dass die Cr-Ionen die Zr-Ionen ersetzen und somit die Verkleinerung des Gitters verursachen. Bei  $Q_{N_2} = 50\%$  entsteht neben der kubischen Phase ein amorphes Netzwerk. Zusätzlich sinkt die Differenz des  $2\theta$ -Winkels des c-(111)-Reflex (bis  $Q_{N_2} = 50\%$ ) zum theoretischen doppelten Beugungswinkel. Die Summenformel dieser Schichten kann mit  $(\text{Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{2-\delta}$  angegeben werden. Die Werte der Indizes sind in Anhang 7.12.2 aufge-

führt. Bei einem höheren Stickstoffgehalt von 75 % im Reaktivgasfluss ist die Schicht vollständig röntgenamorph. Wie bei den Cr-reichen Schichten weisen auch diese Schichten ab einem Stickstoffanteil von 88 % im Reaktivgasfluss eine kfz-CrN-Phase auf. Der Gitterparameter  $a$  beträgt 0,427 nm und die Korngröße 37 nm. Bei der Schichtabscheidung in reiner Stickstoffatmosphäre ergibt sich eine Vergrößerung des Gitterparameters  $a$  um 2,9 % im Vergleich zum PDF Nr. 11-65 (bestimmt mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung). Der Gitterparameter  $a$  liegt bei 0,427 nm und bewegt sich damit auf den theoretischen Wert des Gitterparameters von kfz-ZrN zu. Dies weist, wie bei den Cr-reichen Schichten, auf eine Substitution von Cr durch Zr in der kfz Elementarzelle hin. Die abgeschätzte Korngröße dieser Nitridschicht liegt bei 34 nm. [211]

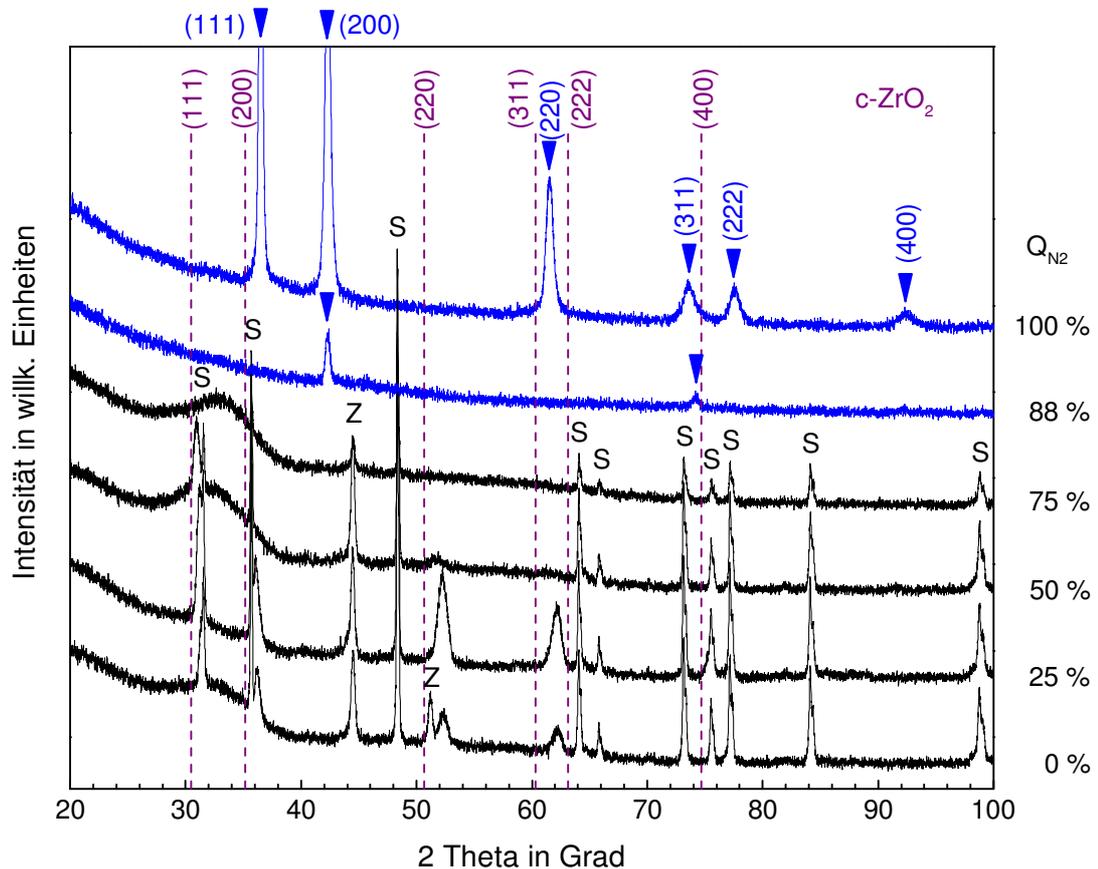


Abb. 53: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Probenposition 3, die bei einem konstantem Druck (0,4 Pa) und  $N_2$ -Anteil im Reaktivgasfluss  $Q_{N_2}$  von 0 % bis 100 % abgeschieden wurden. Die theoretischen Positionen des  $c\text{-ZrO}_2$  sind gestrichelt eingezeichnet (PDF Nr. 27-997). Die Reflexe, die zur CrN-Phase gehören, sind durch Pfeile markiert. (nach [211])

Auch für Schichten mit einer kubischen Phase der Position 3, 4 und 5 wurden der Gitterparameter  $a$  sowie die Korngröße mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung abgeschätzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 27 zusammengefasst. Bei hohen  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Zr})$ -Verhältnissen von 0,53 bis 0,51 steigt der Gitterparameter  $a$  von 0,496 nm und 0,501 nm und befindet sich unterhalb des theoretischen Wertes von  $\text{c-ZrO}_2$ . Der Anstieg des Gitterparameters kann durch den geringeren Cr-Anteil, den Einbau von Stickstoff oder durch einen geringeren Anteil von Fremdatomen in der kubischen Phase durch die Bildung eines amorphen Netzwerks verursacht worden sein. Die berechnete Korngröße steigt leicht von etwa 14 nm auf 17 nm. Bei einem niedrigeren  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Zr})$ -Verhältnis von 0,35 (Position 4, siehe dazu Anhang 7.10.2 b)) liegt der Gitterparameter  $a$  mit bis zu 0,516 nm oberhalb des theoretischen Wertes von  $\text{c-ZrO}_2$ . Das niedrigere  $(\text{Cr} + \text{Zr})/(\text{O} + \text{N})$ -Verhältnis sowie der höhere Zr-Gehalt führen also zu einem Anstieg des Gitterparameters. Der weitere Anstieg über den theoretischen Wert hinaus könnte also für den Einbau von Stickstoff in die Elementarzelle sprechen. Durch den höheren Zr-Gehalt sinkt die Korngröße der Schicht mit einem Cr-Anteil von 35 % auf 15,0 nm. Steigt der N-Gehalt auf 2,2 At.-% (bei einem Cr-Anteil von 39 %) sinkt die Korngröße auf 4,3 nm. [211]

Tab. 27: Ergebnisse der vereinfachten Rietveld-Verfeinerung: Gitterparameter  $a$  und Korngröße von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer kubischen Phase, die bei einem konstantem Druck von 0,4 Pa und unterschiedlicher Zusammensetzung des Reaktivgasflusses abgeschieden wurden. Die Standardabweichung der Gitterparameter wurde auf 0,001 nm aufgerundet.

Position	$Q_{\text{N}_2}$ in %	$\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Zr})$ in %	N-Gehalt in At.-%	Phase	Gitterparameter $a$ in nm	Korngröße in nm
3	0	0,53	0,4	kubisch	$0,496 \pm 0,001$	$13,6 \pm 0,2$
3	25	0,52	0,7	kubisch	$0,496 \pm 0,001$	$17,3 \pm 0,2$
3	50	0,51	1,3	amorph + kubisch	$0,501 \pm 0,001$	$17,0 \pm 0,3$
4	50	0,35	1,1	kubisch	$0,516 \pm 0,001$	$15,0 \pm 0,0$
5	75	0,39	2,2	amorph + kubisch	$0,510 \pm 0,001$	$4,3 \pm 0,0$

Die Diffraktogramme der Zr-reichen Schichten (von Position 5) sind in Abb. 54 im Bereich von  $20^\circ$  bis  $100^\circ$  dargestellt. Bis zu  $Q_{\text{N}_2} = 50\%$  lässt sich ein Komposit aus einer monoklinen und einer tetragonalen Phase beobachten. In den Diffraktogrammen können keine anderen Phasen in den Schichten beobachtet werden. Die Reflexe z.B. der monoklinen Phase sind zum Teil zu

höheren  $2\theta$ -Winkeln verschoben, wie die Reflexe (110), (011) und (202) zeigen. Dies bedeutet sinkende Gitterparameter bzw. eine Veränderung des Winkels  $\beta$  und lässt darauf schließen, dass zumindest die monokline Phase als Mischkristall vorliegt. Aufgrund der sich überlappenden Reflexe kann keine Aussage für die tetragonale Phase getroffen werden. Bei  $Q_{N_2} = 75\%$  entsteht eine einphasige kubische Phase. Die Summenformel dieser Schichten lautet  $c-(Zr_xCr_{1-x})_{1+\epsilon}(O_yN_{1-y})_{2-\delta}$ . Die aus den Reflexen (220) und (222) mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung abgeschätzte Korngröße liegt bei etwa 6 nm. Wie auch bei den vorherigen Schichten entsteht bei  $Q_{N_2} = 88\%$  eine nitridische Phase. Obwohl diese Schichten unter der Zr-Hälfte positioniert waren, fällt das  $Cr/(Cr + Zr)$ -Verhältnis nicht unter 0,50. Das lässt auf eine kfz-CrN-Phase, anstatt einer kfz-ZrN-Phase schließen. Es tritt eine starke (200)- und (311)-Textur auf. Der berechnete Gitterparameter  $a$  ist mit 0,438 nm im Vergleich zum theoretischen Wert von CrN um etwa 5,8 % höher. Die Korngröße beträgt 37 nm. Bei Abscheidung in einer reinen  $N_2/Ar$ -Atmosphäre steigt der Gitterparameter auf 0,440 nm und die Korngröße sinkt auf 10 nm. [211]

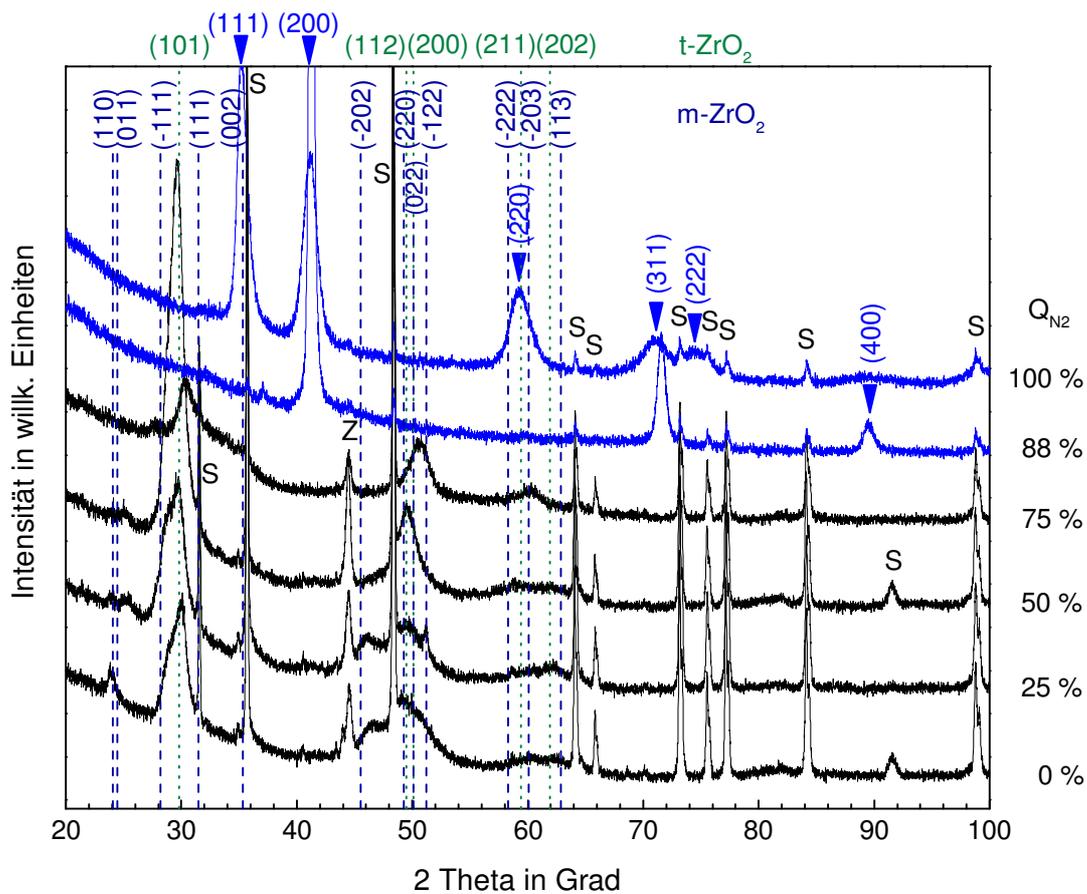


Abb. 54: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Probenposition 5, die bei einem konstantem Druck (0,4 Pa) und N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss Q<sub>N<sub>2</sub></sub> von 0 % bis 100 % abgeschieden wurden. Die theoretischen 2θ-Winkel des m-ZrO<sub>2</sub> sind mit gestrichelten Linien und die der tetragonalen Phase mit gepunkteten Linien markiert. Die Reflexe der CrN-Phase in der Schicht sind durch Pfeile angedeutet. (nach [211])

Um die Bindungseigenschaften und die Phasenbildung der Schichten im System Cr-Zr-O-N zu beurteilen, wurden Raman-Spektren von den Cr-reichen Schichten aufgenommen (siehe Abb. 55). Bis Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 75 % ähneln die Spektren dem Spektrum der abgeschiedenen Cr-Zr-O-Schicht und Chromoxid-Schicht (in Kapitel 4.2.1 beschrieben). Mit zunehmendem N-Gehalt in der Schicht nimmt die Intensität der Banden ab und die Halbwertsbreite nimmt zu. Zusätzlich sinkt die Raman-Verschiebung der Banden um bis zu 7 cm<sup>-1</sup>. Bei den Schichten, die bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> > 75 % abgeschieden wurden, konnte anhand der Röntgendiffraktogramme eine kfz-CrN-Phase identifiziert werden. Obwohl kfz-CrN ein Raman-aktives Material ist [213], sind in den Raman-Spektren keine Banden zu erkennen.

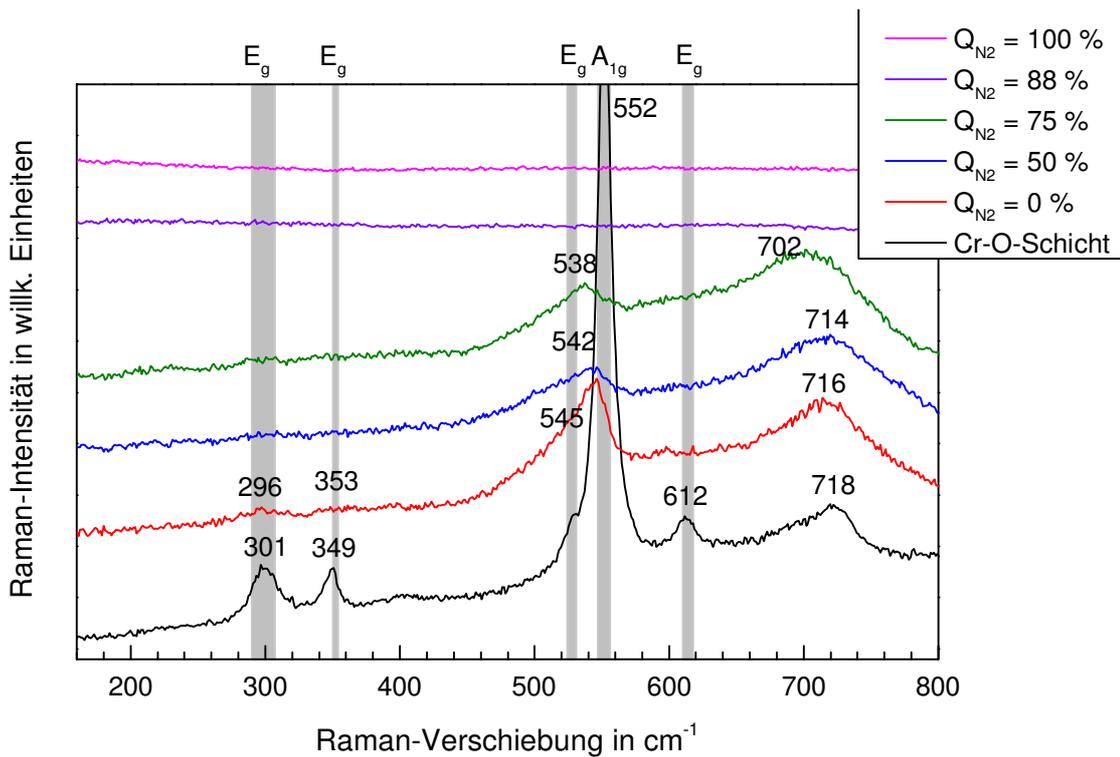


Abb. 55: Raman-Spektren der Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa und einem N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss von Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0 % bis 100 % abgeschieden wurden. Zum Vergleich ist das Spektrum der Chromoxid-Schicht und Literaturwerte [20]–[22] (die grauen Balken verdeutlichen die Minimal- und Maximalwerte ) aufgetragen.

Die anhand von XRD ermittelten Phasen sind für alle Schichten dieser Versuchsreihe in Abhängigkeit des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss, Q<sub>N<sub>2</sub></sub>, in Tab. 28 zusammengefasst. Für die Cr-reichsten Schichten (von Position 1 und 2) lässt sich eine einphasige rhomboedrische Phase bis Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 75 % beobachten. Mit ansteigendem Zr-Gehalt (also Schichten von Position 3 bis Position 5) werden ZrO<sub>2</sub>-Phasen gebildet: ein moderater Zr-Gehalt von 17 At.-% bis 22 At.-% bewirkt die Bildung einer kubischen Phase, während ein hoher Zr-Gehalt zu einem Phasengemisch aus einer monoklinen und einer tetragonalen Phase führt. Oberhalb eines Stickstoffanteils von 75 % im Reaktivgasfluss wird nur noch eine CrN-Phase gebildet.

Tab. 28: Übersicht über die anhand von XRD ermittelten Phasen in Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa und einem N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss Q<sub>N<sub>2</sub></sub> von 0 % bis 100 % (entspricht 0 sccm bis 8,7 sccm, bei 8,8 sccm bis 0 sccm O<sub>2</sub> und durchschnittlich 35,2 sccm Ar) abgeschieden wurden. [211]

Ergebnisse XRD		Probenposition				
		1	2	3	4	5
Q <sub>N<sub>2</sub></sub>	0 %	rhomboedr.	rhomboedr.	kub.	tetr. + monokl.	tetr. + monokl.
	25 %	rhomboedr.	rhomboedr.	kub.	tetr. + monokl.	tetr. + monokl.
	50 %	rhomboedr.	amorph	am. + kub.	kub.	tetr. + monokl.
	75 %	rhomboedr.	amorph	amorph	Amorph	am. + kub.
	88 %	CrN-basiert	CrN-basiert	CrN-basiert	CrN-basiert	CrN-basiert
	100 %	CrN-basiert	CrN-basiert	CrN-basiert	CrN-basiert	CrN-basiert

### Dichte

Die Dichte der Schichten, die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa abgeschieden wurden, sind in Tab. 29 und Abb. 56 für unterschiedliche N<sub>2</sub>-Anteile im Reaktivgasfluss zusammengestellt. Die Dichte von Cr-Zr-O-Schichten zeigt eine Abhängigkeit von den Metallgehalten in der Schicht, wie bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurde. Bei steigendem Q<sub>N<sub>2</sub></sub> bis zu 75 % steigt die Dichte für Schichten mit einer rhomboedr. Phase von Position 1 von 5,20 g/cm<sup>3</sup> auf 5,31 g/cm<sup>3</sup> bei konstantem (Cr + Zr)/(O + N)-Verhältnis (siehe Tab. 29). Damit übersteigt dieser Wert die theoretische Dichte von r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> von 5,23 g/cm<sup>3</sup> (PDF Nr. 38-1479) um etwa 0,1 g/cm<sup>3</sup>. Schichten mit einer kubischen Phase von Position 3, 4 und 5 haben eine größere Streuung der Dichtewerte, sie liegen zwischen 5,29 g/cm<sup>3</sup> und 5,70 g/cm<sup>3</sup> und damit deutlich unterhalb der theoretischen Dichte von c-ZrO<sub>2</sub> von 6,206 g/cm<sup>3</sup> (PDF Nr. 27-997). Schichten von Position 5 mit einem Zweiphasengemisch haben durch die Zugabe von Stickstoff eine Dichte von 5,84 g/cm<sup>3</sup>. Im Vergleich zur Dichte der Schichten von Position 4 und 5 bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0 %, die auch ein Phasengemisch aus einer tetragonalen und monoklinen Phase besitzen, ist die Dichte geringfügig höher. Die Dichtewerte liegen im Bereich der theoretischen Werte von t-ZrO<sub>2</sub> (5,86 g/cm<sup>3</sup> (PDF Nr. 42-1164)) und m-ZrO<sub>2</sub> (5,82 g/cm<sup>3</sup> (PDF Nr. 37-1484)).

Tab. 29: Dichte von Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa und einem N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss von 0 %, 50 % und 75 % (entspricht 0 sccm, 4,2 sccm und 8,7 sccm N<sub>2</sub>) abgeschieden wurden. Die Phasengebiete sind eingezeichnet (siehe Tab. 28).

Dichte in g/cm <sup>3</sup>		Probenposition				
		1	2	3	4	5
Q <sub>N2</sub>	0 %	5,20	5,44	5,60	5,80	5,78
	50 %	5,23	5,36	5,34	5,29	5,84
	75 %	5,31	5,70	5,70	5,65	5,70

Die Ergebnisse der Dichtemessungen sind in Abb. 56 in Abhängigkeit des Cr-Anteils im Gesamtmetall aufgetragen. Bei Schichten mit einer kubischen Phase sinkt die Dichte von 5,60 g/cm<sup>3</sup> auf 5,28 g/cm<sup>3</sup> und steigt dann bei Q<sub>N2</sub> = 75 % auf etwa 5,69 g/cm<sup>3</sup>. Die Dichtewerte von Kompositschichten liegen unabhängig von Q<sub>N2</sub> zwischen 5,7 g/cm<sup>3</sup> und 5,9 g/cm<sup>3</sup>. Für amorphe Schichten liegt bei Q<sub>N2</sub> = 50 % der Dichtewert noch im Bereich der Schichten mit einer rhomboedrischen Phase, während bei Schichten, die bei Q<sub>N2</sub> = 75 % abgeschieden wurden, die Dichte um 0,4 g/cm<sup>3</sup> bis 0,5 g/cm<sup>3</sup> höher ist.

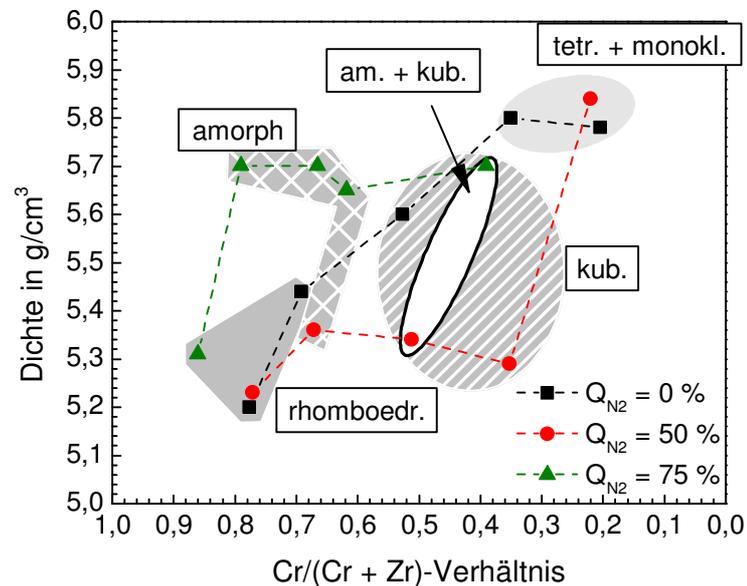


Abb. 56: Dichte von Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstanten Druck von 0,4 Pa und einem N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss von 0 %, 50 % und 75 % (entspricht 0 sccm, 4,2 sccm und 8,7 sccm N<sub>2</sub>) abgeschieden wurden. Im Diagramm wurden zusätzlich die unterschiedlichen Phasengebiete markiert.

### Mechanische Eigenschaften

Die Messung der Eindringhärte ergab einen Wertebereich zwischen 13 GPa und 27 GPa (siehe Tab. 30), wobei die höchsten Härten für Schichten mit einer CrN-Phase gemessen wurden. Die Werte lagen für diese Schichten zwischen 19,7 GPa und 27,1 GPa. Vergleicht man die Härte- werte der Schichten mit einer rhomboedrischen Phase mit und ohne Stickstofffluss während des Abscheidungsprozesses, sieht man eine deutliche Steigerung der Härte durch einen gerin- gen Einbau von Stickstoff in die Schichten. Die höchste Härte von knapp 21 GPa für die rhom- boedrische Phase wird bei  $Q_{N_2} = 50\%$  erreicht. Dieser Effekt geht jedoch mit steigendem Zr- Gehalt in Verbindung mit einem steigenden Stickstoffanteil verloren. Die niedrigsten Härte- werte besitzen Schichten mit einer kubischen Phase. Die Werte der einphasigen Schichten liegen bei etwa 15 GPa. Die Schichten mit einem Gemisch aus kubischer Phase und amorphem Netzwerk besitzen Härte- werte von 19,0 GPa und 12,9 GPa, je nach chemischer Zusammenset- zung der Schicht. Die Schichten mit einem Zweiphasengemisch aus einer tetragonalen und monoklinen Phase zeigen keine eindeutige Abhängigkeit der Härte vom N-Gehalt in der Schicht. Die Härte dieser Schichten beträgt bis zu 20,1 GPa (bei  $Q_{N_2} = 25\%$ ). [211]

Tab. 30: Eindringhärte  $H_{IT}$  der Schichten im System Cr-Zr-O-N aller Probenpositionen in Abhängigkeit des  $N_2$ -Anteils im Reaktivgasfluss  $Q_{N_2}$  von 0 % bis 100 % (Gesamtgasdruck konstant bei 0,4 Pa und 0 sccm bis 8,7 sccm, bei 8,8 sccm bis 0 sccm  $O_2$  und durchschnittlich 35,2 sccm Ar). Die unterschiedlichen Phasengebiete sind entsprechend Tab. 28 markiert. [211]

Eindringhärte in GPa		Probenposition				
		1	2	3	4	5
$Q_{N_2}$	0 %	16,0 ± 1,6	19,1 ± 1,3	14,9 ± 1,3	16,2 ± 0,7	16,1 ± 1,8
	25 %	16,4 ± 1,3	19,1 ± 2,0	15,8 ± 1,0	17,6 ± 0,9	20,1 ± 1,9
	50 %	20,5 ± 1,7	20,5 ± 1,0	19,0 ± 1,0	Teilweises Schichtversagen	18,5 ± 1,3
	75 %	18,9 ± 1,4	18,4 ± 0,6	17,9 ± 0,9	15,0 ± 1,0	12,9 ± 0,9
	88 %	19,8 ± 1,1	17,9 ± 2,1	20,8 ± 0,9	24,9 ± 0,9	23,2 ± 1,3
	100 %	21,1 ± 1,4	27,1 ± 1,1	23,4 ± 3,1	19,7 ± 1,4	23,2 ± 0,9

Die Werte des reduzierten Elastizitätsmoduls (siehe Tab. 31) folgen dem Trend der Härte- werte. Auch hier lässt sich ein Unterschied zwischen oxidischen und nitridischen Schichten erkennen: die Werte für den reduzierten Elastizitätsmodul von oxidischen Schichten (entstehen bis  $Q_{N_2} = 75\%$ ) liegen zwischen 210 GPa und 270 GPa. Der reduzierte Elastizitätsmodul steigt für

Schichten mit einer rhomboedrischen Phase bei steigendem N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss von 232 GPa auf 263 GPa an. Bei den Schichten mit einer kubischen Phase bewegt sich der reduzierte Elastizitätsmodul unabhängig von der Zusammensetzung zwischen 226 GPa und 267 GPa. Schichten von Position 4 und 5, die aus einem Komposit aus tetragonaler und monokliner Phase bestehen, besitzen einen ähnlichen reduzierten Elastizitätsmodul zwischen 213 GPa und 258 GPa. Die nitridischen Schichten auf Basis von kfz-CrN (entstehen ab Q<sub>N2</sub> = 88 %) weisen höhere Werte von 260 GPa bis zu 320 GPa auf, wobei die Cr-reicheren Schichten die geringeren Werte aufweisen. [211]

Tab. 31: Reduzierter Elastizitätsmodul der Schichten im System aller Probenpositionen in Abhängigkeit des N<sub>2</sub>-Anteils im Reaktivgasfluss Q<sub>N2</sub> von 0 % bis 100 % (Gesamtgasdruck konstant bei 0,4 Pa und 0 sccm bis 8,7 sccm, bei 8,8 sccm bis 0 sccm O<sub>2</sub> und durchschnittlich 35,2 sccm Ar). Die unterschiedlichen Phasengebiete sind entsprechend Tab. 28 markiert. [211]

Red. Elastizitätsmodul in GPa		Probenposition				
		1	2	3	4	5
Q <sub>N2</sub>	0 %	232 ± 20	240 ± 14	226 ± 10	258 ± 27	213 ± 20
	25 %	223 ± 13	244 ± 11	267 ± 44	253 ± 15	258 ± 18
	50 %	258 ± 28	249 ± 18	237 ± 15	Teilweises Schichtversagen	215 ± 19
	75 %	263 ± 9	241 ± 8	231 ± 6	208 ± 6	233 ± 16
	88 %	267 ± 16	261 ± 25	295 ± 19	281 ± 9	321 ± 18
	100 %	297 ± 17	295 ± 12	290 ± 13	302 ± 14	315 ± 11

Die Schichteigenspannungen wurden für Schichten bestimmt, die bei Q<sub>N2</sub> = 50 % und 75 % abgeschieden wurden. Im Vergleich zu diesen Ergebnissen wurden die Werte der Schichteigenspannungen von Cr-Zr-O-Schichten aus Kapitel 4.2.1 in Abb. 57 aufgetragen. Bei Schichten in rhomboedrischer Struktur, die bei Q<sub>N2</sub> = 50 % abgeschieden wurden, zeigen sich im Vergleich zu den Cr-Zr-O-Schichten geringe Druckeigenspannungen. Diese Schichten sind also ebenfalls spannungsarm, so dass Eigenspannungen als Ursache für die Verschiebung der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen ausscheiden. Die zusätzliche Verschiebung der Reflexe im Vergleich zu den Reflexen des Diffraktogramms der Cr-Zr-O-Schicht wird also durch die Änderung der chemischen Zusammensetzung verursacht. Die Schichten mit einer kubischen Phase (mit einem zusätzlichen amorphen Anteil) sind spannungsfrei. Die Schichten mit einem Gemisch aus einer tetragonalen und einer monoklinen Phase weisen Druckeigenspannungen von bis zu

1 GPa auf. Wird der Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss auf 75 % erhöht, weisen alle Schichten tensile Eigenspannungen auf. Die kristallinen Schichten mit einer rhomboedrischen Phase und einem amorphem Netzwerk haben Zugeigenspannungswerte von bis zu 1 GPa.

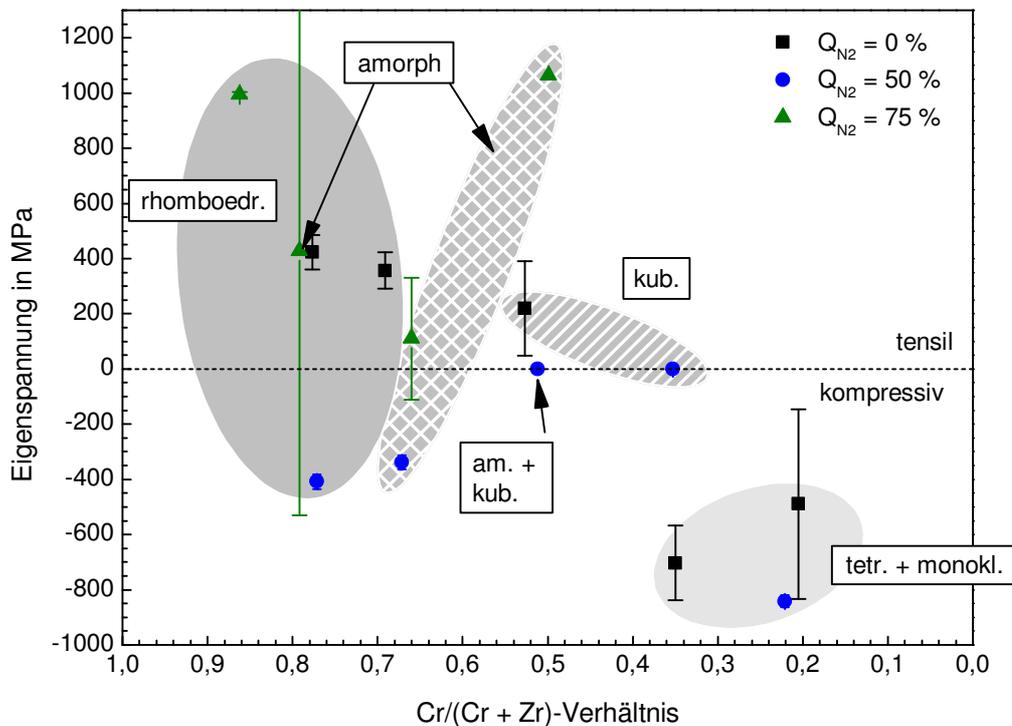


Abb. 57: Ergebnisse der Eigenspannungsmessung von Cr-Zr-O-N-Schichten, die bei einem konstanten Gesamtgasdruck von 0,4 Pa und  $Q_{N_2} = 50\%$  und  $75\%$  (entspricht 0 sccm, 4,2 sccm und 8,7 sccm  $N_2$ ) abgeschieden wurden. Zum Vergleich wurden die Eigenspannungswerte der Cr-Zr-O-Schichten aufgetragen.

#### 4.3.2 Einfluss des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss bei steigendem Druck

In dieser Versuchsreihe wurde der  $Ar/O_2$ -Fluss (Verhältnis 80/20) konstant gehalten und sukzessive Stickstoff hinzugegeben, so dass der  $N_2$ -Anteil im Reaktivgasfluss ( $8,7 \text{ sccm } O_2 + x \text{ sccm } N_2$ ;  $x = Q_{N_2} \cdot \Phi_{RG}$ ) von 0 % auf 92 % erhöht wurde. Dies entspricht einer Zunahme des Druckes von 0,40 Pa auf 1,26 Pa. Die mittlere freie Weglänge der schichtbildenden Teilchen sinkt also und damit auch die Energie, mit der sie an der Substratoberfläche ankommen. Die absoluten Flüsse sind in Kapitel 3.1.2 aufgeführt. Bei der Schicht mit  $Q_{N_2} = 0\%$  handelt es sich um dieselben Proben, die bereits in Kapitel 4.2.1 beschrieben wurden. Die HF-

Leistung am segmentierten Cr/Zr-Target wurde konstant bei 500 W und die Substrattemperatur konstant bei 500 °C gehalten. Alle Substrate waren gerdet (0 V Substratvorspannung).

### Abscheiderate

Der Verlauf der Abscheideraten (siehe Abb. 58) unterscheidet sich von der vorherigen Versuchsreihe mit konstantem Druck während dem Abscheidungsprozess aus Kapitel 4.3.1 deutlich. Während bei der vorherigen Versuchsreihe zwei Bereiche der Abscheideraten in Abhängigkeit des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss unterschieden werden konnten (Zerstäuben von metallischer bzw. oxidischer Targetoberfläche), liegen die Werte bei dieser Versuchsreihe relativ nah beieinander und zeigen keine große Abhängigkeit vom Stickstoffanteil (und damit auch vom Gesamtgasdruck). Sie variieren zwischen 22 nm/min und 34 nm/min (bis  $Q_{N_2} = 88 \%$ ). Die geringsten Abscheideraten wurden an Schichten von den Randpositionen 1 und 5 gemessen. Die maximalen Abscheideraten wurden bei Schichten von Position 3 beobachtet. Bei einem Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss von 92 % während der Schichtabscheidung sind die Abscheideraten mit 17 nm/min bis 27 nm/min am geringsten. In der vorherigen Versuchsreihe mit konstantem Druck wurde bei hohem  $Q_{N_2}$  von 88 % eine maximale Abscheiderate von bis zu 150 nm/min festgestellt.

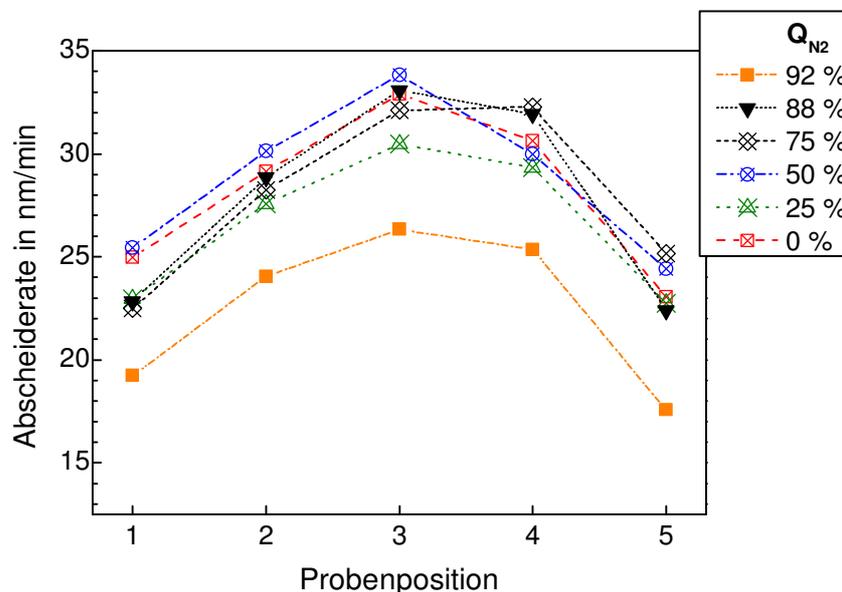


Abb. 58: Abscheideraten der Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstanten Ar/O<sub>2</sub>-Fluss (80/20) und sukzessive steigendem N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss  $\Phi_{N_2}$  von 0 % bis 92 % (entspricht einem absoluten Fluss von 0 sccm bis 100 sccm) abgeschieden wurden.

## Chemische Analyse

Die Ergebnisse der chemischen Analyse mittels ESMA sind in den Tab. 32, Tab. 33 und Tab. 34 für die Positionen 1, 3 und 5 dargestellt. Die chemische Zusammensetzung von Schichten der Position 2 und 4 ist in Anhang 7.11.1 angegeben. Die Schichten weisen nur geringfügige Verunreinigungen von 0,6 At.-% bis 1,8 At.-% mit Ar und C auf.

In Tab. 32 ist die chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 1 in Abhängigkeit des N<sub>2</sub>-Anteils im Reaktivgasfluss Q<sub>N<sub>2</sub></sub> dargestellt. Der Gesamtmetallgehalt bleibt in etwa unverändert bei 37,8 At.-% ± 0,5 At.-%, während das Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von 0,78 auf 0,82 steigt, wenn Q<sub>N<sub>2</sub></sub> von 0 % auf 92 % steigt. Absolut steigt Cr-Gehalt der Schichten leicht von 29,6 At.-% auf 30,9 At.-% und der Zr-Gehalt sinkt um etwa 2 At.-% von 8,5 At.-% auf 6,6 At.-%. Der Sauerstoffgehalt in den Schichten sinkt mit steigendem Q<sub>N<sub>2</sub></sub> von 60,4 At.-% auf 56,7 At.-%, während der Stickstoffgehalt von 0,3 At.-% auf 5,2 At.-% bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 92 % steigt. Trotz eines hohen N<sub>2</sub>-Flusses von 100 sccm (N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss von 92 %) sind maximal 5,2 At.-% Stickstoff in der Schicht enthalten. Das (Cr + Zr)/(O + N)-Verhältnis weicht deutlich von der 2/3-Stöchiometrie ab und sinkt mit zunehmendem Q<sub>N<sub>2</sub></sub> bis zu 92 % auf 0,61.

Tab. 32: Chemische Zusammensetzung der Cr-Zr-O-N-Schichten von Probenposition 1 in Abhängigkeit des N<sub>2</sub>-Anteils im Reaktivgasfluss Q<sub>N<sub>2</sub></sub> von 0 % bis 92 %. Der Ar/O<sub>2</sub>-Fluss wurde konstant bei etwa 43,6 sccm gehalten bei einem Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnis von 80/20. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)- sowie Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse angegeben.

Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss Q <sub>N<sub>2</sub></sub>		0 %	25 %	50 %	75 %	88 %	92 %
Absoluter N <sub>2</sub> -Fluss in sccm		0,0	3,0	8,7	26,1	63,8	100
Gesamtgasdruck in Pa		0,40	0,43	0,46	0,60	0,90	1,26
Chem. Element	Cr	29,6	29,5	29,7	29,2	29,8	30,9
	Zr	8,5	8,7	8,8	8,3	7,4	6,6
	(Cr + Zr)	38,1	38,2	38,5	37,4	37,2	37,5
	O	60,4	60,3	59,7	59,1	57,6	56,7
	N	0,3	0,6	1,2	2,9	4,6	5,2
	(O + N)	60,7	60,9	60,9	62,0	62,2	61,9
	Rest (Ar + C)	1,3	1,0	0,6	0,5	0,6	0,8
Konzentrationsverhältnis	(Cr+Zr)/(O+N)	0,63	0,63	0,63	0,60	0,60	0,61
	Cr/(Cr+Zr)	0,78	0,77	0,77	0,78	0,80	0,82

In Tab. 33 sind die Zusammensetzungen der Schichten von Position 3 für Stickstoffanteile im Reaktivgasfluss  $Q_{N_2}$  von 0 % bis 92 % aufgeführt. Der Gesamtmetallgehalt sinkt in diesem Bereich von 37,2 At.-% auf 35,4 At.-%. Der Cr-Gehalt bleibt mit 19,4 At.-%  $\pm$  0,3 At.-% annähernd konstant, während der Zr-Gehalt um 2 At.-% von 17,6 At.-% auf 15,6 At.-% sinkt. Der Sauerstoffgehalt sinkt um 5,2 At.-% von 61,8 At.-% auf 56,6 At.-%, wenn  $Q_{N_2}$  von 0 % auf 92 % steigt. Der Stickstoffgehalt steigt entsprechend von 0,4 At.-% auf 6,6 At.-%. Das  $(Cr + Zr)/(O + N)$ -Verhältnis entwickelt sich in Richtung eines 1/2-Verhältnisses.

Tab. 33: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Probenposition 3 in Abhängigkeit des  $N_2$ -Anteils im Reaktivgasfluss  $Q_{N_2}$  von 0 % bis 92 %. Der  $Ar/O_2$ -Fluss wurde konstant bei etwa 43,6 sccm gehalten bei einem  $Ar/O_2$ -Verhältnis von 80/20. Zusätzlich sind die berechneten  $(Cr + Zr)/(O + N)$ - sowie  $Cr/(Cr + Zr)$ -Konzentrationsverhältnisse angegeben.

Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss $Q_{N_2}$		0 %	25 %	50 %	75 %	88 %	92 %
Absoluter $N_2$ -Fluss in sccm		0,0	3,0	8,7	26,1	63,8	100
Gesamtgasdruck in Pa		0,40	0,43	0,46	0,60	0,90	1,26
Chem. Element	Cr	19,6	19,5	19,2	19,0	19,3	19,8
	Zr	17,6	17,5	17,6	17,7	16,9	15,6
	(Cr + Zr)	37,2	37,0	36,8	36,7	36,2	35,4
	O	61,8	61,4	61,3	58,3	57,3	56,6
	N	0,4	0,7	1,4	3,4	5,5	6,6
	(O + N)	62,2	62,1	62,7	61,7	62,8	63,2
	Rest (Ar + C)	0,8	0,9	0,7	1,5	1,0	1,4
Konzentrationsverhältnis	$(Cr+Zr)/(O+N)$	0,60	0,60	0,59	0,60	0,58	0,56
	$Cr/(Cr+Zr)$	0,53	0,53	0,52	0,52	0,53	0,56

Die Zusammensetzung der Schichten, die auf Probenposition 5 abgeschieden wurden, sind in Tab. 34 für Stickstoffanteile im Reaktivgasfluss von 0 % bis 92 % aufgeführt. Der Gesamtmetallgehalt der Schichten sinkt in diesem Bereich von 36,0 At.-% (bei  $Q_{N_2} = 0$  %) auf 34,5 At.-% (bei  $Q_{N_2} = 92$  %). Absolut steigt der Cr-Gehalt leicht an von 7,4 At.-% auf 8,7 At.-% und der Zr-Gehalt sinkt um 2,8 At.-% von 28,6 At.-% auf 25,8 At.-%. Der Sauerstoffgehalt sinkt um 3,1 At.-% von 63,2 At.-% auf 60,1 At.-%. In diesen Schichten konnte deutlich weniger Stickstoff eingebaut werden als bei Schichten mit einem höheren Cr-Gehalt. Der maximale Stickstoffge-

halt bei maximalem N<sub>2</sub>-Fluss beträgt 3,5 At.-%. Das (Cr + Zr)/(O + N)-Verhältnis bewegt sich in Richtung eines stöchiometrischen 1/2-Konzentrationsverhältnisses.

Tab. 34: Chemische Zusammensetzung der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Probenposition 5 in Abhängigkeit des N<sub>2</sub>-Anteils im Reaktivgasfluss Q<sub>N2</sub> von 0 % bis 92 %. Der Ar/O<sub>2</sub>-Fluss wurde konstant bei etwa 43,6 sccm gehalten bei einem Ar/O<sub>2</sub>-Verhältnis von 80/20. Zusätzlich sind die berechneten (Cr + Zr)/(O + N)- sowie Cr/(Cr + Zr)-Verhältnisse angegeben.

Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss Q <sub>N2</sub>		0 %	25 %	50 %	75 %	88 %	92 %
Absoluter N <sub>2</sub> -Fluss in sccm		0,0	3,0	8,7	26,1	63,8	100
Gesamtgasdruck in Pa		0,40	0,43	0,46	0,60	0,90	1,26
Chem. Element	Cr	7,4	7,3	7,0	7,3	8,0	8,7
	Zr	28,6	28,8	28,7	27,8	28,0	25,8
	(Cr + Zr)	36,0	36,1	35,7	35,1	36,0	34,5
	O	63,2	62,5	62,4	61,1	60,6	60,1
	N	0,4	0,7	1,4	2,3	2,8	3,5
	(O + N)	63,6	63,2	63,8	63,4	63,4	63,6
	Rest (Ar + C)	0,4	0,8	0,8	1,5	0,6	1,8
Konzentrationsverhältnis	(Cr+Zr)/(O+N)	0,56	0,57	0,56	0,55	0,57	0,54
	Cr/(Cr+Zr)	0,20	0,20	0,20	0,21	0,22	0,25

Die chemische Zusammensetzung dieser Schichten zeigt eine starke Abhängigkeit von der Positionierung unterhalb des Targets, das heißt Schichten, die unterhalb der Cr-Halbscheibe des Targets positioniert waren weisen hohe Cr-Gehalte bis zu 30,9 At.-% auf und Schichten, die unterhalb der Zr-Halbscheibe positioniert waren hohe Zr-Gehalte bis zu 28,6 At.-%. Die Zusammensetzung weist außerdem eine Abhängigkeit vom Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss Q<sub>N2</sub> auf. Bei der Konzentration der Metalle kommt es zu einer leichten Veränderung des Gesamtmetallgehalts bis zu 1,8 At.-% und einer Veränderung der einzelnen metallischen Komponenten bis zu 3 At.-%. Der Sauerstoffgehalt nimmt bei hohen Q<sub>N2</sub> ab und der Stickstoffgehalt entsprechend zu. Maximal können bis zu 6,6 At.-% in die Schicht eingebaut werden, wobei Cr-reiche Schichten am meisten Stickstoff lösen können und Zr-reiche Schichten am wenigsten. Im Vergleich zu den Schichten aus Kapitel 4.3.1, die bei konstantem Druck abgeschieden wurden, liegt der Sauerstoffgehalt immer bei mindestens 56 At.-% und es kann nur ein Bruchteil des Stickstoffs eingebaut werden.

### Phasenbildung

Die Ausbildung der einzelnen Phasen in Abhängigkeit des  $N_2$ -Anteils im Reaktivgasfluss wurde mittels XRD untersucht. Die Ergebnisse werden anhand der Diffraktogramme der Schichten von den Probenpositionen 1, 3 und 5 erläutert. Die Reflexe der Substrate sind mit „S“, die der Zwischenschichten mit „Z“ markiert. Die Diffraktogramme der Schichten der Positionen 2 und 4 sind in Anhang 7.11.2 dargestellt.

In Abb. 59 sind die Röntgendiffraktogramme der Schichten von Position 1 in Abhängigkeit vom  $N_2$ -Anteil im Reaktivgasfluss  $Q_{N_2}$  zu sehen. Alle Schichten sind nanokristallin und besitzen eine rhomboedrische Phase, unabhängig vom Druck und  $N_2$ -Anteil im Reaktivgasfluss. In den Diffraktogrammen sind die Reflexe der Schichten im Vergleich zu den theoretischen  $2\theta$ -Winkelpositionen von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (PDF Nr. 38-1479) deutlich zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln verschoben (siehe Tab. 35). Die Halbwertsbreite der Reflexe nimmt mit steigendem N-Gehalt zu, was auf eine abnehmende Korngröße deutet. Die Struktur wird also zunehmend gestört. Die Existenz einer zweiten CrN- oder  $\text{Cr}_2\text{N}$ -Phase bei Zugabe von Stickstoff zum Reaktivgas kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Zum Vergleich wurden die theoretischen  $2\theta$ -Winkel des (111)-Reflexes von  $h\text{-Cr}_2\text{N}$  (PDF Nr. 35-803) und des (200)-Reflexes von  $kfz\text{-CrN}$  (PDF Nr. 11-65) in das Diffraktogramm eingezeichnet.

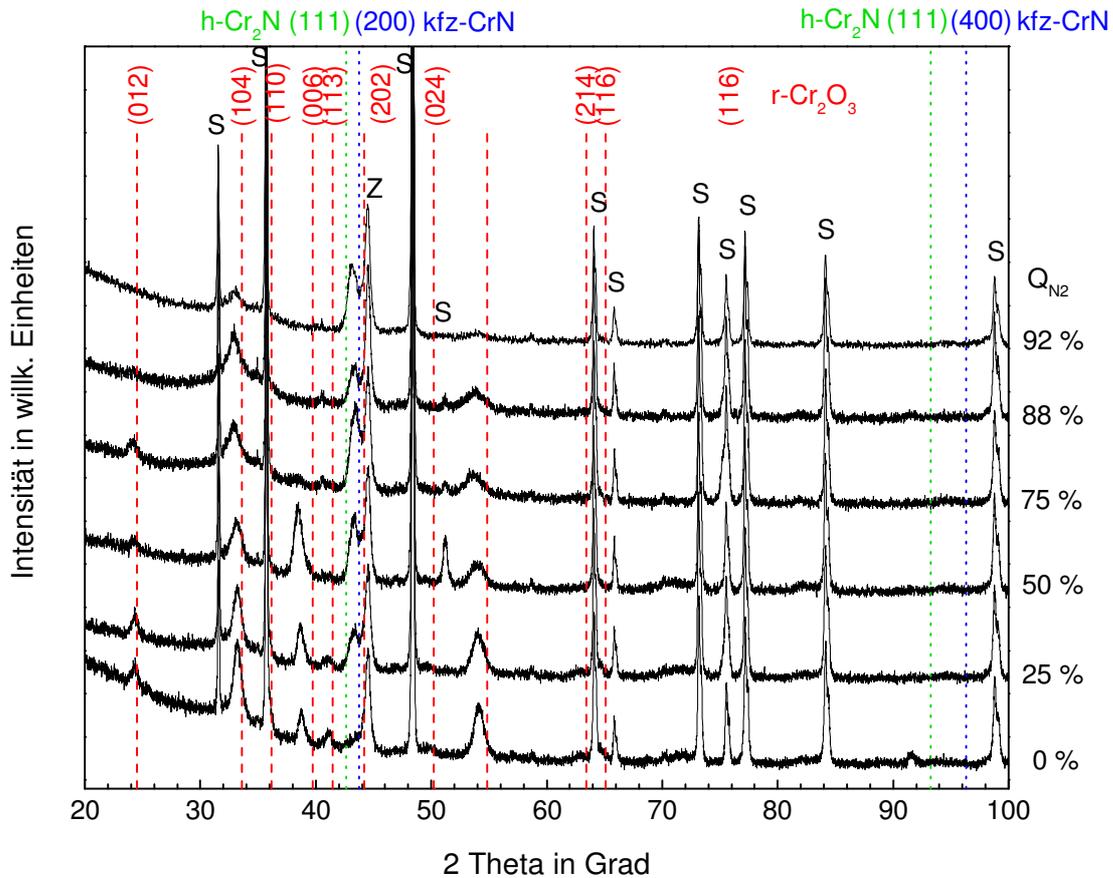


Abb. 59: Diffraktogramme der Cr-reichsten Schichten (Position 1) im System Cr-Zr-O-N, die bei unterschiedlichen  $N_2$ -Anteilen im Reaktivgasfluss  $Q_{N_2}$  und konstantem Ar/ $O_2$ -Fluss von 43,6 sccm (und damit steigendem Gesamtgasdruck von 0,40 Pa auf 1,26 Pa) abgeschieden wurden. Die theoretischen  $2\theta$ -Winkel von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (PDF Nr. 38-1479), sowie  $h\text{-Cr}_2\text{N}$  (PDF Nr. 35-803) und  $kfz\text{-CrN}$  (PDF Nr. 11-65) sind eingezeichnet. Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind mit „S“ und „Z“ markiert.

Um den Einfluss des N-Gehalts in den Schichten von Position 1 und 2 auf die rhomboedrische Phase genauer zu untersuchen, wurden mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung die Gitterparameter  $a$  und  $c$  sowie die Korngrößen ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tab. 35 aufgeführt. Es zeigt sich, dass der Gitterparameter  $a$  bei einem geringen N- in der Schicht bis  $Q_{N_2} = 75\%$  zwischen 0,497 nm und 0,499 nm liegt, während der Gitterparameter  $c$  von 1,392 nm auf bis zu 1,411 nm zunimmt. Die Korngröße der Schichten von Position 1 sinkt von 12,2 nm ( $Q_{N_2} = 0\%$ ) auf 6,0 nm ( $Q_{N_2} = 75\%$ ). Die Schicht von Position 1 bei  $Q_{N_2} = 88\%$  zeigt einen deutlich höheren Gitterparameter  $a$  von 0,505 nm und einen deutlich niedrigeren Gitterparameter  $c$  von 1,388 nm. Die Korngröße beträgt 6,9 nm. Bei  $Q_{N_2} = 92\%$  sinken die Gitterparameter auf  $a = 0,502$  nm und  $c = 1,390$  nm und die Korngröße auf 5,4 nm. Insgesamt deuten die steigenden Gitterparameter bei steigendem N-Gehalt auf die Bildung eines Cr-Zr-O-N-

Mischkristalls mit einer rhomboedrischen Phase der Form  $r-(Cr_xZr_{1-x})_{2-\epsilon}(O_yN_{1-y})_{3+\delta}$  hin. Die Werte der Indizes sind in Anhang 7.12.1 b) aufgeführt. Die abnehmende Korngröße könnte daher durch den Einbau von Stickstoff verursacht worden sein.

Tab. 35: Ergebnisse der vereinfachten Rietveld-Verfeinerung: Gitterparameter a und c sowie die Korngröße von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer rhomboedrischen Phase, die bei konstantem Ar/O<sub>2</sub>-Fluss (Verhältnis 80/20) von etwa 43,6 sccm und steigendem N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss Q<sub>N2</sub> abgeschieden wurden. Die Standardabweichung der Gitterparameter a und c wurde auf 0,001 nm gerundet.

Position	Q <sub>N2</sub> in %	Cr/(Cr + Zr) in %	N-Gehalt in At.-%	Gitterparameter a in nm	Gitterparameter c in nm	Korngröße in nm
1	0	78	0,3	0,497 ± 0,001	1,392 ± 0,001	12,2 ± 0,0
1	25	77	0,6	0,497 ± 0,001	1,395 ± 0,001	10,8 ± 0,8
1	50	77	1,1	0,498 ± 0,001	1,404 ± 0,001	7,0 ± 0,1
1	75	78	2,9	0,497 ± 0,001	1,411 ± 0,001	6,0 ± 0,1
1	88	80	4,6	0,505 ± 0,001	1,388 ± 0,001	6,9 ± 0,1
1	92	82	6,6	0,502 ± 0,001	1,390 ± 0,001	5,4 ± 0,1
2	0	69	0,3	0,499 ± 0,001	1,387 ± 0,001	7,8 ± 0,1
2	25	69	0,6	0,498 ± 0,001	1,395 ± 0,001	6,6 ± 0,1
2	50	68	1,4	0,495 ± 0,001	1,408 ± 0,002	5,5 ± 0,0

In Abb. 60 sind die Diffraktogramme der Schichten von Position 3 für Stickstoffanteile im Reaktivgasfluss von 0 % bis 92 % dargestellt. Ein Vergleich der 2θ-Winkel der kubischen Phase (PDF Nr. 27-997), die anhand der gestrichelten Linien verdeutlicht wurde, mit den 2θ-Winkeln der Schichtreflexe zeigt, dass die kubische Phase  $(c-(Zr_xCr_{1-x})_{1+\epsilon}(O_yN_{1-y})_{2-\delta})$  bis Q<sub>N2</sub> = 50 % erhalten bleibt. Die Werte der Indizes sind in Anhang 7.12.2 b) aufgeführt. Die Gitterparameter und Korngrößen wurden mittels vereinfachter Rietveld-Verfeinerung bestimmt. Die Reflexe verschieben sich in Richtung größerer Beugungswinkel im Vergleich zu den theoretischen Werten des PDF. Der theoretische Wert des Gitterparameters a der kubischen Phase liegt bei a = 0,509 nm (PDF Nr. 27-997) und sinkt durch die Inkorporation auf a = 0,495 nm für die Cr-Zr-O Schicht bei Q<sub>N2</sub> = 0 %. Mit steigendem Q<sub>N2</sub> sinkt die Differenz der 2θ-Winkel der Schichtreflexe und der Reflexe von c-ZrO<sub>2</sub>. Der Gitterparameter a vergrößert sich auf bis zu 0,499 nm bei Q<sub>N2</sub> = 50 %. Die Korngröße liegt bei etwa 18 nm – 20 nm für alle Schichten. Bei

höheren Anteilen von Stickstoff im Reaktivgasfluss von  $Q_{N_2} = 88\%$  bildet sich in den Schichten ein amorphes Netzwerk.

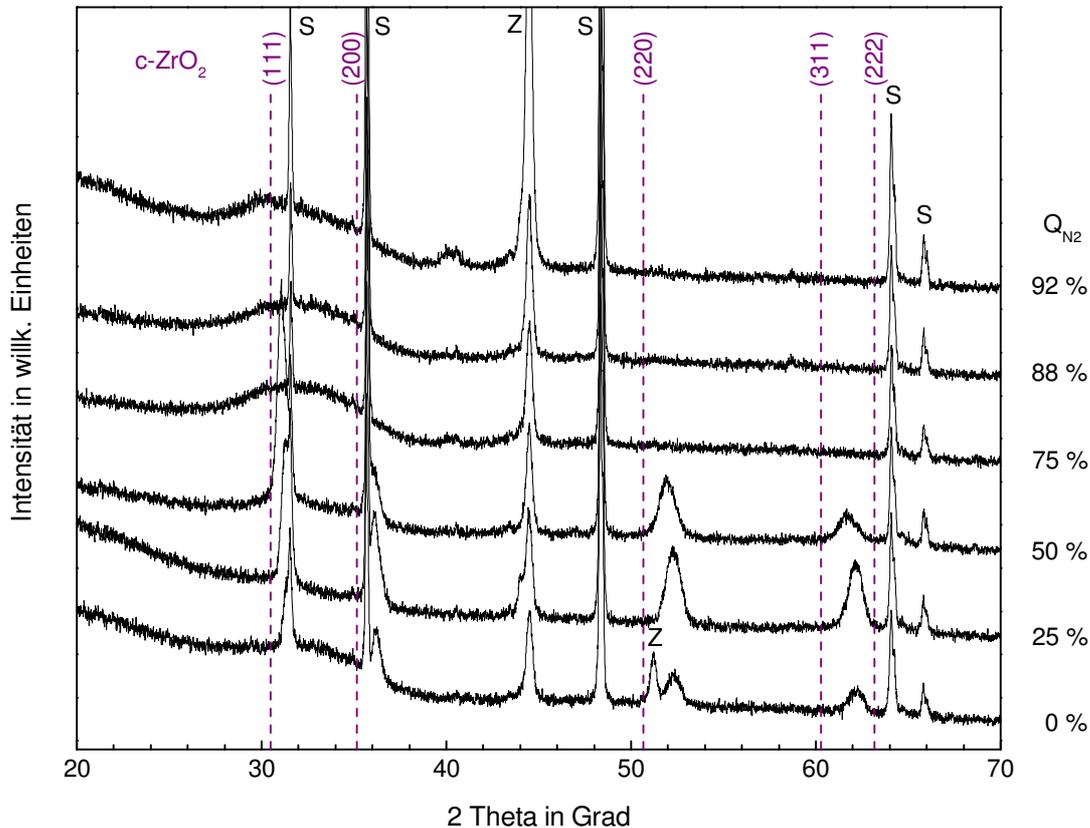


Abb. 60: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Position 3, die bei unterschiedlichen  $N_2$ -Anteilen im Reaktivgasfluss  $Q_{N_2}$  und einem konstanten  $Ar/O_2$ -Fluss von etwa 43,6 sccm abgeschieden wurden (damit steigt der Gesamtgasdruck von 0,40 Pa auf 1,26 Pa). Die  $2\theta$ -Winkel von  $c\text{-ZrO}_2$  (PDF Nr. 27-997) sind mit einer gestrichelten Linie eingezeichnet. Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind mit „S“ und „Z“ markiert.

Alle Schichten mit hohem Zr-Gehalt (von Probenposition 5) bestehen aus einem Phasengemisch aus einer m- und einer t- $ZrO_2$ -Phase (t- und m- $(Zr_xCr_{1-x})_{1+\epsilon}(O_yN_{1-y})_{2-\delta}$ ) unabhängig von  $Q_{N_2}$ , wie in Abb. 61 zu sehen ist. Die Anteile der jeweiligen Phasen sowie deren Korngrößen konnten jedoch wegen der sich überlappenden Reflexe nicht berechnet werden. Zusätzlich wurden in das Diagramm die  $2\theta$ -Winkel von m- $ZrO_2$  (PDF Nr. 37-1484) anhand von gestrichelten Linien eingezeichnet. Dies verdeutlicht, dass z.B. die Reflexe m-(110) und m-(011) der Cr-Zr-O-Schicht bei ca.  $24^\circ$  zusammenfallen. Mit steigendem Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss werden beide Reflexe separat sichtbar, bis sie ab 75% bei ca.  $26^\circ$  wieder zusammenfallen. Sie verschieben sich zudem in Richtung höherer  $2\theta$ -Winkel. Der m-(111)-

Reflex ist bei niedrigen N<sub>2</sub>-Anteilen deutlich zu höheren 2θ-Winkeln verschoben, bewegt sich aber mit steigendem N<sub>2</sub>-Fluss hin zur theoretischen Position.

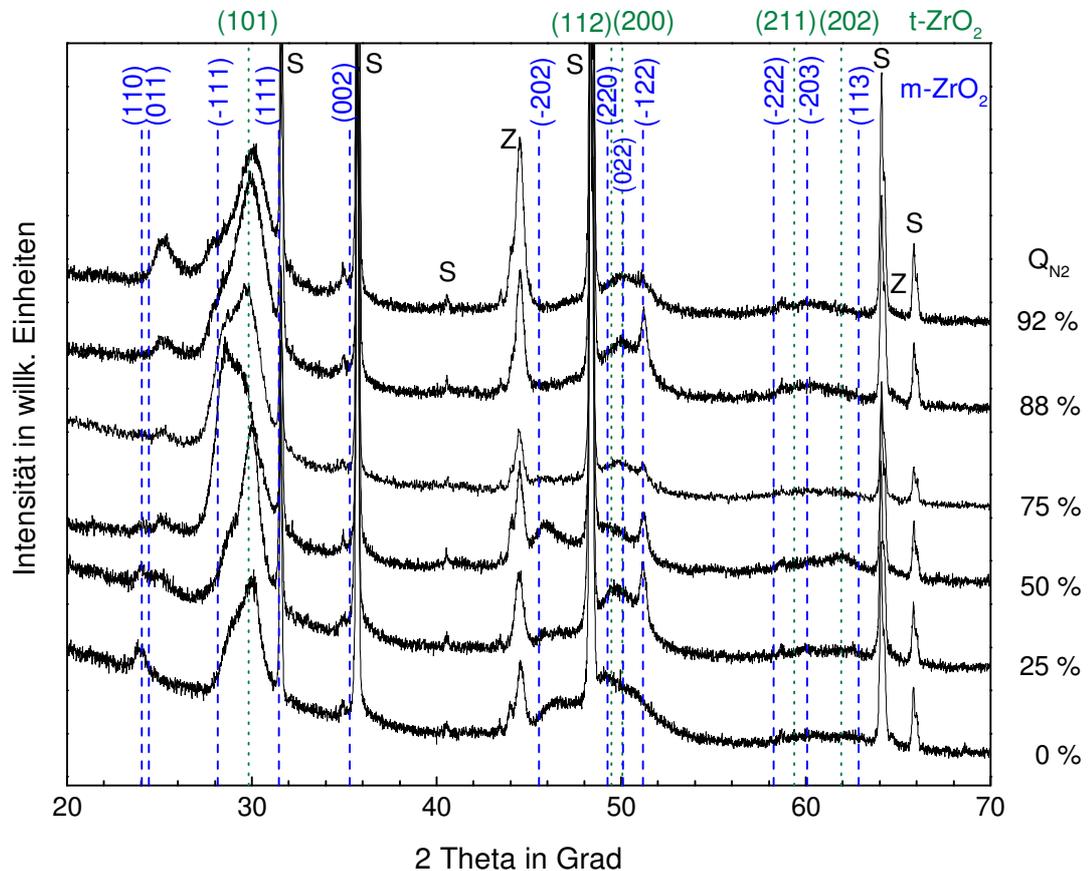


Abb. 61: Diffraktogramme der Schichten im System Cr-Zr-O-N von Position 5, die bei unterschiedlichen N<sub>2</sub>-Anteilen im Reaktivgasfluss von 0 % bis 92 % und einem konstanten Ar/O<sub>2</sub>-Fluss von etwa 43,6 sccm abgeschieden wurden (Gesamtgasdruck steigt von 0,40 Pa auf 1,26 Pa). Die Reflexe des Substrats und der Zwischenschichten sind mit „S“ und „Z“ markiert.

Die Änderung der Reflexpositionen geschieht in der Regel aufgrund von Eigenspannungen oder Änderung der chemischen Zusammensetzung. Da die Verschiebung der Reflexe im Vergleich zu den theoretischen 2θ-Winkelpositionen jedoch sehr groß ist, spricht dies für eine Änderung der chemischen Zusammensetzung, in diesem Fall also für den Einbau von Stickstoff in die monokline Phase. Zwischen den theoretischen Reflexpositionen der m-(111)- und m-(111)-Reflexe tritt im Diffraktogramm ein Reflex bei 30° auf, wobei der gemessene m-(111)-Reflex die linke Schulter dieses Reflexes darstellt. Dieser Reflex bei 30° kann nicht der monoklinen Phase zugeordnet werden. Hierbei handelt es sich wahrscheinlich um einen Reflex der tetragonalen

Phase, wie ein Vergleich mit den gepunkteten Linien zeigt, die die theoretischen Positionen von  $t\text{-ZrO}_2$  (PDF Nr. 42-1164) darstellen.

Um weitere Informationen über die Phase und die Bindungseigenschaften der Schichten zu erhalten, wurden Raman-Spektren von den Cr-reichen Schichten aufgenommen (siehe Abb. 62). Im Vergleich zur Chromoxid-Schicht und zur Cr-reichen Schicht im System Cr-Zr-O mit einer rhomboedrischen Phase, sinkt die Intensität der Banden und die Halbswertbreite steigt. Dies deutet auf eine Abnahme der Kristallitgröße im Gefüge und eine Veränderung der Kristallstruktur hin. Die Raman-Spektren der Cr-Zr-O-N-Schichten weisen auch mit steigendem  $Q_{N_2}$  eine Ähnlichkeit mit dem Raman-Spektrum der Cr-Zr-O-Schicht auf. Ab  $Q_{N_2} = 50\%$  kann deutlich ausgeprägt nur noch die  $A_{1g}$ -Bande und die Bande bei  $712\text{ cm}^{-1}$  beobachtet werden. Beide Banden weisen zudem mit steigendem  $Q_{N_2}$ , also steigendem N-Gehalt in der Schicht, eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen auf (bis zu  $8\text{ cm}^{-1}$  bei  $Q_{N_2} = 92\%$  im Vergleich zu  $Q_{N_2} = 0\%$ ). Diese Verschiebung der Bande deutet eher auf einen Einbau des Stickstoffs in die rhomboedrische Elementarzelle hin als auf die Bildung einer zweiten CrN-Phase.

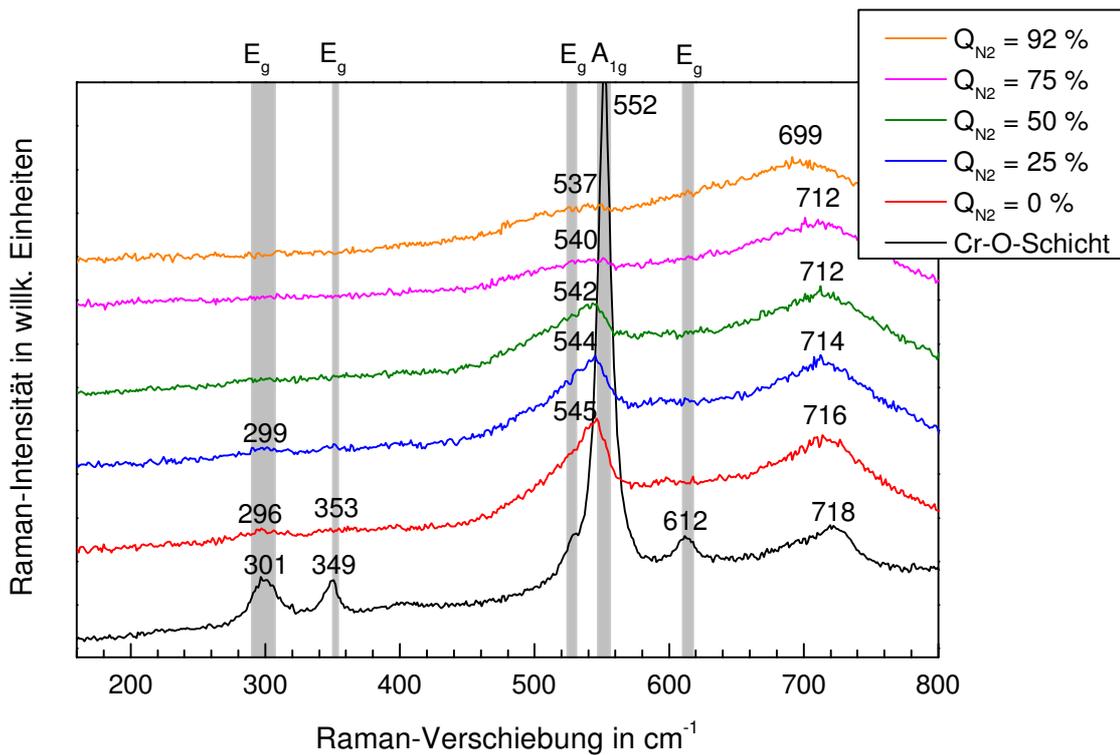


Abb. 62: Raman-Spektren der Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem  $N_2$ -Anteil im Reaktivgasfluss von  $Q_{N_2} = 0\%$  bis  $92\%$  und konstantem Ar/ $O_2$ -Fluss von etwa  $43,6$  sccm abgeschieden wurden. Der Gesamtdruck steigt dadurch von  $0,40$  Pa auf  $1,26$  Pa. Zum Vergleich ist das Spektrum der Chromoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.1 und Literaturwerte [20]–[22] (Minimal- und Maximalwerte verdeutlicht durch graue Balken) eingetragen.

Eine Übersicht aller Phasen in den Cr-Zr-O-N-Schichten bei konstantem Ar/ $O_2$ -Fluss und variierendem Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss von  $0\%$  bis  $92\%$  findet sich in Tab. 36. Für hohe Cr- und niedrige Zr-Gehalte kann die rhomboedrische Phase einen Stickstoffgehalt von bis  $6,6$  At.-% in der Schicht lösen, bei Zr-Gehalten von über  $10$  At.-% ab  $Q_{N_2} = 75\%$  entsteht keine kristalline Phase, sondern ein röntgenamorphes Netzwerk. Die kubische Phase wird bis zu  $Q_{N_2} = 50\%$  gebildet, steigt allerdings der Zr-Gehalt, so entsteht diese Phase bei  $Q_{N_2} = 75\%$  und  $88\%$ . Bei  $Q_{N_2} = 92\%$  entsteht ein Gemisch aus einer monoklinen und tetragonalen Phase, so wie bei den Schichten mit dem höchsten Zr-Gehalt von Probenposition 5. Das Phasengemisch wird unabhängig vom relativen und absoluten  $N_2$ -Gehalt im Reaktivgasfluss gebildet. Eine reine monokline Phase konnte nicht beobachtet werden.

Tab. 36: Übersicht über die Phasenentwicklung der Schichten im System Cr-Zr-O-N in Abhängigkeit des N<sub>2</sub>-Flussanteils im Reaktivgas. Der Ar/O<sub>2</sub>-Fluss wurde konstant bei etwa 43,6 sccm gehalten, so dass der Gesamtgasdruck von 0,4 Pa auf 1,26 Pa ansteigt.

Ergebnisse XRD		Probenposition				
		1	2	3	4	5
Q <sub>N2</sub>	0 %	rhomboedr.	rhomboedr.	kub.	tetr. + monokl.	tetr. + monokl.
	25 %	rhomboedr.	rhomboedr.	kub.	tetr. + monokl.	tetr. + monokl.
	50 %	rhomboedr.	rhomboedr.	kub.	tetr.	tetr. + monokl.
	75 %	rhomboedr.	amorph	amorph	kub.	tetr. + monokl.
	88 %	rhomboedr.	amorph	amorph	kub.	tetr. + monokl.
	92 %	rhomboedr.	amorph + CrN?	amorph	tetr. + monokl.	tetr. + monokl.

### Dichte

Die Dichte der Schichten für Q<sub>N2</sub> = 0 %, 50 % und 92 % ist in Abb. 59 dargestellt. Die geringste Dichte weisen Schichten auf, die beim maximalen Stickstofffluss (Q<sub>N2</sub> = 92 %) abgeschieden wurden. Während bei Q<sub>N2</sub> = 50 % die Dichte der Schichten mit einer rhomboedr. Phase noch leicht über dem Wert der Cr-reichsten Cr-Zr-O-Schicht liegt, sinkt die Dichte bei Q<sub>N2</sub> = 92 % auf unter 4,8 g/cm<sup>3</sup>. Mit höherem Zr-Gehalt wird ein amorphes Netzwerk gebildet und die Dichte sinkt weiter auf unter 4,7 g/cm<sup>3</sup>. Die Dichte der kubischen Phase sinkt durch den Einbau von N in die Schicht von 5,60 g/cm<sup>3</sup> auf 5,31 g/cm<sup>3</sup>. Die Schicht mit einer tetragonalen Phase besitzt eine Dichte von 5,59 g/cm<sup>3</sup> und liegt 0,27 g/cm<sup>3</sup> unterhalb des theoretischen Wertes von t-ZrO<sub>2</sub>. Durch einen geringen Anteil von Stickstoff in der Schicht sinkt die Dichte, wenn die Schicht ein Zweiphasengemisch mit einer tetragonalen und monoklinen Phase aufweist. Bei höheren N-Gehalten in der Schicht sinkt die Dichte deutlich auf 5,04 g/cm<sup>3</sup> ab. Dieser Abfall könnte durch eine röntgenamorphe Phase, die eine niedrigere Dichte besitzt, verursacht worden sein.

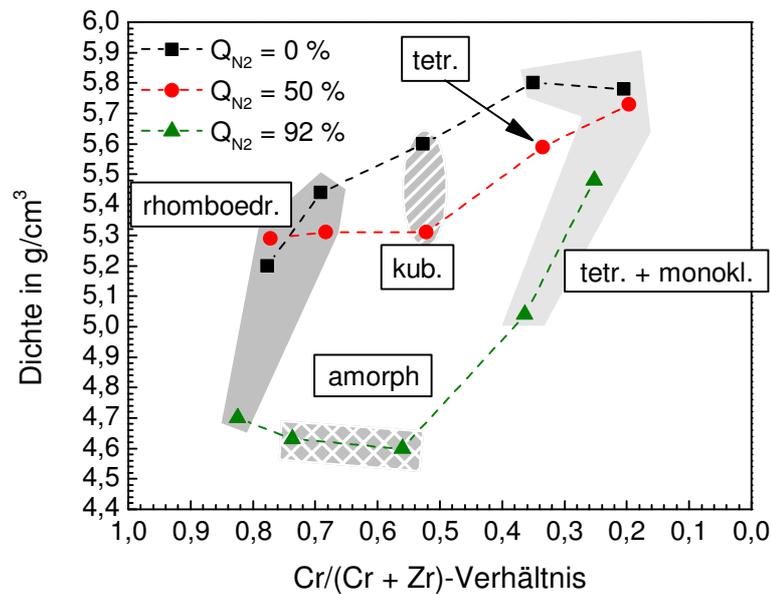


Abb. 63: Dichte der Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei einem konstantem Ar/O<sub>2</sub>-Fluss von etwa 43,6 sccm und steigenden N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0 %, 50 % und 92 % abge-schieden wurden. Der Gesamtgasdruck steigt dadurch von 0,40 Pa auf 1,26 Pa.

### Mechanische Eigenschaften

Eine Übersicht aller Ergebnisse der Härtemessung sind in Tab. 37 zusammengestellt. Es wird deutlich, dass für alle einphasige Schichten sowie Schichten mit einem Phasengemisch ein geringer Einbau von Stickstoff die Härte steigern kann, bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 50 % und 75 % sogar auf über 20 GPa. Die höchsten Härte-werte von bis zu 23,5 GPa erzielen dabei Schichten mit einer rhomboedr. Phase mit einem geringen Zr-Gehalt bei einem N<sub>2</sub>-Anteil von 75 % im Reaktivgasfluss. Die Härte sinkt anschließend auf 17,4 GPa bei einem N<sub>2</sub>-Anteil von 92 % ab. Bei Schichten mit einer kubischen Phase kann die Härte durch einen geringen Einbau von Stickstoff von 14,9 GPa auf 20,1 GPa gesteigert werden. Bei höheren Stickstoff-flüssen ist die Schicht, wie auch bei den Schichten von Position 2, amorph. Dies ist jeweils mit einem deutlichen Härteabfall von bis zu knapp 8 GPa verbunden. Schichten mit einem Phasengemisch weisen Werte zwischen 12 GPa und 21 GPa auf, wobei der höchste Härte-wert bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 75 % auftritt.

Tab. 37: Eindringhärte von Schichten im System Cr-Zr-O-N, die bei unterschiedlichen Stickstoffanteilen im Reaktivgas von 0 % bis 92 % abgeschieden wurden, wobei der Ar/O<sub>2</sub>-Fluss (80/20) bei etwa 43,6 sccm konstant gehalten wurde. Der Gesamtgasdruck steigt dadurch von 0,40 Pa auf 1,26 Pa. Die höchsten Härtewerte wurden fett hervorgehoben. Zusätzlich wurden die unterschiedlichen Phasengebiete entsprechend Tab. 36 markiert.

Härte in GPa		Probenposition				
		1	2	3	4	5
Q <sub>N2</sub>	0 %	16,0 ± 1,6	19,1 ± 1,3	14,9 ± 1,3	16,2 ± 0,7	16,1 ± 1,8
	25 %	17,3 ± 2,0	19,5 ± 0,7	18,0 ± 1,3	19,2 ± 1,2	15,4 ± 1,1
	50 %	<b>22,9 ± 2,1</b>	18,6 ± 1,3	<b>20,1 ± 1,8 ±</b>	<b>20,6 ± 2,8</b>	17,7 ± 1,7
	75 %	<b>23,5 ± 2,7</b>	17,4 ± 1,9	16,4 ± 0,8	16,4 ± 0,9	<b>20,6 ± 1,6</b>
	88 %	<b>20,1 ± 2,0</b>	15,2 ± 0,6	14,4 ± 1,5	12,4 ± 1,1	15,6 ± 0,9
	92 %	17,4 ± 1,1	16,9 ± 0,9	12,4 ± 1,0	12,3 ± 1,3	19,5 ± 2,0

Die Werte des reduzierten Elastizitätsmoduls der Cr-Zr-O-N-Schichten sind in Tab. 38 zusammengefasst. Die Werte liegen zwischen 186 GPa und 280 GPa. Die Werte der Schichten mit einer rhomboedrischen Phase liegen zwischen 203 GPa und 280 GPa, ähnlich wie bei den Werten für Schichten mit einer ZrO<sub>2</sub>-Phase, die zwischen 197 GPa und 255 GPa liegen. Die geringsten Werte für den reduzierten Elastizitätsmodul von 186 GPa bis 243 GPa zeigen Schichten mit einem amorphen Netzwerk (im Vergleich zu den kristallinen Schichten ca. 20 GPa bis 30 GPa geringer).

