

**Aufbau und Eigenschaften von Schutzschichten  
im System Ti-Zr-C-H, hergestellt mittels reaktiver  
Hochleistungsimpuls-Magnetronkathodenzerstäubung**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
**Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)**

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

genehmigte

**Dissertation**

von

M.Sc. Christian Poltorak

aus Bitburg

Tag der mündlichen Prüfung: 20.02.2024

Hauptreferent: Prof. Dr. Sven Ulrich

Korreferentin: Prof. Dr. Astrid Pundt



## Kurzfassung

In dieser Arbeit werden Dünnschichten in den Stoffsystemen Ti-C-H sowie Ti-Zr-C-H mittels reaktiver Hochleistungsimpuls-Magnetronkathodenzerstäubung (HiPIMS<sup>1</sup>) in Kombination mit einem materialkombinatorischen Ansatz entwickelt. Zunächst wird der HiPIMS-Prozess charakterisiert, um dann aus den gewonnenen Erkenntnissen optimale Syntheseparameter für die Schichtabscheidung abzuleiten. Die Untersuchung des Aufbaus und der Eigenschaften der Schichten umfasst die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung mittels elastischer Rückstreuendetektionsanalyse, Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse und Auger-Elektronen-Spektroskopie, Untersuchung von Schwingungsbanden mittels Raman-Spektroskopie, Phasenanalyse mittels Röntgen- und Elektronenbeugung, Schichtdickenbestimmung mit dem Kalottenschliffverfahren und Härtebestimmung nach Vickers. Auch die hochauflösende Transmissions-Elektronenmikroskopie findet Anwendung, um den nanoskaligen Schichtaufbau auf atomarer Ebene erfolgreich abzubilden. Materialwissenschaftlich interessant ist die Erweiterung des Stoffsystems Ti-C-H mit Zirkonium aufgrund der hohen chemischen Ähnlichkeit zu Titan (gleiche Hauptgruppe) in Verbindung mit einer sehr hohen Mischungslücke zwischen Titancarbid und Zirkoniumcarbid von 2300 K [1]. Es konnten erfolgreich reproduzierbare und stabile Synthesebedingungen für wasserstoffhaltige Metallcarbid und kohlenstoffbasierte Nanokomposite sowohl für die Tieftemperaturabscheidung als auch für die Herstellung bei Depositionstemperaturen von 400 °C erarbeitet werden. Insbesondere der Übergang vom Metallcarbid zum kohlenstoffbasierten Nanokomposit wurde detailliert untersucht und dabei die Rolle des Wasserstoffs analysiert und modelliert. Die kohlenstoffbasierten Nanokomposite versprechen verbesserte tribologische Eigenschaften, weil sich beispielsweise die Härte und das Reibverhalten in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts in weiten Bereichen präzise einstellen lassen. Um eine effiziente Abscheidung zu ermöglichen, werden verschiedene neuartige Hybridbeschichtungsverfahren vorgestellt und anhand der erzielten Ergebnisse diskutiert.

---

<sup>1</sup> HiPIMS: im Englischen: high power impulse magnetron sputtering

## Abstract

In this work, thin films in the material systems Ti-C-H as well as Ti-Zr-C-H are developed by means of reactive high power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) in combination with a combinatorial materials approach. First, the HiPIMS process is characterized, and then optimal synthesis parameters for the film deposition are derived from the obtained knowledge. The investigation of the microstructure and properties of the coatings includes a determination of the chemical composition by elastic recoil detection analysis, electron probe micro analysis and Auger-electron spectroscopy, investigations of vibrational bands by Raman spectroscopy, phase analysis by X-ray and electron diffraction, coating thickness measurement by calotte grinding method and Vickers hardness determination. High-resolution transmission electron microscopy is also used to successfully image the nanoscale thin film structure at the atomic level. In terms of materials science, the extension of the Ti-C-H material system with zirconium is interesting due to the high chemical similarity to titanium (same main group) in combination with a very high miscibility gap between titanium carbide and zirconium carbide of 2300 K [1]. Reproducible and stable synthesis conditions for hydrogen-containing metal carbide and carbon-based nanocomposites for both low-temperature deposition and fabrication at deposition temperatures of 400 °C were successfully worked out. In particular, the transition from hydrogen-containing metal carbide to carbon-based nanocomposites was studied in detail, with the role of hydrogen being analyzed and modeled. The carbon-based nanocomposites promise improved tribological properties because, for example, the hardness and friction behavior can be precisely adjusted over wide ranges as a function of the carbon content. To enable efficient deposition, various novel hybrid coating processes are presented and discussed based on the obtained results.

## Danksagung

Generell möchte ich mich bei allen Menschen, die mich während meiner Dissertation unterstützt haben, recht herzlich bedanken. Vor allem möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Sven Ulrich für die Übernahme des Hauptreferats, die fachlichen Betreuung, die intensiven wissenschaftlichen Diskussionen und Hilfestellungen und das in mich gesetzte Vertrauen sowie für die angenehme Art der Zusammenarbeit im Rahmen dieser Dissertation bedanken. Bei Frau Prof. Dr. Astrid Pundt bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats und bei Herrn Prof. Dr. Hans Jürgen Seifert für die Möglichkeit Doktorand am Institut für Angewandte Materialien – Angewandte Werkstoffphysik zu sein.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank:

... Herrn Dr. Michael Stüber für seine guten Ratschläge, die intensiven, wissenschaftlichen Diskussionen und die allzeit hilfreichen kritischen Anmerkungen, welche das Gesamtkonzept stets im Auge hatten.

... Herrn Dr. Harald Leiste für die wissenschaftliche Einarbeitung in die Röntgenbeugung sowie für die Durchführung und Unterstützung bei den TEM-Untersuchungen und deren Auswertung und Interpretation.

... Herrn Dr. Klaus Seemann für die Unterstützung bezüglich der Röntgendiffraktometrie.

... Herrn Steffen Schweiger für die unzähligen gemeinsamen Stunden im Beschichtungslabor und die hergestellten Schichten, die die Grundlage dieser Arbeit bilden, für die Einführung in die Methoden der Schichtdickenbestimmung mittels Kalottenschliffverfahren und der Härtemessung sowie für seine beständige Hilfsbereitschaft.

... Herrn Dr. Andreas Bergmaier für die Möglichkeit in Garching den Wasserstoffgehalt in den Schichten genau zu bestimmen, die Anleitung bei der Durchführung von ERD-Messungen, die Präparation der Proben am Beschleuniger und die Unterstützung bei der Auswertung der ERD-Daten.

... Frau Dr. Monika Rinke für die Einführung in die Raman-Spektroskopie.

... Frau Beate Rabsch für die REM- und TEM-Probenpräparation und die Anfertigung der entsprechenden Bilder.

... Herrn Kolja Erbes für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Schichten mittels EPMA und die Beantwortung vieler Fragen zu diesem Verfahren.

... Herrn Tobias Weingärtner für die Messungen mittels AES und Erläuterungen dieser Messungen.

... Herrn Steffen Mumbauer für die angenehme Arbeitsatmosphäre im gemeinsamen Büro und das Anfertigen von Teilen in der Werkstatt.

... Herrn Stefan Zils für die Einweisung in die Oberflächenmesstechnik.

... Den Kollegen und der gesamten Abteilung Stoffverbunde und Dünnschichten für die großartige Unterstützung und die positive Arbeitsatmosphäre.

... All meinen Doktorandenkollegen für den Zusammenhalt und die gegenseitige Unterstützung.

... Meinen, von mir mitbetreuten Studenten Christoph, Annabell, Sebastian, Tim, Julia, Anne und Ulrike für die erfolgreiche Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten und/oder HiWi-Tätigkeiten.

... Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung und dem zentralen Innovationsprogramm Mittelstand für die Finanzierung der Forschungsprojekte.

... Allen Projektpartner für die gute und erfolgreiche Zusammenarbeit.

... Meiner Partnerin Carolin, meiner Schwester Luise und meinen Eltern Gisela und Hans-Günther für ihre bedingungslose Unterstützung.

## Eidesstattliche Versicherung

Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Struktureller Aufbau von Schutzschichten im System Ti-Zr-C-H, hergestellt mittels reaktiver Hochleistungs-Impulsmagnetronkathodenzerstäubung“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt, die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis in der gültigen Fassung beachtet und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Badem, 25. Februar 2024

gez. Christian Poltorak



# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung .....	iii
Abstract.....	iv
Danksagung und eidesstattliche Versicherung .....	v
Abkürzungsverzeichnis .....	xi
Formelzeichenverzeichnis .....	xiii
1. Motivation und Zielsetzung.....	1
2. Grundlagen und Literaturübersicht .....	5
2.1. Strukturzonenmodelle.....	5
2.2. Grenzflächen in Festkörpern.....	10
2.3. Nanokomposite.....	11
2.4. Amorphe und kristalline Kohlenstoffmodifikationen .....	12
2.5. Titancarbid und Zirkoniumcarbid.....	14
2.6. Physikalische Grundlagen der Spektroskopie und des Plasmas.....	16
2.7. Schichtabscheidung .....	21
2.7.1. Kathodenzerstäubung .....	22
2.7.2. Hochleistungsimpuls-Kathodenzerstäubung.....	23
2.7.3. Plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung.....	24
2.7.4. Reaktive Hochleistungsimpuls-Kathodenzerstäubung.....	25
2.8. Kohlenstoffbasierte Nanokomposite .....	31
3. Experimentelles.....	35
3.1. Schichtabscheidung .....	35
3.2. Schichtdickenbestimmung mittels Kalottenschliffverfahren .....	36
3.3. Bestimmung der elementaren Zusammensetzung.....	37
3.3.1. Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse .....	38
3.3.2. Auger-Elektronen-Spektroskopie.....	40
3.3.3. Elastische Rückstredetektionsanalyse .....	41
3.4. Untersuchung des Aufbaus der Dünnschichten .....	44
3.4.1. Bestimmung von Gitterschwingungen mit der Raman-Spektroskopie .....	44
3.4.2. Röntgenbeugung .....	46
3.4.3. Transmissionselektronenmikroskopie.....	48
3.4.4. Rasterelektronenmikroskopie.....	51
3.5. Bestimmung der Vickers Härte der Schichten.....	52
4. Ergebnisse .....	54
4.1. Untersuchungen der Hysterese im HiPIMS-Prozess.....	54
4.2. Prozessparameter der Beschichtung .....	62
4.3. Niedertemperatursynthese von Schichten im System Ti-C-H.....	64
4.3.1. Chemische Zusammensetzung.....	65
4.3.2. Raman-Spektroskopie.....	66
4.3.3. Röntgendiffraktometrie.....	67
4.3.4. Schichtdicke.....	68
4.3.5. Vickers Härte der Schichten.....	69