Tab. 38: Reduzierter Elastizitätsmodul von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit unterschiedlichen Stickstoffanteilen im Reaktivgas von 0 % bis 92 %, wobei der Ar/O<sub>2</sub>-Fluss (80/20) bei etwa 43,6 sccm konstant gehalten wurde. Der Gesamtgasdruck steigt dadurch von 0,40 Pa auf 1,26 Pa. Die höchsten und der niedrigste Wert des reduzierten Elastizitätsmoduls wurden fett hervorgehoben. Zusätzlich wurden die unterschiedlichen Phasengebiete entsprechend Tab. 36 markiert.

Red. Elastizitätsmodul in GPa		Probenposition				
		1	2	3	4	5
Q <sub>N2</sub>	0 %	232 ± 20	240 ± 14	226 ± 10	258 ± 27	213 ± 20
	25 %	<b>260 ± 44</b>	244 ± 14	243 ± 14	237 ± 12	204 ± 14
	50 %	239 ± 9	222 ± 8	<b>254 ± 10</b>	247 ± 5	229 ± 25
	75 %	<b>280 ± 19</b>	243 ± 15	227 ± 22	228 ± 11	<b>255 ± 16</b>
	88 %	236 ± 27	194 ± 12	193 ± 12	197 ± 5	211 ± 18
	92 %	203 ± 23	237 ± 16	<b>186 ± 20</b>	223 ± 22	236 ± 26

Die Eigenspannungen wurden für Schichten bestimmt, die bei einem N<sub>2</sub>-Anteil von 50 % und 92 % im Reaktivgasfluss abgeschieden wurden. Die Ergebnisse sind in Abb. 64 dargestellt und wurden mit den Ergebnissen der Cr-Zr-O-Schichten aus Kapitel 4.2.1 ergänzt. Schichten mit einer rhomboedrischen Phase haben durch die Zugabe von Stickstoff kompressive Eigenspannungen im Bereich von -200 MPa bis -400 MPa im Vergleich zu Cr-Zr-O-Schichten, die Zugeigenspannungen vorweisen. Die Schicht von Probenposition 3 mit einer kubischen Phase, die bei Q<sub>N2</sub> = 50 % abgeschieden wurde, zeigt wiederum fast den gleichen Eigenspannungswert wie die entsprechende Cr-Zr-O-Schicht. Diese Beobachtungen gelten auch für die Schichten mit einem Phasengemisch aus monokliner und tetragonaler Phase unabhängig von N<sub>2</sub>-Anteil im Reaktivgasfluss. Die Werte liegen zwischen -150 MPa und -900 MPa. Wie bei den Cr-Zr-O-N-Schichten, die bei konstantem Druck abgeschieden wurden, sind auch bei diesen Schichten die Eigenspannungen gering. Die großen Verschiebungen der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen können also nicht durch Eigenspannungen verursacht worden sein.

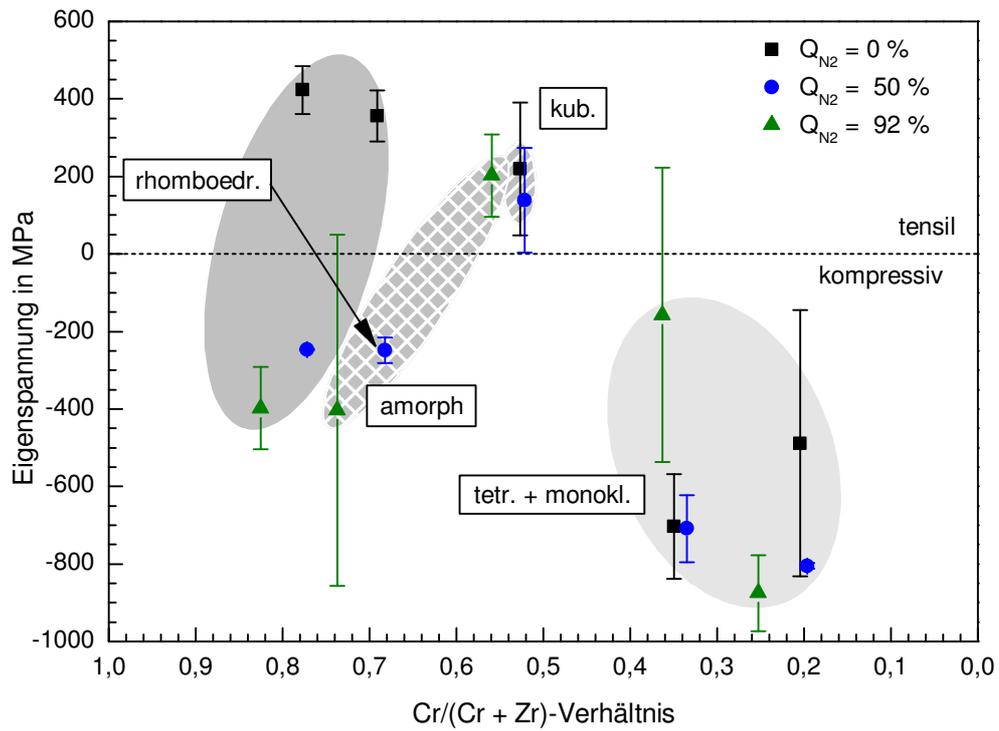


Abb. 64: Eigenstressungen von Schichten im System Cr-Zr-O-N, die mit einem  $N_2$ -Anteil von 50 % und 92 % im Reaktivgasfluss abgeschieden wurden, wobei der Ar/ $O_2$ -Fluss (Verhältnis 80/20) bei etwa 43,6 sccm konstant gehalten wurde. Der Gesamtgasdruck steigt dadurch von 0,40 Pa auf 1,26 Pa. Als Vergleich wurden die Eigenstressungswerte von Schichten im System Cr-Zr-O aus Kapitel 4.2.1 eingetragen.

## 5 Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Dünnschichten in den Systemen Cr-O, Zr-O, Cr-Zr-O, Cr-Zr-O-N und Cr-Zr-N mittels reaktiver Hochleistungskathodenzerstäubung abgeschieden und anschließend hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und ihrer Phasen und mechanischen Eigenschaften charakterisiert. Dabei wurden die physikalischen Abscheidungsparameter systematisch variiert, um deren Einfluss auf die Phasenbildung und Eigenschaften zu untersuchen. Mittels eines experimentellen materialkombinatorischen Ansatzes konnten während eines Abscheidungsprozesses durch die Verwendung eines segmentierten Cr-Zr-Targets Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen abgeschieden werden. Die Charakterisierung des Schichtaufbaus ergab hauptsächlich vier Phasen in Abhängigkeit der Zusammensetzung: eine einphasige nanokristalline rhomboedrische, Eskolait-basierte Phase  $r\text{-(Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{2-\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{3+\delta}$  (Kapitel 5.1), eine einphasige nanokristalline kubische  $\text{ZrO}_2$ -basierte Phase  $c\text{-(Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{2-\delta}$  (Kapitel 5.2) und ein Komposit aus einer nanokristallinen monoklinen und tetragonalen  $\text{ZrO}_2$ -basierten Phase t- und m- $(\text{Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{2-\delta}$  (Kapitel 5.3). Im Folgenden sollen daher die Existenzbereiche und der Einfluss der Herstellungsparameter auf diese vier Phasen diskutiert werden. Die Werte der Indizes sind in Anhang 7.12 aufgeführt.

### 5.1 Schichten mit rhomboedrischer, Eskolait-basierter Phase

Die experimentellen Untersuchungen haben gezeigt, dass die rhomboedrische Phase bei Schichten in den Systemen Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N nur bei einem hohen Cr-Gehalt entsteht. Die Löslichkeit von Zr in der Phase dieser Schichten ist also beschränkt. Die Kristallisation der Schichten mit einer rhomboedrischen Phase im System Cr-Zr-O erfordert bei den gewählten Prozessparametern eine ausreichend hohe Substrattemperatur ( $> 420\text{ °C}$ ), da unterhalb dieser Temperatur die Schichten röntgenamorph abgeschieden werden. Für die Synthese der rhomboedrischen Phase wird nur ein geringer Anteil des Reaktivgases Sauerstoff von 2,2 sccm benötigt, wie die Versuche bei konstantem Druck und Variation der Anteile der Reaktivgase Sauerstoff und Stickstoff gezeigt haben. Trotz des mitunter hohen Anteils von Stickstoff im Reaktivgas wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff nur ein vergleichsweise geringer Teil des Stickstoffs in die rhomboedrische Phase eingebaut. Im Folgenden wird nun näher auf die Phasenbildung und Auswirkung auf die Schichteigenschaften eingegangen.

## 5.1.1 Zusammensetzung und Phasen

### Cr-Zr-O-System

Mit Hilfe des experimentellen materialkombinatorischen Ansatzes konnte die Zusammensetzung der Schichten in einem großen Bereich variiert werden. Durch die Positionierung der Proben unterhalb der beiden Targetsegmente Cr und Zr ergibt sich ein lateraler Zusammensetzungsgradient von Cr-reich zu Zr-reich, der es unter anderem ermöglicht, die Löslichkeitsgrenzen der einzelnen Phasen abzuschätzen. Bei den angewandten Prozessparametern liegt die maximale Löslichkeit von Zr in der rhomboedrischen Phase der Form  $r-(Cr_xZr_{1-x})_{2-\epsilon}(O_yN_{1-y})_{3+\delta}$  (mit  $y = 1$ ) zwischen 11,8 At.-% und 17,6 At.-% und kann deshalb mit 15 At.-%  $\pm$  3 At.-% angegeben werden. Zur Steigerung der Genauigkeit bieten sich weiterführende Experimente mit einem asymmetrisch segmentierten Target (z.B. 2/3 Cr und 1/3 Zr) an, um eine feinere Abstufung der Zusammensetzung der Schichten im Bereich der hohen Cr-Gehalte zu erhalten.

Das Metall/Sauerstoff-Verhältnis von 0,63 der Schichten mit einer rhomboedrischen Phase aus Kapitel 4.2.1 zeigt, dass die Zusammensetzung von der perfekten 2/3-Stöchiometrie abweicht (siehe Tab. 9), während die Chromoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.1, die mit den gleichen Abscheidparametern von einem monolithischen Target abgeschieden wurde, stöchiometrisch ist. Mit zunehmendem Zr-Gehalt sinkt der absolute Metallgehalt in den Schichten, während sich der Sauerstoffgehalt nur leicht ändert. Dies deutet darauf hin, dass durch den Einbau von  $Zr^{4+}$ -Ionen, also Ionen mit einer höheren Valenz, weniger Metall-Ionen benötigt werden, um die Ladungsneutralität zu erhalten. Die Zr-Ionen können dabei in der rhomboedrischen Struktur entweder Cr-Ionen substituieren oder freie Oktaederlücken besetzen. Diese beiden Möglichkeiten untersuchen Ayub et al. [214] für Sn-dotiertes  $Cr_2O_3$  und Atkinson et al. [215] für Ti-dotiertes  $Cr_2O_3$ . Die Substitution ist in beiden Arbeiten die energetisch bevorzugte Variante. Die Ladungsneutralität ist durch zusätzliche Kationen-Leerstellen gegeben, um die höhere der Valenz der Zr-Ionen auszugleichen.

Die Untersuchung mittels Röntgenfeinstrukturbeugung zeigt eine deutliche Verschiebung der Beugungsreflexe hin zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln (siehe Abb. 29). Dies bedeutet eine Aufweitung des Gitters. Die Berechnung der Gitterparameter ergab vor allem eine Vergrößerung der c-Achse und zwar um bis zu 2,4 % im Vergleich zur stöchiometrischen Chromoxid-Schicht laut

den Ergebnissen der vereinfachten Rietveld-Verfeinerung<sup>10</sup>. Die Verschiebung der Reflexe ist außerdem größer je höher der Zr-Gehalt ist. Da in den Diffraktogrammen keine weiteren Phasen in den Schichten nachgewiesen werden konnten, deutet dies auf einen Einbau des Zr in die rhomboedrische Elementarzelle hin. Die Vergrößerung der Elementarzelle wird dabei durch den größeren Ionenradius von  $Zr^{4+}$  von 84 pm [14] im Vergleich zu 61,5 pm eines  $Cr^{3+}$ -Ions [14] verursacht. Um etwaige amorphe Anteile in der Schicht zu erkennen, wurden TEM-Aufnahmen durchgeführt (siehe Abb. 30). Das Beugungsbild bestätigt die rhomboedrische Phase sowie die Aufweitung des Gitters. Weiterhin geht daraus hervor, dass die Schicht einphasig ist. Die HRTEM-Aufnahme zeigt keine scharfen Korngrenzen. Um amorphe Korngrenzen nachzuweisen, sollten jedoch zusätzliche Aufnahmen, auch an anderen Proben, angefertigt werden, da die Aufnahme unter anderem überlagerte Körner zeigt. Dies erschwert die Beurteilung der HRTEM-Aufnahme. Die Annahme, dass  $Zr^{4+}$  in die rhomboedrische Phase eingebaut wurde, findet sich auch bei Chekhomova [131] zu  $Cr_2O_3$ - $ZrO_2$ -Pulver. Auch hier wurde eine Veränderung der Gitterparameter mit dem Zr-Gehalt beobachtet. Das Volumen der Elementarzelle steigt und Gitterdefekte werden gebildet, was laut den Autoren durch die Substitution von  $Cr^{3+}$  durch ein Ion mit anderem Ladungszustand und ionischen Radius verursacht wird. Zusätzliche Untersuchungen der Cr-Zr-O-Schichten mittels Raman-Spektroskopie unterstützen die Annahmen aus den XRD- und TEM-Untersuchungen. Hier wurde eine Verringerung der Wellenzahlen der Banden beobachtet, wie z.B. der  $A_{1g}$ -Mode um bis zu  $8\text{ cm}^{-1}$  im Vergleich zum Spektrum der Chromoxid-Schicht, bei der die  $A_{1g}$ -Mode bei  $552\text{ cm}^{-1}$  beobachtet wurde. Diese Veränderung der Raman-Verschiebung kann durch eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung verursacht werden.

Um die Bindungszustände der Ionen zu untersuchen, waren zunächst XPS-Messungen angedacht. In Vorversuchen<sup>11</sup> ergaben sich aufgrund von Oberflächenkontamination und Schäden beim Zerstäuben bei Tiefenprofilierung [216] keine eindeutigen Ergebnisse, so dass diese Messmethode nicht weiterverfolgt wurde, da weiterführende Spezialversuche z.B. an einem Synchrotron notwendig wären.

---

<sup>10</sup> Die Bezeichnung „vereinfachte“ Rietveld-Verfeinerung wurde in Kapitel 3.2.5 eingeführt und soll darauf hinweisen, dass mittels dieses Verfahrens nur die Gitterparameter und die Korngröße bestimmt wurden. Weiterführende Verfeinerungen wurden nicht vorgenommen.

<sup>11</sup> Durchgeführt von Herrn Dr. Erik Lewin, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Dübendorf, Schweiz.

Die Substratvorspannung verändert die chemische Zusammensetzung der Schichten, was eine Auswirkung auf die entstehenden Phasen hat. Vor allem das Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis ändert sich und zwar um bis zu 0,2, wobei in allen Schichten der Cr-Gehalt sinkt und der Zr-Gehalt entsprechend steigt. Die rhomboedrische Phase wird bei den Cr-reichsten Schichten bei Substratvorspannungen ab -150 V (DC-Anteil) weiterhin gebildet und eine zusätzliche kubische Phase kann in den Diffraktogrammen identifiziert werden. Bei den Proben, die auf Probenposition 2 lagen, entsteht das Zweiphasengemisch schon ab einem DC-Anteil der Substratvorspannung von -50 V (und ab einem Zr-Gehalt von 13,7 At.-%). Die Raman-Spektren der Cr-reichsten Schichten liefern keine weiteren Hinweise zur Existenz einer zweiten, kubischen Phase. Wie in dem Spektrum der Schicht mit einphasiger kubischer Phase von Position 3, die bei 0 V abgeschieden wurde, können auch in diesen Spektren keine Bande der kubischen Phase beobachtet werden. Jedoch verschiebt sich die  $A_{1g}$ -Bande der rhomboedrischen Phase und nähert sich damit den Literaturwerten der Raman-Verschiebung dieser Bande an. Die Verschiebung aufgrund der chemischen Zusammensetzung wird also geringer, was somit weniger Fremdatome in der rhomboedrischen Phase bedeutet. Das nicht in der rhomboedrischen Phase gelöste Zr hat also die Möglichkeit eine  $ZrO_2$ -Phase zu bilden. XRD und Raman-Spektroskopie lassen also den gleichen Schluss zu, dass das Anlegen einer Substratvorspannung an Cr-reiche Cr-Zr-O-Schichten zur Bildung eines Zweiphasengemischs aus einer rhomboedrischen und kubischen Phase führen kann. Aufgrund der Verschiebung aus den Röntgendiffraktogrammen kann weiterhin angenommen werden, dass beide Phasen als nichtstöchiometrische Mischkristalle der Form  $r-(Cr_xZr_{1-x})_{2-\epsilon}(O_yN_{1-y})_{3+\delta}$  und  $c-(Zr_xCr_{1-x})_{1+\epsilon}(O_yN_{1-y})_{2-\delta}$  vorliegen.

Um das Kristallisationsverhalten der Schichten zu untersuchen, wurden Cr-Zr-O-Schichten bei vier unterschiedlichen Substrattemperaturen abgeschieden. Das Hauptaugenmerk dieser Versuchsreihe lag darin, zu überprüfen, ob diese Schichten auch bei geringeren Substrattemperaturen als 500 °C kristallin abgeschieden werden, da r- $Cr_2O_3$ -Schichten laut Literatur [12], [28] schon bei 230 °C kristallin abgeschieden werden können. Mithilfe der Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen konnten bestimmte Phasenbereiche in Abhängigkeit des Cr-Anteils im Metall sowie der Substrattemperatur identifiziert werden. Das entstehende Diagramm ist in Abb. 65 dargestellt. Oberhalb von 420 °C entsteht die rhomboedrische Phase bis zu einem rechnerischen Zr-Gehalt von 15 At.-%  $\pm$  3 At.-%. Laut dem Cr-O-Phasendiagramm (siehe Abb. 2) ist die rhomboedrische Phase die stabile Phase von r- $Cr_2O_3$  und wird schon bei Raumtemperatur gebildet. Bei den Cr-Zr-O-Dünnschichten erscheint die rhomboedrische

Phase in den Diffraktogrammen und im Raman-Spektrum jedoch erst, wenn die Schicht bei 500 °C abgeschieden wurde. Der Einbau von Zr ist also ungünstig für das Kristallisationsverhalten der rhomboedrischen Phase. Die benötigte höhere Substrattemperatur kann an dem Unterschied in den Wertigkeiten sowie den unterschiedlichen ionischen Radien von Cr und Zr liegen. Rhomboedrische Cr-Schichten im System Al-Cr-O, die mit ähnlichen Prozessparametern abgeschieden wurden [181], benötigen eine Substrattemperatur zwischen 200 °C und 300 °C um kristallin abgeschieden zu werden. Im Vergleich zum System Cr-Zr-O unterscheiden sich die ionischen Radien von  $\text{Cr}^{3+}$  (61,5 pm [14]) und  $\text{Al}^{3+}$  (53 pm [14]) nur um 14 % anstatt 37 %. Zudem besitzen die Cr- und Al-Ionen in der rhomboedrischen Struktur die gleiche Wertigkeit. Im System Cr-Zr-O muss der Unterschied in den Wertigkeiten der Kationen, wie bereits beschrieben, durch Kationenleerstellen ausgeglichen werden. Die Kationenleerstellen sowie die unterschiedlichen ionischen Radien führen zu einer starken Verzerrung des Gitters. Das Volumen der Elementarzelle steigt auf  $0,298 \text{ nm}^3$  (a steigt um 1 % und c um 2,9 %) im Vergleich zu  $0,290 \text{ nm}^3$  für die Chromoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.1.

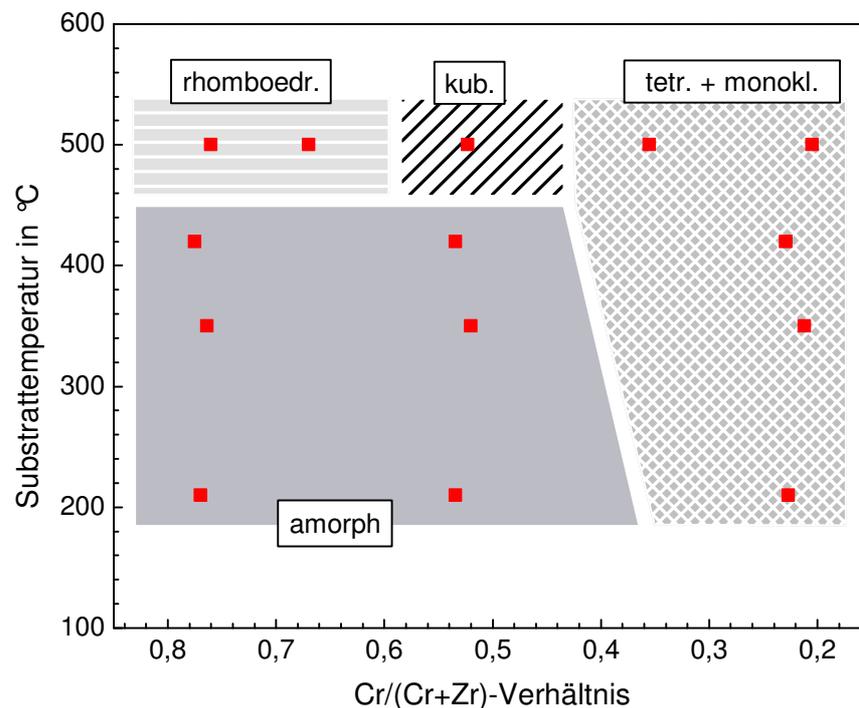


Abb. 65: Ausbildung eines amorphen Netzwerkes, der rhomboedrischen und kubischen Phase sowie eines zweiphasiges Gefüges in Schichten im System Cr-Zr-O in Abhängigkeit des Cr-Anteils im Metall ( $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Zr})$ -Verhältnis) und der Substrattemperatur.

### Cr-Zr-O-N-System

Zur Abscheidung von Cr-Zr-O-N-Schichten wurden zwei Versuchsreihen durchgeführt: In der ersten Versuchsreihe wurde der Arbeitsgasdruck konstant gehalten und die Gasflussverhältnisse von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> im Reaktivgasfluss verändert. Die mittlere freie Weglänge der schichtbildenden Teilchen bleibt damit annähernd konstant. In der zweiten Versuchsreihe wurde der Ar/O<sub>2</sub>-Fluss konstant gehalten und sukzessive Stickstoff hinzugegeben. Dadurch steigt der Gesamtgasdruck an und verändert somit auch die mittlere freie Weglänge der schichtbildenden Teilchen. Die Veränderung des Sauerstoffangebots im Reaktivgasfluss führt zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Schichten.

Bei rhomboedrischen Schichten, die bei konstantem Druck abgeschieden wurden, steigt der Cr-Gehalt um etwa 4 At.-%, während der Zr-Gehalt um 3 At.-% sinkt (bis zu Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 75 %). Durch die Zugabe von Stickstoff in den Reaktivgasfluss steigt auch der Stickstoffgehalt in den Schichten jedoch nur um 1,6 At.-%. Es werden in die rhomboedrische Phase bei einem konstantem Druck und Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 75 % nur maximal 1,8 At.-% bis 1,9 At.-% Stickstoff eingebaut. Um etwa diesen Betrag sinkt der Sauerstoffgehalt in den Schichten. Bei Cr-Zr-O-N-Schichten von Position 1, die bei einem konstanten Ar/O<sub>2</sub>-Fluss und steigendem N<sub>2</sub>-Fluss abgeschieden wurden, bleibt der Cr-Gehalt konstant, während der Zr-Gehalt um 2 At.-% sinkt. Der O-Gehalt sinkt um 4 At.-%, während der N-Gehalt um etwa 5 At.-% auf 5,2 At.-% bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 92 % steigt. Durch den höheren N<sub>2</sub>-Fluss von bis zu 100 sccm (und damit höheren Druck) wird also deutlich mehr Stickstoff in die Schicht eingebaut als bei den Versuchen mit konstantem Druck. Trotz des höheren N-Gehaltes in der Schicht bleibt die rhomboedrische Phase auch beim höchsten N<sub>2</sub>-Fluss bestehen. Erst bei einem steigenden Zr-Gehalt und fallenden Cr-Gehalt (also Schichten von Probenposition 2) bildet sich ab Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 25 % ein amorphes Netzwerk. Das Metall/Nichtmetall-Verhältnis entfernt sich mit steigendem N-Gehalt von der perfekten 2/3-Stöchiometrie. Das Verhältnis sinkt von 0,63 (bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0 %) auf 0,61 bei 5,2 At.-% Stickstoff in der Schicht bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 92 %. Bei einer Normierung des Nichtmetallgehalts (O + N) auf 60 At.-% ergibt sich bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 0 % ein Metallgehalt (Cr + Zr) von 37,6 At.-% und bei Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 92 % ein Metallgehalt von 36,3 At.-% in der Schicht. Dies kann ein Hinweis darauf sein, dass der in der Schicht gelöste Stickstoff nicht vollständig in die rhomboedrische Phase eingebaut wurde und entweder ein amorphes Netzwerk oder eine nitridische Phase bildet.

Die rhomboedrische Phase wird also auch bei niedrigen O<sub>2</sub>-Flüssen von mindestens 2,2 sccm gebildet. Dies wird plausibel, wenn man die Standardbildungsenthalpien von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CrN betrachtet. Laut der NIST-JANAF-Datenbank [10] ist die Standardbildungsenthalpie bei 500 °C von r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (-1125 kJ/mol) um das Zehnfache höher als bei kfz-CrN (-113 kJ/mol). Die Bildung der rhomboedrischen Phase ist im thermodynamischen Gleichgewicht bei 500 °C also energetisch günstiger. Wird der Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss bei konstantem Druck auf über 75 % erhöht, wird die rhomboedrische Phase nicht mehr gebildet und eine kfz-CrN-Phase entsteht. Ähnliche Grenzen für den Einbau von Stickstoff in die rhomboedrische Phase sind auch in der Literatur zu finden. Castaldi et al. [134] haben rhomboedrische Cr-O-N-Schichten mittels Lichtbogenverdampfung abgeschieden und einen Stickstoffgehalt von 1,8 At.-% ermittelt. Die kfz-CrN-basierte Schicht kann hingegen bis zu 37 At.-% Sauerstoff lösen [132], im Vergleich zu 11 At.-% bei Q<sub>N2</sub> = 88 % in kfz-(Cr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)<sub>1+ε</sub>(N<sub>y</sub>O<sub>1-y</sub>)<sub>1-δ</sub>-Schichten in dieser Arbeit. Daten zur chemischen Zusammensetzung aus der Literatur [132], [134], [139], [174] wurden zusammengetragen und in Abb. 66 über den relativen Stickstoffgehalt im Nichtmetall und den relativen Cr-Gehalt der Metall-Ionen aufgetragen. Zusätzlich wurden die gemessenen Zusammensetzungen der abgeschiedenen Cr-Zr-O-N-Schichten eingefügt. In Abhängigkeit der Zusammensetzung können nun Phasengebiete eingezeichnet werden. Die rhomboedrische Phase r-(Cr<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>)<sub>2-ε</sub>(O<sub>y</sub>N<sub>1-y</sub>)<sub>3+δ</sub> ist nach den Ergebnissen dieser Arbeit bis zu einem relativen Stickstoffanteil N/(N + O) von 8,4 % einphasig stabil. Als Zweiphasengemisch mit kfz-Cr(N<sub>x</sub>O<sub>y</sub>) ist nach Suzuki et al. [132] die rhomboedrische Phase sogar bis zu einem relativen Stickstoffanteil von etwa 25 % stabil (eine Aussage zur Mischkristallbildung in der r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase wurde nicht getroffen). Alle Schichten mit einem höheren Stickstoffgehalt weisen sowohl in dieser Arbeit als auch in der Literatur (für Cr-O-N) einen einphasigen CrN-basierten Mischkristall auf. Für Cr-Zr-O-N-Schichten mit einer rhomboedrischen Phase (von Position 2) mit einem höheren Zr-Gehalt von bis zu 12 At.-% zeigt sich die Auswirkung des Einbaus von Zr in die Phase. Durch den höheren Zr-Gehalt in der Schicht sinkt die Löslichkeitsgrenze von Stickstoff in der rhomboedrischen Phase auf 0,6 At.-% (unabhängig von der Versuchsreihe). Bei einem höheren N-Gehalt bis zu 5,1 At.-% in der Schicht entsteht ein amorphes Netzwerk. Bei der Betrachtung des Diagramms wurden die Abscheidebedingungen nicht berücksichtigt. Die Abscheideparameter haben einen großen Einfluss auf die Struktur und das Gefüge einer Schicht (wie z.B. das Strukturzonenmodell von Thornton [183] zeigt). Dieser Umstand zeigt sich im Gebiet von 2 % bis 5 % des relativen N-Anteils und 76 % bis 80 % des relativen Cr-Anteils. Die Versuchsreihe bei steigendem

Druck deutet auf ein zusammenhängendes Gebiet mit einer rhomboedrischen Phase hin, während bei der Versuchsanordnung mit konstantem Druck bereits eine vollständig amorphe Schicht entsteht.

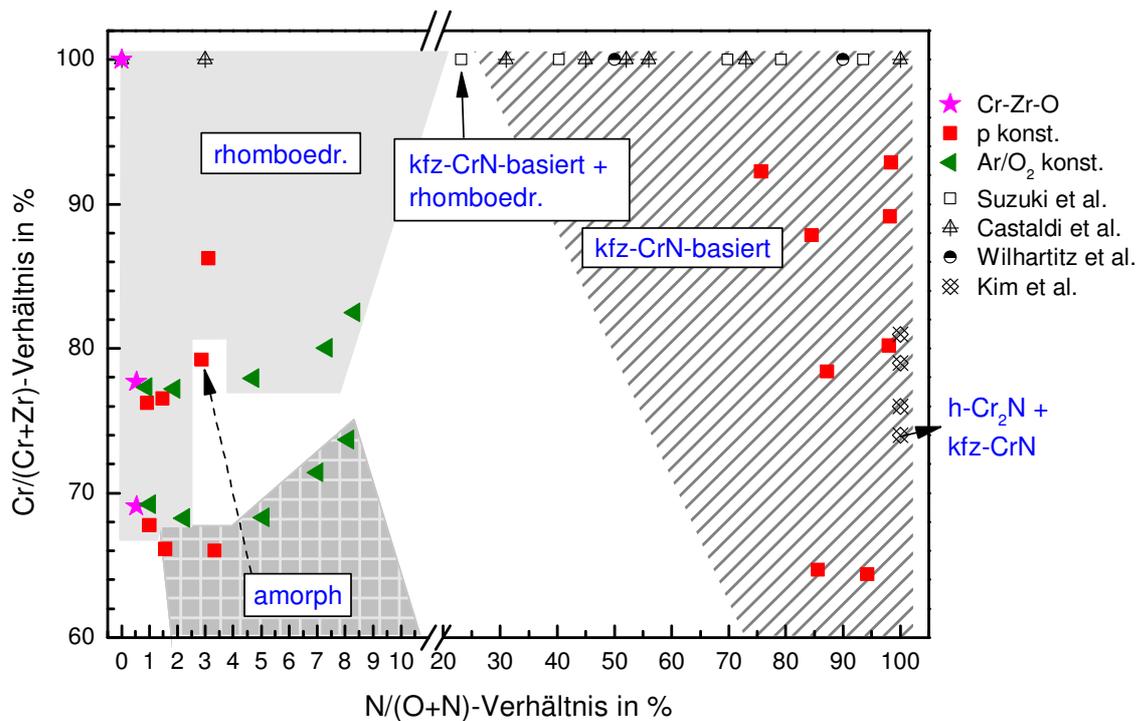


Abb. 66: Schema zur Ausbildung eines amorphen Netzwerks sowie einphasiger und zweiphasiger Gebiete für Cr-reiche Schichten im System Cr-Zr-O-N in Abhängigkeit des relativen Stickstoff- und Cr-Gehaltes. Zusätzlich wurden Ergebnisse aus der Literatur aufgetragen (Suzuki et al. [132], Castaldi et al. [134], Wilhartitz et al. [139] und Kim et al. [174]).

Die Auswirkungen des Stickstoffeinbaus auf die Schichtbildung zeigen sich vor allem in den Diffraktogrammen der Röntgenbeugungsuntersuchungen. Bei Cr-Zr-O-N-Schichten, die bei konstantem Druck abgeschieden wurden, verändern sich bis zu  $Q_{N_2} = 50\%$  lediglich die Gitterparameter der rhomboedrischen Phase und die Korngröße. Die Korngröße nimmt von 12,2 nm bei  $Q_{N_2} = 0\%$  auf 8,3 nm ab. Bei den Gitterparametern verändert sich vor allem der Gitterparameter  $c$  und vergrößert sich um 2,4 % auf 1,405 nm im Vergleich 1,359 nm der PDF-Karte von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  (Nr. 38-1479). Dies deutet neben der Substitution von Cr- durch Zr-Ionen auf eine Substitution von Sauerstoff- durch N-Ionen hin, da der ionische Radius von  $\text{N}^{3-}$  (146 pm [217]) größer als der ionische Radius von  $\text{O}^{2-}$  (138 pm [14]) ist. Auch Castaldi et al. [143] finden für ihre Cr-O-N-Schichten eine rhomboedrische Phase, bei der O-Ionen durch N-Ionen substituiert wurden.

Hier verschieben sich die Reflexe der rhomboedrischen Phase ebenfalls mit steigendem Stickstoffgehalt in der Schicht und zwar zu kleineren Beugungswinkeln. Die Autoren begründen diesen Gang mit den unterschiedlichen Bindungslängen von Cr mit Sauerstoff und Stickstoff. Demnach hat die Cr-N-Bindung mit 0,206 nm eine größere Länge als die Cr-O-Bindung mit 0,201 nm bis 0,196 nm, wodurch das Volumen der Elementarzelle steigt und die Verschiebung zu kleineren Beugungswinkeln verursacht wird. Erhöht man den Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss weiter auf 75 % bei der Schichtabscheidung, so entstehen zwei bevorzugte Orientierungen der (104)- oder (116)-Ebenen mit einer durchschnittlichen Korngröße von etwa 26,7 nm. Im Vergleich zu den anderen Schichten mit einer rhomboedrischen Phase bleibt das  $(Cr + Zr)/(O + N)$ -Verhältnis von 0,63 konstant.

R-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besitzt keine reinen Me-Me- oder O-O-Schwingungsbanden [218], so dass anhand der Verschiebung der Banden innerhalb eines Raman-Spektrums der Cr-Zr-O-N-Schichten keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob die Verschiebung der Wellenzahl durch die Metall- oder die Nichtmetallkomponenten verursacht wurde. Die Raman-Spektren zeigen jedoch eine Abnahme der Raman-Verschiebung der A<sub>1g</sub>-Mode um bis zu 14 cm<sup>-1</sup>, wenn der N-Gehalt in der Schicht auf bis zu 1,9 At.-% steigt (wobei das Me/(O + N)-Verhältnis überwiegend bei 0,63 liegt). Dies kann ein Hinweis auf den Einbau von Stickstoff in die rhomboedrische Elementarzelle sein, entsprechend der Annahme aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen.

Bei Cr-Zr-O-N-Schichten, die bei einem steigenden Druck von 0,4 Pa bis 1,3 Pa und damit z.B. auch bei unterschiedlichen mittleren freien Weglängen der schichtbildenden Teilchen abgeschieden wurden, zeigt sich in den Röntgendiffraktogrammen ebenfalls eine Verschiebung der Beugungsreflexe hin zu kleineren 2θ-Winkeln bei steigendem N<sub>2</sub>-Fluss und somit steigendem N-Gehalt in der Schicht. Dies trifft allerdings nur bis Q<sub>N<sub>2</sub></sub> = 75 % zu, anschließend verschieben sich die Reflexe wieder in Richtung der theoretischen doppelten Beugungswinkel von r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Dies könnte in Verbindung mit der deutlichen geringeren Härte auf die Entwicklung einer zweiten Phase, z.B. auf Basis von kfz-CrN hinweisen. Aufgrund der Überlappung des (200)-Reflexes von kfz-CrN (PDF Nr. 11-65) mit dem (110)-Reflex der c-Cr-Zwischenschicht und einem möglichen (202)-Reflex von r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF Nr. 38-1479) bei etwa 44° - 45° kann aufgrund der Diffraktogramme keine eindeutige Aussage getroffen werden. Versuche mit streifendem Einfall wurden vorgenommen, um die Beugungsreflexe der Zwischenschichten auszuschließen. Mithilfe von Polfiguren des entsprechenden Reflexes kann die Verkipfung der Reflexe untereinander

bestimmt werden und mit dem rechnerischen Wert verglichen werden. So können auch Beugungsreflexe beobachtet werden, die durch eine Texturierung im Röntgendiffraktogramm (in Bragg-Brentano-Geometrie) nicht erfasst werden. Erste Messungen zeigten keine Reflexe, die einer CrN-basierte Phase zugeordnet werden können. Weitere Kontrollversuche konnten dieses Ergebnis jedoch nicht eindeutig bestätigen.

Die Raman-Spektren dieser Schichten zeigen das gleiche Ergebnis wie die Spektren der Cr-Zr-O-N-Schichten, die bei konstantem Druck abgeschieden wurden. Mit steigendem N-Gehalt in der Schicht nimmt die Raman-Verschiebung der  $A_{1g}$ -Mode ab, was auf eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung hindeutet.

Die geringe Löslichkeit von N in der rhomboedrischen Phase ist auch von anderen verwandten Systemen bekannt, wie zum Beispiel bei rhomboedrischen Al-Cr-O-N-Schichten [181]. Das dort aufgestellte Modell besagt, dass die  $O^{2-}$ -Ionen statistisch durch  $N^{3-}$ -Ionen substituiert werden. Um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, werden Leerstellen im Sauerstoffgitter oder zusätzliche  $Me^{3+}$ -Ionen auf den Oktaederlücken benötigt. Gleichzeitig ist die Löslichkeit von N in der rhomboedrischen Phase von Al-Cr-O-N-Schichten geringer als bei Cr-Zr-O-N-Schichten bei ähnlichen Prozessparametern ( $p = 0,4 \text{ Pa}$  und  $T_s = 500 \text{ °C}$ ). Bei einem Stickstofffluss von 69 sccm und einem Sauerstofffluss von 9,4 sccm wurden in eine Al-Cr-O-N-Schicht mit einer rhomboedrischen Phase 2,0 At.-% N eingebaut [181]. In eine Cr-Zr-O-N-Schicht, die bei einem Stickstofffluss von 63,8 sccm und einem Sauerstofffluss von 8,7 sccm abgeschieden wurde, konnte 4,5 At.-% N eingebaut werden. Aufgrund der vielen Modifikationen von  $Al_2O_3$  besteht für den Al-reichen Bereich des Al-Cr-O-N-System eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Bildung anderer Modifikationen bei höheren  $N_2$ -Flüssen im Reaktivgas und es bildet sich eine Spinell-ähnliche Phase  $\gamma-(Al_{1-x}Cr_x)_{2+\delta}(O_yN_{1-y})_3$  [181]. Durch den Einbau von  $Zr^{4+}$ -Ionen in die rhomboedrische Elementarzelle der Cr-Zr-O-N-Schichten könnten die zusätzlichen positiven Ladungen des Zr die zusätzlichen negativen Ladungen der  $N^{3-}$ -Ionen ausgleichen ohne zusätzliche Leerstellen zu schaffen oder belegen zu müssen („gekoppelte Substitution“).

## 5.1.2 Dichte

### Cr-Zr-O-System

Die Auswertung der Dichtewerte weist ebenfalls auf einen Einbau des Zr in die rhomboedrische Phase hin. Die Dichte von reinem  $r-Cr_2O_3$  beträgt  $5,23 \text{ g/cm}^3$  (s. PDF Nr. 38-1479). Ver-

gleichet man diese Dichte von  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  mit der der abgeschiedenen Chromoxid-Schicht, so zeigt sich, dass die theoretische Dichte fast doppelt so hoch ist. Diese geringe Dichte wird durch die hohe Porosität in der Schicht verursacht, wie das REM-Bild in Kapitel 4.1.1 zeigt.

Die Cr-Zr-O-Schicht mit dem geringsten Zr-Anteil (8,5 At.-%) hat mit  $5,20 \text{ g/cm}^3$  eine geringfügig niedrigere Dichte als  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$  theoretisch aufweist. Mit steigendem Zr-Anteil steigt die Dichte auf etwa  $5,4 \text{ g/cm}^3$ , was möglicherweise auf die höhere atomare Masse von Zr (40) als Cr (24) zurückgeführt werden kann. Dies bedeutet allerdings auch, dass durch die Inkorporation von Zr eigentlich eine höhere Dichte als der theoretische Wert von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erzielt werden müsste. Da bisher keine verlässlichen Daten zu Dichtemessungen von Cr-Zr-O in der Literatur verfügbar sind, soll eine grobe Abschätzung einen ersten Anhaltspunkt liefern. In einem ersten Schritt wurden anhand der Gitterparameter (aus Kapitel 4.2.1) die Volumina der Elementarzellen berechnet. In einem zweiten Schritt wurden die Ergebnisse der chemischen Analyse auf 60 At.-% Sauerstoff normiert und anschließend anhand der atomaren Masse das Gewicht einer Elementarzelle (mit 12 Kationen und 18 Anionen in der Elementarzelle) berechnet. Die Bildung von Kationenleerstellen wurde ebenfalls vernachlässigt, wodurch die rechnerische Dichte um ca.  $0,01 \text{ g/cm}^3$  sinkt. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tab. 39 aufgeführt.

Tab. 39: Volumen und Gesamtmasse der Elementarzellen von Schichten im System Cr-Zr-O mit einer rhomboedrischen Phase. Die daraus berechnete Dichte ist der gemessenen Dichte gegenübergestellt.

	Volumen der Elementarzelle in $\text{nm}^3$	Atommasse der Elementarzelle in u	Berechnete Dichte in $\text{g/cm}^3$	Gemessene Dichte in $\text{g/cm}^3$	Differenz Dichte in %
$r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ (abgeschieden)	0,290	912	5,21	2,6	-50,1
$r\text{-(Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{2-\epsilon}\text{O}_3$ (8,7 At.-% Zr)	0,298	995	5,55	5,20	-6,3
$r\text{-(Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{2-\epsilon}\text{O}_3$ (12,3 At.-% Zr)	0,299	1032	5,73	5,44	-5,1

Anhand der Dichte-Berechnungen kann die vorherige Annahme bestätigt werden. Die gemessene Dichte ist geringer als die berechnete Dichte trotz des Einbaus der fast doppelt so schwere Zr-Ionen. Zur Verdeutlichung sind die Ergebnisse in Abb. 67 über das  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Zr})$ -Verhältnis aufgetragen. Vergleicht man die Steigung der beiden Geraden, so wird deutlich, dass der

steigende Zr-Gehalt nicht nur zu einer Erhöhung der Dichte führt, sondern die Differenz zwischen berechneter und gemessener Dichte halbiert wird. Dies kann durch eine Porosität in der Schicht und durch amorphe Korngrenzen verursacht worden sein, die eine geringere Dichte aufweisen als die kristalline Schicht. Die REM-Aufnahme aus Abb. 28 gibt keinen Aufschluss über Porosität in der Schicht. Hingegen zeigt das HRTEM-Bild aus Abb. 30 c) keine klar definierten Korngrenzen, wie z.B. das HRTEM-Bild der kubischen Phase  $c\text{-(Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}\text{O}_{2-\delta}$  aus Abb. 31 c). Die HRTEM-Aufnahmen liefern keine Hinweise darauf, dass Porosität die geringeren Dichtewerte in den  $r\text{-(Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{2-\epsilon}\text{O}_{3+\delta}$ -Schichten verursacht.

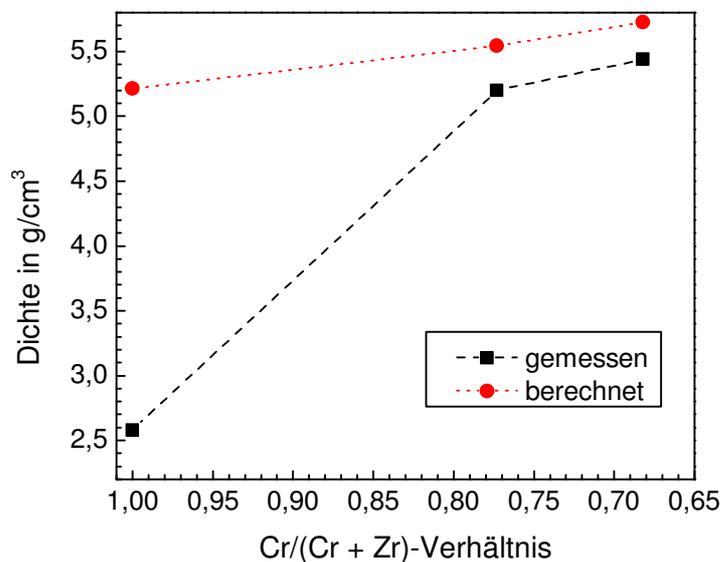


Abb. 67: Vergleich der gemessenen Dichte zur berechneten Dichte. Zusätzlich wurden die entsprechenden Dichtewerte für die  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht eingefügt.

Vergleicht man die Dichten von einphasigen rhomboedrischen Schichten, die bei einer Substratvorspannung von -100 V und 0 V, also ohne Substratvorspannung, abgeschieden wurden und eine vergleichbare chemischen Zusammensetzung besitzen, zeigt sich, dass die Dichtewerte sehr ähnlich sind. Die Cr-Zr-O-Schicht (25,6 At.-% Cr, 12,3 At.-% Zr und 61,0 At.-% O) besitzt eine Dichte von  $5,44 \text{ g/cm}^3$ , während die Schicht, die mit einer Substratvorspannung abgeschieden (26,4 At.-% Cr, 10,9 At.-% Zr und 61,0 At.-%) wurde, eine Dichte von  $5,42 \text{ g/cm}^3$  besitzt. Berechnet man nun die theoretische Dichte, dann liegt diese mit  $5,50 \text{ g/cm}^3$  im Bereich des gemessenen Wertes, was eine relative Dichte von 99 % bedeutet. Im Vergleich dazu haben Schichten, die ohne Substratvorspannung abgeschieden wurden, nur relative Dichten von 94 % bis 95 %. Durch die Substratvorspannung kann also die relative Dichte erhöht werden.

### Cr-Zr-O-N-System

Für Cr-Zr-O-N-Schichten wurde die Dichte für ausgewählte Proben anhand von XRR bestimmt. Die gemessene sowie die mithilfe der chemischen Analyse berechnete Dichte sind für die Schichten mit  $Q_{N_2} = 50\%$  ( $N/(N + O) = 1,5\%$ ) und  $75\%$  ( $N/(N + O) = 3,2\%$ ) für  $p$  konstant und  $50\%$  ( $N/(N + O) = 1,8\%$ ) und  $92\%$  ( $N/(N + O) = 8,4\%$ ) für einen konstanten  $Ar/O_2$ -Fluss (und steigenden Druck) in Tab. 40 aufgeführt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse der Cr-Zr-O-Schicht mit einem Zr-Gehalt von 8,7 At.-% aufgeführt. Für fast alle Cr-Zr-O-N-Schichten liegt die gemessene Dichte, wie bei den Cr-Zr-O-Schichten, unterhalb der berechneten. Lediglich für die Schicht, die bei  $Q_{N_2} = 75\%$  und konstantem Druck ( $N/(N + O) = 3,2\%$ ) abgeschieden wurde, ist die Dichte unverändert. Der gemessene Dichtewert für die Cr-Zr-O-N-Schicht mit dem höchsten N-Anteil liegt deutlich unter den bisher gemessenen Werten. Dies könnte an einer zunehmenden Porosität der Schicht liegen, allerdings ist auch die Bildung einer zweiten, röntgenamorphen Phase oder von amorphen Korngrenzen möglich.

Tab. 40: Volumen und Gesamtmasse der Elementarzellen von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer rhomboedrischen Phase. Die daraus berechnete Dichte ist der gemessenen Dichte gegenübergestellt. Zum Vergleich wurden die Ergebnisse der Schicht im System Cr-Zr-O mit 8,7 At.-% Zr aufgeführt.

	Volumen der Elementarzelle in nm <sup>3</sup>	Atommasse der Elementarzelle in u	Berechnete Dichte in g/cm <sup>3</sup>	Gemessene Dichte in g/cm <sup>3</sup>	Differenz Dichte in %
$r-(Cr_xZr_{1-x})_{2-\epsilon}O_3$ (mit 8,7 At.-% Zr)	0,298	995	5,55	5,20	-6,3
p konstant					
$r-(Cr_xZr_{1-x})_{2-\epsilon}(O_yN_{1-y})_3$ ( $N/(N + O) = 1,5\%$ )	0,302	988	5,44	5,23	-3,9
$r-(Cr_xZr_{1-x})_{2-\epsilon}(O_yN_{1-y})_3$ ( $N/(N + O) = 3,2\%$ )	0,303	971	5,33	5,31	0,0
Ar/O <sub>2</sub> konstant					
$r-(Cr_xZr_{1-x})_{2-\epsilon}(O_yN_{1-y})_3$ ( $N/(N + O) = 1,8\%$ )	0,302	995	5,48	5,29	-3,5
$r-(Cr_xZr_{1-x})_{2-\epsilon}(O_yN_{1-y})_3$ ( $N/(N + O) = 8,4\%$ )	0,303	955	5,22	4,70	-10,0

Zur Verdeutlichung der Tab. 40 sind in Abb. 68 die berechneten und gemessenen Dichten für Schichten mit einer rhomboedrischen Phase über den N-Anteil im Nichtmetall (hier: O + N) aufgetragen.

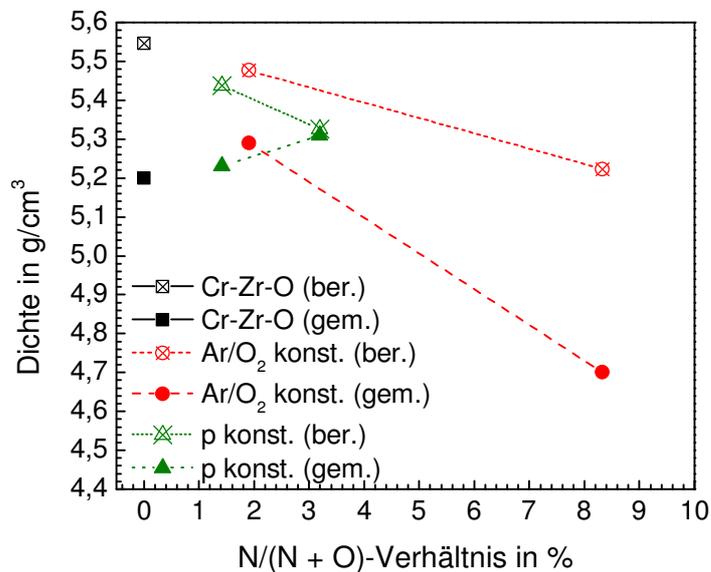


Abb. 68: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Dichte von Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer rhomboedrischen Phase in Abhängigkeit des relativen Stickstoffanteils  $N/(N + O)$  in der Schicht. Zum Vergleich wurde die entsprechenden Werte der Cr-reichsten Cr-Zr-O-Schicht bei 0 V Substratvorspannung hinzugefügt.

### 5.1.3 Mechanische Eigenschaften

#### Cr-Zr-O-System

Die Härte der Schichten im System Cr-Zr-O mit einer rhomboedrischen Phase  $r-(Cr_xZr_{1-x})_{2-\epsilon}O_{3+\delta}$  steigt durch den Einbau von Zr von 16 GPa auf 19 GPa, während der reduzierte Elastizitätsmodul nahezu unverändert bleibt. Die Schichten sind zudem spannungsarm, so dass die Härtesteigerung auf Mischkristallverfestigung zurückgeführt werden kann. Neben der Härtesteigerung bei einem steigenden Zr-Gehalt in der Schicht kommt es auch zu einem Absinken der Korngröße von 12,2 nm auf 7,8 nm.

Eine weitere Steigerung der Härte wird in der Literatur, wie bei Ji et al. [219], durch das Anlegen einer Substratvorspannung erreicht. Die Autoren haben Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten abgeschieden, wobei eine gepulste Substratvorspannung angelegt wurde und damit die Härte durch eine höhere Dichte und geringere Korngröße gesteigert werden konnte. Bei Cr-Zr-O-Schichten

konnte ebenfalls die Härte durch das Anlegen einer Substratvorspannung von bis zu -100 V auf bis zu 23 GPa erhöht werden. Gleichzeitig sinkt die Korngröße von 12 nm auf 7 nm. Der Ionenbeschuss bewirkt eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung, wodurch der Cr-Gehalt sinkt und der Zr-Gehalt steigt. Wie bei den Schichten bei 0 V von Position 1 und 2 mit einer rhomboedrischen Phase kann also eine Härtesteigerung durch Mischkristallverfestigung stattfinden. Wie im vorherigen Abschnitt „Dichte“ beschrieben, konnte durch die Substratvorspannung die relative Dichte auf 99 % der theoretisch berechneten Dichte erhöht werden. Nach dem Modell von Davis [220] kann durch einen Ionenbeschuss die Dichte und Eigenspannung durch indirekte Subplantation, bei der Schichtatome durch äußere Stöße in die Schicht implantiert werden, erhöht werden. Die Erhöhung der relativen Dichte der Cr-Zr-O-Schichten würde also nach Davis auch eine Erhöhung der kompressiven Eigenspannungen mit sich führen, die wiederum zu einem Anstieg der Härte führt. Die Härtesteigerung der Schicht bei -100 V kann also auf Mischkristallverfestigung und Erhöhung der Eigenspannung zurückgeführt werden.

#### Cr-Zr-O-N-System

Die gemessene Härte der  $r-(\text{Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{2-\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{3+\delta}$ -Schichten, die bei konstantem Druck abgelesen wurden, liegt im Bereich zwischen 16 GPa und 21 GPa. Bei einem variablen Druck liegt die Härte im Bereich von 17 GPa bis 24 GPa. Diese Ergebnisse sind in Abb. 69 in Abhängigkeit der relativen Stickstoff- und Cr-Anteile aufgetragen. Es zeigt sich, dass die höchsten Härtewerte bei einem relativen Cr-Gehalt von 75 % bis 80 % auftreten. In diesem Konzentrationsbereich zeigt sich nun die Auswirkung des N-Gehalts in der Schicht. Die höchsten Härtewerte von bis zu 24 GPa wurden bei einem relativen N-Gehalt von 2 % und 5 % beobachtet.

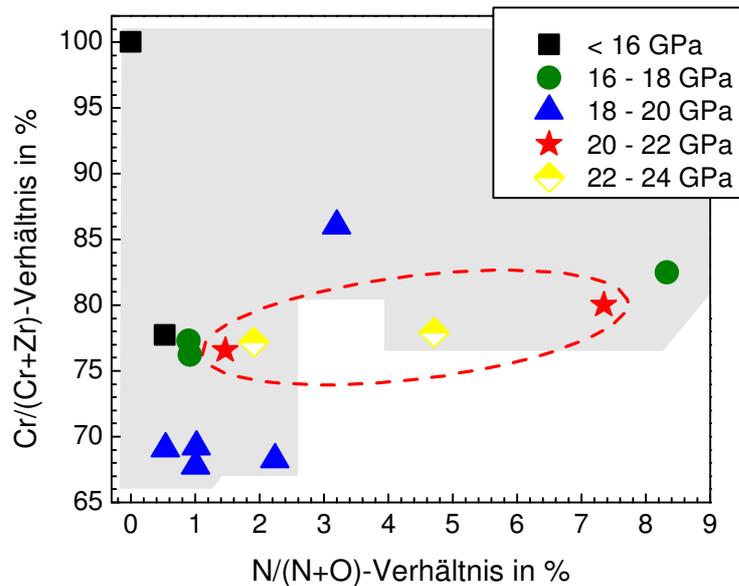


Abb. 69: Härtewerte der Schichten im System Cr-Zr-O-N mit einer rhomboedrischen Phase in Abhängigkeit des relativen N- und Cr-Anteils. Das Gebiet mit Härtewerten über 20 GPa wurde entsprechend markiert.

Eine Korrelation der Eigenspannungen mit der Härte der Cr-Zr-O-N-Schichten zeigt keinen eindeutigen Zusammenhang. Darüber hinaus zeigen die Schichten sehr geringe Eigenspannungen, so dass der Einfluss auf die Härte eher vernachlässigt werden kann.

In der Literatur findet sich bei Castaldi et al. [134] und Collard et al. [137] ein weiterer Faktor, der zu einer Härtesteigerung bei r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-basierten Schichten beitragen kann: die kristallographische Orientierung. Dadurch können Härtewerte von bis zu 35 GPa für reine Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten erreicht werden. Collard et al. haben Cr-O-N-Schichten mit einer rhomboedrischen Phase bei konstantem O<sub>2</sub>-Fluss und einem N<sub>2</sub>-Fluss bis 15 sccm abgeschieden. Im Bereich des Übergangs von einer (110)- zu einer (001)-Textur sind die Korngrößen am geringsten und die Mikrodehnung hoch. Hier werden die höchsten Härtewerte bis zu 35 GPa beobachtet. Bei keiner Cr-Zr-O-N-Schicht konnte jedoch dieser Texturübergang beobachtet werden.

## 5.2 Schichten mit kubischer Zirconiumdioxid-Phase

Cr-Zr-O- und Cr-Zr-O-N-Schichten mit einer kubischen Phase existieren in einem bestimmten chemischen Zusammensetzungsbereich: das Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis beträgt für diese Schichten zwischen 0,35 und 0,55. Für nanokristalline c-(Zr<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>)<sub>1+ε</sub>O<sub>2-δ</sub>-Schicht ist unter den gewählten Herstellungsparametern eine Substrattemperatur von > 420 °C erforderlich. Unterhalb dieser

Temperatur werden röntgenamorphe Schichten abgeschieden. Für die Synthese der kubischen Phase wird ein Sauerstofffluss von mindestens 4,4 sccm benötigt, wie die Versuche bei konstantem Druck und Variation der Anteile der Reaktivgase Sauerstoff und Stickstoff gezeigt haben. Trotz des hohen Anteils von Stickstoff bis  $Q_{N_2} = 88 \%$  im Reaktivgas wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff nur ein vergleichsweise geringer Teil des Stickstoffs von 4,4 At.-% in die Phase  $c\text{-}(\text{Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{2-\delta}$  eingebaut.

## 5.2.1 Zusammensetzung und Phasen

### Cr-Zr-O-System

Schichten mit einer kubischen Phase  $c\text{-}(\text{Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}\text{O}_{2-\delta}$  entstehen, wie bereits erwähnt, wenn die Schicht ein  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{Zr})$ -Verhältnis von etwa 0,3 bis 0,55 aufweist. Die chemische Analyse hat gezeigt, dass die Zusammensetzung von einer perfekten 1/2-Stöchiometrie deutlich abweicht: es wurde ein Überschuss an Metall-Ionen und einen Mangel an Sauerstoff-Ionen festgestellt. Die Sauerstoff-Unterstöchiometrie entsteht bei dotiertem  $\text{ZrO}_2$  nach Li und Chen [74], um die Ladungsneutralität im Material zu erhalten. In ihrem Modell ersetzt ein dreifach geladenes Kation ein  $\text{Zr}^{4+}$ -Ion. Das Kation hat einen geringeren Radius als Zr und die Substitution erfolgt zufällig. Durch die 6-fache Koordination steht das Kation jedoch mit dem Zr-Ion im Wettbewerb um die O-Leerstelle. Dadurch ist es deutlich schwerer die kubische Phase bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme dieser Arbeit ergibt, dass die kubische Phase nur in einem bestimmten Konzentrationsfenster zu finden ist und in der Summe seltener gebildet wird als die Schichten mit einer anderen Phase. Die Abweichung von der perfekten 1/2-Stöchiometrie deutet also darauf hin, dass Cr nicht als  $\text{Cr}^{4+}$ , sondern als  $\text{Cr}^{3+}$  eingebaut wird und so die kubische Phase durch die Bildung von Sauerstoff-leerstellen abgeschieden werden kann.

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme hat ergeben, dass der Gitterparameter  $a$  mit 0,496 nm deutlich geringer ist als der theoretische Wert von 0,509 nm von  $c\text{-ZrO}_2$  (PDF Nr. 27-997). Das Volumen der Elementarzelle dieser Schicht ist mit  $0,122 \text{ nm}^3$  vergleichsweise um etwa 8 % geringer, was auch die Annahme unterstützt, dass kleinere  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen in die kubische Phase eingebaut werden. Diese Veränderung des Gitterparameters wurde auch im TEM-Beugungsbild nachgewiesen.

Eine betragsmäßig geringe Substratvorspannung von -50 V ändert die Zusammensetzung so, dass die Halbwertsbreite sehr stark zunimmt und die Intensität entsprechend abnimmt. Erst durch eine betragsmäßig höhere Substratvorspannung ab -150 V nimmt die Intensität der Reflexe wieder zu und eine (111)-Texturierung entsteht. Bei diesen Substratvorspannungen kann sich die kubische Phase sogar bei den Cr-reichen Schichten, und zwar in einem Zweiphasengemisch in Verbindung mit der rhomboedrischen Phase, ausbilden. Ein solches Zweiphasengemisch kann auch bei Al-Zr-O-Schichten beobachtet werden (wie unter anderem in Kapitel 2.1.2 anhand von Literatur beschrieben).

### Cr-Zr-O-N-System

Die chemische Zusammensetzung der Cr-Zr-O-N-Schichten mit einer kubischen Phase  $c\text{-}(\text{Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{2-\delta}$ , die bei konstantem Druck abgeschieden wurden, ändert sich nur geringfügig. Maximal 1,2 At.-% Stickstoff konnten in den einphasigen Schichten nachgewiesen werden. Einphasig liegt die Schicht nur bei geringen N-Gehalten von < 1,3 At.-% vor. Bei einem Gehalt von 1,3 At.-% und 2,2 At.-% liegt die Schicht mehrphasig in Verbindung mit einem amorphen Netzwerk vor. Die Diffraktogramme zeigen auch, dass sich die Reflexe der kubischen Phase mit steigendem Stickstoffgehalt in der Schicht zu kleineren Beugungswinkeln  $2\theta$  verschieben. Bei Schichten mit einem Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis von 0,53 bis 0,51 liegen die Werte der Gitterparameter unterhalb des theoretischen Wertes für  $c\text{-ZrO}_2$ . Der Anstieg des Gitterparameters kann also mehrere Ursachen haben: geringerer Anteil Cr, Einbau von N oder ein geringerer Anteil von Fremdatomen in der Phase durch die Bildung eines amorphen Netzwerks. Bei niedrigeren Cr-Anteilen von 0,35 und 0,39 liegen die Werte des Gitterparameters jedoch oberhalb des theoretischen Wertes. Bei diesen Schichten liegt das Me/(O + N)-Verhältnis näher an der 1/2-Stöchiometrie und der Zr-Gehalt ist höher. Der weitaus größere Gitterparameter spricht allerdings für den Einbau von N in die Elementarzelle.

Die chemische Zusammensetzung der Cr-Zr-O-N-Schichten bei variablem Druck zeigt die gleiche Tendenz mit steigendem N-Gehalt wie bei den Cr-Zr-O-N-Schichten mit einer rhomboedrischen Phase. Der Cr-Gehalt bleibt konstant, während der Zr- und O-Gehalt sinken. Der Stickstoffgehalt steigt bedingt durch den hohen  $\text{N}_2$ -Gasfluss auf bis zu 4,4 At.-% (bei  $Q_{\text{N}_2} = 88 \%$ ). Bis zu  $Q_{\text{N}_2} = 88 \%$  kann in den Röntgendiffraktogrammen die  $c\text{-}(\text{Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}\text{O}_{2-\delta}$ -Phase beobachtet werden. Oberhalb davon entsteht ein Zweiphasengemisch aus einer monoklinen und tetragonalen Phase. Auch bei diesen Schichten bleibt, wie bei den Schichten mit einer rhomboedri-

schen Phase, bis  $Q_{N_2} = 92\%$  eine oxidische Phase erhalten. Die Zusammensetzung des Zweiphasengemischs ändert sich im Vergleich zur einphasigen kubischen Schicht geringfügig (Cr: +0,5 At.-%, Zr: -1,5 At.-%, O: +1,1 At.-%, N: 0,6 At.-%), allerdings sinkt die mittlere freie Weglänge der schichtbildenden Teilchen, so dass sie eine geringere kinetische Energie besitzen, wenn sie die Substratoberfläche erreichen. Je höher der Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss ist, desto größer wird die Halbwertsbreite bei geringerer Intensität der Reflexe. In den Diffraktogrammen zeigt sich, wie auch bei den Schichten, die bei konstantem Druck abgeschieden wurden, eine Verschiebung der Reflexe hin zu kleineren Beugungswinkeln  $2\theta$ . Somit kann in Verbindung mit der chemischen Zusammensetzung auch für diese Schichten angenommen werden, dass Sauerstoff (zumindest teilweise) durch Stickstoff substituiert wird.

Abb. 70 zeigt einen Ausschnitt des Phasen-Zusammensetzung-Diagramms für Cr-Zr-O-N-Schichten im Bereich von 30 % bis 60 % des relativen Cr-Anteils in der Schicht. Hier zeigt sich, dass die Schichten mit einer  $c\text{-}(Zr_xCr_{1-x})_{1+\epsilon}O_{2-\delta}$ -Phase und einem höheren relativen Cr-Anteil weniger Stickstoff in die Schicht inkorporieren können. Wird mehr Stickstoff eingebaut, so entsteht zusätzlich ein amorphes Netzwerk. Steigt hingegen der Zr-Anteil, so wird ein Zweiphasengemisch beziehungsweise die tetragonale als Phase bevorzugt. Steigt der relative N-Anteil in der Schicht, so entsteht eine kubische Phase. Die Unterscheidung zwischen kubischer und tetragonaler Phase ist jedoch experimentell anspruchsvoll.

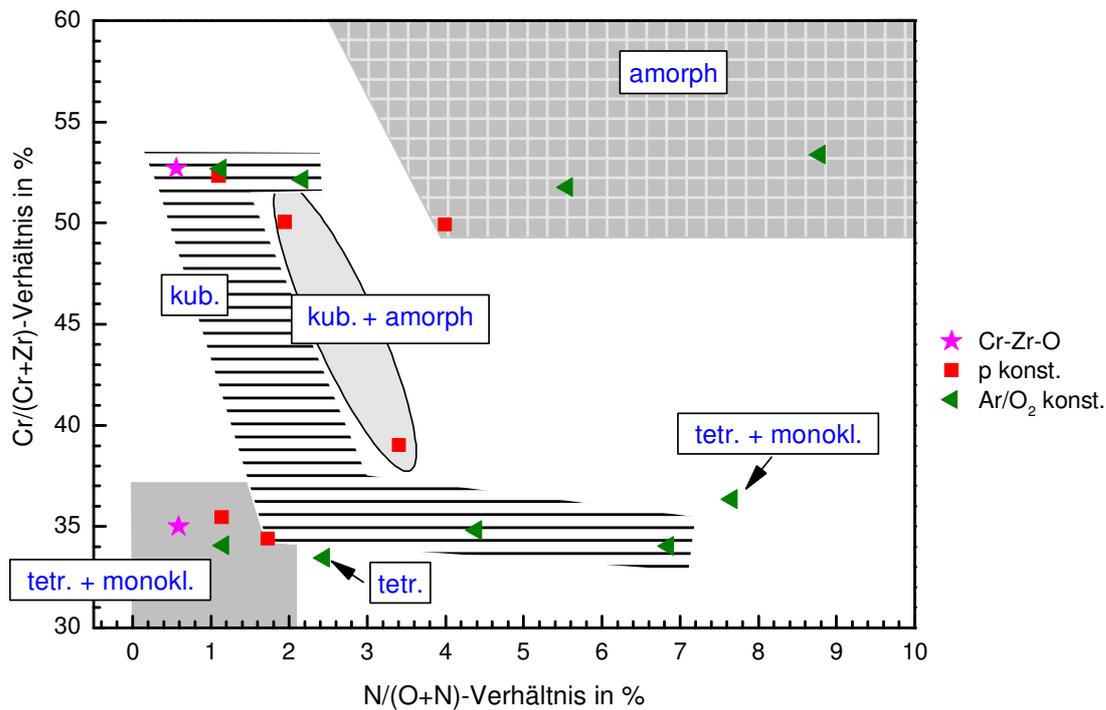


Abb. 70: Schematisches Diagramm zur Ausbildung einphasiger kubischer Schichten im System Cr-Zr-O-N sowie weiterer einphasiger und zweiphasiger Gefüge und amorpher Netzwerke in Abhängigkeit des relativen N- und Cr-Gehaltes.

## 5.2.2 Dichte

### Cr-Zr-O-System

Die Dichte einer Cr-Zr-O-Schicht mit einer kubischen Phase beträgt  $5,60 \text{ g/cm}^3$  und ist damit deutlich geringer als die Dichte von reinem  $\text{c-ZrO}_2$  mit einem Wert von  $6,27 \text{ g/cm}^3$  (siehe PDF Nr. 27-997). Diese Abweichung entsteht durch die Substitution von Zr-Ionen durch (leichtere) Cr-Ionen und die damit verbundene wahrscheinliche Bildung von O-Leerstellen. Berechnet man nun die Dichte der Cr-Zr-O-Schicht anhand des Volumens der Elementarzelle und der chemischen Zusammensetzung, so ergibt sich ein Wert von  $5,92 \text{ g/cm}^3$ . Der Unterschied von 6 % zwischen gemessener und berechneter Dichte kann durch amorphe Korngrenzen verursacht werden oder durch die Porosität in der Schicht. Die HRTEM-Aufnahmen liefern allerdings keine Hinweise auf Porosität in den Schichten.

### Cr-Zr-O-N-System

Ähnliches gilt auch für die Cr-Zr-O-N-Schicht, die bei variablem Druck und  $Q_{N_2} = 50\%$  abgeschieden wurde (Cr: 19,4 At.-%, Zr: 17,6 At.-%, O: 61,3 At.-%, N: 1,4 At.-%). Die gemessene Dichte von  $5,31 \text{ g/cm}^3$  liegt unter der berechneten Dichte von  $5,78 \text{ g/cm}^3$ . Nimmt man den gleichen Anteil von Stickstoff im Reaktivgasfluss, allerdings bei konstantem Druck, ergibt sich zwar eine ähnliche Dichte der Schicht (Cr: 12,7 At.-%, Zr: 23,3 At.-%, O: 62,0 At.-%, N: 1,2 At.-%) von  $5,34 \text{ g/cm}^3$ , allerdings ist die theoretische berechnete Dichte aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und eines höheren Volumens der Elementarzelle mit  $6,04 \text{ g/cm}^3$  höher.

## 5.2.3 Mechanische Eigenschaften

### Cr-Zr-O-System

Die Härte der Cr-Zr-O-Schicht mit einer kubischen Phase beträgt 14,9 GPa. Dies ist eine Steigerung um etwa 30 % gegenüber dem Literaturwert für Kompaktmaterial von 11,4 GPa für c-ZrO<sub>2</sub> (7,5 Mol-% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit einer Korngröße von 500 nm [57]. Durch das Anlegen einer Substratvorspannung kann theoretisch die Härte einer Schicht erhöht werden. Jedoch zeigt sich, dass schon eine geringe betragsmäßige Substratvorspannung von -50 V die chemische Zusammensetzung und die kinetischen Bedingungen derart verändert, dass die kubische Phase nicht mehr einphasig gebildet und bei Substratvorspannungen von -150 V und -200 V in einem Phasengemisch (in Verbindung mit einer rhomboedrischen Phase) gebildet wird. Die Härte dieser Schichten liegt bei etwa 14,6 GPa, was eine geringe Härtesteigerung bedeutet im Vergleich zur Härte der Schicht, die bei 0 V abgeschieden wurde (siehe Kapitel 0).

### Cr-Zr-O-N-System

Durch die Substitution von Cr durch Zr ist die Härte einer Cr-Zr-O-Schicht mit einer kubischen Phase im Vergleich zum Literaturwert bereits angestiegen. Die Inkorporation von Stickstoff in die Schicht führt zu einem weiteren Anstieg der Härte auf bis zu 16 GPa im Falle einer einphasigen Schicht. Die Schicht mit einem Komposit aus einer kubischen Phase und einem amorphen Netzwerk besitzt eine Härte von bis zu 19 GPa (abgeschieden bei konstantem Druck). Bei der Veränderung des Gesamtgasdrucks erhöht sich die Härte auf bis zu 20 GPa bei  $Q_{N_2} = 50\%$ , was jedoch lediglich einer Erhöhung des Drucks von 0,40 Pa auf 0,46 Pa entspricht. Die Verteilung der Härte in Abhängigkeit des relativen Stickstoffgehalts und Cr-Gehalts ist in Abb. 71 darge-

stellt. Der optimale Bereich liegt also bei einem relativen Cr-Anteil von etwa 52 %, sowie einem geringen relativen Anteil von Stickstoff zwischen 2 % bis 3 %. Die Auswertung und Korrelation der Eigenspannungen und Korngröße in Bezug auf die Härte hat keine eindeutige Tendenz ergeben, da alle Schichten spannungsarm sind.

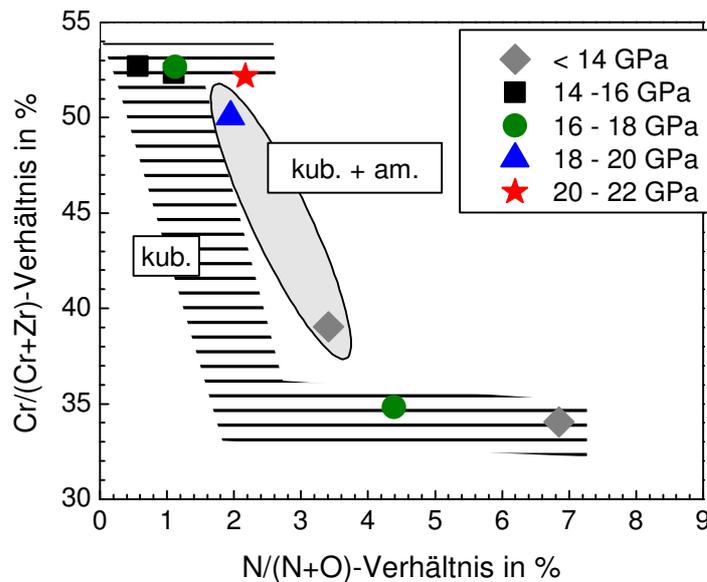


Abb. 71: Verteilung der Härte von Cr-Zr-O-N-Schichten mit einer kubischen Phase in Abhängigkeit des relativen N- und Cr-Gehalts in der Schicht.

### 5.3 Schichten mit einem Gemisch aus tetragonaler und monokliner Zirconiumdioxid-Phase

Neben der rhomboedrischen und der kubischen Phase tritt eine weitere Konfiguration besonders häufig auf. Es handelt sich dabei um ein Zweiphasengemisch bestehend aus einer tetragonalen und einer monoklinen Phase,  $t$ - und  $m$ - $(Zr_xCr_{1-x})_{1+\epsilon}(O_yN_{1-y})_{2-\delta}$ . Dieses Zweiphasengemisch tritt bei oxid-basierten Schichten mit hohen Zr-Gehalten auf. Die Löslichkeit von Cr in diesen beiden Phasen ist also beschränkt. Für die Abscheidung nanokristalliner Schichten mit einem solchen Zweiphasengemisch wurde keine zusätzliche Wärmezufuhr benötigt. Durch das Anlegen einer Substratvorspannung kann die Zusammensetzung beeinflusst werden und eine einphasige  $m$ - $(Zr_xCr_{1-x})_{1+\epsilon}O_{2-\delta}$ -Schicht abgeschieden werden. Bei Zugabe von Stickstoff zum Reaktivgas wird bei den gewählten Prozessparametern ein Sauerstofffluss von mindestens 2,2 sccm benötigt, um dieses Zweiphasengemisch abzuschneiden. Trotz des teilweise hohen

Anteils von Stickstoff im Reaktivgas wird bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff nur ein vergleichsweise geringer Teil des Stickstoffs von 5,0 At.-% in die Schichten eingebaut.

### 5.3.1 Zusammensetzung und Phasen

#### Cr-Zr-O-System

Die Schichten mit Kompositstruktur haben sich während der Schichtabscheidung unterhalb der Zr-Halbscheibe (Position 4 und 5) befunden. Dementsprechend weisen diese Schichten die höchsten Zr-Gehalte von 23,6 At.-% bis 28,2 At.-% und geringe Cr-Gehalte von 12,7 At.-% bis 7,4 At.-% auf. Dies bedeutet jedoch auch, dass damit weniger Cr-Atome zur Stabilisierung der kubischen oder tetragonalen Phase bei Raumtemperatur zur Verfügung stehen (wie in Kapitel 5.2.1 beschrieben). Dies zeigt sich auch in den Röntgendiffraktogrammen. Die Cr-Zr-O-Schicht mit einem Cr-Gehalt von 12,7 At.-% weist eine tetragonale Phase auf, zeigt allerdings auch schon Reflexe der monoklinen Phase. Sinkt der Cr-Gehalt weiter, so tritt hauptsächlich die monokline Phase auf. Die Reflexe der tetragonalen Phase sind kaum noch zu erkennen. Ohne Cr in der Schicht, also bei der reinen Zirconiumoxid-Schicht, liegt nur die monokline Phase vor (aufgrund der Raman-Spektren kann eine tetragonale Phase nicht endgültig ausgeschlossen werden). Nach Kisi und Howard [53] tragen Leerstellen zur Stabilisierung der kubischen Phase bei Raumtemperatur bei. Die tetragonale Phase ist nicht nur empfindlich gegenüber der chemischen Zusammensetzung, sondern zusätzlich über eine geringe Korngröße zu stabilisieren. Es ist daher möglich, dass in der reinen Zirconiumoxid-Schicht zu wenige Leerstellen vorhanden sind, um die kubische Phase auszubilden. Die Korngröße ist jedoch ausreichend klein, um einen geringen Anteil der tetragonalen Phase zu bilden.

Wie bei der kubischen Phase sind auch hier die Reflexe beider Phasen in den Cr-Zr-O-Schichten stark verschoben. Die Reflexe der tetragonalen Phase sind zu größeren  $2\theta$ -Winkeln verschoben, die Gitterparameter sinken also, was in Verbindung mit der chemischen Zusammensetzung auf einen Einbau von Cr in die tetragonale Elementarzelle hinweist. Die Reflexe der monoklinen Phase sind ebenfalls deutlich verschoben. Hier wirkt sich der Einbau nicht nur auf die Gitterparameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  aus, sondern auch auf den Winkel  $\beta$ . Mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden, konnte allerdings nicht überprüft werden, ob die Cr-Ionen bevorzugt in einer der beiden Phasen vorkommen.

Die Raman-Spektren der Cr-Zr-O-Schichten mit einem Zweiphasengemisch mit einer monoklinen und tetragonalen Phase sind in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Mit höherem Zr-Gehalt wurden die Banden deutlicher sichtbar, das heißt die Intensität ist gestiegen und die Halbwertsbreite gesunken. Im Vergleich zur reinen Zirconiumoxid-Schicht aus Kapitel 4.1.2 zeigt sich jedoch eine starke Überlappung der Banden, sowie eine deutlich geringere Intensität und hohe Halbwertsbreite. Die Wellenzahlen haben sich geringfügig geändert, jedoch können aufgrund des starken Überlapps keine einzelnen Banden zugeordnet werden. In Verbindung mit der höheren Halbwertsbreite und geringeren Intensität weisen die Schichten also eine steigende Defektdichte auf, die im Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung, genauer gesagt mit dem steigenden Cr-Gehalt, steht. Die Raman-Spektroskopie unterstützt also die Annahmen, die aufgrund der Röntgendiffraktogramme getroffen wurden. In den Zr-reichen Schichten wird Cr zumindest in die monokline Elementarzelle eingebaut. Die röntgenographischen Ergebnisse legen nahe, dass dies auch in der tetragonalen Phase passiert. Hierzu kann anhand der Raman-Spektren jedoch keine Aussage getroffen werden, da die entsprechende Bande eine zu geringe Intensität und zu große Halbwertsbreite aufweist.

Durch das Anlegen einer Substratvorspannung ändert sich auch bei diesen Cr-Zr-O-Schichten die Zusammensetzung deutlich. Mit zunehmender Substratvorspannung wird zunehmend Cr bevorzugt rückgesputtert, so dass der Cr-Gehalt auf 0 At.-% sinkt. Während sich das Cr/(Cr + Zr)-Verhältnis ändert, bleiben der O-Gehalt und das Me/O-Verhältnis konstant. Durch das sinkende Cr-Verhältnis wird das Zweiphasengemisch bei einer Vielzahl von Abscheidungsparametern gebildet, jedoch mit abnehmender Intensität der Reflexe der t-Phase. Betrachtet man diejenigen Schichten mit dem höchsten Zr-Gehalt bei einer Substratvorspannung ab -150 V, so zeigt sich, dass aufgrund der zusätzlichen kinetischen Energie eine einphasige tetragonale Struktur entsteht.

Cr-Zr-O-Schichten mit einem Zweiphasengemisch (mit monokliner und tetragonaler Phase) zeigen im Vergleich zu Schichten mit einer rhomboedrischen oder einer kubischen Phase ein anderes Verhalten bei Änderung der Substrattemperatur. Bei 500 °C weisen die Zr-reichen Schichten ein Phasengemisch mit verschiedenen starken Reflexen der Phasen auf. Die tetragonale Phase zeigt jedoch bei niedrigen Substrattemperaturen keine eindeutigen Reflexe mehr in den Diffraktogrammen der Zr-reichsten Schichten, da sie möglicherweise von den Reflexen der monoklinen Phase überlagert werden. Die monokline Phase kann auch bei der niedrigsten

Substrattemperatur im Diffraktogramm eindeutig bestimmt werden. Da die monokline Phase auch bei Schichten mit einem höheren Cr-Gehalt bei einer Substrattemperatur von 500 °C auftritt, kann davon ausgegangen werden, dass diese auch bei der geringsten Substrattemperatur auftritt, wenn auch wahrscheinlich mit geringer Intensität und großer Halbwertsbreite der Reflexe in den Diffraktogrammen. Aus diesem Grund wurde Abb. 65 angepasst und ein Übergangsbereich bestehend aus einem amorphen Netzwerk und einer monoklinen Phase vorgeschlagen. Das verbesserte Diagramm aus Abb. 65 ist in Abb. 72 zu sehen.