4.4.	Synthese von Dünnschichten im System Ti-C-H bei 400 °C .....	70
4.4.1.	Chemische Zusammensetzung .....	70
4.4.2.	Raman-Spektroskopie .....	72
4.4.3.	Röntgendiffraktometrie .....	73
4.4.4.	Rasterelektronen-Mikroskopie .....	75
4.4.5.	Härte nach Vickers und Abscheiderate .....	76
4.5.	Niedertemperatursynthese von Schichten im System Ti-Zr-C-H .....	77
4.5.1.	Chemische Zusammensetzung .....	81
4.5.2.	Raman-Spektroskopie .....	87
4.5.3.	Röntgendiffraktometrie .....	90
4.5.4.	Elektronenmikroskopie .....	93
4.5.5.	Schichtdicke .....	105
4.5.6.	Härte der Schichten .....	106
4.6.	Abscheidung von Ti-Zr-C-H Schichten bei 400 °C .....	107
4.7.	Prozessstabilität der Hybrid-Beschichtungen .....	111
5.	Diskussion .....	115
5.1.	Schichtaufbau in den Systemen Ti-C-H und Ti-Zr-C-H .....	115
5.2.	Raman-Spektroskopie .....	118
5.3.	Verhältnis von Härte und Schichtdicke .....	119
5.4.	Röntgendiffraktometrie und Gitterkonstante .....	121
5.5.	Prozesskontrolle und -innovationen .....	124
5.6.	Prozessstabilität .....	126
5.7.	Materialkombinatorik .....	128
6.	Zusammenfassung und Ausblick .....	129
	Literaturverzeichnis .....	133

## Abkürzungsverzeichnis

a-C	Amorpher Kohlenstoff ( <i>engl.: amorphous carbon</i> )
a-C:H	Wasserstoffhaltiger, amorpher Kohlenstoff ( <i>engl.: hydrogenated amorphous carbon</i> )
AES	Auger-Elektronen-Spektroskopie
Al	Aluminium
ALD	Atomlagenabscheidung ( <i>engl.: atomic layer deposition</i> )
Ar	Argon
BSE	Rückstreuelektronen ( <i>engl.: backscattered electron</i> )
C	Kohlenstoff
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Ethin (auch unter dem Namen Acetylen bekannt)
CCD	Bildsensorklasse
CH <sub>4</sub>	Methan
Cl	Chlor
Co	Cobalt
Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CVD	chemischen Gasphasenabscheidung ( <i>engl.: chemical vapor deposition</i> )
EPMA	Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse ( <i>engl.: electron probe micro analysis</i> )
ERD	Elastische Rückstreudetektionsanalyse ( <i>engl.: elastic recoil detection</i> )
Fe	Eisen
H	Wasserstoff
HiPIMS	Hochleistungsimpuls-Magnetronkathodenzerstäubung ( <i>engl.: high power impulse magnetron sputtering</i> )
HR-TEM	Hochaufgelöstes Transmissions-Elektronenmikroskop ( <i>engl.: high resolution transmission electron microscopy</i> )
I	Iod
IBAD	Ionenstrahlgestützte Deposition ( <i>engl.: ion beam assisted deposition</i> )
IEDF	Ionenenergieverteilungsfunktion ( <i>engl.: ion energy distribution function</i> )
kfz	kubisch-flächenzentriert

Me	Metallatom
N	Stickstoff
Na	Natrium
Nb	Niob
O	Sauerstoff
p-DCMS	gepulstes Magnetronkathodenzerstäuben ( <i>engl.: pulsed direct current magnetron sputtering</i> )
PE-CVD	Plasma-unterstützte chemische Gasphasenabscheidung ( <i>engl.: plasma enhanced chemical vapor deposition</i> )
PIN-Diode	Halbleiterdetektor, bestehend aus p- und n-leitendem Bereich mit intrinsisch-leitendem Übergang
PVD	physikalische Gasphasenabscheidung ( <i>engl.: physical vapor deposition</i> )
REM	Rasterelektronenmikroskop
SE	Sekundärelektronen
sp <sup>2</sup>	Hybridisierung des Kohlenstoffs im Graphit
sp <sup>3</sup>	Hybridisierung des Kohlenstoffs im Diamant
Ta	Tantal
ta-C:H	Überwiegend tetraedrisch gebundener, amorpher Kohlenstoff mit Wasserstoff
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskop
Ti	Titan
W	Wolfram
WDX	Wellenlängen-dispersive Röntgenspektroskopie
XRD	Röntgendiffraktometrie
Y	Yttrium
ZAF	Korrekturmethode der Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse unter Berücksichtigung von Kernladungszahl, Absorption und Fluoreszenz
Zr	Zirkonium

## Formelzeichenverzeichnis

$A$	Fläche
$\vec{B}$	Magnetische Flussdichte
$d$	Netzebenenabstand
$D$	Schichtdicke
$d_m$	Durchmesser der Kalotte
$D_m$	Durchmesser der Kalotte
$e$	Elementarladung
$E$	Energie
$E^*$	Angepasste Energie im Model von Anders
$\vec{E}$	Elektrische Feldstärke
$E_B$	Bindungsenergie
$E_{cm}$	Gesamtenergie
$E_i$	Energie eines Teilchens $i$
$E_{kin}$	Kinetische Energie
$E_P$	Energie des Primärstrahl-Ions
$E_R$	Transferierte Energie
$\Delta E$	Energiedifferenz
$f_{Larmor}$	Larmor-Frequenz
$\vec{F}_B$	Lorentzkraft
$\vec{F}_E$	Coulombkraft
$F_P$	Prüfkraft
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$H$	Härte
$l_{Substrat}$	Eindringtiefe in das Substrat
$l_T$	Eindringtiefe der Kalotte
$m$	Masse
$M_P$	Masse des Primärstrahl-Ions
$M_R$	Masse des gestreuten Ions

$n$	natürliche Zahl
$p$	Impuls des Elektrons
$p_i^{cm}$	Impuls des Teilchens $i$
$P_{HiPIMS}$	HiPIMS-Leistung
$q$	Elektrische Ladung des Teilchens
$r_b$	Radius einer Kugel
$r_{Larmor}$	Larmor-Radius
$R_t$	Rautiefe
$T$	Temperatur
$T^*$	Angepasste Temperatur im Model von Anders
$T_{Off}$	Zeit zwischen zwei Pulsen
$T_{On}$	Pulsdauer
$T_{Sub}$	Substrattemperatur
$\vec{v}$	Geschwindigkeit des Teilchens
$v_{\perp}$	Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum magnetischen Feld
$Z_i$	Kernladungszahl von Atom $i$
$\varepsilon_0$	Elektrische Feldkonstante
$\vartheta$	Streuwinkel
$\theta$	Winkel zwischen einfallendem Strahl und Gitterebene
$\lambda$	Wellenlänge
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	Differentieller Wirkungsquerschnitt

# 1. Motivation und Zielsetzung

Schätzungen gehen davon aus, dass etwa 1% der Wirtschaftsleistung eines modernen Industrielandes und etwa 10% des gesamten Energieverbrauchs im Transportsektor durch Reibung und Verschleiß<sup>2</sup> verloren gehen [2] [3] [4] [5] [6] [7]. Doch wie sind eigentlich Verschleiß und Reibung definiert? Czichos definiert den Verschleiß durch: „Verschleiß ist der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers (Grundkörper), hervorgerufen durch tribologische Beanspruchungen, d. h. Kontakt- und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers.“ [8] Ebenfalls definiert er die Reibung mit: „Reibung ist ein Bewegungswiderstand. Er äußert sich als Widerstandskraft sich berührender Körper gegen die Einleitung einer Relativbewegung (Ruhreibung, statische Reibung) oder deren Aufrechterhaltung (Bewegungsreibung, dynamische Reibung).“ [8] Reibungsenergie und Materialverschleiß sind Verlustgrößen des tribologischen Systems, welches verschiedene Eingangsgrößen wie zum Beispiel Kräfte, Temperatur, Form- und Stoffeigenschaften aufweist [8]. Wie kann man nun den Verschleiß reduzieren?