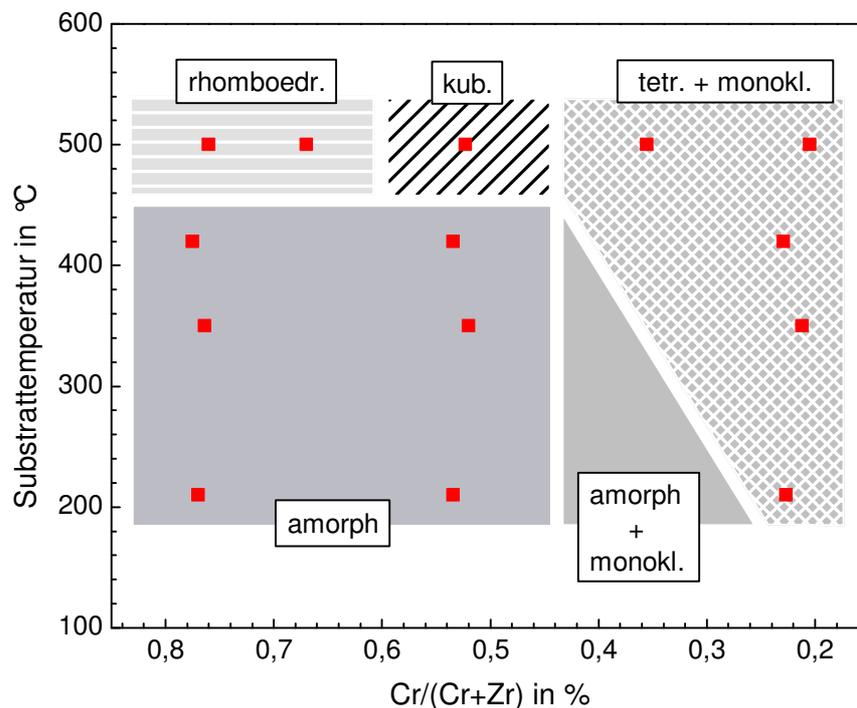


Abb. 72: Verbessertes Diagramm der Phasen (und amorphem Netzwerk) von Cr-Zr-O-Schichten in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und Substrattemperatur.

### Cr-Zr-O-N-System

Bei Cr-Zr-O-N-Schichten mit hohem Zr-Gehalt und niedrigem N-Gehalt bleibt das Zweiphasengemisch erhalten. Die Schichten nehmen jedoch im Vergleich zur rhomboedrischen Phase deutlich weniger Fremdatome (3,5 At.-% bis 5,0 At.-% im Vergleich zu 5,2 At.-% Stickstoff) auf. Bei konstantem Druck ändert sich die Zusammensetzung der Schichten mit steigendem Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss nicht stark. Bezieht man es jedoch auf die Probenposition, so ergibt sich eine drastische Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch die veränderten Abscheideparameter. Die Zusammensetzung verändert sich so stark, dass auf Proben-

position 5 eine kubische Phase  $c\text{-(Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}\text{O}_{2-\delta}$  entsteht. Bei nahezu unveränderter Zusammensetzung ist das Phasengemisch je nach Zr-Gehalt also nur bis zu einem Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss von etwa 25 % bis 50 % stabil. Dies entspricht einem maximalen N-Gehalt in der Schicht von etwa 1,1 At.-%. Bei Cr-Zr-O-N-Schichten mit einem geringeren Zr-Gehalt wird sogar noch weniger Stickstoff in die Schicht eingebaut. Durch einen variablen Druck und damit einen sehr hohen  $\text{N}_2$ -Fluss während der Schichtabscheidung kann der N-Gehalt auf 3,5 At.-% erhöht werden. In Abb. 73 sieht man, dass das Phasengemisch über einen weiten Metallbereich gebildet wird. Im Verhältnis zu den Daten aus der Literatur zu Zr-O-N-Schichten im Diagramm ist der relative Stickstoffanteil der Cr-Zr-O-N-Schichten in etwa halb so groß.

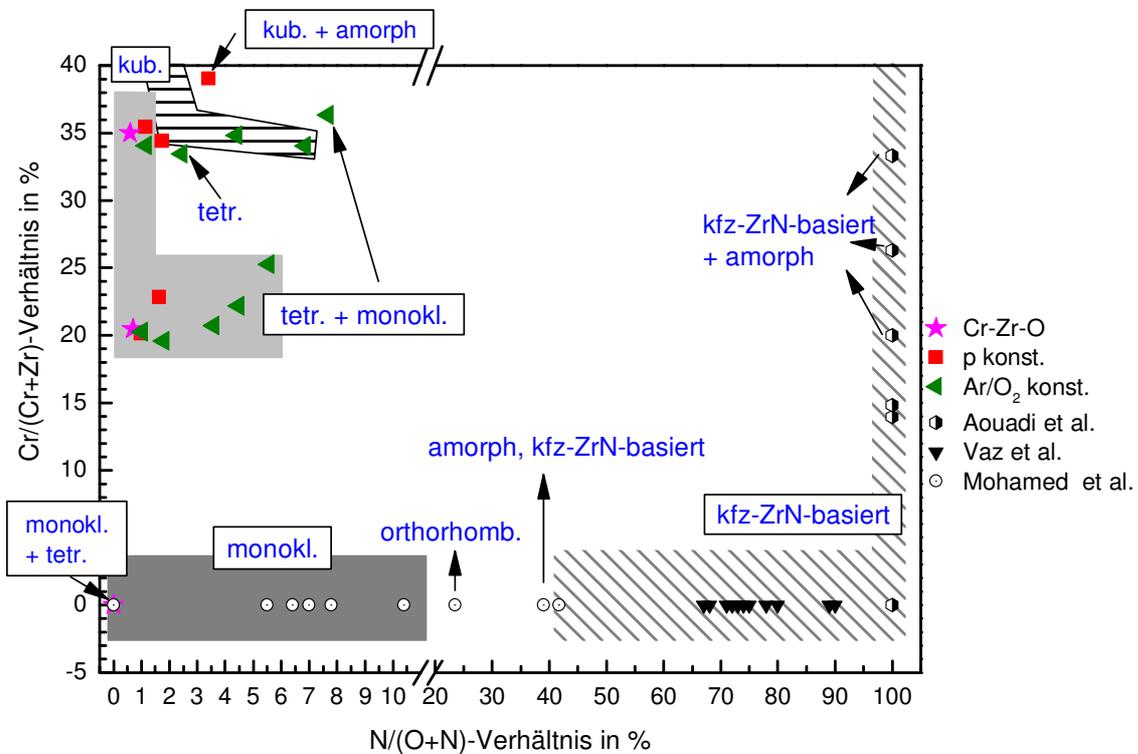


Abb. 73: Schema zur Ausbildung eines Zweiphasengemischs mit einer tetragonalen und monoklinen Phase sowie weiterer einphasiger und mehrphasiger Gefüge und amorpher Netzwerke für Zr-reiche Schichten im System Cr-Zr-O-N in Abhängigkeit des relativen Stickstoff- und Cr-Gehaltes. Zusätzlich wurden Ergebnisse aus der Literatur aufgetragen (Aouadi et al. [221], Vaz et al. [158], Mohamed et al. [165])

## 5.3.2 Dichte

### Cr-Zr-O-System

Die Dichte von Cr-Zr-O-Schichten mit einem Zweiphasengemisch liegt im Bereich von  $5,8 \text{ g/cm}^3$  und  $5,9 \text{ g/cm}^3$ . Die Dichte liegt damit im Bereich von reinem m-ZrO<sub>2</sub> ( $5,82 \text{ g/cm}^3$ ). Für diese Schichten konnte allerdings keine Dichtebestimmung anhand der chemischen Zusammensetzung und des Volumens der Elementarzelle durchgeführt werden, da die Gitterparameter beider Phasen aufgrund der starken Überlappung der Reflexe nicht berechnet werden konnten.

### Cr-Zr-O-N-System

Auch bei Cr-Zr-O-N-Schichten liegt die Dichte im Bereich von reinem m-ZrO<sub>2</sub>. Lediglich bei einem N<sub>2</sub>-Anteil von 92 % im Reaktivgasfluss (bei variablem Druck) zeigt diejenige Schicht mit einem geringeren Zr-Anteil (21,9 At.-%) eine geringere Dichte von  $5,04 \text{ g/cm}^3$ . Die Reflexe im Diffraktogramm besitzen nur noch eine geringe Intensität und eine hohe Halbwertsbreite. Die benachbarte Probe mit einem wiederum geringeren Zr-Gehalt (15,6 At.-%) und amorphem Netzwerk besitzt eine Dichte von  $4,60 \text{ g/cm}^3$ . Die Dichte der Kompositschicht spricht also dafür, dass sich eine dritte, röntgenamorphe Schicht gebildet haben könnte. Diese Annahme müsste mit zusätzlichen TEM-Untersuchungen (z.B. HRTEM) geprüft werden.

## 5.3.3 Mechanische Eigenschaften

### Cr-Zr-O-System

Die Härte der Cr-Zr-O-Kompositschichten ist mit etwa 16 GPa im Vergleich zur reinen Zr-O-Dünnschicht unverändert. Die Inkorporation von Cr und die Bildung eines Zweiphasengemisches bringt also keine Erhöhung der Härtewerte mit sich. Durch das Anlegen einer Substratvorspannung entsteht eine einphasige monokline Schichten und die Härte sinkt auf den Wert des Kompaktmaterials von 11 GPa [58]. Zusätzlich kommt es bei diesen Schichten zu Schichtabplatzungen, die für die geringe Härte verantwortlich sein können.

Wenn die Substrattemperatur verändert wird, zeigt sich eine Veränderung der Härte in den entsprechenden Schichten. Die Härte ist am geringsten, wenn das Substrat nicht zusätzlich beheizt wird. Durch einen Anstieg der Substrattemperatur auf 420 °C steigt die Härte auf bis zu 20 GPa. Bei 500 °C sinkt die Härte auf etwa 16 GPa. Der Anstieg der Substrattemperatur führt

zu einem Kornwachstum der tetragonalen Phase. Wie in Kapitel 2.1.2 aufgeführt wurde, kann die tetragonale Phase unterhalb einer kritischen Korngröße bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Durch eine Erhöhung der Substrattemperatur auf 500 °C steigt die Korngröße der tetragonalen Phase in der Schicht, wodurch möglicherweise der Volumenanteil in der Schicht sinkt. Zur Berechnung der Volumenanteile in der Schicht sind jedoch umfangreiche Strukturinformationen erforderlich, wie z.B. die Atompositionen und Belegung der Gitterplätze oder die Löslichkeit von Cr in den beiden Phasen.

### Cr-Zr-O-N-System

Die Cr-Zr-O-N-Schichten mit einem Phasengemisch aus monokliner und tetragonaler Phase zeigen keine eindeutige Abhängigkeit der Härte vom N-Gehalt und vom Zr-Gehalt in der Schicht, wie in Abb. 74 zu sehen ist. Für diese Schichten kann also kein optimaler Zusammensetzungsbereich gefunden werden, wie z.B. bei Schichten mit einer rhomboedrischen oder kubischen Phase. Die Mischkristallverfestigung ist damit auch nicht die Hauptkomponente der Härtesteigerung. Die Auswertung der Ergebnisse zeigt eher Abhängigkeiten von den tetragonalen bzw. monoklinen Phasenanteilen, Texturierung der Phasen, sowie Eigenspannungen.

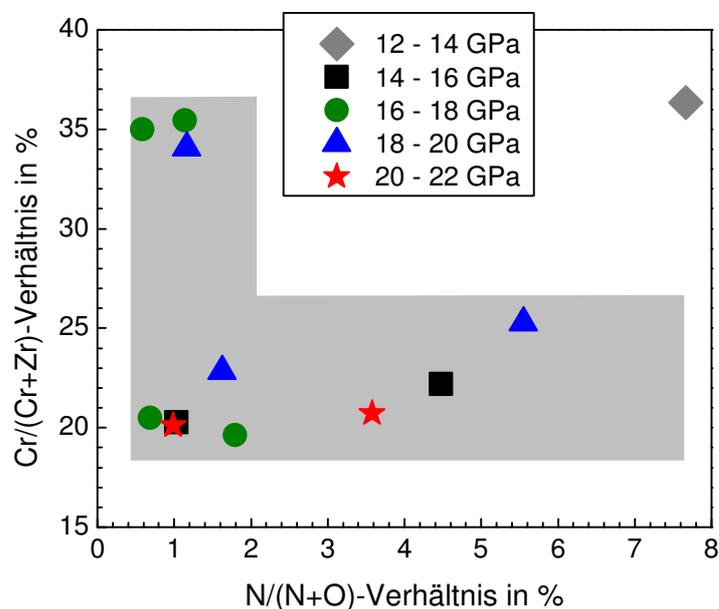


Abb. 74: Bereich des Phasengemischs aus monokliner und tetragonaler Phase von Schichten im System Cr-Zr-O-N in Abhängigkeit des relativen Cr- und N-Anteils in den Schichten. Die Ergebnisse der Härtemessung sind durch unterschiedliche Symbole dargestellt.

## 5.4 Vergleich mit der Literatur

Der Stand der Forschung bis zum Zeitpunkt der Einreichung dieser Dissertationsschrift ist in Kapitel 2 für Veröffentlichungen mit Fokus auf  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -basierten und  $\text{ZrO}_2$ -basierten Phasen, die mittels eines PVD-Verfahrens abgeschieden wurden, dargestellt. Übersichten über physikalische Abscheideparameter, Charakterisierungsmethoden und abgeschiedenen Phasen in den Systemen Cr-O, Zr-O, Cr-O-N und Zr-O-N finden sich im Anhang unter 7.1, 7.3, 7.5 und 7.6.

Hones et al. [28] haben  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten ab 227 °C kristallin abgeschieden. Durch die Inkorporation von Zr-Ionen in die rhomboedrische Phase steigt die Substrattemperatur für Cr-Zr-O-Schichten auf oberhalb von 420 °C, ab der diese kristallin abgeschieden werden. Der quasi-binäre Schnitt des  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramms von Jerebtsov et al. [126] beschreibt oberhalb von 1000 °C eine maximale Löslichkeit von Zr von etwa 11,3 At.-% (bei 26,5 At.-% Cr und 62,3 At.-% O). Eine ähnliche Löslichkeit findet sich bei einer Schicht im System Cr-Zr-O von Position 2 mit 11,8 At.-% Zr (und 26,3 At.-% Cr und 60,8 At.-% O), wobei die maximale Löslichkeit von Zr nicht untersucht wurde und damit höher liegen kann. Zweiphasengebiete wie im quasi-binären Schnitt konnten nur bei Schichten beobachtet werden, die mit einer zusätzlichen Substratvorspannung abgeschieden wurden. Dies kann neben den veränderten kinetischen Bedingungen auch an einer dadurch verursachten Änderung der Zusammensetzung liegen. Wie in der Literatur können auch hier die oxidischen Phasen bei hohen  $\text{N}_2$ -Flüssen und niedrigen  $\text{O}_2$ -Flüssen im Reaktivgas abgeschieden werden. Rawal et al. [133] haben einphasige  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -basierte Schichten bei 12 % – 18 %  $\text{O}_2$ -Anteil im Reaktivgasfluss abgeschieden, wobei der N-Gehalt der Schicht 4 At.-% beträgt. In dieser Arbeit lag der  $\text{O}_2$ -Anteil für einphasige rhomboedrische Schichten je nach Versuchsführung bei 8 % bzw. 25 %. Die Löslichkeit von N lag bei 5,2 At.-%, was vergleichbar mit 5 At.-% für Cr-O-N-Schichten von Collard et al. [137] ist und deutlich höher als der N-Gehalt von 1,8 At.-% bei Castaldi et al. [134]. In beiden Publikationen wurden, wie auch in dieser Arbeit, steigende Gitterparameter beobachtet.

Die Hochtemperaturphasen des  $\text{ZrO}_2$  können unter anderem durch die Substitution der  $\text{Zr}^{4+}$ -Ionen durch Ionen mit einer niedrigeren Valenz, wie z.B.  $\text{Cr}^{3+}$ -Ionen, stabilisiert werden [53]. Auf dieses Verhalten konnte auch in dieser Arbeit geschlossen werden, in der Schichten mit kubischen und tetragonalen Phasen bzw. Phasenanteilen abgeschieden werden konnten. Im quasi-binären Schnitt des  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Phasendiagramms von Jerebtsov et al. [126] existieren oberhalb von 1000 °C die monokline, tetragonale und kubische Phase. Sie liegen bis etwa 9

Masse-%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  einphasig vor, was einem maximalen Cr-Gehalt von etwa 4,6 At.-% (und 29,7 At.-% Zr und 66,2 At.-% O) entspricht. Im Gegensatz dazu wurde in dieser Arbeit ein Cr-Gehalt von bis zu 12,7 At.-% für Schichten mit einem Gemisch aus einer monoklinen und tetragonalen Phase beobachtet. Im quasi-binären Schnitt weist die kubische Phase eine deutlich höhere Löslichkeit von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf als die monokline und tetragonale Phase und zwar bis zu 12,1 At.-% Cr (23,2 At.-% Zr und 64,6 At.-% O). In dieser Arbeit wurden sogar Schichten mit einer kubischen Phase abgeschieden, die einen höheren Cr- als Zr-Gehalt aufweist (19,6 At.-% im Vergleich zu 17,6 At.-%). Durch die Inkorporation von N in die Schicht können höhere Volumenanteile der kubischen Phase abgeschieden werden, wie Huang et al. [169] für Zr-O-N-Schichten gezeigt haben. Durch die Erhöhung des N-Gehaltes in der Schicht von 1,9 At.-% auf 18,9 At.-% übersteigt der Anteil der kubischen Phase den der monoklinen Phase. Die Cr-Zr-O-N-Schichten mit einer kubischen Phase in dieser Arbeit weisen ebenfalls höhere N-Gehalte auf als die der Schichten mit Phasen anderer  $\text{ZrO}_2$ -Modifikationen. Im Vergleich zur angeführten Publikation fällt der N-Gehalt mit maximal 6,6 At.-% geringer aus. Mehrphasige Schichten aus oxid- und nitrid-basierten Phasen (wie z.B. auf Basis von ZrN [169], [171] oder  $\text{Zr}_2\text{ON}_2$  [169]) wurden in dieser Arbeit nicht gefunden.

Nach Einreichung dieser Dissertationsschrift ist eine Veröffentlichung von Rafaja et al. [222] zu Schichten im System Cr-Zr-O erschienen, die mittels Ionenstrahlzerstäubung abgeschieden wurden. Alle abgeschiedenen Schichten waren amorph (bei einer Substrattemperatur von knapp 60 °C). Schichten mit dem geringsten Zr-Gehalt von 2,9 At.-% kristallisieren oberhalb einer Wärmenachbehandlungstemperatur von 500 °C zuerst in einer rhomboedrischen Phase. Durch höhere Wärmenachbehandlungstemperaturen sowie höhere Zr-Gehalte von bis zu 14,8 At.-% entsteht zusätzlich eine tetragonale  $\text{ZrO}_2$ -basierte Phase. Beide Phasen liegen als Mischkristall vor. Mittels Rietveld-Analyse konnte ermittelt werden, dass bei diesen Schichten (bei 1000 °C) bis zu 3,2 At.-% Zr in der rhomboedrischen Phase gelöst wurde. Die entsprechenden eigenspannungsfreien Gitterparameter dieser Probe (bei 100 °C) betragen in etwa  $a = 0,499$  nm und  $c = 1,369$  nm. Die Zr-Ionen belegen bei diesen Schichten bis zu 15 % der Wyckoff 6b-Positionen, was sich in einer deutlichen Veränderung der Intensität des (006)-Reflexes geäußert hat. Diese Veröffentlichung bestätigt also die Mischkristallbildung der rhomboedrischen und tetragonalen Phase in Cr-Zr-O-Dünnschichten. Ebenso wurde eine Vergrößerung der Gitterparameter durch die Inkorporation von Zr festgestellt.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Ergebnisse zur Abscheidung und Charakterisierung Cr-Zr-basierter PVD-Dünnschichten in den Systemen Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N veröffentlicht. Die Schichten wurden mittels reaktiver Hochleistungskathodenzerstäubung abgeschieden und ein Ar/O<sub>2</sub>-Gemisch und N<sub>2</sub> als Reaktivgase eingesetzt. Anhand der Ergebnisse der Schichtcharakterisierung konnten neben der Bildung amorpher Netzwerke hauptsächlich vier Phasen beobachtet werden: eine nanokristalline rhomboedrische Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase  $r\text{-}(\text{Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{2-\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{3+\delta}$ , eine nanokristalline kubische ZrO<sub>2</sub>-Phase  $c\text{-}(\text{Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{2-\delta}$  und eine nanokristalline monokline und tetragonale ZrO<sub>2</sub>-Phase  $t\text{-}$  und  $m\text{-}(\text{Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{2-\delta}$ , die fast ausschließlich als Zweiphasengemisch vorliegen.

In dieser Dissertationsschrift wurden folgende wesentliche Ergebnisse erzielt und international veröffentlicht:

- Cr-Zr-basierte Dünnschichten in den Systemen Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N wurden erfolgreich mit einem **experimentellen materialkombinatorischen Ansatz** abgeschieden und charakterisiert. Damit wurden erstmals Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung, der Phasenanalyse und mechanischen Prüfung solcher PVD-Dünnschichten veröffentlicht.
- Die Phasenbestimmung der Schichten wurde erfolgreich mit Hilfe von Röntgenfeinstrukturbeugung, Transmissionselektronenmikroskopie und Raman-Spektroskopie vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass hauptsächlich **vier Phasen** auftreten. Eine Phase basierend auf r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und drei Phasen basierend auf den drei Modifikationen des ZrO<sub>2</sub> (monoklin, tetragonal und kubisch). Anhand der Phasenanalyse konnte belegt werden, dass die entsprechenden Phasen als Mischkristalle vorliegen.
- Die beiden **Hochtemperaturphasen des ZrO<sub>2</sub> (tetragonal und kubisch)** konnten bei Raumtemperatur erfolgreich **stabilisiert** werden. Die kubische Phase wurde einphasig und die tetragonale Phase in einem Zweiphasengemisch in Verbindung mit der monoklinen Phase gebildet. Beim Anlegen einer Substratvorspannung konnte die kubische Phase zusätzlich in einem Zweiphasengemisch mit der r-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase stabilisiert werden.
- Durch die Kombination der chemischen Zusammensetzung mit den Ergebnissen aus der Phasenanalyse, sowie verschiedener physikalischer Größen wie z.B. der Substratvorspannung und Substrattemperatur, wurden zwei **Diagramme für PVD-Schichten im System Cr-**

**Zr-O** vorgeschlagen, die die **unterschiedlichen Existenzbereiche der einzelnen Phasen** zeigen. Diese Diagramme zeigen z.B. auch, dass diese Schichten über einen großen Bereich nanokristallin abgeschieden werden können, so dass eine Wärmenachbehandlung nicht erforderlich war.

- Für Schichten im System Cr-Zr-O-N konnte nachgewiesen werden, dass nur ein **geringer Anteil des Stickstoffs aus dem Reaktivgas in den oxidischen PVD-Dünnschichten gelöst** werden konnte. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur zu PVD-Dünnschichten der ternären Randsysteme Cr-O-N und Zr-O-N.
- Es konnte gezeigt werden, dass durch die **Veränderung der Kationenkonzentration und geringfügige Veränderung der Anionenkonzentration** die Schichteigenschaften im Vergleich zu den binären Randsystemen deutlich verändert werden konnten. Durch Mischkristallverfestigung kann in den Systemen Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N die Härte erhöht werden.
- Für Schichten im quaternären System **Cr-Zr-O-N** wurde ein **Diagramm** vorgeschlagen, das in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzungen die unterschiedlichen **Existenzbereiche der einzelnen Phasen und Phasengemische** zeigt. Dieses Diagramm basiert auf 57 experimentell ermittelten Datenpunkten, sowie weiteren 43 Datenpunkten, die aus der Literatur zu PVD-Dünnschichten entnommen wurden. Durch die Kombination mit den Ergebnissen der Härtemessung konnten spezielle Bereiche identifiziert werden, die in Abhängigkeit der Phase eine hohe Härte versprechen.

Um diese Schichten in einem großen Zusammensetzungsbereich abzuscheiden, wurde ein experimenteller materialkombinatorischer Ansatz gewählt. Dazu wurde ein segmentiertes Cr/Zr-Target gewählt und die Substrate so unterhalb dem Target positioniert, dass Schichten mit einer Zusammensetzung von Cr-reich bis Zr-reich in einem Beschichtungsprozess abgeschieden werden konnten. Um die Vergleichbarkeit innerhalb einer Parametervariation zu gewährleisten, wurde ein Parametersatz ( $P = 500 \text{ W}$ ,  $p = 0,4 \text{ Pa}$  in  $\text{Ar/O}_2$ ,  $T_s = 500 \text{ °C}$ ,  $U_B = 0 \text{ V}$ ) mehrfach und damit auch im Abstand mehrerer Monate abgeschieden. Der Vergleich der chemischen Zusammensetzung, abgeschieden Phasen und mechanischen Eigenschaften dieser Schichten ergab eine sehr gute Wiederholbarkeit. Damit bietet dieser **experimentelle materialkombinatorische Ansatz** eine **hohe Verlässlichkeit bei der Schichtabscheidung**.

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung in Verbindung mit der Phasenbestimmung aus Röntgenbeugungs- und TEM-Untersuchungen ergab eine **beidseitig beschränkte Löslich-**

keit von Zr in  $r\text{-(Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{2-\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{3+\delta}$  und von Cr in  $c\text{-(Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{2-\delta}$ . Die beobachtete Löslichkeit von Zr in  $r\text{-(Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{2-\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{3+\delta}$  beträgt 11,8 At.-%. Die beobachtete Löslichkeit von Cr in der  $c\text{-(Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{2-\delta}$ -Struktur liegt bei 19,6 At.-%, während die beobachtete Löslichkeit in den  $t\text{-(Zr}_x\text{Cr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{2-\delta}$ -Phasen mit 12,7 At.-% deutlich geringer war. Zukünftige Experimente mit einer feineren Abstufung der Zusammensetzungen können Aufschluss über die maximalen Löslichkeiten von Cr und Zr in den entsprechenden Phasen geben. Alle Schichten waren nichtstöchiometrisch. Durch einen Vergleich dieser Ergebnisse mit der Literatur konnte die Annahme getroffen werden, dass dieses Verhalten auf die Kompensation von Ladungsunterschieden durch die Bildung von Kationenleerstellen im Falle der rhomboedrischen Phasen und durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen im Falle der kubischen, tetragonalen und monoklinen Phasen zurückgeführt werden kann, verursacht durch die unterschiedlichen Valenzen der Kationen  $\text{Cr}^{3+}$  und  $\text{Zr}^{4+}$ .

Die Inkorporation von Zr in die rhomboedrische Phase und Cr in die kubische, tetragonale und monokline Phase führt zu einer Veränderung der Gitterparameter und Korngrößen. Diese Größen konnten mit Hilfe einer vereinfachten Rietveld-Verfeinerung<sup>12</sup> für einen Großteil der Schichten bestimmt werden. Die Analyse dieser Ergebnisse hat einen **starken Zusammenhang zwischen den Gitterparametern und den ionischen Radien sowie der Kationen- und Anionenkonzentration** ergeben. Die Substitution von Cr-Ionen durch größere Zr-Ionen in der einphasigen  $r\text{-(Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{2-\epsilon}(\text{O}_y\text{N}_{1-y})_{3+\delta}$ -Schicht verursacht z.B. einen Anstieg der Gitterparameter im Vergleich zu einer reinen Chromoxid-Schicht ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Dieses Verhalten wird ausgeprägter je höher die Konzentration der Zr-Ionen in der Schicht ist. Zusätzlich existiert ein **deutlicher Zusammenhang zwischen der Konzentration der Fremdatome und der Korngröße**. Die Korngröße sinkt je höher der Anteil der Fremdatome ist.

Die beiden Versuchsreihen zur Stickstoffinkorporation in die oxidischen Schichten ergaben eine maximale Löslichkeit von 6,6 At.-% Stickstoff. Bei der Versuchsreihe mit einem konstanten Druck wurde der Sauerstofffluss systematisch reduziert und der Stickstofffluss entsprechend erhöht, so dass die mittlere Weglänge konstant war. Bis zu einem niedrigen Anteil von Sauerstoff im Reaktivgas können die vier oxidischen Phasen beobachtet werden. Die höchste beo-

---

<sup>12</sup> Die Bezeichnung „vereinfachte“ Rietveld-Verfeinerung wurde in Kapitel 3.2.5 eingeführt und soll darauf hinweisen, dass mittels dieses Verfahrens nur die Gitterparameter und die Korngröße bestimmt wurden. Weiterführende Verfeinerungen wurden nicht vorgenommen.

bachtete Löslichkeit von Stickstoff in diesen Schichten (mit einem amorphen Netzwerk) beträgt bis zu 2,6 At.-%. Die rhomboedrische Phase kann unter den gewählten Versuchsbedingungen maximal 1,9 At.-% lösen. Die beobachtete Löslichkeit von Stickstoff in einer einphasigen kubischen Schicht und einer Schicht aus einem Zweiphasengemisch mit monokliner und tetragonaler Phase liegt bei 1,2 At.-% bzw. 1,1 At.-%. Erst ab einem Stickstoffanteil von 88 % im Reaktivgasfluss entstehen Schichten mit nichtstöchiometrischer  $\text{kfz}-(\text{Cr}_x\text{Zr}_{1-x})_{1+\epsilon}(\text{N}_y\text{O}_{1-y})_{1-\delta}$ -Phase. Bei der Versuchsreihe mit konstantem  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Fluss wurde systematisch Stickstoff zum Reaktivgas hinzugegeben, wodurch der Gesamtgasdruck ansteigt und die mittlere freie Weglänge der schichtbildenden Teilchen sinkt. Diese Versuchsführung führt zu höheren N-Gehalten in den Schichten von bis zu 6,6 At.-%. Trotz eines hohen Stickstoffanteils im Reaktivgas von bis zu 92 % wurden nur Schichten mit den vier oxidischen Phasen abgeschieden. Ein Vergleich der beiden Versuchsreihen zeigt, dass die **oxidischen Phasen unabhängig von der Versuchsführung bevorzugt gebildet** werden und nur ein **geringer Anteil Stickstoff in den Schichten gelöst** werden kann. Die Bedeutung der Versuchsführung und damit der kinetischen Bedingungen während der Schichtabscheidung wird beim Vergleich der Gefüge von Schichten ähnlicher chemischer Zusammensetzung deutlich: bei hohen Cr- und N-Gehalten in den oxidischen Schichten wird z.B. bei der Versuchsreihe mit konstantem  $\text{Ar}/\text{O}_2$ -Fluss und steigendem Gesamtgasdruck eine nanokristalline  $r\text{-Cr}_2\text{O}_3$ -Phase gebildet, während bei Versuchen mit konstantem Druck bereits ein amorphes Netzwerk entsteht.

Durch die Kombination der Ergebnisse aus der elementaren Analyse mit den Ergebnissen aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen, aus der Transmissionselektronenmikroskopie und der Raman-Spektroskopie konnte ein Diagramm erstellt werden, das die unterschiedlichen Existenzbereiche der einzelnen Phasen und amorphen Netzwerke in Abhängigkeit des Cr-Anteils im Metall (Cr + Zr) und N-Anteil im Nichtmetall (O + N) zeigt. Durch eine Verknüpfung dieses Diagramms mit weiteren Prozessparametern, wie z.B. der Substrattemperatur, Targetleistung, Gesamtgasdruck, Gaszusammensetzung oder Substratvorspannung, kann das Diagramm in die dritte Dimension erweitert werden. Dies erfordert weitere ausführliche Versuche bezüglich der Parametervariation während der Schichtabscheidung und Charakterisierung in diesem System. Solch eine Datenbasis kann neben der Beschreibung des quaternären Systems Cr-Zr-O-N zu einer Erweiterung von Thorntons Strukturzonenmodell auf oxidkeramische Schichten beitragen. Durch die Verknüpfung des erstellten Diagramms mit den Schichteigenschaften können optimale Zusammensetzungsbereiche identifiziert und gezielt Versuche in diesen Bereichen

unternommen werden. In dieser Arbeit wurde dies mit den Ergebnissen der Härtemessung durchgeführt. Wird als Anforderungsprofil an die Schichten eine hohe Härte ausgegeben, ergeben sich für rhomboedrische Schichten Härtewerte von 20 GPa bis 24 GPa in einem Bereich von 75 % bis 80 % Cr-Anteil im Gesamtmetall und 1,5 % bis 5 % N-Anteil im Nichtmetall. Schichten mit einer kubischen Phase weisen Härtewerte von 18 GPa bis 20 GPa in einem Bereich von 1,5 % bis 3 % N-Anteil und 50 % bis 55 % Cr-Anteil auf, während Schichten mit einem Zweiphasengemisch aus einer tetragonalen und monoklinen Phase keinen eindeutigen Trend aufweisen. Es kann angenommen werden, dass diese Härtesteigerung durch Mischkristallverfestigung verursacht wird. Die Schichten weisen nur geringe Eigenspannungen auf und haben somit keinen Einfluss auf die Härte. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Textur und Härte konnte nicht ermittelt werden. Die Bestimmung des Einflusses der monoklinen und tetragonalen Phasenanteile auf die Härte erfordert umfangreiche strukturelle Informationen zu diesen Phasen, wie z.B. die Löslichkeit von Cr in der jeweiligen Phase oder die Atompositionen im jeweiligen Gitter.

Neben den guten mechanischen Eigenschaften dieser Schichten (Härtewerte von bis zu 24 GPa) weisen sie **möglicherweise interessante optische Eigenschaften** auf. Werkstoffe der binären Randsysteme basierend auf  $ZrO_2$  bieten eine hohe Transparenz, während  $Cr_2O_3$  elektrochrome Eigenschaften besitzt. Auch bei den abgeschiedenen Schichten können unterschiedliche Farben und Transparenzgrade im sichtbaren Bereich in Abhängigkeit der Zusammensetzung, der vorherrschenden Phase und des Gefüges beobachtet werden. Die Untersuchung der Defekte in den Schichten, wie z.B. Korngrenzen, Fremdatome oder Leerstellen, kann also auch zum Verständnis der optischen Eigenschaften beitragen. Zusätzlich zeigen sich Unterschiede in den elektrischen Leitfähigkeiten. Möglicherweise zeigen diese Schichten in Abhängigkeit der Zusammensetzung sogar elektrooptische Eigenschaften. In Verbindung mit den Ergebnissen dieser Arbeit könnte also die detaillierte Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Struktur, dem atomaren Aufbau und den transparenten und opaken Eigenschaften eine interessante Weiterentwicklung des Themas darstellen.



## 7 Anhang

Abkürzungsverzeichnis der Literaturverzeichnisse im Anhang

CAE	Kathodische Lichtbogenverdampfung (Cathodic Arc Evaporation)
CA	Kontaktwinkelmessung (Contact Angle Measurement)
CGHE	Trägergas-Heißextraktion (Carrier Gas Hot Extraction)
DC	Hier: Abscheidung mittels DC-Hochleistungskathodenzerstäubung
DOP	Scheibe-Platte-Messgerät (Disc-on-Plate)
EDS/EDX	Energiedispersive Röntgen-Spektroskopie (Energy Dispersive (X-Ray) Spectroscopy)
EELS	Elektronenverlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy)
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (Electrochemical Impedance Spectroscopy)
Ellip.	Ellipsometrie
EM	Hier: sonstige elektrische Messungen
ERDA	Elastische Rückstoßspektroskopie (Elastic Recoil Detection Analysis)
FEG-SEM/FE-SEM	Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (Field Emission (Gun) Scanning Electron Microscopy)
FE-TEM	Feldemissions-Transmissionselektronenmikroskop (Field Emission Transmission Electron Microscopy)
FT-IR	Fourier-Transformations-Spektroskopie (Fourier transform infrared spectroscopy)
FPP/FPPM	Vierpunktmessung (Four-pointed Probe Method)
GAXRD / GIXRD	Röntgendiffraktometrie bei streifendem Einfall (Grating Angle / Incidence X-Ray Diffractometry)
GD-OES	Optische Glimmentladungsspektroskopie (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy)
H	Härte
HF	Hier: Abscheidung mittels HF-Hochleistungskathodenzerstäubung
HiPIMS	Hochleistungsimpulsmagnetronzerstäuben (High Power Impulse Magnetron Sputtering)
HT-XRD	Hochtemperaturröntgenfeinstrukturbeugung (High Temperature X-Ray Diffraction)
HVS	Haftvermittlerschicht
Korr.	Korrosionsmessungen
LEEXIS	Weiche Röntgenspektroskopie (Low Energy Electron Induced X-Ray

	Spectroscopy)
OM	Optische Mikroskopie
Opt.	Hier: weitere optische Untersuchungsmethoden
PBS	Plasmastrahl-Abscheidung (Plasma-beam sputtering)
PIXE	Proton-induzierte Röntgenemission (Proton induced X-Ray Emission)
PLD	Gepulste Laserablation (Pulsed Laser Deposition)
POD	Stift-Scheibe-Messgerät (Pin-on-Disc Tester)
Raman	Raman-Spektroskopie
RBS	Rutherford-Rückstoßspektrometrie (Rutherford Backscattering)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RHEED	Reflektions-Hochenergie-Elektronenbeugung (Reflection High-Energy Electron Diffraction)
RNRA/NRA	Resonante nukleare Reaktionsanalyse (Resonant Nuclear Reaction Analysis)
SAM	Raster-Auger Messgerät (Scanning Auger Multiprobe)
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie (Secondary Ion Mass Spectrometry)
SMP	Raster-Mikroskopphotometer (Scanning Microscope Photometer)
SP	Oberflächenprofilometrie (Surface Profilometry)
ST	Ritzversuch (Scratch Test)
STEM	Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Electron Microscopy)
Stress	Eigenspannungsmessungen
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TDTR	Zeitbereich-Thermoreflektivität (Time-domain thermoreflectance)
Tribo	Hier: Tribologische Experimente
UBM	Unbalanciertes Magnetronzerstäuben (Unbalanced Magnetron Sputtering)
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)
WDS	Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie (Wave Dispersive Spectroscopy)
WR	Verschleißrate (Wear rate)
VASE	Spektroskopische Ellipsometrie bei variablem Winkel (Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry)
XRFS	Röntgenfluoreszenz-Spektrometrie (X-Ray Fluorescence Spectrometry)

## 7.1 Literaturtabelle Chromoxid-Schichten

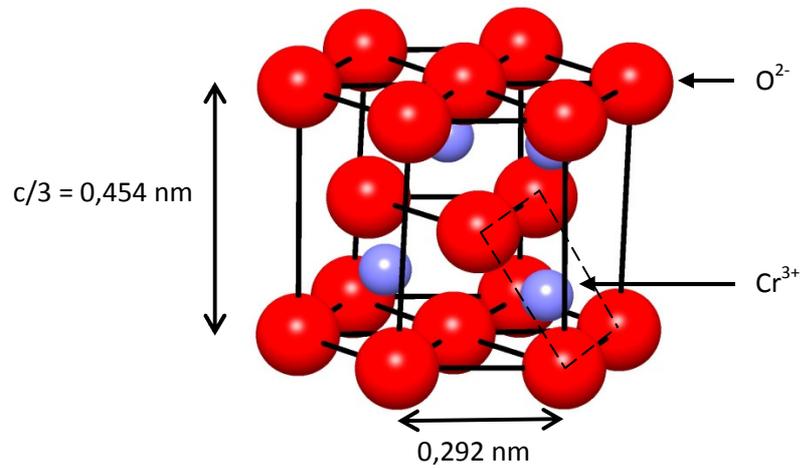
Übersicht über Herstellungsparameter für Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten mittels PVD-Verfahren in der Literatur. Alle Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis des Anhangs aufgelistet.