Die Materialwissenschaft und Werkstofftechnik befasst sich mit der Erforschung neuer Werkstoffe und Technologien, um ein tribologisches System zu definieren und den Verschleiß zu reduzieren. Dazu gehört auch die Optimierung von Oberflächen: das so genannte „Surface Engineering“. Eine Möglichkeit eine Oberfläche zu verändern ist es, sie zu beschichten, weil man dadurch eine Funktionstrennung realisieren kann. So können für Substrat und Schicht unterschiedliche, aufeinander abgestimmte Eigenschaften eingestellt werden. Auch die zunehmend strengeren Umweltauflagen des Verkehrssektors haben zur Folge, dass im zunehmenden Maß Beschichtungen zur Verminderung des Kraftstoffverbrauchs und Verschleißes nötig sind.

Verschleißschutzschichten können somit dazu beitragen, tribologischen Verschleiß und Energieverluste zu minimieren, beziehungsweise die Standzeit von Maschinen zu verlängern. Sie leisten damit einen wichtigen, ökonomischen und ökologischen Beitrag im Sinne der aktuell geforderten Nachhaltigkeit und Transformation zu einer kohlenstoffdioxidneutralen Kreislaufwirtschaft.

Ein neues Konzept von multifunktionalen Verschleißschutzschichten für zahlreiche Anwendungen sind Kohlenstoff-basierte Nanokomposite. Als Nanokomposite werden multiphasige Materialien bezeichnet, bei denen mindestens eine der Phasen in einer, zwei oder drei Dimensionen in Nanometergröße (<100 nm) vorliegt [9] [10]. Neben weiteren neuen Anwendungen wie zum Beispiel in Batterien [11], sind Nanokomposite insbesondere in Systemen unter Last relevant. Dort weisen sie aufgrund ihres speziellen Aufbaus oft eine Eigenschaftskombination auf, die im Tribosystem für einen niedrigeren Verschleiß und geringere Reibwerte sorgt als andere monolithische Verschleißschutzschichten. Die Zusammensetzung eines Nanokomposits kann dabei in einem großen Bereich variiert werden, was zur Eigenschaftsoptimierung genutzt werden kann. Ein Nanokomposit aus

---

<sup>2</sup> Die Lehre von Reibung und Verschleiß bezeichnet man als Tribologie.

Titancarbid und amorphem Kohlenstoff kann beispielsweise zu über 90% aus amorphem Kohlenstoff bestehen [12].

Eine prozesstechnisch stabile Abscheidung solcher Nanokomposite ist nur durch die innovative Hochleistungsimpuls-Magnetronkathodenzerstäubung (kurz HiPIMS, im Englischen: High Power Impulse Magnetron Sputtering) möglich. Dieses bahnbrechende Verfahren erlaubt die direkte Manipulation der schichtbindenden Teilchen. Dies steht im Gegensatz zur klassischen Kathodenzerstäubung, bei welcher primär nur Arbeitsgasionen, typischerweise Argon, durch das Anlegen einer negativen Substratvorspannung auf die sich bildende Schicht beschleunigt werden können. Die Plasmadichte einer Entladung ist im HiPIMS-Prozess deutlich erhöht und es kommt zu einer höheren Ionisierung im Plasma. Durch die hohe Ionisierung, d.h. einem hohen Ionenanteil bei den schichtbildenden Teilchen (> 80% [13] [14] [15]) ist es somit durch HiPIMS möglich, die Energie der schichtbildenden Teilchen genau einzustellen. Dies wiederum erlaubt es, das Wachstum der Schicht bzw. die Oberflächendiffusion während des Beschichtungsprozesses unabhängig von der Abscheidetemperatur zu beeinflussen. Insbesondere die Niedertemperaturabscheidung erlaubt dann eine größere Substratauswahl. Beispielsweise können so Kaltarbeitsstähle erfolgreich beschichtet werden.

Mittels HiPIMS hergestellte Verschleißschutzschichten finden mittlerweile erste Anwendungen im industriellen Umfeld. In [16] bietet beispielsweise ein Anlagenhersteller Beschichtungssysteme für Verschleißschutzschichten in den Materialsystemen Ti-Al-N und Cr-Al-N mit HiPIMS an. Für kohlenstoffbasierte Schichten beziehungsweise Nanokomposite ist eine industrielle Abscheidung mittels HiPIMS weniger bekannt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zum Verständnis der HiPIMS Schichtabscheidung zu leisten. Dazu ist es neben der prozesstechnischen Untersuchung der Abscheidung auch nötig, den Aufbau der synthetisierten Dünnschichten werkstoffwissenschaftlich zu analysieren. Die untersuchten kohlenstoffbasierten Nanokomposite der vorliegenden Arbeit verbinden die Eigenschaften einer Hartstoffphase (hier ein Metallcarbid) mit den Eigenschaften eines amorphen Kohlenstoffnetzwerks. Sie wurden durch einen reaktiven HiPIMS-Prozess mit einem metallischen Target synthetisiert. Als Target wurde Titan für TiC/a-C:H bzw. Zirkonium/Titan für (Ti,Zr)C/a-C:H Schichten verwendet. Schichten im System Ti-C-H wurden mit verschiedenen PVD-Verfahren in der Literatur ausführlich beschrieben, so dass die Schichtabscheidung mit dem HiPIMS-Verfahren sehr gut verglichen werden kann. Als Kohlenstoffquelle kommt das Kohlenwasserstoff-Reaktivgas Methan, CH<sub>4</sub>, zum Einsatz, welches in einem kontrollierten Prozess eine höhere Abscheiderate als ein vergleichbarer HiPIMS-Prozess ohne Reaktivgas mit einem Metallcarbid-Target erlaubt. Als Metallcarbid werden zunächst Schichten mit Titancarbid als Hartstoff untersucht. Es stellt sich bei einem solchen reaktiven Prozess mit einem metallischen Target die Frage, welche Herstellungsparameter zu welchem Schichtaufbau führen. Durch die systematische Variation dieser Herstellungsparameter lassen sich später sogar Anlagen-unabhängige Prozessparameter gewinnen. Dieses Wissen kann dann für die Synthetisierung neuer Schichten verwendet werden. In dieser Arbeit werden zunächst optimierte Pulsparameter für den HiPIMS Prozess bestimmt. Anschließend werden durch

eine Variation des Reaktivgasflusses unter Beibehaltung der übrigen Parameter Schichten mit unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen, vom (gegebenenfalls einphasigem) Carbide,  $TiC_{1-x}$ , bis zu einem mehrphasigen Nanokomposit des Typs  $TiC/a-C:H$  synthetisiert. Eine genaue Bestimmung des Wasserstoffgehalts solcher Dünnschichten ist schwierig. Typische Methoden zur Wasserstoffbestimmung in Dünnschichten wie beispielsweise ERD erfordern einen Teilchenbeschleuniger. Vermutlich daher ist der Wasserstoffgehalt in kohlenstoffbasierten Nanokompositen, welche insbesondere mit HiPIMS hergestellt wurden, in der Literatur kaum untersucht. Der Wasserstoffgehalt einer Schicht ist von den Abscheidebedingungen abhängig. Insbesondere im HiPIMS-Prozess sollte aufgrund der großen möglichen Prozessparametervariationen eine Beeinflussung des Wasserstoffgehalts beziehungsweise des Einbaus von Wasserstoff in die Schicht möglich sein. Die deutlich höhere Plasmaionisierung im HiPIMS-Verfahren verglichen mit dem klassischen Kathodenzerstäuben könnte auch aufgrund einer veränderten Zusammensetzung des reaktiven Plasmas Auswirkungen auf den Wasserstoffgehalt in der Schicht haben. Nguyen zeigte, dass der Wasserstoffgehalt in Nanokompositen deutlich höher als in Massivmaterialien sein kann, was zum Beispiel für Anwendungen des Energiesektors relevant ist [17].

Materialwissenschaftlich besonders interessant ist die Erweiterung des Materialsystems Ti-C-H durch die Ergänzung von Zirkonium bzw. Zirkoniumcarbid, weil sich die Eigenschaften, z.B. elektrische Eigenschaften oder das Oxidationsverhalten, durch diese Erweiterung modifizieren lassen. Da Zirkonium und Titan in der gleichen Gruppe des Periodensystems zu finden sind, haben sie chemisch und strukturell ähnliche Eigenschaften. Beide Elemente bilden Carbide. Titancarbid und Zirkoniumcarbid haben die gleiche Kristallstruktur (kubisch flächenzentriert). Die Gitterkonstante des Zirkoniumcarbids ist dabei etwa 9% größer als die des Titancarbids.

Im Titancarbid-Zirkoniumcarbid-System existiert eine konzentrationsabhängige Mischungslücke von bis zu 2300 K [1]. Die Entmischungstemperatur, unter welcher eine Koexistenz von zwei unterschiedlichen Phasen, einmal Titancarbid und einmal Zirkoniumcarbid thermodynamisch stabil ist, hängt dabei von der Konzentration von Titan zu Zirkonium ab und fällt zum reinen Titancarbid und Zirkoniumcarbid deutlich ab. Dies bedeutet, dass thermodynamisch bei bestimmten Bedingungen (Konzentration und Temperatur) eine Entmischung von Titancarbid und Zirkoniumcarbid zu erwarten ist und aufgrund des Phasendiagramms in einem sehr großen Konzentrationsbereich.