Verf.	Kath.	Gas	Plasma	Substrat	T <sub>s</sub> in °C	Charakt. meth.	Oxid-phase	Ref.
HF	Cr	Ar, O <sub>2</sub>		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT	AES, SIMS, SNMS, XPS	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[223]
HF	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ar, O <sub>2</sub>	P = 50 W p = 0,67 Pa Q <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0 - 30 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RT	AFM, XPS, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[30]
HF	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ar, O <sub>2</sub>	P = 0,4 - 1200 W p = 0,4 - 2,7 Pa p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0 - 0,08 Pa	Si	25 - 125	H, POD, RBS, REM, Stress, SP		[25]
HF	Cr	Ar, O <sub>2</sub>	P/A = 66,3 kW/m <sup>2</sup> p = 0,1 Pa q <sub>O<sub>2</sub></sub> = 5 - 30 %		87 - 317	AFM, EM, ESMA, NI, sin <sup>2</sup> ψ	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[28]
HF	Cr	Ar, O <sub>2</sub>	P = 250 - 400 W p = 0,1 Pa Φ <sub>Ar</sub> = 20 sccm Φ <sub>O<sub>2</sub></sub> = 2 - 2,3 sccm	Stahl	200	EDS, H, REM, ST, TEM, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[224]
HF		Ar, O <sub>2</sub>	P = 350 W p = 0,1 Pa Φ <sub>Ar</sub> = 20 sccm Φ <sub>O<sub>2</sub></sub> = 2,3 sccm	Stahl		DSC, H, SP, ST, Tribo, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>3</sub>	[29]
HF	Cr	Ar, O <sub>2</sub>	P = 5000 W	Glas Si(111)		Opt, REM, SIMS, SP, XRD		[225]
UBM (HF)	Cr	Ar, O <sub>2</sub>	P = 350 W p = 0,1 Pa Φ <sub>Ar</sub> = 20 sccm Φ <sub>O<sub>2</sub></sub> = 2 - 3,2 sccm	Stahl	200	H, HRTEM, POD, REM, ST, XRD, XPS	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>3</sub>	[12]
UBM	Cr	Ar, O <sub>2</sub>	P = 250 - 450 W p = 0,1 Pa Φ <sub>Ar</sub> = 20sccm Φ <sub>O<sub>2</sub></sub> = 2 - 3,2 sccm	Stahl	200	EDS, H, SP, ST, XPS, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[226]
DC	Cr	Ar, O <sub>2</sub>	P <sub>Ar</sub> = 0,2 Pa	Stahl	200 - 500	XRD, XPS	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[227]

DC	Cr	Ar, O <sub>2</sub>	p = 0,75 - 0,8 Pa p <sub>Ar</sub> = 0,7 Pa p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,05 - 0,1 Pa	Si(100)	300 – 450	GIXRD, H, REM, RBS, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[27]
DC ge- pulst	Cr		P = 1200 W p = 1,33 Pa U <sub>S</sub> = -40 V - 0V	Si(100) mit Cr- Zwischen- schicht	90	GAXRD, REM, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[228]
AIP	Cr	Ar, O <sub>2</sub>	p = 0,07 Pa Φ <sub>O<sub>2</sub></sub> = 60 -90 sccm U <sub>S</sub> = -400 – 0 V	Stahl	200 – 400	ESMA, H, REM, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[219]
AIP	Cr	Ar, O <sub>2</sub>	U <sub>S</sub> = -250 - 0 V	Si(100)		DSC, ESEM, REM, TGA, XRD		[229]
AIP	Cr	Ar, O <sub>2</sub>	I = 80 A p = 0,45 Pa U <sub>S</sub> = -100 V	Ni- Legierung	150	FE-SEM, H, REM, SP, ST, Tribo, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[37]

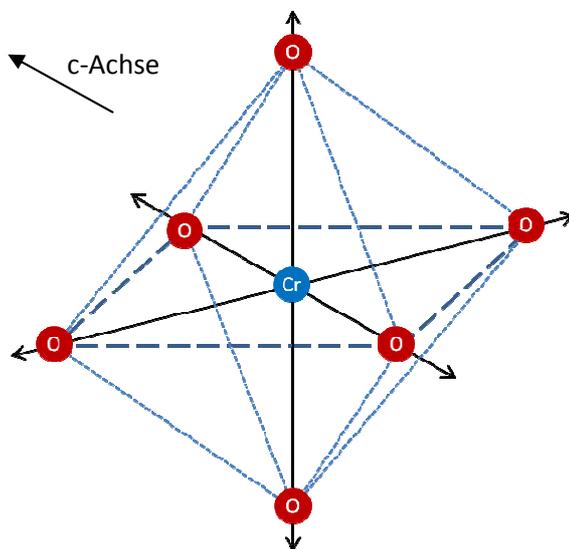
## 7.2 Schwingungszustände – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hexagonale Kristallstruktur aus Kapitel 2.1.1

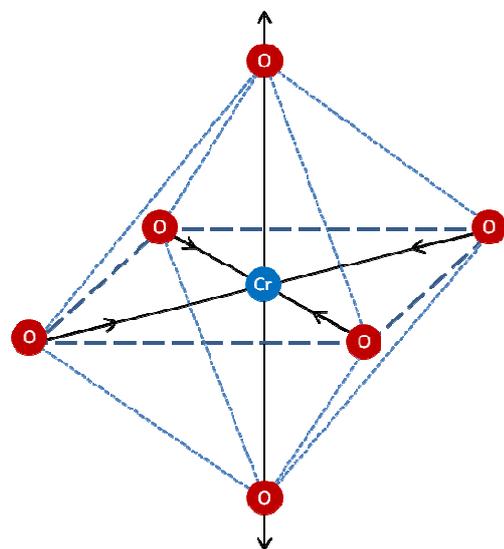


Schwingungszustände des Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (entsprechend [199])

A<sub>1g</sub>



E<sub>g</sub>



### 7.3 Literaturtabelle Zirconiumoxid-Schichten

Zusammenfassung über unterschiedliche PVD-Herstellungsmethoden, Parameter und Analysemethoden von  $ZrO_2$ -Dünnschichten. Alle Abkürzungen können im Abkürzungsverzeichnis des Anhangs eingesehen werden.

Verf.	Kath.	Gas	Plasma	Substrat	$T_s$ in °C	Charakt. methoden	Oxid-phase	Ref.
HF	Zr	Ar, O <sub>2</sub>	$p = 4,5 \text{ Pa}$ $p_{O_2} = 7 - 100 \%$	Si(100)		AFM, Ellip., EM, HR-TEM, TEM	m-, t- ZrO <sub>2</sub>	[230]
GFS, HF	Zr	Ar, O <sub>2</sub>	$\Phi_{Ar} = 200 \text{ sccm}$ $\Phi_{O_2} = 0,003 - 1 \text{ sccm}$ $p = 25 \text{ Pa}$ , $P = 50 - 800 \text{ W}$ $P_{HF} = 200 \text{ W}$		50 – 800	H, SEM, XRD	m-, t- ZrO <sub>2</sub>	[231]
HF	ZrO <sub>2</sub>	Ar, O <sub>2</sub>		Glas, Ge, PET, Quarz, Si, C		Ellip., FTIR, RBS, REM, Stress, XRD	m-, c- ZrO <sub>2</sub>	[85]
HF	ZrO <sub>2</sub>	Ar	$\Phi_{Ar} = 60 \text{ cm}^3/\text{min}$	Zy-4	40 – 800	Raman, XRD	m-, t- ZrO <sub>2</sub>	[86]
HF	ZrO <sub>2</sub>	Ar, O <sub>2</sub>	$U_T = -450 \text{ V}, -750 \text{ V}$ $p = 6,67 \text{ Pa}$ $p_{O_2} = 0 - 20 \%$	Si(100)		AES, AFM, FTIR, XPS, XRD	m-, t-, c- ZrO <sub>2</sub>	[232]
DC	Zr	Ar, O <sub>2</sub>	$P = 500 - 2000 \text{ W}$ $U_S = -150 - 0 \text{ V}$ $p_{Ar} = 0,3 - 1 \text{ Pa}$ $p_{O_2} = 0,04 - 0,15 \text{ Pa}$	Glas Si Stahl	150 – 200	AFM, H, NRA, RBS, SEM, SP, XRD	m-, t- ZrO <sub>2</sub>	[87]
DC	Zr	Ar, O <sub>2</sub>	$I = 200 \text{ mA}$ $p_{O_2} = 0,08 \text{ Pa}$ $p_{tot} = 0,4 \text{ Pa}$	Si(100)	500 - 800	EM, SP, XPS	ZrO <sub>2</sub>	[233]
UBM (DC)	Zr	Ar, O <sub>2</sub>	$P = 180 \text{ W}$ $p = 0,5 \text{ Pa}$ $\Phi_{Ar} = 1 \text{ sccm}$ $\Phi_{O_2} = 6 \text{ sccm}$	Si(100)	-	AFM, GI-XRD, UV-VIS-NIR, XRD	m- ZrO <sub>2</sub>	[234]
DC	Ti, Zr, Hf	Ar, O <sub>2</sub>	$p \approx 1 \text{ Pa}$ , $P_{Zr} = 5000 \text{ W}$ , $U_S = -150 \text{ V}$	Glas Quarz Stahl		SP, UV-VIS-NIR, XRD	m-, t-, o-ZrO <sub>2</sub>	[235]

DC	2 Zr,	Ar, O <sub>2</sub>	p = 1,33 Pa Ar/O = 1,6 P/A = 13,2 W/cm <sup>3</sup> U <sub>s</sub> = -850 – 0 V			TEM, XRD		[236]
CAE	Zr		I = 120 A p = 0,05 Pa f = 33 kHz U <sub>s</sub> = -250 – 0 V	n-Si(100), Quarz		AFM, H, Opt., XPS, XRD	m-, t- ZrO <sub>2</sub>	[92]
PLD	ZrO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	E = 200 mJ/Puls f = 10 Hz p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,002 – 2 Pa	Quarz Si(100)	200 – 700	Raman, SP, UV-VIS, XRD	m-, t- ZrO <sub>2</sub>	[91]

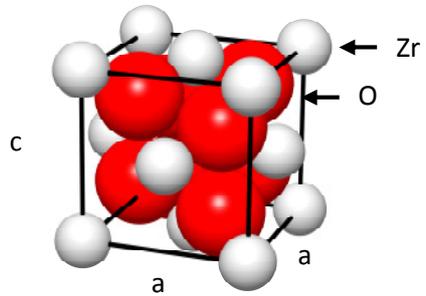
## 7.4 Schwingungszustände – ZrO<sub>2</sub>

### 7.4.1 Monokline Modifikation

Zuordnung der Raman-Schwingungen nach Kim und Hamaguchi [67]					
Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>	Mode	Schwingung	Wellenzahl in cm <sup>-1</sup>	Mode	Schwingung
105	A <sub>g</sub>	O-O	385	B <sub>g</sub>	O-O
180	A <sub>g</sub>	Zr-Zr	476	A <sub>g</sub>	O-O
192	A <sub>g</sub>	Zr-Zr	503	B <sub>g</sub>	O-O
224	B <sub>g</sub>	Zr-Zr	539	B <sub>g</sub>	O-O
308	A <sub>g</sub>	Zr-O	558	A <sub>g</sub>	O-O
334	B <sub>g</sub>	Zr-Zr	616	B <sub>g</sub>	O-O
349	A <sub>g</sub>	Zr-O	638	A <sub>g</sub>	O-O
380	B <sub>g</sub>	Zr-O	757	B <sub>g</sub>	O-O

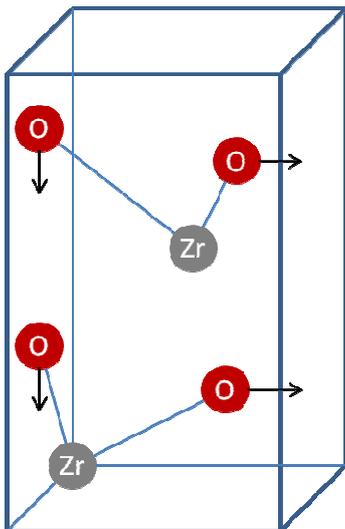
## 7.4.2 Tetragonale Modifikation

Tetragonale Struktur aus Kapitel 2.1.2

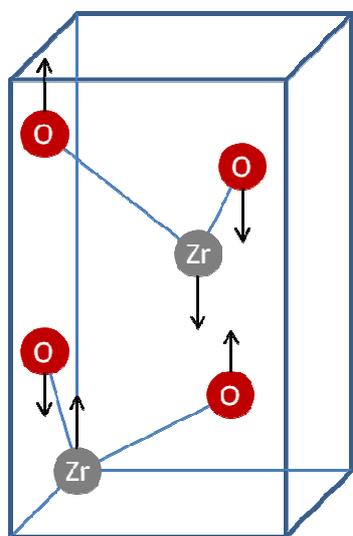


Schwingungszustände des  $t\text{-ZrO}_2$  (entsprechend [237])

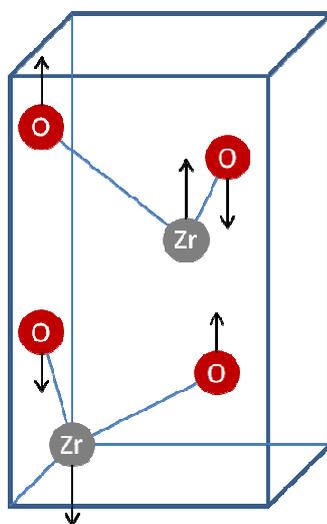
$A_{1g}$  ( $646\text{ cm}^{-1}$ )



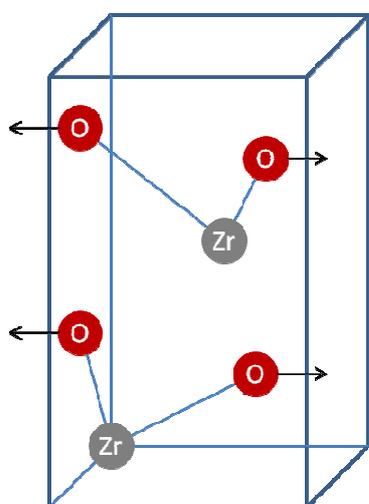
$B_{1g}$  ( $321\text{ cm}^{-1}$ )



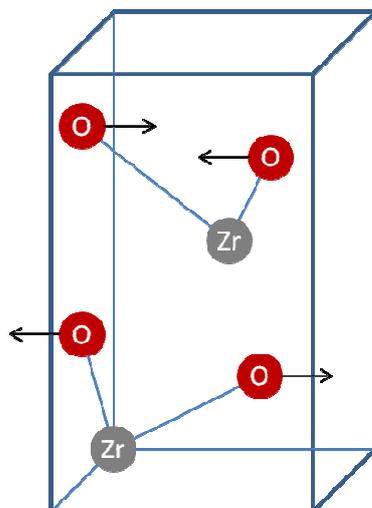
$B_{1g}$  ( $468\text{ cm}^{-1}$ )



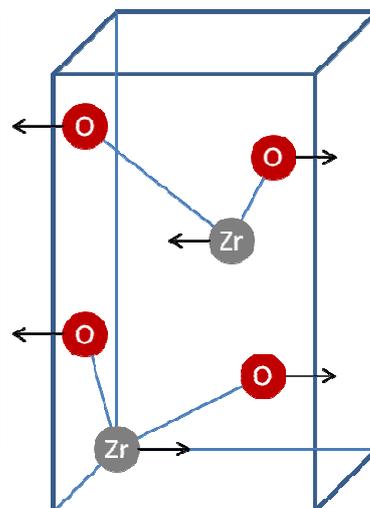
$E_g$  ( $152\text{ cm}^{-1}$ )



$E_g$  ( $265\text{ cm}^{-1}$ )

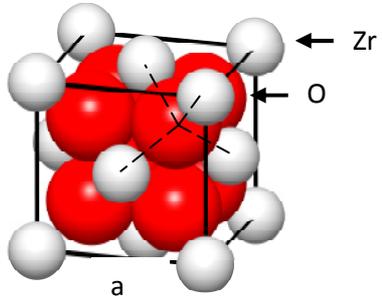


$E_g$  ( $610\text{ cm}^{-1}$ )



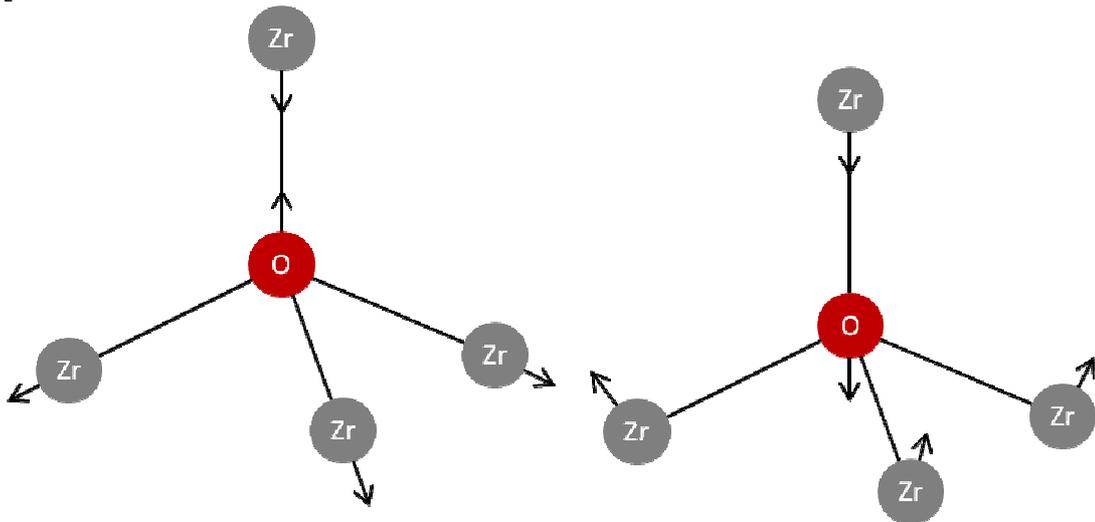
### 7.4.3 Kubische Modifikation

Kubische Struktur aus Kapitel 2.1.2



Schwingungszustände des c-ZrO<sub>2</sub> (entsprechend [199])

T<sub>2</sub>



## 7.5 Literaturtabelle Schichten im System Chrom-Sauerstoff-Stickstoff

Zusammenfassung der unterschiedlichen PVD-Herstellungsmethoden und Herstellungsparametern von Cr-O-N-Dünnschichten in der Literatur. Alle Abkürzungen sind im Abkürzungsverzeichnis des Anhangs aufgeführt.

Verf.	Kath.	Gas	Plasma	Substrat	T <sub>s</sub> in °C	Charakt. methoden	Phase	Ref.
HF		N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>		Si(111)	350	CGHE, EDX, EELS, ESMA, FT-IR, HT-XRD, SIMS, STEM, UPS, XPS	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN Cr <sub>2</sub> N	[139]
HF	Cr	Ar, He, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	P = 150 W p = 2 Pa Φ <sub>Ar</sub> = Φ <sub>He</sub> = 10 sccm Φ <sub>N<sub>2</sub></sub> = 40 sccm Φ <sub>O<sub>2</sub></sub> = 1,3 - 8,8 sccm	Glas	500	AFM, CA, EDS, SP, UV-Vis-NIR, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN	[133]
UBM (HF)	Cr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	p = 0,6 sccm Φ <sub>Ar</sub> = 400 sccm Φ <sub>N<sub>2</sub></sub> = 200 sccm Φ <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0-10,8 sccm U <sub>s</sub> = -100 V	Si(100) Glasför- miger Kohlen- stoff	450	FT-IR, H, RBS, TEM, XRD		[138]
DC	Cr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	p = 0,4 – 0,5 Pa Φ <sub>Ar</sub> = 60 sccm Φ <sub>N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub></sub> = 2 – 32 sccm	Glas Si(100)	100	FPPM, RBS, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN	[238]
DC	Cr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	p <sub>Ar</sub> = 0,2 Pa Φ <sub>Ar</sub> = 13 sccm Φ <sub>N<sub>2</sub></sub> = 2,5 – 15 sccm Φ <sub>O<sub>2</sub></sub> = 2,5 – 15 sccm	Si(100)	400	ERDA, ESMA, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN	[137]
DC	Cr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O	P = 200 W p = 0,5 Pa p <sub>O<sub>2</sub></sub> = 0 - 0,03 Pa p <sub>N<sub>2</sub></sub> /p <sub>Ar</sub> = 1 Φ <sub>O<sub>2</sub></sub> ≤ 2 sccm	Glas Quarz Glasför- miger Kohlen- stoff		ERDA, FPP, Opt., RBS, SP, XRD		[239]
DC	Cr	Ar,	P/A = 8,5 W/cm <sup>2</sup>	Stahl		LEEIXS, XPS,	CrN	[240]

		N <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , O <sub>2</sub>	p = 40mTorr $\Phi_{Ar} = \Phi_{O_2} = 10$ sccm $\Phi_{N_2} = \Phi_{NH_3} = 5$ sccm U <sub>s</sub> = -155 – 0 V			XRD, XRFS		
UBM (DC)	Cr	Ar, Luft	p = 0,56 Pa P/A = 5,86 W/cm <sup>2</sup> $\Phi_{Luft} = 0 - 25$ sccm $\Phi_{ges} = 35$ sccm	Kohlen- stoff	<100	LEEIXS, RBS, RNRA, XPS	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>2</sub> , CrN, (CrO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -N	[241]
AIP		N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	U <sub>K</sub> = 20 – 30 V $\Phi_{ges} = 130$ sccm U <sub>B</sub> = -300 V	Ni-bas. Superleg	300 - 400	EDXS, ESMA, SEM, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN	[140]
CAE		N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	p = 3,5 Pa U <sub>s</sub> = -50 V		450	H, HT-XRD, RBS, REM, TDTR, XPS		[136]
CAE		N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	p = 3,5 Pa U <sub>s</sub> = 50 V	HM	480	H, RBS, REM, XRD, XPS	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN Cr <sub>2</sub> N	[134]
CAE		N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	p = 3,5 Pa U <sub>s</sub> = -50 V	WC-Co	480	XRD, XPS	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN	[143]
CAE	Cr	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>		Stahl		DOP, H, SP, ST, Stress, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN	[135]
CAE	Cr	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	I = 74 A p = 1 Pa	Stahl		EDS, GAXRD, GD-OES, H, Raman, REM, SP	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN	[142]
PLD	Cr	NH <sub>3</sub> , N <sub>2</sub>	E/A = 10 J/cm <sup>2</sup>	Si(100) Poliertes Graphit	400	FT-IR, H, RBS, XRD,	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN	[132] , [242]
PLD	Cr	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	E/A = 1,7 J/cm <sup>2</sup> f = 10 Hz p = 0,015 Pa	Si(100)	700	EELS, FE-TEM, FT-IR, H, RBS, REM, XRD	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrN	[145]
PBS	Cr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	P/A = 60 W/cm <sup>2</sup> U <sub>s</sub> = -150 V	Stahl Saphir Si(100)	200	AES, EDS, H, REM, SAM, TEM, XRD	Cr, Cr <sub>2</sub> N	[243]

## 7.6 Literaturtabelle Schichten im System Zirconium-Sauerstoff-Stickstoff

Übersicht über Herstellungsmethoden und Herstellungsparameter mittels PVD-Verfahren von Zr-O-N-Dünnschichten in der Literatur. Eine Übersicht der Abkürzungen findet sich im Abkürzungsverzeichnis des Anhangs.

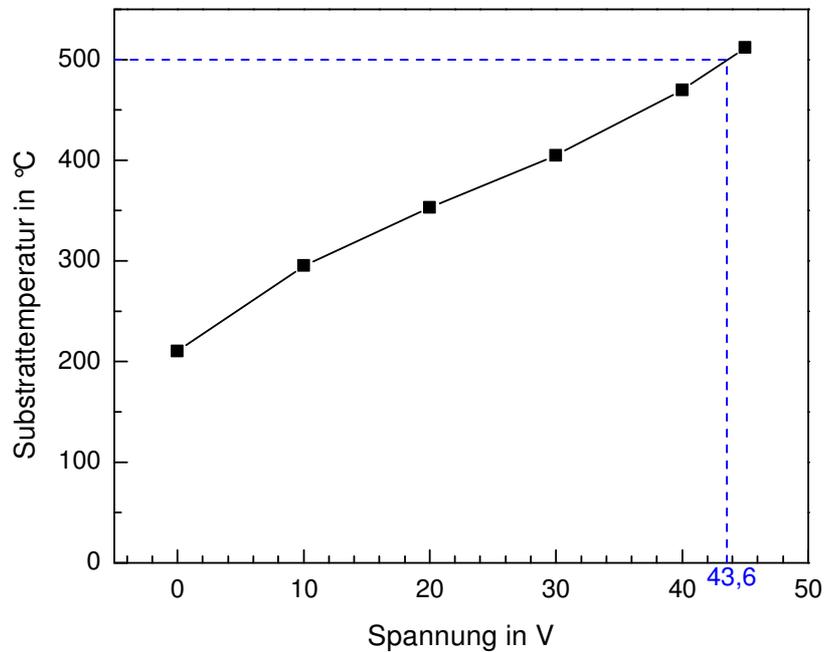
Verf.	Kath.	Gas	Plasma	Substrat	T <sub>s</sub> in °C	Charakt. methoden	Phase	Ref.
HF	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	P = 200 W p = 3 Pa $\Phi_{Ar+N_2+O_2} = 10,2$ sccm $\Phi_{Ar} = 0 - 9,75$ sccm $\Phi_{N_2} = 0,25 - 10$ sccm $\Phi_{O_2} = 0,2$ sccm	Si(100)	<80	GIXRD, SIMS, SP, XPS	c-ZrO <sub>2</sub> ZrN	[244]
HF	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	p = 0,4 Pa $\Phi_{Ar} = 100$ sccm $\Phi_{N_2+O_2} = 0 - 6,5$ sccm U <sub>s</sub> = -75 - 0 V	Glas Si(100) Stahl	300	AFM, GIXRD, H, RBS, REM	ZrO <sub>2</sub> ZrN	[158]
HF	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	p <sub>N<sub>2</sub>+O<sub>2</sub></sub> = 0,02 - 0,05 Pa $\Phi_{Ar} = 100$ sccm $\Phi_{N_2+O_2} = 3,3 - 6,3$ sccm	Stahl	300	AFM, GIXRD, Korrr., OM, RBS, REM	ZrN	[166]
HF	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	$\Phi_{Ar} = 100$ sccm $\Phi_{N_2+O_2} = 0 - 6,5$ sccm U <sub>s</sub> = -75 - 0 V	Stahl mit Zr-HVS.	300	H, OM, Opt., RBS, Stress, XRD	ZrN	[160]
HF	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	P = 800 W P/A = 2,55 W/cm <sup>2</sup> p = 0,4 Pa $\Phi_{Ar} = 100$ sccm $\Phi_{O_2+N_2} = 0,02 - 0,05$ Pa U <sub>s</sub> = -50 V	Stahl mit Zr-HVS	300	GIXRD, RBS, XRD	Zr m-, t-ZrO <sub>2</sub> ZrN	[162]
DC	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	I = 900 mA p = 0,8 Pa $\Phi_{RG} = 3,5$ sccm $\Phi_{O_2} = 0 - 3,5$ sccm	Graphit Stahl	RT	RBS, XRD	ZrO <sub>2</sub> ZrN	[245]
DC	Zr	Ar, Luft	P = 200 W p = 0,13 Pa Luft/Ar = 0,15 - 0,3	Glas Si	RT	FE-SEM, GIXRD, UV-Vis, XPS	ZrO <sub>2</sub> , Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> ZrN	[246]

			$U_s = -50 \text{ V}$						
DC		Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	$p = 0,6 - 1 \text{ Pa}$ $\Phi_{N_2}/\Phi_{O_2} = 0,0025 -$ $0,15 \text{ Pa}$ $U_s = -70 - 0 \text{ V}$	Glas Inconel Si Stahl	150 – 300	AFM, EDX, REM	m- ZrO <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub>	[247]	
DC	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	$I/A = 100 \text{ A/m}^2$ $p = 0,4 - 0,5 \text{ Pa}$ $\Phi_{Ar} = 60 \text{ sccm}$ $\Phi_{N_2} = 10 \text{ sccm}$ $\Phi_{O_2} = 0 - 3 \text{ sccm}$	Stahl	200	H, PIXE, RBS, XRD	Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> ZrN o- Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	[163]	
DC	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	$I = 1,5 \text{ A}$ $P = 540 - 600 \text{ W}$ $p_{Ar} = 0,2 \text{ Pa}$ $p_{N_2} = 0,24 \text{ Pa}$ $\Phi_{Ar} = 5,9 \text{ sccm}$ $\Phi_{N_2} = 2,8 \text{ sccm}$ $\Phi_{O_2} = 0,25 - 2 \text{ sccm}$	Si(100)	400	ESMA, WDS, XRD	ZrN	[168]	
DC	Zr	Ar, He, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	$P = 150 \text{ W}$ $\Phi_{Ar} = 10 \text{ sccm}$ $\Phi_{He} = 10 \text{ sccm}$ $\Phi_{N_2} = 40 \text{ sccm}$ $\Phi_{O_2} = 1,3 - 8,8 \text{ sccm}$	Glas	500	AFM, CA, EDX, SP, UV- Vis-NIR, XPS, XRD	m- ZrO <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub>	[248]	
DC	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	$P = 500 \text{ W}$ $p = 0,33 \text{ Pa}$ $\Phi_{N_2} = 0 - 5,5 \text{ sccm}$ $\Phi_{O_2} = 0 - 5,5 \text{ sccm}$	Glas		AFM, EDX, Opt., REM, SP, XRD	m-, o- ZrO <sub>2</sub> ZrN	[165]	
DC	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	$I/A = 100 \text{ A/m}^2$ $p = 0,4 \text{ Pa}$ $\Phi_{N_2}/\Phi_{O_2} = 19/1$ $\Phi_{O_2+N_2} = 5,5 - 16 \text{ sccm}$	Stahl		AFM, EIS, RBS, REM, Tribo, XRD	m- ZrO <sub>2</sub> CrN	[161]	
DC	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	$\Phi_{Ar} = 60 \text{ sccm}$	Glas Si(100)		RBS, XPS, XRD	ZrO <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> ZrN Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	[249]	
DC			s. [160]	Glas Si Stahl		Raman, RBS, XRD	Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> ZrN o- Zr <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	[250]	

DC UBM	Zr	Ar, Luft	I = 170 mA P = 340 W $\Phi_{Ar} = 9$ sccm $\Phi_{Luft} = 3$ sccm	Stahl	RT	AFM, Korr., REM, XPS, XRD	m- ZrO <sub>2</sub> ZrO <sub>x</sub> N <sub>y</sub>	[251]
DC UBM	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	I = 0,55 A p = 0,16 – 0,187 Pa $\Phi_{Ar} = 35$ sccm $\Phi_{N_2} = 5$ sccm $\Phi_{O_2} = 0,13 – 1,5$ sccm U <sub>S</sub> = -90 V	p-Typ Si(100)	300	AES, AFM, FEG-SEM, GIXRD, RBS, Stress, Synchrotron, XRD	m-, c- ZrO <sub>2</sub> , Zr <sub>2</sub> ON <sub>2</sub> ZrN	[169]
DC gepulst	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	P = 550 W p <sub>O2</sub> = 0,05 Pa c <sub>2</sub> = 0,03 – 0,98	Glas Si<100>	RT	EDX, VASE, XRD	o-ZrO <sub>2</sub> ZrON	[252]
CAE	Zr	Luft	$\Phi_{Luft} = 10 – 70$ sccm U <sub>S</sub> = 200 V	Glas Si(100) Zr HVS	RT	EDS, GIXRD, H, Stress, UV-Vis, XPS	ZrO ZrN	[172]
CAE	Zr	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	I = 140 A p <sub>N2</sub> = 0,08 Pa $\Phi_{O_2} = 0 – 60$ sccm	Glas Si(111)	200	REM, SMP, XRD	m-, t- ZrO <sub>2</sub> ZrN	[171]
HCD-IP	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	p <sub>tot</sub> = 0,213 – 0,24 Pa $\Phi_{Ar} = 10,4$ sccm $\Phi_{N_2} = 17,5$ sccm $\Phi_{O_2} = 2 - 8$ sccm U <sub>S</sub> = -60 V	p-Typ Si(100)	450	AFM, FEG- SEM, H, XPS, XRD	m- ZrO <sub>2</sub> ZrN	[159]
HCD-IP	Zr	Ar, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	p <sub>tot</sub> = 0,213 – 0,24 Pa $\Phi_{Ar} = 10,4$ sccm $\Phi_{N_2} = 17,5$ sccm $\Phi_{O_2} = 0 - 10$ sccm	Stahl	450	AES, GIXRD, H, Korr., RBS, REM, Stress, XPS, XRD	m- ZrO <sub>2</sub> ZrN	[164]
HCD-IP	Zr	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>	P = 6000 W p <sub>tot</sub> = 0,213 – 0,24 Pa $\Phi_{N_2} = 17,5$ sccm $\Phi_{O_2} = 0 - 8$ sccm U <sub>S</sub> = -60 V	Si(100)	450	AES, FEG- SEM, FPP, H, RBS, Stress, XRD		[170]

## 7.7 Temperatur-Kalibrierungskurve

Abscheideparameter: P = 500 W, p = 0,4 Pa (in Ar/O<sub>2</sub>-Atmosphäre (80/20))



## 7.8 Übersicht über die Standards für die Elektronenstrahlmikroanalyse

Element	Standard	Reinheitsgrad und Hersteller (soweit verfügbar)
Cr	Cr	Reinelementstandard von Geller Microanalytical Laboratory (Boston)
Zr	Zr	Reinelementstandard
O	YiG	Yttrium-Eisen-Granat-Einkristall (Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> ) Analyse vom Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik: Y-35,8; Fe-37,5; Si-0,2; Pb-0,7; O-25,8 [Gew.-%]
N	TiN	21,1 N; 1,1%O; 0,14%C; Rest Ti [Gew.-%]
Ar	ArSi	gesputterte polykristalline Si-Schicht auf Si Analyse vom Fraunhofer Institut für Schicht- und Oberflächentechnik: Ar 9,9 wt% +/- 0,3; Rest Si [Gew.-%]
C	TiC	19,6 C; 0,4 N; 0,42 O; Rest Ti [Gew.-%]

## 7.9 Ergänzung zu Kapitel 4.2.2 (Einfluss der Substratvorspannung)

### 7.9.1 Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 2 und 4

#### a) Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 2

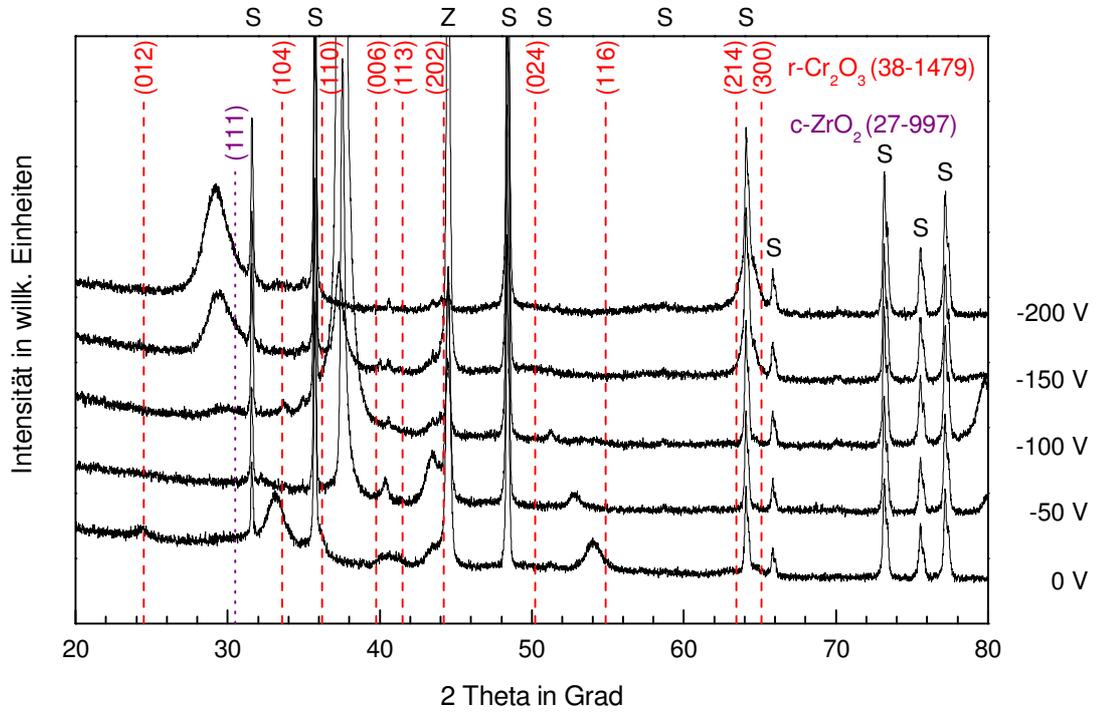
Chem. Zusammensetzung in At.-%		DC-Anteil der Substratvorspannung				
		0 V	-50 V	-100 V	-150 V	-200 V
Chem. Element	Cr	25,6	23,3	21,5	20,4	17,9
	Zr	12,3	13,7	14,8	16,2	17,8
	O	61,0	60,7	61,7	61,0	61,1
	Rest (Ar + C + N)	1,1	2,4	2,0	2,4	3,1
Konzentrations- verhältnis	(Cr + Zr)/O	0,62	0,61	0,59	0,60	0,58
	Cr/(Cr + Zr)	0,67	0,63	0,59	0,56	0,50

#### b) Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 4

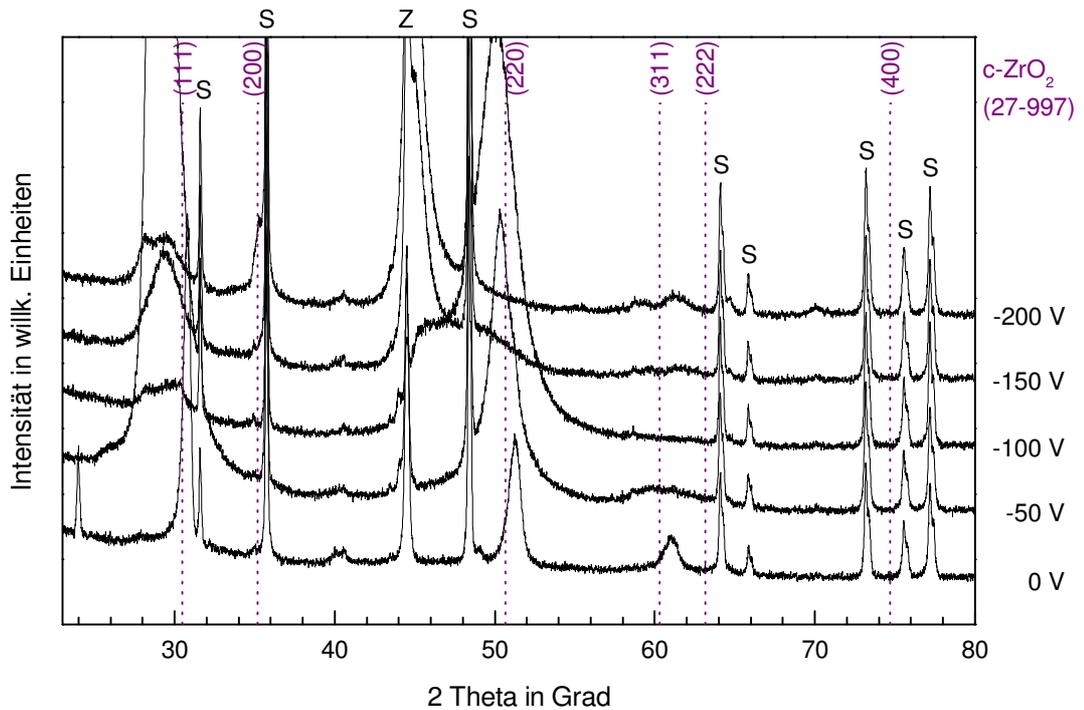
Chem. Zusammensetzung in At.-%		DC-Anteil der Substratvorspannung				
		0 V	-50 V	-100 V	-150 V	-200 V
Chem. Element	Cr	13,1	9,1	8,1	4,6	2,0
	Zr	23,6	24,8	26,0	28,7	32,1
	O	62,1	63,0	60,3	61,5	61,5
	Rest (Ar + C + N)	1,1	3,3	5,6	5,2	4,3
Konzentrations- verhältnis	(Cr + Zr)/O	0,59	0,54	0,57	0,54	0,55
	Cr/(Cr + Zr)	0,36	0,27	0,24	0,14	0,60

## 7.9.2 Röntgendiffraktogramme der Schichten von Position 2, 4 und 5

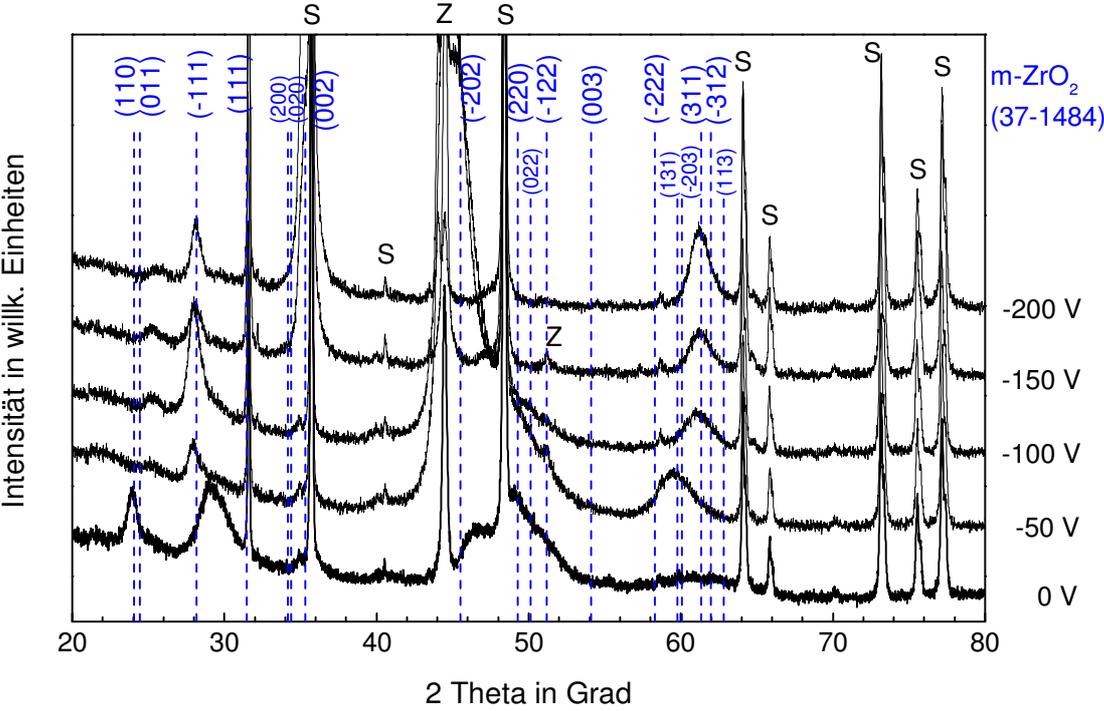
### a) Röntgendiffraktogramm der Schichten von Position 2