Es stellen sich folgende werkstoffwissenschaftliche Fragen: Lässt sich eine solche Entmischung durch die hohen Abkühlraten des Abscheideprozesses unterdrücken und lassen sich somit metastabile Schichten in Form eines nanokristallinen, einphasigen Mischkristalls abscheiden? Kann dies über die Prozessparameter bewusst kontrolliert und gesteuert werden? Dazu werden in der vorliegenden Arbeit Schichten ohne Verwendung einer Substratheizung abgeschieden. Die hohe Abkühlrate mit kurzen Diffusionslängen könnte so zur Abscheidung von einphasigen, metastabilen kfz  $(Ti_{1-x},Zr_x)C$  Mischkristallen führen. Der zuvor charakterisierte, stabile HiPIMS-Prozess wird in einem experimentellen materialkombinatorischen Ansatz genutzt, um den Übergang von einem reinen

wasserstoffhaltigen Titanzirkoniumcarbid-Mischkristall zum Nanokomposit, entweder bestehend aus Titanzirkoniumcarbid-Mischkristall, Kohlenstoff-Netzwerk und enthaltenem Wasserstoff oder bestehend aus, aufgrund der Entmischung, Titancarbid, Zirkoniumcarbid, Kohlenstoff-Netzwerk und enthaltenem Wasserstoff in einem breiten Konzentrationsbereich zu untersuchen. Falls eine Entmischung stattfindet, ggf. bei etwas höheren Substrattemperaturen, dann stellt sich die Frage nach den Grenzflächen. Sind sie kohärent und welche Schichteigenschaften ergeben sich aus diesem nanoskaligen Gefüge?

Dieses Materialsystem ist also sowohl als Modellsystem für materialwissenschaftliche Fragestellungen als auch für spezielle Anwendungen sehr interessant. Als Beispiel sei hier auf die Fragestellung der Korngröße und des Fermi-niveaus verwiesen, die in der vorliegenden Arbeit später diskutiert wird. Auch für elektronische oder optoelektronische Anwendungen könnte das genau einstellbare Fermi-niveau bei gleicher Kristallstruktur interessant sein, da für die entsprechenden Bauelemente eine hohe Kontrolle der Austrittsarbeit bzw. der elektronischen Bänder an Bauteilgrenzen nötig ist. Für nukleare Anwendungen ist eine Substitution von Titan mit Zirkonium und seinem geringen Wirkungsquerschnitt für Neutronen positiv.

Die Abscheiderate ist für eine technisch nutzbare, ökonomische Schichtabscheidung von besonderer Bedeutung. Dazu werden in dieser Arbeit verschiedene Hybridbeschichtungs-Ansätze untersucht. Beispielsweise könnte durch die Verbindung des klassischen Kathodenzerstäubens mit seinen höheren Abscheideraten und HiPIMS mit geringen Abscheideraten eine höhere Abscheiderate bei angepassten Schichteigenschaften als im reinen HiPIMS Prozess möglich sein. Durch eine Kombination der HiPIMS-Abscheidung insbesondere für die Metallatome mit einer Hochleistungsmikrowellen-Plasmaquelle, insbesondere zur effizienten Kohlenstoffabscheidung, könnte eine deutliche Steigerung der Abscheiderate möglich sein.

In dieser Arbeit werden die hier angesprochenen materialwissenschaftlichen und prozesstechnischen Fragestellungen systematisch für die HiPIMS Synthese von Schichtwerkstoffen in den Materialsystemen Ti-C-H und Ti-Zr-C-H untersucht.

## 2. Grundlagen und Literaturübersicht

In dieser Arbeit werden mittels physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD<sup>3</sup>) Schichten in den Stoffsystemen Ti-C-H und Ti-Zr-C-H abgeschieden und untersucht. Im diesem Kapitel werden die Grundlagen erläutert und eine Literaturübersicht gegeben. Dazu werden verschiedene Strukturzonenmodelle erläutert, so dass man die sich ausbildende Oberflächen- und Bruchmorphologie in Abhängigkeit von den Prozessparametern verstehen kann. Danach folgt eine Beschreibung von Grenzflächen in Festkörpern, die für die anschließend vorgestellten nanokristallinen Schichten und Nanokomposite besonders relevant sind. Anschließend wird auf die Rolle der einzelnen atomaren Komponenten der Nanokomposite dieser Arbeit eingegangen, zunächst auf Kohlenstoff, welcher in den Schichten dieser Arbeit als amorphes Netzwerk vorliegt und anschließend insbesondere aus thermodynamischer Sicht auf Titancarbid und Zirkoniumcarbid. Danach folgt die Beschreibung physikalischer Grundlagen für das Verständnis der Messprinzipien, die in dieser Arbeit eingesetzt werden. Es folgt die Beschreibung des Plasmas und des Abscheideverfahrens. Dabei wird die Kathodenzerstäubung, HiPIMS, die plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung und das reaktive Hochleistungsimpuls-Magnetronkathodenzerstäuben erläutert. Das Kapitel schließt mit den aktuellen Erkenntnissen aus der Literatur über kohlenstoffbasierte Nanokomposite.

### 2.1. Strukturzonenmodelle

In diesem Abschnitt sollen Modelle zur Schichtbildung in PVD-Prozessen aus der Literatur vorgestellt werden.

Thermodynamische Überlegungen zur Schichtbildung auf einem Substrat besagen, dass abhängig von den Oberflächenenergien von Schicht- und Substratmaterial drei unterschiedliche Arten des Schichtwachstums vorliegen können. Dies sind das Frank-van-der-Merwe-Flächenwachstum, bei dem Lage um Lage abgeschieden wird, das Stranski-Krastanow-Wachstum, bei dem zunächst eine oder wenige Lagen einer Schicht deponiert werden, auf der dann dreidimensionale Keime wachsen, und das Volmer-Weber-Wachstum, bei dem sich dreidimensionalen Strukturen ohne vorherige Benetzungsschicht bilden. Entscheidende Größen für die Keimbildung und das Wachstum einer Schicht sind die Oberflächenenergien, die Temperatur sowie die Oberflächen- und Volumendiffusionsprozesse der einzelnen Spezies.

Im Jahr 1969 wurde von Movchan et al. eine Untersuchung des Aufbaus und der Eigenschaften von Nickel-, Aluminium-, Wolfram-, Aluminiumoxid- und Zirkoniumoxid-schichten veröffentlicht [18]. Das Strukturzonenmodell nach Movchan wurde für verdampfte

---

<sup>3</sup> PVD: im Englischen: Physical Vapor Deposition

Schichten entwickelt und berücksichtigt als Größe, welche den Aufbau der Schicht beeinflusst, das Verhältnis von Abscheidetemperatur zu Schmelztemperatur des abgeschiedenen Schichtwerkstoffes, die sogenannte homologe Temperatur  $T_m$ . Dieses Verhältnis beeinflusst die Mobilität der Oberflächen- und Volumenatome und somit den Aufbau der Schicht. Das Bild des Modells ist in Abbildung 1 skizziert. In der Zone unter einer kritischen Temperatur  $T_1$  gibt es kaum Oberflächendiffusion und wenige Keime. Die Kristallite der Schicht haben mit zunehmender Schichtdicke einen größeren Durchmesser. Durch die geringe Oberflächendiffusion entsteht durch Abschattungseffekte eine poröse Schicht. Oberhalb der Temperatur  $T_1$  ist die Mobilität der Oberflächenatome größer und die Diffusion erhöht. Es entstehen mehr Keime und es kann sich eine Vorzugsrichtung ausbilden. Die Struktur wird dichter und die Körner werden mit zunehmender Temperatur insbesondere parallel zur Oberfläche größer. Über einer Temperatur  $T_2$  ist die Temperatur so hoch, dass die Diffusion im Festkörper relevant wird. Es kommt zur Rekristallisation und die abgeschiedene Schicht hat einen Aufbau und Eigenschaften, die denen eines vollständig ausgelagerten Festkörpers entsprechen.

Diese Erkenntnisse validierte Bunshah für metallische Titan- und Nickelschichten [19]. Des Weiteren untersuchten er und Raghuram auch mehrelementige Mischungen beispielsweise von Nickel und Chrom sowie Titancarbid-schichten. Er konnte auch hier den Einfluss der homologen Temperatur auf die Schichtstruktur wie auch Movchan et al. nachweisen [20]. Mattox et al. untersuchten den Einfluss eines Ionenbeschusses auf das Schichtwachstum von Tantal-Schichten [21]. Durch das Anlegen einer negativen Substratvorspannung werden positiv geladene Argon-Ionen auf das Substrat beschleunigt. Die Schichten haben mit größerer negativer Substratvorspannung eine höhere Dichte und höhere kompressive Eigenspannungen. Auch die Zunahme des (200)-Röntgenbeugungsreflexes der Schichten und somit die Ausbildung einer kristallinen Vorzugsrichtung korrelierte mit der Substratvorspannung.

Musil et al. beschreiben die zentrale Rolle der Energie bei der Schichtabscheidung unter anderem bei Nanokomposit-Schichten. Diese kann mehrere Beiträge aufweisen, hervorgerufen durch die frei werdende Energie der kondensierenden Atome, durch einen zusätzlichen Ionenbeschuss oder durch Energien, die bei der Ausbildung von Bindungen entstehen. Diese deponierte Energie ist eine aussagekräftigere Größe als die makroskopischen und anlagenabhängigen Prozessparameter.

Petrov et al. untersuchen kritisch, ob die mittlere Energie pro schichtbildendes Teilchen ein universeller Parameter zur Charakterisierung eines ionenunterstützten Schichtwachstums ist. Dazu variierten sie die negative Substratvorspannung und damit den Ionenfluss derart, dass gleiche mittlere Energien erzielt werden. Aufgrund der beschriebenen Unterschiede bezüglich Vorzugsrichtung, Eigenspannungen und Zusammensetzungen zeigen sie, dass die mittlere Energie pro schichtbildendes Teilchen kein universeller Parameter ist.

Das Modell von Thornton [22] berücksichtigt die Besonderheiten des Zerstäubungsprozesses. Das Modell ist ebenfalls in Abbildung 1 skizziert und wird im Folgenden erläutert. Das Modell gilt für den Zerstäubungsprozess von Metallen, hat sich aber als universal anwendbar für nahezu alle mittels Kathodenzerstäubung hergestellten Schichten erwiesen.

Es führt neben dem Parameter des Verhältnisses Abscheidetemperatur zu Schmelztemperatur zusätzlich den Parameter des Prozessgasdrucks ein. Des Weiteren werden die Zonen um eine weitere Zone T ergänzt, einer Übergangszone zwischen Zone 1 und Zone 2. Die vier Zonen werden wie folgt definiert: Zone 1: Die Struktur ist definiert durch kolumnare Körner mit freien Grenzflächen. Beim Wachstum dominieren auf Grund der geringen Oberflächendiffusion Abschattungseffekte, die durch die Substratrauheit noch verstärkt werden können. Zone T liegt zwischen Zone 1 und Zone 2. Die Schichten zeigen hier einen faserigen Charakter und insbesondere der Ionenbeschuss zeigt Auswirkungen auf die Größe der Zone T. An Zone T schließt sich zu höheren Temperaturen die Zone 2 an. Auch hier zeichnet sich Zone 2 wieder durch ein kolumnares Kornwachstum aus, wobei sich die einzelnen Säulen berühren, und wenige Hohlräume aufweisen. Der Durchmesser der Säule nimmt mit der homologen Temperatur zu. Bei noch höheren Temperaturen folgt Zone 3, in welcher die Volumendiffusion dominiert und Rekristallisation und Zwillingskorn Grenzen auftreten.

Das Strukturzonen-Modell von Messier et al. wurde 1984 in [23] veröffentlicht. Ähnlich wie Thornton wird ein Prozessparameter neben dem Quotienten aus Abscheidetemperatur und Schmelztemperatur hinzugefügt. Messier et al. untersuchten die Auswirkungen einer negativen Substratvorspannung auf den Schichtaufbau. Sie zeigten, dass mit zunehmender Substratvorspannung die Zone T bei niedrigeren Temperaturen vorliegt (siehe dazu auch Abbildung 1). Sie postulieren, dass ein Ionenbeschuss zu einer größeren Mobilität (1 nm – 10 nm) führt. Im Modell nach Messier ist die Grenze zwischen Zone T und Zone 2 unabhängig von der Substratvorspannung.

Die Zone T wurde auch von Barna et al. eingehender beschrieben [24]. Zone T zeichnet sich dadurch aus, dass dort Kristallite mit unterschiedlichen Orientierungen in Konkurrenz zueinander wachsen. Das kompetitive Wachstum wurde für Aluminiumschichten nachgewiesen. Durch unterschiedliche Restgasdrücke und somit unterschiedliche Sauerstoffgehalte konnten Schichten der Zone 2 (niedrige Restgasdrücke), der Zone T (mittlere Restgasdrücke) und der Zone 3 (hohe Restgasdrücke) bei ansonsten gleichen Bedingungen hergestellt werden.

Die Entwicklung der Mikrostruktur wurde von Petrov et al. während der Schichtabscheidung beschrieben [25]. Sie zeigen in dieser Veröffentlichung Simulationen von Gilmer et al. [26], welche mittels Monte-Carlo-Methodik das kompetitive Wachstum von Aluminium mit unterschiedlich orientierten Körnern darstellen kann. Des Weiteren zeigen sie [27] Untersuchungsergebnisse von abgeschiedenen Schichten. Sie zeigen mit Hilfe der in-situ Transmissionselektronenmikroskopie das Zusammenwachsen von Indium-Inseln auf amorphem Kohlenstoff. Ebenfalls zeigen sie mit der gleichen Methodik den Einfluss unterschiedlicher Elemente auf die Oberflächenmobilität, die Migration von Korngrenzen und das Kornwachstum. Die Körner sind dabei größer für höhere Zinnkonzentrationen und kleiner bei der Addition von Platin. Sie führten auch Untersuchungen bezüglich des Ionenflusses in nitridischen TiN-, TiAlN- und TaN-Schichten bei unterschiedlichen Substratvorspannungen (0 bis - 400 V) durch. Somit konnte gezeigt werden, wie unterschiedliche Körner aufgrund ihrer Orientierung Vorteile beim Wachstum aufweisen und dass die

bevorzugte Wachstumsrichtung durch den Ionenfluss beeinflussbar ist. Letztlich muss für die Entwicklung des optimalen Strukturzonenmodells eine Multiskalenmodellierung mit experimentellen Daten zur Schichtabscheidung und möglichen Nachbehandlungen der Schichten kombiniert werden.

Mausbach hat in [28] seine Untersuchungen zur Abscheidung reiner Kupferschichten veröffentlicht. In seinem Strukturzonenmodell wird die Ionenenergie und die Ionisierung der eintreffenden, schichtbildenden Teilchen berücksichtigt. Er unterscheidet eine metastabile Zone (Zone M) von einer Zone K bei höheren Temperaturen. Zone K soll dabei den bekannten Zonen 2 bzw. 3 entsprechen. Mausbach fasste beide Zonen zusammen, da er keine klare Grenze zwischen beiden feststellen konnte.

Alami et al. zeigten für HiPIMS Schichten aus CrN, dass es HiPIMS mit dem Ionenbeschuss aus vielen Ionen niedriger Energie erlaubt, auch bei tieferen Temperaturen eine Schichtstruktur zu erzeugen, welche der Zone 1 und Zone T entsprechen. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit Ergebnissen von Barna et al. und Petrov et al., die die Entwicklung eines neuen Strukturzonenmodells vorschlagen, das hohe Ionisierungen berücksichtigt.

Im Folgenden soll das Modell von Anders vorgestellt werden. Er veröffentlichte es 2010 in [30]. Das Strukturzonenmodell von Anders wurde speziell für die Abscheidung von Schichten mittels Hochleistungsimpuls-Magnetronkathodenzerstäubung entwickelt.

Anders veränderte das Modell von Thornton wie folgt: die homologe Temperatur wird um eine Verschiebung ergänzt, welche z.B. die Sublimationswärme oder die Ionisierungsenergie berücksichtigt. Diese angepasste Temperatur wird als  $T^*$  bezeichnet.

Die Druckachse von Thornton wird ähnlich wie bei Messier et al. und Mausbach durch eine Energieachse  $E^*$  ersetzt. In dieser Achse  $E^*$  werden zusätzlich alle kinetischen Effekte berücksichtigt. Diese sind z.B. lokale Erhitzung oder auch Stoß- und Verdichtungsprozesse. Anders führt als zusätzliche Achse die Schichtdicke ein. Damit sollen Verdichtungsprozesse veranschaulicht werden. Zusätzlich kann damit im Strukturzonenmodell gezeigt werden, wie bei hohen Energien ein Abtrag erfolgt oder kein Schichtwachstum möglich ist.

Anders betont, dass die Strukturzonenmodelle Vereinfachungen beinhalten, die sie für manche Fälle nicht ganz zutreffend machen könnten. Der Gewinn liegt in der einfachen Beschreibung von Zusammenhängen und der Möglichkeit Schlüsse für die Optimierung von Prozessparametern zu erhalten.

Die Verknüpfung von Simulationsergebnissen mit Messungen an abgeschiedenen Schichten gelang Sarakinos für Silberschichten auf Kohlenstoff [31]. Die Wechselwirkung zwischen Schicht und Substrat ist hierbei schwach und es konnte das Wachstum ab der Keimbildung untersucht werden. Es konnte gezeigt werden, dass Veränderungen der Schichtstruktur mit zunehmender Schichtdicke abhängig von der Temperatur sind.

Von einem Paradigmenwechsel sprechen Greczynski et al. in ihrer Veröffentlichung 2019 [32]. Bei der Abscheidung von TiAlN-, TiSiN-, VAlN- und TiTaN-Schichten wurde ein Hybridbeschichtungsprozess mit einem Target im klassischen Kathodenzerstäubungsprozess und einem Target im HiPIMS-Prozess verwendet. Dadurch stehen der Schichtbildung Ionen des Elements des Targets im HiPIMS-Prozess zur Verfügung. Die Untersuchung zeigt, dass es deutliche Unterschiede gibt, welche Ionen zur Schichtbildung

zur Verfügung stehen. Ein größerer Anteil an Al-Ionen erlaubt es beispielsweise mehr Al in der Schicht zu lösen als das thermodynamische Limit vorhersagt. Ein Ionenbeschuss mittels Substratvorspannung mit schweren Ta-Ionen ermöglichte die Abscheidung von dichten Schichten mit geringen Eigenspannungen bei niedrigen Temperaturen. Die Auswirkungen und Veränderungen des HiPIMS-Prozesses auf die Oberfläche des Targets wird im Abschnitt 2.7.4 mittels Literatur erläutert. Auch hier können Simulationen helfen die deutlichen Veränderungen durch die Ionen auf den Prozess zu verstehen.