### b) Röntgendiffraktogramm der Schichten von Position 4



c) Röntgendiffraktogramm der Schichten von Position 5



## 7.10 Ergänzung zu Kapitel 4.3.1 (Einfluss des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss bei konstantem Druck)

### 7.10.1 Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 2 und 4

#### a) Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 2

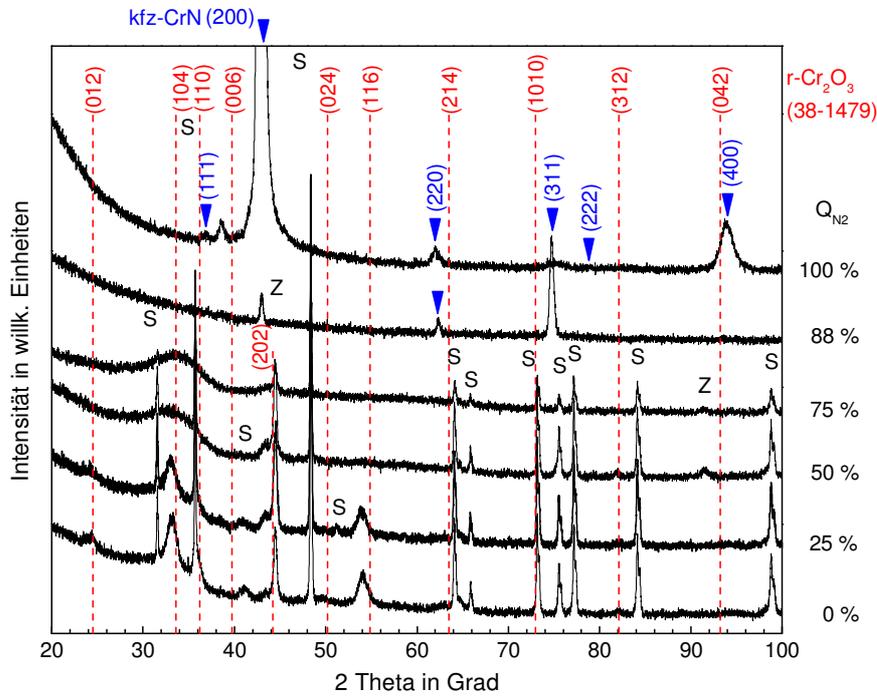
Chem. Zusammensetzung in At.-%		Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss $Q_{N_2}$					
		0 %	25 %	50 %	75 %	88 %	100 %
Chem. Elemente	Cr	26,3	25,6	23,6	30,0	46,3	53,9
	Zr	11,8	12,2	12,1	7,9	6,4	6,6
	O	60,8	61,0	62,3	60,0	7,2	0,7
	N	0,3	0,6	1,0	1,8	39,2	38,2
	Rest (Ar + C)	1,1	0,6	1,1	0,3	1,0	0,7
Konzentrations- verhältnis	$(Cr + Zr)/(O + N)$	0,62	0,61	0,56	0,61	1,14	1,55
	$Cr/(Cr + Zr)$	0,69	0,68	0,66	0,79	0,88	0,98

#### b) Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 4

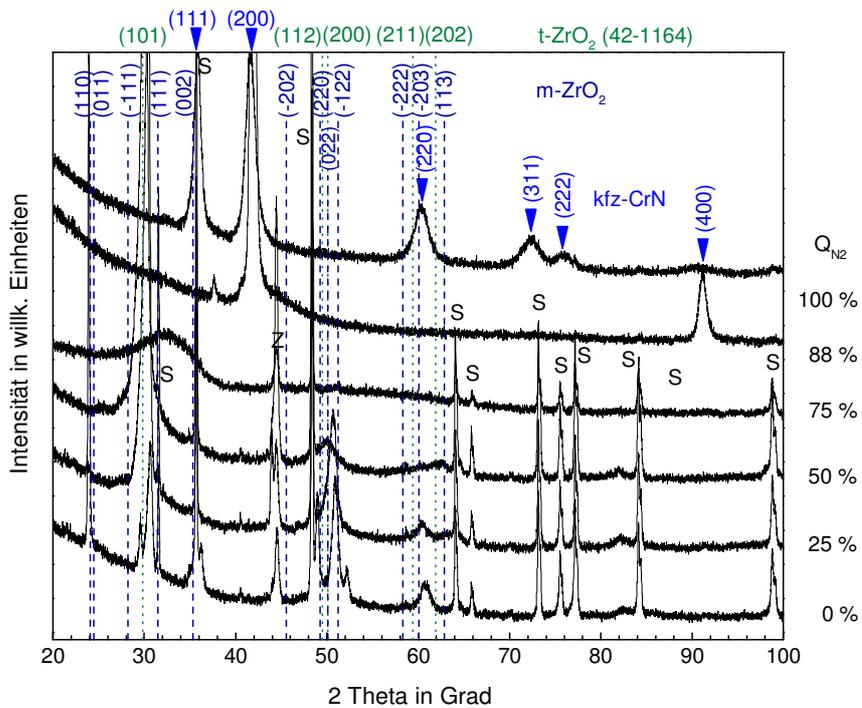
Chem. Zusammensetzung in At.-%		Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss $Q_{N_2}$					
		0 %	25 %	50 %	75 %	88 %	100 %
Chem. Elemente	Cr	12,7	12,8	11,8	17,8	33,2	34,8
	Zr	23,6	23,4	22,4	17,8	18,1	19,3
	O	62,5	62,5	63,6	61,3	6,8	2,6
	N	0,4	0,7	1,1	2,6	40,4	42,3
	Rest (Ar + C)	1,3	0,6	1,1	0,5	1,5	1,1
Konzentrations- verhältnis	$(Cr + Zr)/(O + N)$	0,58	0,57	0,53	0,56	1,09	1,20
	$Cr/(Cr + Zr)$	0,35	0,35	0,34	0,50	0,65	0,64

## 7.10.2 Röntgendiffraktogramme der Schichten von Position 2 und 4

### a) Röntgendiffraktogramm der Schichten von Position 2



### b) Röntgendiffraktogramm der Schichten von Position 4



## 7.11 Ergänzung zu Kapitel 4.3.2 (Einfluss des Stickstoffanteils im Reaktivgasfluss bei steigendem Druck)

### 7.11.1 Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 2 und 4

#### a) Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 2

Chem. Zusammensetzung in At.-%		Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss $Q_{N_2}$					
		0 %	25 %	50 %	75 %	88 %	92 %
Chem. Element	Cr	26,3	26,1	25,8	25,3	26,9	27,1
	Zr	11,8	11,6	12,0	11,7	10,8	9,7
	O	60,8	61,1	59,9	59,1	56,6	57,3
	N	0,3	0,6	1,4	3,2	4,3	5,1
	Rest (Ar + C)	1,1	0,6	1,0	0,8	1,1	0,9
Konzentrations- verhältnis	$(Cr+Zr)/(O+N)$	0,62	0,61	0,62	0,60	0,62	0,59
	$Cr/(Cr+Zr)$	0,69	0,69	0,68	0,68	0,71	0,74

#### b) Chemische Zusammensetzung der Schichten von Position 4

Chem. Zusammensetzung in At.-%		Stickstoffanteil im Reaktivgasfluss $Q_{N_2}$					
		0 %	25 %	50 %	75 %	88 %	92 %
Chem. Element	Cr	12,7	12,3	12,2	12,2	12,1	12,5
	Zr	23,6	23,8	24,3	22,9	23,4	21,9
	O	62,5	62,7	61,4	60,3	59,2	60,3
	N	0,4	0,7	1,5	2,7	4,4	5,0
	Rest (Ar + C)	1,3	0,4	0,5	1,8	1,0	0,4
Konzentrations- verhältnis	$(Cr+Zr)/(O+N)$	0,58	0,57	0,58	0,56	0,56	0,53
	$Cr/(Cr+Zr)$	0,35	0,34	0,33	0,35	0,34	0,36



## 7.12 Werte der Indizes in den Summenformeln

### 7.12.1 Rhomboedrische Phase

a) Wertangaben der Indizes in den Summenformeln für Schichten im System Cr-Zr-O

Prozessparameter und Probenpositionierung			$r-(Cr_x,Zr_{1-x})_{2-\epsilon}(O_y,N_{1-y})_{3+\delta}$			
			x	$\epsilon$	$\delta$	y
Proben aus Kapitel 4.2.1	$T_S = 500\text{ °C}$ , $p = 0,4\text{ Pa}$ , $U_B = 0\text{ V}$	Position 1	0,77	0,09	0,04	1
		Position 2	0,68	0,07	0,05	1
Proben aus Kapitel 0	$U_B = 0\text{ V}$	Position 1	0,77	0,12	0,04	1
	$U_B = -50\text{ V}$	Position 1	0,74	0,12	0,02	1
	$U_B = -100\text{ V}$	Position 1	0,71	0,14	0,05	1
Proben aus Kapitel 4.2.3	$T_S = 500\text{ °C}$ $p = 0,4\text{ Pa}$ , $U_B = 0\text{ V}$	Position 1	0,76	0,05	-0,02	1

b) Wertangaben der Indizes in den Summenformeln für Schichten im System Cr-Zr-O-N

Prozessparameter und Probenpositionierung			$r-(Cr_x,Zr_{1-x})_{2-\epsilon}(O_y,N_{1-y})_{3+\delta}$			
			x	$\epsilon$	$\delta$	y
Proben aus Kapitel 4.3.1	$Q_{N_2} = 25\%$	Position 1	0,76	0,09	0,06	0,99
		Position 2	0,68	0,11	0,10	0,98
	$Q_{N_2} = 50\%$	Position 1	0,77	0,10	0,04	0,99
		$Q_{N_2} = 75\%$	Position 1	0,86	0	-0,05
Proben aus Kapitel 4.3.2	$Q_{N_2} = 25\%$	Position 1	0,77	0,09	0,05	0,99
		Position 2	0,69	0,12	0,09	0,99
	$Q_{N_2} = 50\%$	Position 1	0,77	0,08	0,04	0,98
		Position 2	0,68	0,11	0,07	0,98
	$Q_{N_2} = 75\%$	Position 1	0,78	0,13	0,10	0,95
	$Q_{N_2} = 88\%$	Position 1	0,80	0,14	0,11	0,93
$Q_{N_2} = 92\%$	Position 1	0,82	0,13	0,10	0,92	

## 7.12.2 Kubische Phase

a) Wertangaben der Indizes in den Summenformeln für Schichten im System Cr-Zr-O

Prozessparameter und Probenpositionierung			c-(Zr <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>1+ε</sub> (O <sub>y</sub> N <sub>1-y</sub> ) <sub>2-δ</sub>			
			x	ε	δ	y
Proben aus Kapitel 4.2.1	T <sub>S</sub> = 500 °C, p = 0,4 Pa, U <sub>B</sub> = 0 V	Position 3	0,47	0,12	0,14	1
Proben aus Kapitel 0 T <sub>S</sub> = 500 °C, p = 0,4 Pa	U <sub>B</sub> = 0 V	Position 3	0,47	0,11	0,15	1
	U <sub>B</sub> = -50 V	Position 3	0,51	0,09	0,16	1
	U <sub>B</sub> = -100 V	Position 3	0,55	0,09	0,17	1
	U <sub>B</sub> = -150 V	Position 3	0,62	0,05	0,14	1
	U <sub>B</sub> = -200 V	Position 3	0,66	0,05	0,16	1
Proben aus Kapitel 4.2.3 p = 0,4 Pa, U <sub>B</sub> = 0 V	T <sub>S</sub> = 500 °C	Position 3	0,47	0,11	0,16	1

b) Wertangaben der Indizes in den Summenformeln für Schichten im System Cr-Zr-O-N

Prozessparameter und Probenpositionierung			c-(Zr <sub>x</sub> Cr <sub>1-x</sub> ) <sub>1+ε</sub> (O <sub>y</sub> N <sub>1-y</sub> ) <sub>2-δ</sub>			
			x	ε	δ	y
Proben aus Kapitel 4.3.1 T <sub>S</sub> = 500 °C, p = 0,4 Pa, U <sub>B</sub> = 0 V	Q <sub>N2</sub> = 25 %	Position 3	0,48	0,12	0,15	0,99
Proben aus Kapitel 4.3.2 T <sub>S</sub> = 500 °C, p = 0,4 Pa	Q <sub>N2</sub> = 25 %	Position 3	0,47	0,11	0,14	0,99
	Q <sub>N2</sub> = 50 %	Position 3	0,48	0,11	0,12	0,98
	Q <sub>N2</sub> = 75 %	Position 4	0,65	0,05	0,11	0,96
	Q <sub>N2</sub> = 88 %	Position 4	0,66	0,06	0,09	0,93

### 7.12.3 Chromnitrid-basierte Phase

Prozessparameter und Probenpositionierung			kfz-(Cr <sub>x</sub> Zr <sub>1-x</sub> ) <sub>1+ε</sub> (N <sub>y</sub> O <sub>1-y</sub> ) <sub>1-δ</sub>			
			x	ε	δ	y
Proben aus Kapitel 4.3.1 T <sub>S</sub> = 500 °C, p = 0,4 Pa, U <sub>B</sub> = 0 V	Q <sub>N2</sub> = 88 %	Position 1	0,92	0,04	0,06	0,76
		Position 2	0,88	0,05	0,07	0,84
		Position 3	0,78	0,09	0,12	0,87
		Position 4	0,65	0,03	0,06	0,86
		Position 5	0,52	0,03	0,06	0,87
	Q <sub>N2</sub> = 100 %	Position 1	0,93	0,30	0,32	1
		Position 2	0,89	0,21	0,22	0,98
		Position 3	0,79	0,12	0,13	1
		Position 4	0,64	0,08	0,10	0,94
		Position 5	0,5	0,09	0,09	0,96



## Literaturverzeichnis

- [1] M. Schwartz, *New materials, processes, and methods technology*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2006.
- [2] G. V. Samsonov, *The oxide handbook / ed. by G. V. Samsonov. Transl. from Russian, 2. ed. / XVII*. New York : IFI/Plenum, 1982.
- [3] H. Salmang-Scholze, *Keramik, 7.*, Vollst. Neubearb. und Aufl. Berlin: Springer, 2007.
- [4] „AMPERIT Oxide“, *Oxidhaltige thermische Spritzpulver - H.C. Starck*. [Online]. Verfügbar unter:  
[https://www.hcstarck.com/de/produkte/amperitreg\\_thermische\\_spritzpulver/oxide.html](https://www.hcstarck.com/de/produkte/amperitreg_thermische_spritzpulver/oxide.html). [Zugegriffen: 05-Aug-2016].
- [5] „Chromium Oxide Powder“, *Chromium Oxide Powder (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*. [Online]. Verfügbar unter:  
<http://www.reade.com/products/chromium-oxide-powder-cr2o3>. [Zugegriffen: 05-Aug-2016].
- [6] H. Okamoto, „Cr-O (chromium-oxygen)“, *JPE*, Bd. 18, Nr. 4, S. 402, Aug. 1997.
- [7] M. Kowalski und P. J. Spencer, „Thermodynamic reevaluation of the Cr-O, Fe-O and Ni-O systems: Remodelling of the liquid, BCC and FCC phases“, *Calphad*, Bd. 19, Nr. 3, S. 229–243, Sep. 1995.
- [8] E. Povoden, A. Nicholas Grundy, und L. J. Gauckler, „Thermodynamic reassessment of the Cr–O system in the framework of solid oxide fuel cell (SOFC) research“, *J Phys Equil and Diff*, Bd. 27, Nr. 4, S. 353–362, Aug. 2006.
- [9] P. Villars und H. Okamoto, Hrsg., *Cr-O Binary Phase Diagram 60-75 at.% O: Datasheet from "LINUS PAULING FILE Multinaries Edition – 2012" in SpringerMaterials* ([http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0907179](http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0907179)). Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan.
- [10] „Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. [Online]. Verfügbar unter:  
<http://kinetics.nist.gov/janaf/html/Cr-014.html>. [Zugegriffen: 09-Okt-2012].
- [11] Y. Wang, H. Fang, C. L. Zacherl, Z. Mei, S. Shang, L.-Q. Chen, P. D. Jablonski, und Z.-K. Liu, „First-principles lattice dynamics, thermodynamics, and elasticity of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, *Surf. Sci.*, Bd. 606, Nr. 17–18, S. 1422–1425, Sep. 2012.
- [12] X. Pang, K. Gao, und A. A. Volinsky, „Microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings“, *J. Mater. Res.*, Bd. 22, Nr. 12, S. 3531–3537, 2007.
- [13] M. de Jong, W. Chen, T. Angsten, A. Jain, R. Notestine, A. Gamst, M. Sluiter, C. Krishna Ande, S. van der Zwaag, J. J. Plata, C. Toher, S. Curtarolo, G. Ceder, K. A. Persson, und M. Asta, „Charting the complete elastic properties of inorganic crystalline compounds“, *Sci. Data*, Bd. 2, S. 150009, März 2015.
- [14] R. D. Shannon und C. T. Prewitt, „Effective ionic radii in oxides and fluorides“, *Acta Cryst. B*, Bd. 25, Nr. 5, S. 925–946, 1969.
- [15] T. Hahn und International Union of Crystallography, Hrsg., *Space-group symmetry*, 5. ed., Reprinted with corrections. Dordrecht: Springer, 2005.
- [16] W. Kleber, H.-J. Bausch, J. Bohm, und D. Klimm, *Einführung in die Kristallographie*, 19., Aufl. München: Oldenbourg Verlag, 2010.
- [17] L. W. Finger und R. M. Hazen, „Crystal structure and isothermal compression of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to 50 kbars“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 51, Nr. 10, S. 5362–5367, Okt. 1980.

- [18] R.E. Newnham und Y.M. De Haan, „Refinement of the  $\alpha$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  and  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  structures“, *Z. Kristallogr.*, Bd. 117, Nr. 2–3, S. 235–237, Aug. 1962.
- [19] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2. ed. Wiley, 1963.
- [20] T. R. Hart, R. L. Aggarwal, und B. Lax, in *Proc. Int. Conf. on Light Scattering Solids*, Paris, 1971, S. 174–179.
- [21] J. Mougín, T. Le Bihan, und G. Lucazeau, „High-pressure study of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  obtained by high-temperature oxidation by X-ray diffraction and Raman spectroscopy“, *J. Phys. Chem. Solids*, Bd. 62, Nr. 3, S. 553–563, März 2001.
- [22] S.-H. Shim, T. S. Duffy, R. Jeanloz, C.-S. Yoo, und V. Iota, „Raman spectroscopy and x-ray diffraction of phase transitions in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  to 61 GPa“, *Phys. Rev. B*, Bd. 69, Nr. 14, S. 144107, Apr. 2004.
- [23] B. Bhushan und S. Gray, „Static evaluation of surface coatings for compliant gas bearings in an oxidizing atmosphere to 650°C“, *Thin Solid Films*, Bd. 53, Nr. 3, S. 313–331, Sep. 1978.
- [24] B. Bhushan, G. S. A. M. Theunissen, und X. Li, „Tribological studies of chromium oxide films for magnetic recording applications“, *Thin Solid Films*, Bd. 311, Nr. 1–2, S. 67–80, Dez. 1997.
- [25] A. S. Kao, M. F. Doerner, und V. J. Novotny, „Processing effects on the tribological characteristics of reactively sputtered chromium oxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) overcoat films“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 66, Nr. 11, S. 5315, Dez. 1989.
- [26] J. M. Andersson, Z. Czigány, P. Jin, und U. Helmersson, „Microstructure of  $\alpha$ -alumina thin films deposited at low temperatures on chromia template layers“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 22, Nr. 1, S. 117–121, 2004.
- [27] K. Pedersen, J. Bøttiger, M. Sridharan, M. Sillassen, und P. Eklund, „Texture and microstructure of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$  thin films deposited by reactive inductively coupled plasma magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 518, Nr. 15, S. 4294–4298, Mai 2010.
- [28] P. Hones, M. Diserens, und F. Lévy, „Characterization of sputter-deposited chromium oxide thin films“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 120–121, S. 277–283, Nov. 1999.
- [29] X. Pang, K. Gao, F. Luo, H. Yang, L. Qiao, Y. Wang, und A. A. Volinsky, „Annealing effects on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings“, *Thin Solid Films*, Bd. 516, Nr. 15, S. 4685–4689, Juni 2008.
- [30] S.-Y. Jeong, J.-B. Lee, H. Na, und T.-Y. Seong, „Epitaxial growth of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  thin film on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001) substrate by radio frequency magnetron sputtering combined with rapid-thermal annealing“, *Thin Solid Films*, Bd. 518, Nr. 17, S. 4813–4816, Juni 2010.
- [31] H. C. Barshilia und K. S. Rajam, „Growth and characterization of chromium oxide coatings prepared by pulsed-direct current reactive unbalanced magnetron sputtering“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 255, Nr. 5, Part 2, S. 2925–2931, Dez. 2008.
- [32] J. Lin und W. D. Sproul, „Structure and properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coatings deposited using DCMS, PDCMS, and DOMS“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 276, S. 70–76, Aug. 2015.
- [33] B. Bhushan, „Development of r.f. sputtered chromium oxide coating for wear application“, *Thin Solid Films*, Bd. 64, Nr. 2, S. 231–241, Dez. 1979.
- [34] B. Bhushan, „Characterization of r.f.-sputter-deposited chromium oxide films“, *Thin Solid Films*, Bd. 73, Nr. 2, S. 255–265, Nov. 1980.
- [35] T.-G. Wang, D. Jeong, S.-H. Kim, Q. Wang, D.-W. Shin, S. Melin, S. Iyengar, und K. H. Kim, „Study on nanocrystalline  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  films deposited by arc ion plating: I. composition, morphology, and microstructure analysis“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 206, Nr. 10, S. 2629–2637, Jan. 2012.

- [36] T.-G. Wang, D. Jeong, Y. Liu, Q. Wang, S. Iyengar, S. Melin, und K. H. Kim, „Study on nanocrystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by arc ion plating: II. Mechanical and tribological properties“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 206, Nr. 10, S. 2638–2644, Jan. 2012.
- [37] N. He, H. Li, L. Ji, X. Liu, H. Zhou, und J. Chen, „Toughness measurement and toughening mechanisms of arc ion plating Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films treated by annealing“, *Ceram. Int.*, Bd. 41, Nr. 8, S. 9534–9541, Sep. 2015.
- [38] A. Tarre, J. Aarik, H. Mändar, A. Niilisk, R. Pärna, R. Rammula, T. Uustare, A. Rosental, und V. Sammelseg, „Atomic layer deposition of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films: Effect of crystallization on growth and properties“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 254, Nr. 16, S. 5149–5156, Juni 2008.
- [39] P. M. Sousa, A. J. Silvestre, N. Popovici, und O. Conde, „Morphological and structural characterization of CrO<sub>2</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by Laser-CVD“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 247, Nr. 1–4, S. 423–428, Juli 2005.
- [40] P. M. Sousa, A. J. Silvestre, und O. Conde, „Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films grown at room temperature by low pressure laser chemical vapour deposition“, *Thin Solid Films*, Bd. 519, Nr. 11, S. 3653–3657, März 2011.
- [41] T. Ivanova, M. Surtchev, und K. Gesheva, „Characterization of CVD Chromium Oxide Thin Films“, *phys. stat. sol. (a)*, Bd. 184, Nr. 2, S. 507–513, Apr. 2001.
- [42] I. Shimizu, M. Shizukuishi, und E. Inoue, „Solid-state electrochromic device consisting of amorphous WO<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 50, Nr. 6, S. 4027, 1979.
- [43] A. P. Schuster, D. Nguyen, und O. Caporaletti, „Solid state electrochromic infrared switchable windows“, *Solar Energy Mater.*, Bd. 13, Nr. 2, S. 153–160, Feb. 1986.
- [44] D. Munz und T. Fett, *Ceramics Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1999.
- [45] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, und B. C. Muddle, „Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 83, Nr. 3, S. 461–487, 2000.
- [46] „Oxidkeramik – Zirkonoxid (ZrO<sub>2</sub>)“, *Oxidkeramik – Zirkonoxid (ZrO<sub>2</sub>)*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.ceramtec.de/werkstoffe/zirkonoxid/>. [Zugegriffen: 05-Aug-2016].
- [47] „Gas Turbine Coatings“, *Gas Turbine Coatings - Sulzer*. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.sulzer.com/de/Products-and-Services/Turbomachinery-Services/Repair-Services/Coatings/Gas-Turbine-Coatings?languageswitch=true>. [Zugegriffen: 05-Aug-2016].
- [48] C. Wang, M. Zinkevich, und F. Aldinger, „On the thermodynamic modeling of the Zr–O system“, *Calphad*, Bd. 28, Nr. 3, S. 281–292, Sep. 2004.
- [49] J. P. Abriata, J. Garcés, und R. Versaci, „The O–Zr (Oxygen-Zirconium) system“, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Bd. 7, Nr. 2, S. 116–124, Apr. 1986.
- [50] H. Okamoto, „O-Zr (Oxygen-Zirconium)“, *J Phys Equil and Diff*, Bd. 28, Nr. 5, S. 498–498, Okt. 2007.
- [51] J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, und D. R. Clarke, „The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 92, Nr. 9, S. 1901–1920, Sep. 2009.
- [52] B. Puchala und A. Van der Ven, „Thermodynamics of the Zr-O system from first-principles calculations“, *Phys. Rev. B*, Bd. 88, Nr. 9, Sep. 2013.
- [53] E. H. Kisi und C. J. Howard, „Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation“, *Key Eng. Mater.*, Bd. 153–154, S. 1–36, 1998.
- [54] D. K. Smith und H. W. Newkirk, „The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO<sub>2</sub>) and its Relation to the Polymorphism of ZrO<sub>2</sub>“, *Acta Cryst.*, Bd. 18, S. 983–991, 1965.
- [55] G. Teufer, „The crystal structure of tetragonal ZrO<sub>2</sub>“, *Acta Cryst.*, Bd. 15, S. 1187, 1962.

- [56] „ZrO<sub>2</sub>“, *NIST-JANAF Thermochemical Tables*. [Online]. Verfügbar unter: <http://kinetics.nist.gov/janaf/html/O-052.html>. [Zugegriffen: 09-Okt-2012].
- [57] F. F. Lange, „Transformation toughening“, *J. Mater. Sci.*, Bd. 17, Nr. 1, S. 225–234, Jan. 1982.
- [58] H. Holleck, „Material selection for hard coatings“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 4, Nr. 6, S. 2661–2669, 1986.
- [59] W. Schatt, K.-P. Wieters, und B. Kieback, *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. Berlin: Springer, 2007.
- [60] T. Hahn und International Union of Crystallography, *International tables for crystallography*. Chichester: Published for the International Union of Crystallography by John Wiley, 2010.
- [61] E. C. Subbarao, H. S. Maiti, und K. K. Srivastava, „Martensitic transformation in zirconia“, *phys. stat. sol. (a)*, Bd. 21, Nr. 1, S. 9–40, Jan. 1974.
- [62] V. G. Keramidas und W. B. White, „Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO<sub>2</sub>“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 57, Nr. 1, S. 22–24, Jan. 1974.
- [63] C. H. Perry, F. Lu, D. W. Liu, und B. Alzyab, „Phonons and phase transitions in zirconia“, *J. Raman Spectrosc.*, Bd. 21, Nr. 9, S. 577–584, Sep. 1990.
- [64] D. P. C. Thackeray, „The Raman spectrum of zirconium dioxide“, *Spectrochim. Acta, Part A*, Bd. 30, Nr. 2, S. 549–550, Feb. 1974.
- [65] C. M. Phillippi und K. S. Mazdiyasni, „Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 54, Nr. 5, S. 254–258, Mai 1971.
- [66] C. Carlone, „Raman spectrum of zirconia-hafnia mixed crystals“, *Phys. Rev. B*, Bd. 45, Nr. 5, S. 2079–2084, Feb. 1992.
- [67] B.-K. Kim und H. Hamaguchi, „Mode Assignments of the Raman Spectrum of Monoclinic Zirconia by Isotopic Exchange Technique“, *Phys. Status Solidi B*, Bd. 203, Nr. 2, S. 557–563, Okt. 1997.
- [68] P. E. Quintard, P. Barbéris, A. P. Mirgorodsky, und T. Merle-Méjean, „Comparative Lattice-Dynamical Study of the Raman Spectra of Monoclinic and Tetragonal Phases of Zirconia and Hafnia“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 85, Nr. 7, S. 1745–1749, Juli 2002.
- [69] P. Bouvier und G. Lucazeau, „Raman spectra and vibrational analysis of nanometric tetragonal zirconia under high pressure“, *J. Phys. Chem. Solids*, Bd. 61, Nr. 4, S. 569–578, Apr. 2000.
- [70] R. C. Garvie, R. H. Hannink, und R. T. Pascoe, „Ceramic steel?“, *Nature*, Bd. 258, Nr. 5537, S. 703–704, Dez. 1975.
- [71] P. M. Kelly und L. R. Francis Rose, „The martensitic transformation in ceramics — its role in transformation toughening“, *Prog. Mater. Sci.*, Bd. 47, Nr. 5, S. 463–557, Jan. 2002.
- [72] T. K. Gupta, F. F. Lange, und J. H. Bechtold, „Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase“, *J. Mater. Sci.*, Bd. 13, Nr. 7, S. 1464–1470, Juli 1978.
- [73] R. M. McMECKING und A. G. Evans, „Mechanics of Transformation-Toughening in Brittle Materials“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 65, Nr. 5, S. 242–246, Mai 1982.
- [74] P. Li, I.-W. Chen, und J. E. Penner-Hahn, „Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 77, Nr. 1, S. 118–128, Jan. 1994.
- [75] P. Li, I.-W. Chen, und J. E. Penner-Hahn, „Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 77, Nr. 5, S. 1281–1288, Mai 1994.

- [76] A. H. Heuer, N. Claussen, W. M. Kriven, und M. Ruhle, „Stability of Tetragonal ZrO<sub>2</sub> Particles in Ceramic Matrices“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 65, Nr. 12, S. 642–650, Dez. 1982.
- [77] P. F. Becher, K. B. Alexander, A. Bleier, S. B. Waters, und W. H. Warwick, „Influence of ZrO<sub>2</sub> Grain Size and Content on the Transformation Response in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (12 mol% CeO<sub>2</sub>) System“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 76, Nr. 3, S. 657–663, März 1993.
- [78] J. Jiang, W. Shen, und J. L. Hertz, „Fabrication of epitaxial zirconia and ceria thin films with arbitrary dopant and host atom composition“, *Thin Solid Films*, Bd. 522, S. 66–70, Nov. 2012.
- [79] S. Sørderby, „Physical Vapor Deposition of Yttria-Stabilized Zirconia and Gadolinia-Doped Ceria Thin Films for Fuel Cell Applications“, Linköping University, 2012.
- [80] S. Sørderby, A. Aijaz, U. Helmersson, K. Sarakinos, und P. Eklund, „Deposition of yttria-stabilized zirconia thin films by high power impulse magnetron sputtering and pulsed magnetron sputtering“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 240, S. 1–6, Feb. 2014.
- [81] S. Sprio, S. Guicciardi, A. Bellosi, und G. Pezzotti, „Yttria-stabilized zirconia films grown by radiofrequency magnetron sputtering: Structure, properties and residual stresses“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 200, Nr. 14–15, S. 4579–4585, Apr. 2006.
- [82] K. Juškevičius, M. Audronis, A. Subačius, R. Drazdys, R. Juškėnas, A. Matthews, und A. Leyland, „High-rate reactive magnetron sputtering of zirconia films for laser optics applications“, *Appl. Phys. A*, Bd. 116, Nr. 3, S. 1229–1240, Sep. 2014.
- [83] M. Guglielmi, „Sol-Gel Coatings on Metals“, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Bd. 8, Nr. 1, S. 443–449, Jan. 1997.
- [84] T. Yamashita, G. L. Chen, J. Shir, und T. Chen, „Sputtered ZrO<sub>2</sub> overcoat with superior corrosion protection and mechanical performance in thin film rigid disk application“, *IEEE Trans. Magn.*, Bd. 24, Nr. 6, S. 2629–2634, Nov. 1988.
- [85] S. Ben Amor, B. Rogier, G. Baud, M. Jacquet, und M. Nardin, „Characterization of zirconia films deposited by r.f. magnetron sputtering“, *Mater. Sci. Eng., B*, Bd. 57, Nr. 1, S. 28–39, Dez. 1998.
- [86] L. Duc Huy, P. Laffez, P. Daniel, A. Jouanneaux, N. The Khoi, und D. Siméone, „Structure and phase component of ZrO<sub>2</sub> thin films studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction“, *Mater. Sci. Eng., B*, Bd. 104, Nr. 3, S. 163–168, Nov. 2003.
- [87] K. Koski, J. Hölsä, und P. Juliet, „Properties of zirconium oxide thin films deposited by pulsed reactive magnetron sputtering“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 120–121, S. 303–312, Nov. 1999.
- [88] Z. Ji, J. A. Haynes, E. Voelkl, und J. M. Rigsbee, „Phase Formation and Stability in Reactively Sputter Deposited Yttria-Stabilized Zirconia Coatings“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 84, Nr. 5, S. 929–936, Mai 2001.
- [89] R. C. Garvie, „The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect“, *J. Phys. Chem.*, Bd. 69, Nr. 4, S. 1238–1243, Apr. 1965.
- [90] M. G. Krishna, K. N. Rao, und S. Mohan, „Optical and structural characterization of evaporated zirconia films“, *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 57, Nr. 6, S. 557–559, Aug. 1990.
- [91] M. Mishra, P. Kuppusami, A. Singh, S. Ramya, V. Sivasubramanian, und E. Mohandas, „Phase evolution in zirconia thin films prepared by pulsed laser deposition“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 258, Nr. 12, S. 5157–5165, Apr. 2012.
- [92] Z. W. Zhao, W. Lei, X. B. Zhang, B. P. Wang, und B. K. Tay, „Nanocrystalline zirconium oxide thin films grown under low pulsed dc voltages“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bd. 42, Nr. 21, S. 215408 ff., Nov. 2009.

- [93] X. Zhao, J. Jin, J.-C. Cheng, J.-W. Lee, K.-H. Wu, und K.-C. Liu, „Effect of pulsed off-times on the reactive HiPIMS preparation of zirconia thin films“, *Vacuum*, Bd. 118, S. 38–42, Aug. 2015.
- [94] J. Vlček, J. Rezek, J. Houška, T. Kozák, und J. Kohout, „Benefits of the controlled reactive high-power impulse magnetron sputtering of stoichiometric ZrO<sub>2</sub> films“, *Vacuum*, Bd. 114, S. 131–141, Apr. 2015.
- [95] H. Tomaszewski, J. Haemers, J. Denul, N. De Roo, und R. De Gryse, „Yttria-stabilized zirconia thin films grown by reactive r.f. magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 287, Nr. 1–2, S. 104–109, Okt. 1996.
- [96] M. Boulouz, A. Boulouz, A. Giani, und A. Boyer, „Influence of substrate temperature and target composition on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films grown by r.f. reactive magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 323, Nr. 1–2, S. 85–92, Juni 1998.
- [97] T. Hirai, K. Teramoto, H. Koike, K. Nagashima, und Y. Tarui, „Initial Stage and Growth Process of Ceria, Yttria-Stabilized-Zirconia and Ceria-Zirconia Mixture Thin Films on Si(100) Surfaces“, *Jpn. J. Appl. Phys.*, Bd. 36, Nr. Part 1, No. 8, S. 5253–5258, Aug. 1997.
- [98] A. Lamperti, E. Cianci, R. Ciprian, D. Sangalli, und A. Debernardi, „Stabilization of tetragonal/cubic phase in Fe doped zirconia grown by atomic layer deposition“, *Thin Solid Films*, Bd. 533, S. 83–87, Apr. 2013.
- [99] A. Portinha, V. Teixeira, J. Carneiro, M. F. Costa, N. P. Barradas, und A. D. Sequeira, „Stabilization of ZrO<sub>2</sub> PVD coatings with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 188–189, S. 107–115, Nov. 2004.
- [100] C. M. Gilmore, C. Quinn, E. F. Skelton, C. R. Gossett, und S. B. Qadri, „Stabilized zirconia–alumina thin films“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 4, Nr. 6, S. 2598–2600, Nov. 1986.
- [101] C. M. Gilmore, C. Quinn, S. B. Qadri, C. R. Gossett, und E. F. Skelton, „Stabilization of tetragonal ZrO<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in reactive magnetron sputtered thin films“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 5, Nr. 4, S. 2085–2087, Juli 1987.
- [102] S. B. Qadri, E. F. Skelton, C. Quinn, und C. Gilmore, „Pressure studies of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films grown by magnetron sputtering“, *Phys. Rev. B*, Bd. 38, Nr. 18, S. 13415–13417, Dez. 1988.
- [103] S. B. Qadri, C. M. Gilmore, C. Quinn, E. F. Skelton, und C. R. Gossett, „Structural stability of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by magnetron sputtering“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 7, Nr. 3, S. 1220–1224, Mai 1989.
- [104] S. B. Qadri, C. M. Gilmore, C. Quinn, E. F. Skelton, und C. R. Gossett, „Phase stability of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films deposited by magnetron sputtering“, *Phys. Rev. B*, Bd. 39, Nr. 9, S. 6234–6237, März 1989.
- [105] D. H. Trinh, T. Kubart, T. Nyberg, M. Ottosson, L. Hultman, und H. Högberg, „Direct current magnetron sputtering deposition of nanocomposite alumina – zirconia thin films“, *Thin Solid Films*, Bd. 516, Nr. 23, S. 8352–8358, Okt. 2008.
- [106] I. Zukerman, V. N. Zhitomirsky, G. Beit-Ya’akov, R. L. Boxman, A. Raveh, und S. K. Kim, „Vacuum arc deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> coatings: arc behavior and coating characteristics“, *J. Mater. Sci.*, Bd. 45, Nr. 23, S. 6379–6388.
- [107] D. H. Trinh, M. Ottosson, M. Collin, I. Reineck, L. Hultman, und H. Högberg, „Nanocomposite Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films grown by reactive dual radio-frequency magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 516, Nr. 15, S. 4977–4982, Juni 2008.
- [108] J. Musil, J. Sklenka, und R. Cerstvy, „Transparent Zr–Al–O oxide coatings with enhanced resistance to cracking“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 206, Nr. 8–9, S. 2105–2109, Jan. 2012.