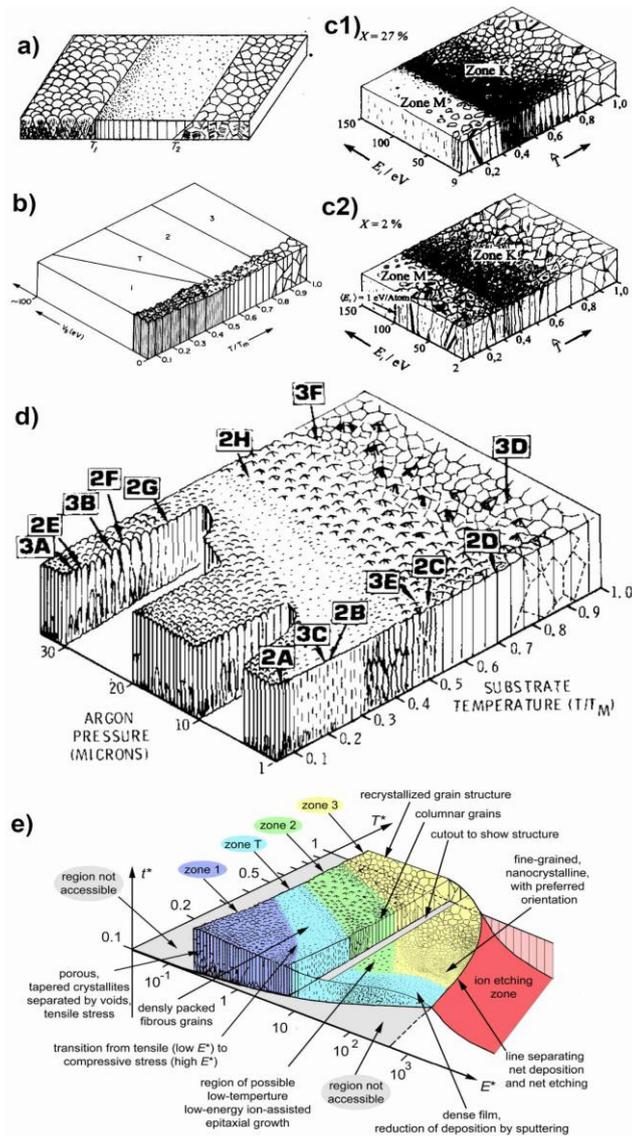


Abbildung 1: Übersicht über verschiedene Strukturzonenmodelle. Das Modell nach Movchan et al. a) [18], das Modell nach Messier et al. b) [23], das Modell nach Mausbach c1) und c2) [28], das Modell nach Thornton d) [22] und das Modell nach Anders e) [30]. Die Abbildungen entstammen den jeweiligen Veröffentlichungen.

Die Erkenntnisse aller aufgeführten Strukturzonenmodelle werden für die Schicht- und Prozessoptimierung in dieser Doktorarbeit herangezogen.

## 2.2. Grenzflächen in Festkörpern

Als Phase in einem Festkörper wird ein Werkstoffzustand benannt, der sich physikalisch und chemisch von anderen unterscheidet [33]. Als Grenzfläche werden die Fläche zwischen verschiedenen Phasen eines Festkörpers (Phasengrenze) und die Fläche zwischen zwei Körnern einer Phase (Korngrenze) bezeichnet. Da Grenzflächen im Festkörper die Eigenschaften des Festkörpers stark beeinflussen können, soll in diesem Abschnitt eine Übersicht über unterschiedliche Typen von Grenzflächen gegeben werden.

In Abbildung 2 sind schematische Darstellungen unterschiedlicher Grenzflächen zu sehen. Diese sind definiert als:

1. Eine amorphe Grenzfläche (Abb. 2A), in der Atome ungeordnet vorliegen. Diese Grenzfläche hat eine eigene chemische Zusammensetzung. Sie wurde bereits 1912 von Rosenhain et al. postuliert [34]. Wenn die Grenzfläche eine chemische Zusammensetzung hat, welche keiner der beiden anliegenden Phasen entspricht, und dabei kristallin ist, spricht man von einer Grenzflächenphase (Abb. 2B).
2. Eine (partiell) kohärente Grenzfläche: Bei vollständig kohärenten Grenzflächen setzen alle Randatome der einen Phase die Regelmäßigkeit des Kristallgitters in der anderen Phase fort. Nach Rohrer [35] wird die Definition der Grenzfläche von Hargreaves und Hill [36] erweitert, so dass als partiell kohärente Grenzfläche gilt, wenn ein regelmäßiger Übergang zwischen den Kristallgittern mit Gitterverzerrungen vorliegt. Dies ist dann der Fall, wenn jedes  $x$ -te Grenzflächenatom der vorgenannten Bedingung der Gitterpositionen genügt.
3. Eine Grenzfläche, bei der die beiden Phasen nahezu keine Wechselwirkung untereinander und Bindung aneinander haben. Dadurch ist die Adhäsion zwischen diesen Phasen schwach [37].
4. Eine Grenzfläche, bei welcher durch gegenseitige Diffusion Atome einer Phase in die andere Phase diffundieren. Diese Diffusion wurde 1855 von Fick [38] in den so genannten Fick'schen Gesetzen bestimmt und ist abhängig von der Temperatur, dem Konzentrationsgradienten und den jeweiligen Diffusions-Koeffizienten der Atome in der jeweils anderen Phase.

In welcher Form sich die Grenzfläche zwischen Phasen eines Festkörpers ausgebildet, ist von verschiedenen Faktoren bestimmt. Diese sind insbesondere die chemischen Elemente und Phasen, die in Phasendiagrammen beschrieben werden können, die Stärke beziehungsweise Energie der Bindung, die Temperatur bei der Bildung der Grenzfläche und insbesondere bei Diffusion die Zeit.

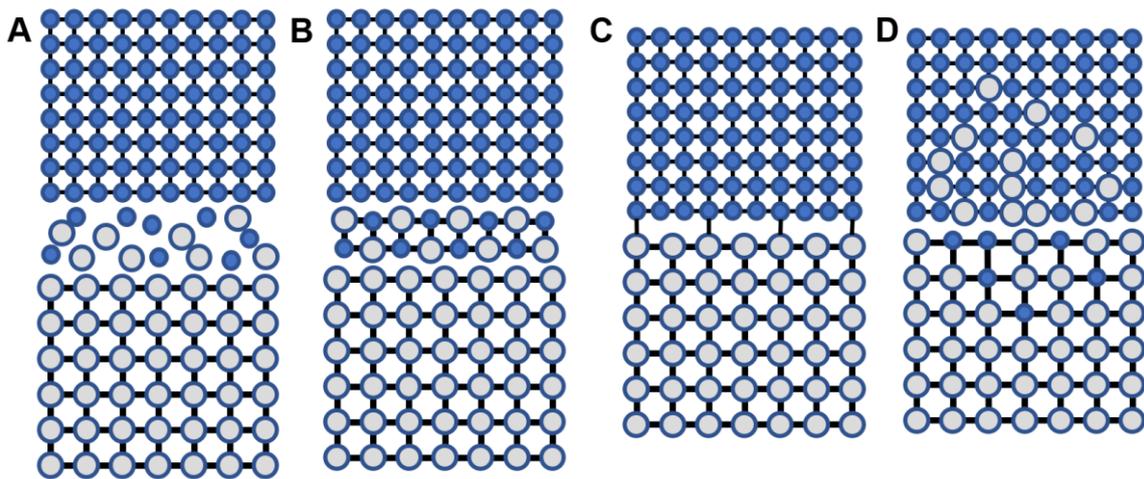


Abbildung 2: Darstellung möglicher Grenzflächen kristalliner Festkörperphasen nach [37]. A zeigt eine amorphe Grenzfläche, B eine Grenzflächenphase mit bestimmter chemischer Zusammensetzung und Kristallstruktur, C eine (partiell) kohärente Grenzfläche und D eine Grenzfläche bei der gegenseitige Diffusion stattgefunden hat.

## 2.3. Nanokomposite

Das Wort Komposit beschreibt gemäß seinem lateinischen Ursprung *compositus* – *zusammengesetzt*, eine Zusammensetzung aus mehreren Einzelteilen. Als Nanokomposite werden Komposite, also aus mehreren Werkstoffen zusammengesetzte Werkstoffe, mit einer nanoskaligen Mikrostruktur bezeichnet [10]. Sie nutzen größenabhängige Effekte durch ihre Dimensionierung auf der Nanoskala aus, um die Eigenschaften der Materialien zu verbessern. Des Weiteren spielen die Grenzflächen eine entscheidende Rolle. Bekanntestes Beispiel für einen solchen Effekt ist der so genannte Hall-Petch-Effekt in Metallen [39] [40]. Durch einen Aufstau von Versetzungen vor Korngrenzen wird die Festigkeit eines Materials gesteigert. In Materialien mit kleinen Körnern finden sich mehr Korngrenzen und somit können mehr Versetzungen aufgestaut werden. Die Festigkeit steigt folglich mit sinkender Korngröße bis zu einem bestimmten Wert.

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanokomposite vereinigen eine kristalline, metallische Hartstoffphase mit einem amorphen, wasserstoffhaltigem Kohlenstoffnetzwerk. Dadurch sollen die besonderen Eigenschaften beider Komponenten in optimaler Weise kombiniert werden. Die gewünschten Nanokomposite verbinden hier beispielsweise die hohe Härte der Hartstoffphase mit dem niedrigen Reibkoeffizienten des Kohlenstoffs. Dies könnte zum Design neuer Werkstoffe im Verschleißschutz genutzt werden, indem die Werkstoffeigenschaften durch die verschiedenen (Volumen-)Anteile optimiert eingestellt werden. Im Folgenden soll ein Überblick über die Eigenschaften der einzelnen Komponenten dieser Komposite gegeben werden. Zunächst wird in Kapitel 2.4 der amorphe Kohlenstoff betrachtet und anschließend in Kapitel 2.5 die carbidische Hartstoffphase.

## 2.4. Amorphe und kristalline Kohlenstoffmodifikationen

Eine Komponente der in dieser Arbeit entwickelten Nanokompositschichten besteht aus einem wasserstoffhaltigen Kohlenstoffnetzwerk. Kohlenstoff kann laut Phasendiagramm in zwei Phasen vorliegen: Graphit und Diamant. Beide Phasen haben Eigenschaften, welche sie als Bestandteil von Verschleißschutzschichten interessant machen, z.B. einen typischerweise in vielen tribologischen Systemen niedrigen Reibkoeffizienten oder im Falle des Diamants zusätzlich die höchste Härte aller natürlichen vorkommenden Stoffe bis zu einer Einsatztemperatur von bis zu 1000 °C. Die beiden Phasen unterscheiden sich durch eine unterschiedliche Hybridisierung der Valenzelektronen. Kohlenstoff hat vier Valenzelektronen, von denen im Grundzustand zwei ein s- und zwei ein p-Orbital besetzen. Durch eine  $sp^3$ -Hybridisierung entstehen vier gleichwertige  $sp^3$ -Orbitale, die bei Standardbedingungen bei der metastabilen Phase des Diamants vorliegen. Die dichten, tetraederförmigen Verbindungen sorgen für die hohe Härte und den dreidimensionalen Aufbau. Im Falle des Graphits sind drei der vier Valenzelektronen  $sp^2$ -hybridisiert. Es ergeben sich flächige Strukturen mit  $120^\circ$  Winkel zwischen den einzelnen Orbitalen. Eine einzelne, monoatomare Lage des Graphits wird Graphen genannt. Graphene haben aufgrund ihrer flächigen Topologie einzigartige Eigenschaften, welche in den letzten Jahren vielfach erforscht wurden. Senkrecht zur Ebene findet sich sowohl im Graphen als auch im Graphit das verbliebene Valenzelektron in einem p-Orbital. Im Graphit beruht daher die schwache Bindung zwischen zwei Lagen auf Van-der-Waals-Kräften. Diese Bindung und die schichtartige Struktur erlaubt ein Abgleiten der Lagen. Dies trägt zum niedrigen Reibkoeffizienten in tribologischen Systemen mit Beteiligung des Graphits bei. Graphit und Diamant haben allerdings auch Nachteile für die Verwendung einer Verschleißschutzschicht. Im Falle des Graphits ist dies z.B. die niedrige Härte, welche in einer geringen Verschleißbeständigkeit bei beispielsweise abrasiver Beanspruchung resultiert. Diamantschichten sind nur mit niedrigen Abscheideraten bei in der Regel höheren Substrattemperaturen von 850 °C bis 900 °C herstellbar. Somit scheiden bis auf Hartmetall und Keramik viele Substratmaterialien aus, beispielsweise Kalt- und Warmarbeitsstähle sowie Schnellarbeitsstahl.

Eine für den Verschleißschutz interessante Stoffgruppe sind die amorphen Kohlenstoffe in Form dünner Schichten. Sie zeichnen sich durch eine Mischung von  $sp$ -,  $sp^2$ - und  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen aus. Je nach Herstellung beispielsweise aus einem Kohlenwasserstoffgas können sie auch Wasserstoff enthalten. Eine Übersicht über die verschiedenen Formen amorpher Kohlenstoffe wurde von Ferrari und Robertson veröffentlicht [41]. Sie unterscheiden sogenannte tetragonale amorphe Kohlenstoffe (ta-C) mit hohem  $sp^3$ -Anteil und amorphe Kohlenstoffe (a-C). Sowohl dem ta-C- als auch a-C-Netzwerk kann Wasserstoff hinzugefügt werden. Der Wasserstoffgehalt kann dabei von 1 At.-% bis zu 66 At.-% reichen. Bei geringen Wasserstoffgehalten und einem hohen Anteil  $sp^3$ -hybridisierter Kohlenstoffatome wird diese Modifikation mit ta-C:H abgekürzt. Ist der Anteil an  $sp^3$ -hybridisierter Kohlenstoffatome nicht so hoch, bezeichnet man sie mit a-C:H. Die Herstellung von wasserstoffhaltigen, amorphen Kohlenstoffschichten findet

insbesondere mit der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD), der Plasmaunterstützten chemischen Gasphasenabscheidung (PE-CVD) und der reaktiven physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) statt. Wasserstofffreie, amorphe Kohlenstoffschichten werden oft durch die physikalische Gasphasenabscheidung unter Verwendung von Graphittargets hergestellt. Mit einer negativen Substratvorspannung kann der Ionenbeschuss während der Beschichtung gezielt eingestellt und variiert werden. Dies kann generell mit Ionen des Prozessgases (Argon) oder mit Ionen des Targetmaterials, beispielsweise Kohlenstoff, erfolgen. Die Verwendung von Ionen des Prozessgases ist prozesstechnisch einfacher, da die Ionisierungswahrscheinlichkeit des Kohlenstoffs bei typischen Plasmaparametern gering ist. Mit Hilfe des HiPIMS-Verfahrens ist es jedoch möglich, diese zu steigern und auch Kohlenstoffionen auf das Substrat zu beschleunigen. Zusätzlich können diese Ionen dann als schichtbildendes Teilchen eine angepasste chemische Reaktion in der sich bildenden Schicht zeigen. Mit Hilfe des Ionenbeschusses lässt sich der Grad der  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatome in der Schicht variieren. Eine Erklärung zur Beschreibung dieses Zusammenhangs bietet das Subplantationsmodell. Das Subplantationsmodell wird von Schultrich in [42] beschrieben und beruht insbesondere auf Arbeiten von Robertson [43] und Davis [44]. Aber auch viele andere Forscher wie beispielsweise Lifshitz et al. [45] forschten in diesem Themenfeld. Die auf die Schicht auftreffenden Ionen weisen, neben den Effekten im Zerstäubungsprozess (Abschnitt 2.6), aufgrund ihrer hohen Energie eine geringe Eindringtiefe in die oberflächennahe Zone der Schicht auf. Die verschobenen, oberflächennahe Atome der Schicht können somit in einer energieabhängigen Tiefe von bis zu einigen, wenigen Nanometern verbleiben. Sie erhöhen dort lokal die Dichte der Schicht und bewirken somit eine  $sp^3$ -Hybridisierung. Der Prozess der Subplantation wird in 3 Schritte eingeteilt: Kollision, lokale Versetzungen und Diffusion. Im ersten Schritt der Kollision wird die Energie des einfallenden Ions umgewandelt. Dies kann durch Stoßkaskaden, Ionisierung und Anregung geschehen. Im zweiten Schritt werden durch Versetzungsprozesse  $sp^3$ -hybridisierte Verbindungen erzeugt, die anschließend, im dritten Schritt der Diffusion langsam wieder in eine energetisch günstigere  $sp^2$ -Hybridisierung relaxieren kann. Bei zu hohen Ionenenergien der eintreffenden Ionen wird die Diffusion (Schritt 3) dominant. Zur Erzielung eines hohen Anteils an  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen in der abgeschiedenen Schicht ist also ein mittlerer Energiebereich optimal, welcher eine ausreichende Eindringtiefe mit Verdichtungsprozessen und mit niedriger Diffusion bietet.

Die chemische und strukturelle Modifikation von amorphen Kohlenstoffschichten beispielsweise durch Einbau weiterer Elemente, insbesondere von Metallen, ermöglicht weitere zielgerichtete Veränderung der Eigenschaften. Durch einen Abbau von Eigenspannungen kann somit die Haftfestigkeit der Schichten auf unterschiedlichen Substraten angepasst und gesteigert werden. In Abschnitt 2.8 werden kohlenstoffbasierte Nanokomposite vorgestellt. Da der Übergang von amorphen, metallhaltigen Kohlenstoffschichten zu den mehrphasigen Nanokompositschichten fließend ist, erfolgt dort eine weitere Beschreibung.

## 2.5. Titancarbid und Zirkoniumcarbid

Titancarbid und Zirkoniumcarbid sind Carbide der Übergangsmetalle Titan und Zirkonium. Titan und Zirkonium stehen gemeinsam mit Hafnium in derselben Gruppe des Periodensystems. Sie haben somit sehr ähnliche chemische Eigenschaften aufgrund der ähnlichen Valenzelektronenkonfiguration mit jeweils zwei s- und zwei d-Elektronen (Titan:  $3d^2$  und  $4s^2$ , Zirkonium:  $4d^2$  und  $5s^2$ ). Als Metall kristallisieren beide in einem hexagonalen Gitter mit der Raumgruppe P63/mmc (Nr. 194). Als Metallcarbid sind beide hart (TiC:  $\sim 2900$  HV; ZrC:  $\sim 2200$  HV), chemisch inert und haben einen sehr hohen Schmelzpunkt (TiC:  $3067$  °C; ZrC:  $3445$  °C) [46] [47] [48] [49].