- [109] J. Musil, J. Sklenka, R. Čerstvý, T. Suzuki, T. Mori, und M. Takahashi, „The effect of addition of Al in ZrO<sub>2</sub> thin film on its resistance to cracking“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 207, S. 355–360, Aug. 2012.
- [110] D. E. Ruddell, B. R. Stoner, und J. Y. Thompson, „Effect of deposition interruption and substrate bias on the structure of sputter-deposited yttria-stabilized zirconia thin films“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 20, Nr. 5, S. 1744–1748, Sep. 2002.
- [111] R. Ruh, K. S. Mazdiyasi, P. G. Valentine, und H. O. Bielstein, „Phase Relations in the System ZrO<sub>2</sub>.Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at Low Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Contents“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 67, Nr. 9, S. C-190-C-192, Sep. 1984.
- [112] D. E. Ruddell, B. R. Stoner, und J. Y. Thompson, „The effect of deposition parameters on the properties of yttria-stabilized zirconia thin films“, *Thin Solid Films*, Bd. 445, Nr. 1, S. 14–19, Nov. 2003.
- [113] J. R. Sohn und S. G. Ryu, „Surface Characterization of Chromium Oxide-Zirconia Catalyst“, *Langmuir*, Bd. 9, Nr. 1, S. 126–131, Jan. 1993.
- [114] G. Stefanic, S. Popovic, und S. Music, „Influence of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the stability of low temperature t-ZrO<sub>2</sub>“, *Mater. Lett.*, Bd. 36, Nr. 5–6, S. 240–244, Aug. 1998.
- [115] R. Wu, P. Xie, Y. Cheng, Y. Yue, S. Gu, W. Yang, C. Miao, W. Hua, und Z. Gao, „Hydrothermally prepared Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of propane with CO<sub>2</sub>“, *Catal. Commun.*, Bd. 39, Nr. 5, S. 20–23, Sep. 2013.
- [116] P. Wu, R. Kershaw, K. Dwight, und A. Wold, „Preparation and characterization of members of the chromium-zirconium oxide system“, *J. Mater. Sci. Lett.*, Bd. 6, Nr. 7, S. 753–755, Juli 1987.
- [117] S. B. Deshmukh, R. H. Bari, und G. H. Jain, „Synthesis, Characterization and Ammonia Gas Sensing Properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped ZrO<sub>2</sub> Thick Film Resistor.“, in *Sensing technology: current status and future trends I*, Springer International Publishing, 2014, S. 231–254.
- [118] J. C. Ray, P. Pramanik, und S. Ram, „Formation of Cr<sup>3+</sup> stabilized ZrO<sub>2</sub> nanocrystals in a single cubic metastable phase by a novel chemical route with a sucrose–polyvinyl alcohol polymer matrix“, *Mater. Lett.*, Bd. 48, Nr. 5, S. 281–291, Apr. 2001.
- [119] J. C. Ray, C. R. Saha, und P. Pramanik, „Stabilized nanoparticles of metastable ZrO<sub>2</sub> with Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup> cations: preparation from a polymer precursor and the study of the thermal and structural properties“, *J. Eur. Ceram. Soc.*, Bd. 22, Nr. 6, S. 851–862, Juni 2002.
- [120] S. Rana, S. Ram, und S. K. Roy, „Processing of Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup> stabilized c-ZrO<sub>2</sub> nanoparticles through thermomechanical attrition process“, *Mater. Manuf. Process.*, Bd. 17, Nr. 4, S. 529–542, 2002.
- [121] S. Ram, „Synthesis and structural and optical properties of metastable ZrO<sub>2</sub> nanoparticles with intergranular Cr<sup>3+</sup>/Cr<sup>4+</sup> doping and grain surface modification“, *J. Mater. Sci.*, Bd. 38, Nr. 4, S. 643–655, Feb. 2003.
- [122] A. Sengupta und S. Ram, „Dielectric permittivity and electrical conductivity in magnetic nanoassemblies in c-ZrO<sub>2</sub> upon adding Cr<sup>4+</sup>(3d<sup>2</sup>) spins“, gehalten auf der International Conference on Nanoscience, Engineering and Technology (ICONSET), Chennai, 2011, S. 205–209.
- [123] A. Sengupta und S. Ram, „Impedance properties in magnetic-dielectric Zr<sub>0.8</sub>Cr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> Nanocrystallites“, gehalten auf der International Conference on Advanced Nanomaterials and Emerging Engineering Technologies (ICANMEET), Chennai, 2013, S. 443–446.
- [124] A. Sengupta und S. Ram, „Forming a Cr<sup>4+</sup>(3d<sup>2</sup>) spin doped Zr<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x ≤ 0.2) of small crystallites at moderate pressure: A spin-semiconductor“, *Mater. Chem. Phys.*, Bd. 142, Nr. 2–3, S. 717–725, Nov. 2013.

- [125] A. Sengupta, S. Misra, und S. Ram, „Magnetism in a Spintronic Compound  $Zr_{0.8}Cr_{0.2}O_2$  of Small Crystallites“, *Journal of Nano Research*, Bd. 28, S. 101–108, Juni 2014.
- [126] D. A. Jerebtsov, G. G. Mikhailov, und S. V. Sverdina, „Phase diagram of the system:  $ZrO_2$ – $Cr_2O_3$ “, *Ceram. Int.*, Bd. 27, Nr. 3, S. 247–250, 2001.
- [127] R. Ruh und H. J. Garrett, „Reactions of Zirconia and Chromium“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 47, Nr. 12, S. 627–629, Dez. 1964.
- [128] J. F. Collins und I. F. Ferguson, „Lattice parameter variations in mixed oxides with the monoclinic zirconia structure: the systems  $ZrO_2$ - $Fe_2O_3$ ,  $ZrO_2$ - $SnO_2$ , and  $ZrO_2$ - $Cr_2O_3$ “, *J. Chem. Soc. A*, S. 4–5, 1968.
- [129] G. Štefanić, S. Musić, und A. Gajović, „Thermal behavior of the amorphous precursors in the  $ZrO_2$ – $CrO_{1.5}$  system“, *J. Mol. Struct.*, Bd. 744–747, S. 541–549, Juni 2005.
- [130] Y. Takano, T. Komeda, M. Yoshinaka, K. Hirota, und O. Yamaguchi, „Fabrication, Microstructure, and Mechanical Properties of  $Cr_2O_3/ZrO_2(2.5Y)$  Composite Ceramics in the  $Cr_2O_3$ -Rich Region“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 81, Nr. 9, S. 2497–2500, 1998.
- [131] L. F. Chekhomova, „Abrasive Properties of Modified Chromia“, *Inorganic Materials*, Bd. 37, Nr. 3, S. 274–280, März 2001.
- [132] T. Suzuki, J. Inoue, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, und K. Yatsui, „Influence of oxygen content on structure and hardness of Cr–N–O thin films prepared by pulsed laser deposition“, *Thin Solid Films*, Bd. 515, Nr. 4, S. 2161–2166, Dez. 2006.
- [133] S. K. Rawal, A. K. Chawla, V. Chawla, R. Jayaganthan, und R. Chandra, „Structural and optical investigation of sputter deposited hydrophobic chromium oxynitride films“, *Thin Solid Films*, Bd. 519, Nr. 22, S. 7686–7693, Sep. 2011.
- [134] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, P. Schwaller, und J. Patscheider, „Effect of the oxygen content on the structure, morphology and oxidation resistance of Cr–O–N coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 203, Nr. 5–7, S. 545–549, Dez. 2008.
- [135] C. Gautier und J. Machet, „Study and elaboration of ternary chromium based compounds (Cr, O, N) deposited by vacuum arc evaporation“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 94–95, S. 422–427, Okt. 1997.
- [136] P. H. M. Böttger, E. Lewin, J. Patscheider, V. Shklover, D. G. Cahill, R. Ghisleni, und M. Sobiech, „Thermal conductivity of hard oxynitride coatings“, *Thin Solid Films*, Bd. 549, S. 232–238, Dez. 2013.
- [137] S. Collard, H. Kupfer, G. Hecht, W. Hoyer, und H. Moussaoui, „The reactive magnetron deposition of  $CrN_xO_y$  films: first results of property investigations“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 112, Nr. 1–3, S. 181–184, Feb. 1999.
- [138] J. Shirahata, T. Ohori, H. Asami, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, Y. Nakajima, und K. Niihara, „Preparation of Cr(N,O) thin films by RF reactive unbalanced magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 519, Nr. 11, S. 3497–3500, März 2011.
- [139] P. Wilhartitz, S. Dreer, und P. Ramminger, „Can oxygen stabilize chromium nitride?—Characterization of high temperature cycled chromium oxynitride“, *Thin Solid Films*, Bd. 447–448, S. 289–295, Jan. 2004.
- [140] Q. M. Wang, Y. N. Wu, M. H. Guo, P. L. Ke, J. Gong, C. Sun, und L. S. Wen, „Ion-plated Al–O–N and Cr–O–N films on Ni-base superalloys as diffusion barriers“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 197, Nr. 1, S. 68–76, Juli 2005.
- [141] W.-Y. Ho, C.-H. Hsu, D.-H. Huang, Y.-P. Cheng, Y.-C. Lin, und C.-L. Chang, „Oxygen effect on the mechanical behaviors of Cr(N,O)/CrN double-layered coatings by cathodic arc evaporation“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 188–189, S. 129–134, Nov. 2004.

- [142] M. Urgen, V. Ezirmik, E. Senel, Z. Kahraman, und K. Kazmanli, „The effect of oxygen content on the temperature dependent tribological behavior of Cr–O–N coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 203, Nr. 16, S. 2272–2277, Mai 2009.
- [143] L. Castaldi, D. Kurapov, A. Reiter, V. Shklover, und J. Patscheider, „Tuning the crystallographic and electronic properties of chromium oxynitride films“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 109, Nr. 5, S. 53720, März 2011.
- [144] T. Minami, S. Nishio, und Y. Murata, „Periodic microstructures of Cr–O–N coatings deposited by arc ion plating“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 254, S. 402–409, Sep. 2014.
- [145] K. Suzuki, T. Endo, T. Fukushima, A. Sato, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, und K. Niihara, „Controlling Oxygen Content by Varying Oxygen Partial Pressure in Chromium Oxynitride Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition“, *Mater. Trans.*, Bd. 54, Nr. 7, S. 1140–1144, 2013.
- [146] N. Claussen, R. Wagner, L. J. Gauckler, und G. Petzow, „Nitride-Stabilized Cubic Zirconia“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 61, Nr. 7–8, S. 369–370, Juli 1978.
- [147] S. Chen, D. Wang, M. Yu, B. Hu, X. Wang, Y. Liu, und Y. Yin, „Theoretical simulation of the interaction between neighboring oxygen ions for cation and anion-doped c-ZrO<sub>2</sub>“, *Mater. Chem. Phys.*, Bd. 103, Nr. 1, S. 28–34, Mai 2007.
- [148] M. Lerch, J. Lerch, und K. Lerch, „Kinetic and thermodynamic studies on the incorporation of nitrogen into zirconia“, *J. Mater. Sci. Lett.*, Bd. 15, Nr. 24, S. 2127–2129, Dez. 1996.
- [149] T. Bredow, „Theoretical investigation of nitrogen substitution in cubic zirconia“, *Phys. Rev. B*, Bd. 75, Nr. 14, S. 144102, Apr. 2007.
- [150] S. Gutzov und M. Lerch, „Nitrogen incorporation into pure and doped zirconia“, *Ceram. Int.*, Bd. 33, Nr. 2, S. 147–150, März 2007.
- [151] M. Lerch, J. Janek, K. D. Becker, S. Berendts, H. Boysen, T. Bredow, R. Dronskowski, S. G. Ebbinghaus, M. Kilo, M. W. Lumey, M. Martin, C. Reimann, E. Schweda, I. Valov, und H. D. Wiemhöfer, „Oxide nitrides: From oxides to solids with mobile nitrogen ions“, *Prog. Solid State Chem.*, Bd. 37, Nr. 2–3, S. 81–131, Dez. 2009.
- [152] M. Lerch, „Nitridation of Zirconia“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 79, Nr. 10, S. 2641–2644, Okt. 1996.
- [153] M. Lerch, „Phase relationships in the ZrO<sub>2</sub>-Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub> system“, *J. Mater. Sci. Lett.*, Bd. 17, Nr. 6, S. 441–443, März 1998.
- [154] I. Molodetsky, A. Navrotsky, F. DiSalvo, und M. Lerch, „Energetics of oxidation of oxynitrides: Zr–N–O, Y–Zr–N–O, Ca–Zr–N–O, and Mg–Zr–N–O“, *J. Mater. Res.*, Bd. 15, Nr. 11, S. 2558–2570, Nov. 2000.
- [155] D. I. Bazhanov, A. A. Knizhnik, A. A. Safonov, A. A. Bagatur'yants, M. W. Stoker, und A. A. Korkin, „Structure and electronic properties of zirconium and hafnium nitrides and oxynitrides“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 97, Nr. 4, S. 44108, 2005.
- [156] A. Ermoline, M. Schoenitz, und E. L. Dreizin, „High-temperature phase equilibria in the system Zr–O–N“, *J. Mater. Res.*, Bd. 21, Nr. 2, S. 320–328, Feb. 2006.
- [157] H. Soerijanto, C. Rödel, U. Wild, M. Lerch, R. Schomäcker, R. Schlögl, und T. Ressler, „The impact of nitrogen mobility on the activity of zirconium oxynitride catalysts for ammonia decomposition“, *J. Catal.*, Bd. 250, Nr. 1, S. 19–24, Aug. 2007.
- [158] F. Vaz, P. Carvalho, L. Cunha, L. Rebouta, C. Moura, E. Alves, A. R. Ramos, A. Cavaleiro, P. Goudeau, und J. P. Rivièrre, „Property change in ZrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films: effect of the oxygen fraction and bias voltage“, *Thin Solid Films*, Bd. 469–470, S. 11–17, Dez. 2004.

- [159] J.-H. Huang, K.-H. Chang, und G.-P. Yu, „Synthesis and characterization of nanocrystalline  $ZrN_xO_y$  thin films on Si by ion plating“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 201, Nr. 14, S. 6404–6413, Apr. 2007.
- [160] P. Carvalho, F. Vaz, L. Rebouta, S. Carvalho, L. Cunha, P. Goudeau, J. P. Rivière, E. Alves, und A. Cavaleiro, „Structural stability of decorative  $ZrN_xO_y$  thin films“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 200, Nr. 1–4, S. 748–752, Okt. 2005.
- [161] S. C. Ferreira, E. Ariza, L. A. Rocha, J. R. Gomes, P. Carvalho, F. Vaz, A. C. Fernandes, L. Rebouta, L. Cunha, E. Alves, P. Goudeau, und J. P. Rivière, „Tribocorrosion behaviour of  $ZrO_xN_y$  thin films for decorative applications“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 200, Nr. 22–23, S. 6634–6639, Juni 2006.
- [162] L. Cunha, F. Vaz, C. Moura, L. Rebouta, P. Carvalho, E. Alves, A. Cavaleiro, P. Goudeau, und J. P. Rivière, „Structural evolution in  $ZrN_xO_y$  thin films as a function of temperature“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 200, Nr. 9, S. 2917–2922, Feb. 2006.
- [163] P. Carvalho, L. Cunha, E. Alves, N. Martin, E. L. Bourhis, und F. Vaz, „ $ZrO_xN_y$  decorative thin films prepared by the reactive gas pulsing process“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bd. 42, Nr. 19, S. 195501, Sep. 2009.
- [164] J.-H. Huang, Z.-E. Tsai, und G.-P. Yu, „Mechanical properties and corrosion resistance of nanocrystalline  $ZrN_xO_y$  coatings on AISI 304 stainless steel by ion plating“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 202, Nr. 20, S. 4992–5000, Juli 2008.
- [165] S. H. Mohamed, A. M. Abd El-Rahman, und M. R. Ahmed, „Investigation of zirconium oxynitride thin films deposited by reactive pulsed magnetron sputtering“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bd. 40, Nr. 22, S. 7057–7062, Nov. 2007.
- [166] E. Ariza, L. A. Rocha, F. Vaz, L. Cunha, S. C. Ferreira, P. Carvalho, L. Rebouta, E. Alves, P. Goudeau, und J. P. Rivière, „Corrosion resistance of  $ZrN_xO_y$  thin films obtained by rf reactive magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 469–470, S. 274–281, Dez. 2004.
- [167] S. K. Rawal, A. K. Chawla, R. Jayaganthan, und R. Chandra, „The influence of various sputtering parameters on structural, wettability and optical properties of  $Zr_2ON_2$  thin films“, *Mater. Sci. Eng., B*, Bd. 181, S. 16–23, Feb. 2014.
- [168] S. Collard, H. Kupfer, W. Hoyer, und G. Hecht, „Growth of nitrogen stabilised cubic  $ZrO_2$  phase by reactive magnetron sputtering using two reactive gases“, *Vacuum*, Bd. 55, Nr. 2, S. 153–157, Nov. 1999.
- [169] J.-H. Huang, Y.-Y. Hu, und G.-P. Yu, „Structure evolution and mechanical properties of  $ZrN_xO_y$  thin film deposited on Si by magnetron sputtering“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 205, Nr. 21–22, S. 5093–5102, Aug. 2011.
- [170] K.-C. Lan, J.-H. Huang, C.-F. Ai, und G.-P. Yu, „Structure and properties of nanocrystalline  $ZrN_xO_y$  thin films: Effect of the oxygen content and film thickness“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 29, Nr. 3, S. 31506, März 2011.
- [171] M. Laurikaitis, J. Dudonis, und D. Milčius, „Deposition of zirconium oxynitride films by reactive cathodic arc evaporation and investigation of physical properties“, *Thin Solid Films*, Bd. 516, Nr. 7, S. 1549–1552, Feb. 2008.
- [172] Y.-M. Chen, B. Liao, X.-Y. Wu, H.-X. Zhang, und X. Zhang, „Synthesis and characterization of zirconium oxynitride coatings deposited by filtered cathodic vacuum arc technology“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 228, Supplement 1, S. S210–S213, Aug. 2013.
- [173] Y. Takano, M. Hachiya, M. Yoshinaka, K. Hirota, und O. Yamaguchi, „Processing and Mechanical Behavior of  $CrN/ZrO_2(2Y)$  Composites“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 83, Nr. 2, S. 448–450, 2000.

- [174] S. M. Kim, B. S. Kim, G. S. Kim, S. Y. Lee, und B. Y. Lee, „Evaluation of the high temperature characteristics of the CrZrN coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 202, Nr. 22–23, S. 5521–5525, Aug. 2008.
- [175] G. Kim, B. Kim, S. Lee, und J. Hahn, „Structure and mechanical properties of Cr–Zr–N films synthesized by closed field unbalanced magnetron sputtering with vertical magnetron sources“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 200, Nr. 5–6, S. 1669–1675, Nov. 2005.
- [176] basi Schöberl GmbH und & Co. KG, „Produktdatenblatt Argon“, *Produktdatenblatt Argon*. [Online]. Verfügbar unter:  
[http://www.basigas.de/share/datenblaetter/basitec\\_datenblatt-Argon.pdf](http://www.basigas.de/share/datenblaetter/basitec_datenblatt-Argon.pdf).  
 [Zugegriffen: 11-Sep-2015].
- [177] basi Schöberl GmbH und & Co. KG, „Produktdatenblatt Stickstoff“, *Produktdatenblatt Stickstoff*. [Online]. Verfügbar unter:  
[http://www.basigas.de/share/datenblaetter/basitec\\_datenblatt-Stickstoff.pdf](http://www.basigas.de/share/datenblaetter/basitec_datenblatt-Stickstoff.pdf).  
 [Zugegriffen: 11-Sep-2015].
- [178] basi Schöberl GmbH und & Co. KG, „Produktdatenblatt Sauerstoff“, *Produktdatenblatt Sauerstoff*, 09-Nov-2015. [Online]. Verfügbar unter:  
[http://www.basigas.de/share/datenblaetter/basitec\\_datenblatt-Sauerstoff.pdf](http://www.basigas.de/share/datenblaetter/basitec_datenblatt-Sauerstoff.pdf).  
 [Zugegriffen: 11-Sep-2015].
- [179] D. Diechle, M. Stueber, H. Leiste, S. Ulrich, und V. Schier, „Combinatorial approach to the growth of  $\alpha$ -(Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution strengthened thin films by reactive r.f. magnetron sputtering“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 204, Nr. 20, S. 3258–3264, Juli 2010.
- [180] D. Diechle, M. Stueber, H. Leiste, und S. Ulrich, „Combinatorial approach to the growth of  $\alpha$ -(Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2+ $\delta$</sub> (O<sub>1-y</sub>N<sub>y</sub>)<sub>3</sub> solid solution strengthened thin films by reactive r.f. magnetron sputtering“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 206, Nr. 7, S. 1545–1551, Dez. 2011.
- [181] Dominic Diechle, „Herstellung und Charakterisierung oxidbasierter PVD-Hartstoffschichten in den Stoffsystemen Al-Cr-O und Al-Cr-O-N“, KIT, Karlsruhe, 2012.
- [182] R. A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht- Technologie - Teil I: Beschichtungen von Oberflächen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1987.
- [183] J. A. Thornton, „Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings“, *J. Vac. Sci. Technol.*, Bd. 11, Nr. 4, S. 666–670, Juli 1974.
- [184] A. Anders, „A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching“, *Thin Solid Films*, Bd. 518, Nr. 15, S. 4087–4090, Mai 2010.
- [185] S. Berg, H.-O. Blom, T. Larsson, und C. Nender, „Modeling of reactive sputtering of compound materials“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 5, Nr. 2, S. 202–207, März 1987.
- [186] S. Berg und T. Nyberg, „Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes“, *Thin Solid Films*, Bd. 476, Nr. 2, S. 215–230, Apr. 2005.
- [187] N. Martin und C. Rousselot, „Use of a theoretical model to investigate RF and DC reactive sputtering of titanium and chromium oxide coatings“, *Surface and Coatings Technology*, Bd. 110, Nr. 3, S. 158–167, Dez. 1998.
- [188] H. Baránková, S. Berg, P. Carlsson, und C. Nender, „Hysteresis effects in the sputtering process using two reactive gases“, *Thin Solid Films*, Bd. 260, Nr. 2, S. 181–186, Mai 1995.
- [189] S. J. B. Reed, *Electron microprobe analysis*. Cambridge [England]; New York, NY, USA: Cambridge University Press, 1997.
- [190] P. W. Hawkes und J. C. H. Spence, Hrsg., *Science of microscopy*. Springer-Verlag New York, 2007.

- [191] B. Fultz, *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, 3rd ed. Springer-Verlag New York, 2008.
- [192] A. L. Patterson, „The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination“, *Phys. Rev.*, Bd. 56, Nr. 10, S. 978–982, Nov. 1939.
- [193] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari, und J. Ricote, „Texture, residual stress and structural analysis of thin films using a combined X-ray analysis“, *Thin Solid Films*, Bd. 450, Nr. 1, S. 34–41, Feb. 2004.
- [194] L. Lutterotti, „Total pattern fitting for the combined size–strain–stress–texture determination in thin film diffraction“, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, Bd. 268, Nr. 3–4, S. 334–340, Feb. 2010.
- [195] H. Krischner und B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode: eine Einführung ; mit 24 Tabellen*. Braunschweig; Wiesbaden: Vieweg, 1994.
- [196] S. Grazulis, A. Daskevicius, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quiros, N. R. Serebryanaya, P. Moeck, R. T. Downs, und A. Le Bail, „Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration“, *Nucleic Acids Research*, Bd. 40, Nr. D1, S. D420–D427, Jan. 2012.
- [197] W. H. Baur und A. A. Khan, „Rutile-type compounds. IV. SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and a comparison with other rutile-type structures“, *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, Bd. 27, Nr. 11, S. 2133–2139, Nov. 1971.
- [198] A. L. Tenderholt, *PyDespice*. .
- [199] I. R. Lewis und H. G. M. Edwards, Hrsg., *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [200] W. Demtroeder, *Laser spectroscopy 2: experimental techniques*, 5th edition. 2015. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [201] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen; mit ... 43 Tabellen und 133 Aufgaben, vollständige Lösungen im Internet unter www.springer.de - Buchkatalog - 3-540-30314-6*. Berlin; Heidelberg [u.a.]: Springer, 2006.
- [202] J. Dailliant und A. Gibaud, Hrsg., *X-ray and neutron reflectivity: principles and applications*, 2nd ed. Berlin: Springer, 2009.
- [203] „Explanation of the Data Format“, *Complimentary Samples of Entries in the PDF*. [Online]. Verfügbar unter: <http://www.icdd.com/resources/webpdf/explain.htm>. [Zugegriffen: 05-Juli-2016].
- [204] G. C. A. M. Janssen, M. M. Abdalla, F. van Keulen, B. R. Pujada, und B. van Venrooy, „Celebrating the 100th anniversary of the Stoney equation for film stress: Developments from polycrystalline steel strips to single crystal silicon wafers“, *Thin Solid Films*, Bd. 517, Nr. 6, S. 1858–1867, Jan. 2009.
- [205] T. Hirata, „Raman-active modes and the tetragonal-monoclinic phase transition in ZrO<sub>2</sub> doped with 12mol% CeO<sub>2</sub>“, *J. Phys. Chem. Solids*, Bd. 56, Nr. 7, S. 951–957, Juli 1995.
- [206] A. P. Mirgorodsky, M. B. Smirnov, und P. E. Quintard, „Phonon spectra evolution and soft-mode instabilities of zirconia during the c–t–m transformation“, *J. Phys. Chem. Solids*, Bd. 60, Nr. 7, S. 985–992, Juli 1999.
- [207] S. Spitz, M. Stueber, H. Leiste, S. Ulrich, und H. J. Seifert, „Microstructure evolution of radio-frequency magnetron sputtered oxide thin films in the Cr–Zr–O system“, *Thin Solid Films*, Bd. 548, S. 143–149, Dez. 2013.

- [208] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi, und M. Yoshimura, „Determination of tetragonal-cubic phase boundary of Zr<sub>1-x</sub>RxO<sub>2-x/2</sub> (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) BY Raman scattering“, *J. Phys. Chem. Solids*, Bd. 57, Nr. 1, S. 17–24, Jan. 1996.
- [209] H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, und M. Yoshimura, „Structural Changes of Scandia-Doped Zirconia Solid Solutions: Rietveld Analysis and Raman Scattering“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 81, Nr. 11, S. 2885–2893, Nov. 1998.
- [210] J. Mukerji, „Stabilization of Cubic Zirconia by Aluminum Nitride“, *J. Am. Ceram. Soc.*, Bd. 72, Nr. 8, S. 1567–1568, Aug. 1989.
- [211] S. Spitz, M. Stueber, H. Leiste, S. Ulrich, und H. J. Seifert, „Phase formation and microstructure evolution of reactively r.f. magnetron sputtered Cr–Zr oxynitride thin films“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 237, S. 149–157, Dezember 2013.
- [212] N. Matsunami, Y. Yamamura, Y. Itikawa, N. Itoh, Y. Kazumata, S. Miyagawa, K. Morita, R. Shimizu, und H. Tawara, „Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids“, *At. Data Nucl. Data Tables*, Bd. 31, Nr. 1, S. 1–80, Juli 1984.
- [213] H. C. Barshilia, N. Selvakumar, B. Deepthi, und K. S. Rajam, „A comparative study of reactive direct current magnetron sputtered CrAlN and CrN coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 201, Nr. 6, S. 2193–2201, Dez. 2006.
- [214] I. Ayub, F. J. Berry, C. Johnson, D. A. Johnson, E. A. Moore, X. Ren, und H. M. Widatallah, „Tin-, titanium-, and magnesium-doped  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: characterisation and rationalisation of the structures“, *Solid State Commun.*, Bd. 123, Nr. 3–4, S. 141–145, Juli 2002.
- [215] A. Atkinson, M. R. Levy, S. Roche, und R. A. Rudkin, „Defect properties of Ti-doped Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“, *Solid State Ionics*, Bd. 177, Nr. 19–25, S. 1767–1770, Okt. 2006.
- [216] S. Oswald und R. Reiche, „Binding state information from XPS depth profiling: capabilities and limits“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 179, Nr. 1–4, S. 307–315, Juli 2001.
- [217] W. H. Baur, „Effective Ionic Radii in Nitrides“, *Crystallography Reviews*, Bd. 1, Nr. 1, S. 59–83, Jan. 1987.
- [218] G. Pezzotti und W. Zhu, „Resolving stress tensor components in space from polarized Raman spectra: polycrystalline alumina“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 17, Nr. 4, S. 2608–2627, 2015.
- [219] A. L. Ji, W. Wang, G. H. Song, Q. M. Wang, C. Sun, und L. S. Wen, „Microstructures and mechanical properties of chromium oxide films by arc ion plating“, *Mater. Lett.*, Bd. 58, Nr. 14, S. 1993–1998, Mai 2004.
- [220] C. A. Davis, „A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment“, *Thin Solid Films*, Bd. 226, Nr. 1, S. 30–34, Apr. 1993.
- [221] S. M. Aouadi, T. Maeruf, R. D. Twisten, D. M. Mihut, und S. L. Rohde, „Physical and mechanical properties of chromium zirconium nitride thin films“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 200, Nr. 11, S. 3411–3417, März 2006.
- [222] D. Rafaja, C. Wüstefeld, G. Abrasonis, S. Braeunig, C. Baehtz, F. Hanzig, M. Dopita, M. Krause, und S. Gemming, „Thermally induced formation of metastable nanocomposites in amorphous Cr-Zr-O thin films deposited using reactive ion beam sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 612, S. 430–436, Aug. 2016.
- [223] U. Rothhaar und H. Oechsner, „Interdiffusion studies of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers on ceramic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates“, *Thin Solid Films*, Bd. 324, Nr. 1–2, S. 165–169, Juli 1998.
- [224] F. Luo, X. Pang, K. Gao, H. Yang, und Y. Wang, „Role of deposition parameters on microstructure and mechanical properties of chromium oxide coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 202, Nr. 1, S. 58–62, Nov. 2007.

- [225] A. Khanna, D. G. Bhat, und E. A. Payzant, „Growth and characterization of chromium oxide thin films prepared by reactive ac magnetron sputtering“, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Bd. 24, Nr. 5, S. 1870–1877, 2006.
- [226] F. Luo, K. Gao, X. Pang, H. Yang, L. Qiao, und Y. Wang, „Characterization of the mechanical properties and failure modes of hard coatings deposited by RF magnetron sputtering“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 202, Nr. 14, S. 3354–3359, Apr. 2008.
- [227] G. Contoux, F. Cosset, A. Célérier, und J. Machet, „Deposition process study of chromium oxide thin films obtained by d.c. magnetron sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 292, Nr. 1–2, S. 75–84, Jan. 1997.
- [228] M. Audronis, A. Matthews, und A. Leyland, „Pulsed-bias magnetron sputtering of non-conductive crystalline chromia films at low substrate temperature“, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Bd. 41, Nr. 3, S. 35309, Jan. 2008.
- [229] T.-G. Wang, Y. Liu, H. Sina, C. Shi, S. Iyengar, S. Melin, und K. H. Kim, „High-temperature thermal stability of nanocrystalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited on silicon wafers by arc ion plating“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 228, S. 140–147, Aug. 2013.
- [230] C. Y. Ma, F. Lapostolle, P. Briois, und Q. Y. Zhang, „Effect of O<sub>2</sub> gas partial pressure on structures and dielectric characteristics of rf sputtered ZrO<sub>2</sub> thin films“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 253, Nr. 21, S. 8718–8724, Aug. 2007.
- [231] S. Iwatsubo und K. Ishii, „Structure and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub> films deposited by gas flow sputtering“, *Vacuum*, Bd. 83, Nr. 3, S. 579–581, Okt. 2008.
- [232] G. Gottardi, N. Laidani, V. Micheli, R. Bartali, und M. Anderle, „Effects of oxygen concentration in the Ar/O<sub>2</sub> plasma on the bulk structure and surface properties of RF reactively sputtered zirconia thin films“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 202, Nr. 11, S. 2332–2337, Feb. 2008.
- [233] K. P. S. S. Hembram und G. Mohan Rao, „Properties of zirconia thin films prepared by reactive magnetron sputtering“, *Mater. Lett.*, Bd. 61, Nr. 2, S. 502–505, Jan. 2007.
- [234] N. Witit-Anun und S. Chaiyakun, „Structural and Optical Properties of ZrO<sub>2</sub>; Thin Films Deposited by Reactive DC Unbalanced Magnetron Sputtering“, *Advanced Materials Research*, Bd. 979, S. 374–377, Juni 2014.
- [235] W. D. Sproul, M. E. Graham, M.-S. Wong, und P. J. Rudnik, „Reactive d.c. magnetron sputtering of the oxides of Ti, Zr, and Hf“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 89, Nr. 1–2, S. 10–15, Feb. 1997.
- [236] Z. Ji, J. A. Haynes, M. K. Ferber, und J. M. Rigsbee, „Metastable tetragonal zirconia formation and transformation in reactively sputter deposited zirconia coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 135, Nr. 2–3, S. 109–117, Jan. 2001.
- [237] A. P. Naumenko, N. I. Berezovska, M. M. Biliy, und O. V. Shevchenko, „Vibrational Analysis and Raman Spectra of Tetragonal Zirconia“, *Phys. Chem. Solid State*, Bd. 9, Nr. 1, S. 121–125, 2008.
- [238] R. Arvinte, J. Borges, R. E. Sousa, D. Munteanu, N. P. Barradas, E. Alves, F. Vaz, und L. Marques, „Preparation and characterization of CrN<sub>x</sub>O<sub>y</sub> thin films: The effect of composition and structural features on the electrical behavior“, *Appl. Surf. Sci.*, Bd. 257, Nr. 21, S. 9120–9124, Aug. 2011.
- [239] R. Mientus, R. Grötschel, und K. Ellmer, „Optical and electronic properties of CrO<sub>x</sub>N<sub>y</sub> films, deposited by reactive DC magnetron sputtering in Ar/N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>O) atmospheres“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 200, Nr. 1–4, S. 341–345, Oktober 2005.
- [240] J. Baborowski, M. Charbonnier, und M. Romand, „Effect of the nature of the working gas on the d.c. magnetron sputter deposition of chromium nitride and oxi-nitride thin films on steel substrates“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 80, Nr. 1–2, S. 190–194, März 1996.

- [241] S. Agouram, F. Bodart, und G. Terwagne, „LEIIXS and XPS studies of reactive unbalanced magnetron sputtered chromium oxynitride thin films with air“, *J. Electron. Spectroscop. Relat. Phenom.*, Bd. 134, Nr. 2–3, S. 173–181, Feb. 2004.
- [242] T. Suzuki, H. Saito, M. Hirai, H. Suematsu, W. Jiang, und K. Yatsui, „Preparation of  $\text{Cr}(\text{N}_x\text{O}_y)$  thin films by pulsed laser deposition“, *Thin Solid Films*, Bd. 407, Nr. 1–2, S. 118–121, März 2002.
- [243] B. Navinšek und P. Panjan, „Oxidation resistance of PVD Cr, Cr-N and Cr-N-O hard coatings“, *Surf. Coat. Technol.*, Bd. 59, Nr. 1–3, S. 244–248, Okt. 1993.
- [244] M. A. Signore, A. Rizzo, L. Mirengi, M. A. Tagliente, und A. Cappello, „Characterization of zirconium oxynitride films obtained by radio frequency magnetron reactive sputtering“, *Thin Solid Films*, Bd. 515, Nr. 17, S. 6798–6804, Juni 2007.
- [245] J. M. Ngaruiya, O. Kappertz, C. Liesch, P. Müller, R. Dronskowski, und M. Wuttig, „Composition and formation mechanism of zirconium oxynitride films produced by reactive direct current magnetron sputtering“, *phys. stat. sol. (a)*, Bd. 201, Nr. 5, S. 967–976, Apr. 2004.
- [246] M.-H. Chan, P.-L. Wu, und F.-H. Lu, „Preparation of  $\text{ZrN}_x\text{O}_y$  films by magnetron sputtering using air as a reactive gas“, *Thin Solid Films*, Bd. 518, Nr. 24, S. 7300–7303, Okt. 2010.
- [247] A. Portinha und V. Teixeira, „Influence of nitrogen flow rate on the physical properties of  $\text{ZrO}_x\text{N}_{1-x}$  coatings produced by magnetron sputtering“, *Vacuum*, Bd. 82, Nr. 12, S. 1517–1521, Aug. 2008.
- [248] S. K. Rawal, A. K. Chawla, V. Chawla, R. Jayaganthan, und R. Chandra, „Structural, optical and hydrophobic properties of sputter deposited zirconium oxynitride films“, *Mater. Sci. Eng., B*, Bd. 172, Nr. 3, S. 259–266, Sep. 2010.
- [249] P. Carvalho, J. M. Chappé, L. Cunha, S. Lanceros-Méndez, P. Alpuim, F. Vaz, E. Alves, C. Rousselot, J. P. Espinós, und A. R. González-Elipé, „Influence of the chemical and electronic structure on the electrical behavior of zirconium oxynitride films“, *J. Appl. Phys.*, Bd. 103, Nr. 10, S. 104907, Mai 2008.
- [250] C. Moura, P. Carvalho, F. Vaz, L. Cunha, und E. Alves, „Raman spectra and structural analysis in  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  thin films“, *Thin Solid Films*, Bd. 515, Nr. 3, S. 1132–1137, Nov. 2006.
- [251] G. I. Cubillos, J. J. Olaya, M. Bethencourt, G. Antorrena, und K. El Amrani, „Synthesis and characterization of zirconium oxynitride  $\text{ZrO}_x\text{N}_y$  coatings deposited via unbalanced DC magnetron sputtering“, *Mater. Chem. Phys.*, Bd. 141, Nr. 1, S. 42–51, Aug. 2013.
- [252] I. B. I. Tomsah, „Ellipsometric Evaluation of the Optical Constants of Zirconium Oxynitride Thin Films Deposited by Reactive Pulsed Magnetron Sputtering“, *Acta Physica Polonica A*, Bd. 124, Nr. 1, S. 141–145, 2013.



# Lebenslauf

**Dipl. Wi.-Ing. Stefanie Charlotte Spitz**

geb. 14.03.1985 in Rastatt, Deutschland

01/14 – 03/15: Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten, Gruppe Hochleistungsschutzschichten

01/11 – 12/13: Doktorandin am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten, Gruppe Hochleistungsschutzschichten

WS 07/08: Auslandssemester an der National Taiwan University (NTU) in Taipei, Taiwan

10/03 – 10/10: Studium des Wirtschaftsingenieurwesens (Dipl.) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Diplomarbeit am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik (IAM-AWP), Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten, Gruppe Funktionsschichten mit dem Thema *„Herstellung und Charakterisierung ferromagnetischer FeCoTaN-Einlagen- und FeCoTaN/TaN-Viellagenschichten“*

1995 – 2003: Allgemeine Hochschulreife am Tulla-Gymnasium Rastatt, Deutschland



# Publikationsliste

## ISI-referierte Veröffentlichungen

- 2014 Spitz, S., Stüber, M., Leiste, H., Ulrich, S., & Seifert, H. J. (2014). Microstructure and hardness of reactively rf magnetron sputtered Cr-V-O thin films in dependence on composition and substrate bias. *Surface and Coatings Technology*, 257, 355-362.
- Spitz, S., Stueber, M., Leiste, H., Ulrich, S., & Seifert, H. J. (2013). Microstructure evolution of radio-frequency magnetron sputtered oxide thin films in the Cr-Zr-O system. *Thin Solid Films*, 548, 143-149.
- 2013 Spitz, S., Stueber, M., Leiste, H., Ulrich, S., & Seifert, H. J. (2013). Phase formation and microstructure evolution of reactively rf magnetron sputtered Cr-Zr oxynitride thin films. *Surface and Coatings Technology*, 237, 149-157.

## Beiträge auf nationalen und internationalen Konferenzen

- 2014 Functional Coatings and Surface Engineering (FCSE)  
Montreal, Kanada (15. – 18. Juni 2014)  
Session: Processes  
S. Spitz, M. Stüber (V), H. Leiste, S. Ulrich  
„Influence of composition and annealing temperature on microstructure and hardness of reactively sputtered Cr-Zr-O thin films“
- Materials Science and Engineering (MSE)  
Darmstadt, Deutschland (23. – 25. Sept. 2014)  
Session: Coatings and Thin Films  
S. Spitz (V), M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. J. Seifert  
„Impact of substrate bias variation on composition, microstructure and microhardness of r.f. magnetron sputtered Cr-V-O thin films“
- 2013 European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EuroMat)  
Sevilla, Spanien (8. – 13. Sept. 2013)  
Session: Protective Coatings and Thin Films I  
S. Spitz (V), M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. J. Seifert  
„Synthesis, microstructure and properties of Cr-based mixed oxide thin films using reactive r.f. magnetron sputtering“

International Conference on Metallurgical Coatings & Thin films (ICMCTF)

San Diego, USA (28. Apr. – 3. Mai 2013)

Session: Hard Coatings and Vapor Deposition Technology

S. Spitz (V), M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich

„A combinatorial approach to the synthesis of Cr-Zr oxynitride thin films by reactive rf magnetron sputter deposition“

European Materials Research Society (EMRS)

Straßburg, Frankreich (27. – 31. Mai 2013)

Session: Protective coatings and thin films' 13

S. Spitz (V), M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. J. Seifert

„Influence of composition and substrate temperature on microstructure and properties of magnetron sputtered Cr-Zr-O thin films“

DPG Frühjahrstagung der Abteilung Kondensierte Materie

Regensburg, Deutschland (10. – 15. März 2013)

Topical Session: Combinatorial Materials Science I

S. Spitz (V), M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. J. Seifert

„Characterisation of magnetron sputtered Cr-V-O thin films with various compositions“

M. Stüber (V), S. Spitz, H. Leiste, S. Ulrich

„A combinatorial approach to the synthesis of novel oxide and oxynitride thin films“

2012 Plasma Surface Engineering (PSE)

Garmisch-Partenkirchen, Deutschland (10. – 14. Sept. 2012)

Session: Film Structure and Composition

S. Spitz (V), M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich

„Synthesis and characterisation of reactively r.f. magnetron sputtered Cr-Zr-O thin films“

Materials Science and Engineering (MSE)

Darmstadt, Deutschland (25. – 27. Sept. 2012)

Session: Coatings and Thin Films

S. Spitz (V), M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. J. Seifert

„Synthesis and characterisation of novel magnetron sputtered Cr-Zr-O thin films with corundum-type structure“

European Materials Research Society (EMRS)

Straßburg, Frankreich (14. – 18. Mai 2012)

Session: Carbon- or nitrogen-containing nanostructured films III

S. Spitz (V), M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich

„Influence of nitrogen addition during r.f. magnetron sputter-deposition on the properties of Cr-Zr-O-N thin films“

DPG Frühjahrstagung der Abteilung Kondensierte Materie

Berlin, Deutschland (25. – 30. März 2012)

Session: Thin film characterization: structure analysis and composition (Ion assisted methods and analysis)

S. Spitz (V), M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. J. Seifert

„Composition and microstructure of r.f. magnetron sputter-deposited Cr-Zr-O thin films“

#### Poster auf nationalen und internationalen Konferenzen

2014 Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik (AOFA)

Kaiserslautern, Deutschland (29. Sept. – 1. Okt. 2014)

M. Rinke (V), J. Fischer, S. Spitz, S. Ulrich

„Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES) zur tiefenaufgelösten Elementanalytik an PVD-Schichten“

Prämierung des Posters mit dem 3. Preis