Beide Carbide sind über einen breiten Konzentrationsbereich stabil, insbesondere auch als unterstöchiometrische Carbide. Die Eigenschaften der unterstöchiometrischen Carbide unterscheiden sich dabei oft in Abhängigkeit ihrer Unterstöchiometrie beziehungsweise Kohlenstoffkonzentration. Phasendiagramme des Ti-C- und des Zr-C-Systems sind in Abbildung 3 gezeigt. Sie haben eine kfz-Kristallstruktur. Der Gitterparameter des Zirkoniumcarbid ist dabei um 9% größer als der des Titancarbid [50] [51].

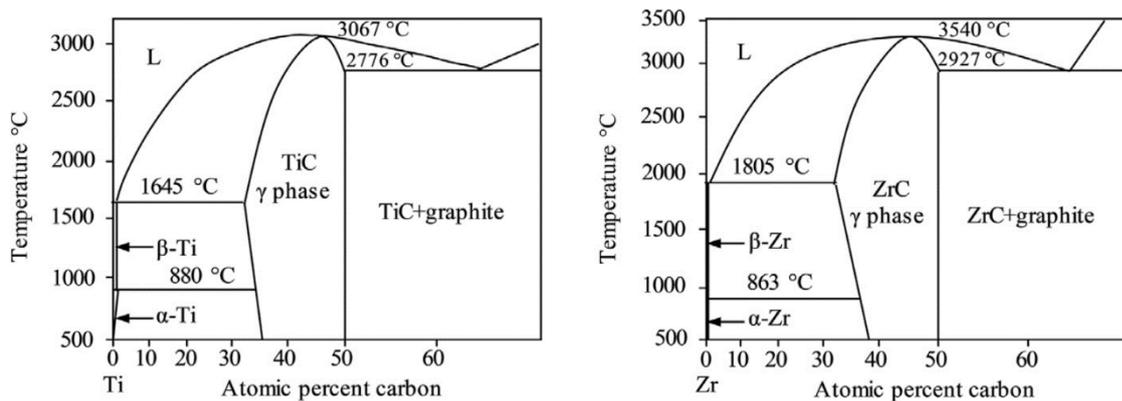


Abbildung 3: Phasendiagramme des Ti-C-Systems (links) und des Zr-C-Systems (rechts). Die Abbildungen der Phasendiagramme entstammen aus [52] und [46].

Materialwissenschaftlich interessant ist das Titan-Zirkonium-Kohlenstoff-System aufgrund der sehr hohen Mischungslücke im quasibinären Schnitt TiC-ZrC von etwa  $2300$  K [1] [53]. Das Phasendiagramm ist in Abbildung 4 bei  $1500$  °C und  $2100$  °C gezeigt [47]. Die entsprechende Abbildung der Mischungslücke des quasibinären Schnittes zwischen Titancarbid (0% Zirkoniumanteil auf der x-Achse) und Zirkoniumcarbid (100% Zirkoniumanteil auf der x-Achse) mit den experimentellen Daten der Veröffentlichung von Markström et al. [1] ist in Abbildung 5 gezeigt. Die Entmischungstemperatur, also die Temperatur, unter welcher die Entmischung in Titancarbid und Zirkoniumcarbid thermodynamisch günstiger ist als ein Mischkristall, ist dabei abhängig vom Kohlenstoffgehalt. So wird in [54] gezeigt, dass bei 10% Kohlenstoffunterstöchiometrie die Entmischungstemperatur etwa  $600$  K niedriger ist.

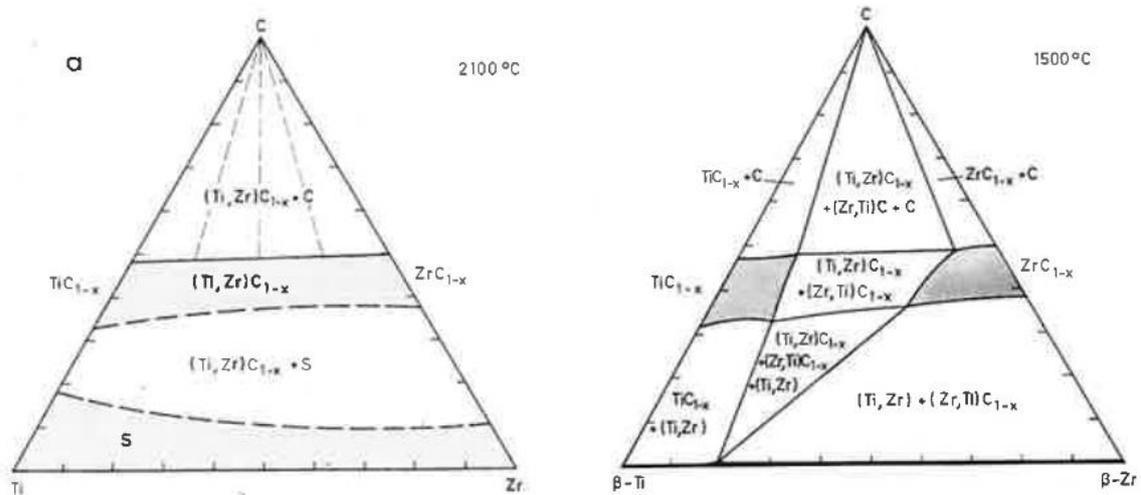


Abbildung 4: Ternäre Schnitte im Ti-Zr-C System bei 2100 °C (links) und bei 1500 °C (rechts) [47].

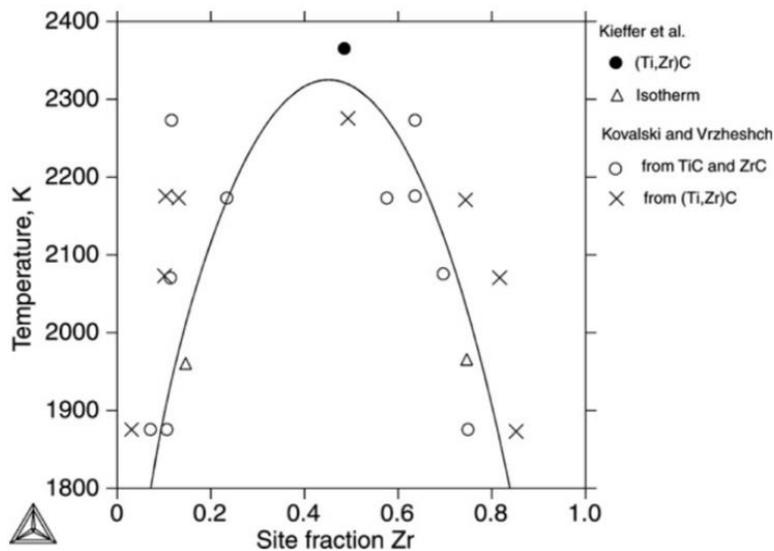


Abbildung 5: Die Mischungslücke im pseudobinären Schnitt zwischen Titancarbid und Zirkoniumcarbid. Die Abbildung entstammt der Veröffentlichung von Markström et al. [1] und beinhaltet experimentelle Ergebnisse aus den Arbeiten [53] und [55].

Sowohl Legierungen des Titans als auch des Zirkoniums haben interessante Anwendungen. Allerdings sind Produkte aus Titan und Zirkonium beispielsweise im Vergleich zu den klassischen Stählen mit hohen Kosten verbunden. Anwendung finden die Legierungen z.B. im Bereich der Implantate (Zähne, Gelenke) oder des Energiesektors [56]. Zirkonium wird außerdem auf Grund seines geringen Wirkungsquerschnitts mit Neutronen in der Kerntechnik eingesetzt [57]. Titancarbid und Zirkoniumcarbid können auch als Verschleißschutzschicht verwendet werden. In Dünnschichten wurde die Entmischung durch Auslagerung bereits von Knotek et al. zur Steigerung der Härte ausgenutzt [58]. Wohingegen beim Einsatz als Absorbermaterial ein Mischkristall vorlag [56]. Auch als Ablationsschicht wurde in [59] eine Schicht mit einem Titancarbid-Zirkoniumcarbid-

Mischkristall verwendet, um ihr Oxidationsverhalten bei Bedingungen über 2000 °C zu untersuchen. Die Oxidation von Titancarbid ist schon bei niedrigeren Temperaturen festzustellen. Von Lavrenko et al. [60] und von Stewart et al. [61] wurde das Oxidationsverhalten ab 600 °C untersucht. Beide Untersuchungen stellten eine Oxidation ab 600 °C fest. Diese ist abhängig vom Sauerstoffpartialdruck und wird ab etwa 800 °C linear.

## 2.6. Physikalische Grundlagen der Spektroskopie und des Niederdruckplasmas

### Grundlagen der Spektroskopie

In der vorliegenden Arbeit werden spektrografische Verfahren genutzt, um die chemische Zusammensetzung mittels Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse (siehe Kapitel 3.3.1) und Auger-Elektronen-Spektroskopie zu bestimmen (siehe Kapitel 3.3.2) und um die Bindungsverhältnisse mittels Raman-Spektroskopie (siehe Kapitel 3.4.1) zu analysieren. Diese Verfahren untersuchen Elektronen und Photonen und greifen auf die Kenntnis der diskreten Energieniveaus der Atome zurück, im einfachsten Fall zur Speziesidentifikation.

Geschichtlich wurden diskrete Übergänge zunächst von Wollaston und Fraunhofer unabhängig voneinander im Sonnenspektrum gefunden. Im Gegenteil zur erwarteten Schwarzkörper-Strahlung fand Fraunhofer „Lücken“ im Spektrum [62].

Die Erklärung der Linien und somit der Beginn der Spektroskopie als wissenschaftliche Disziplin wurde von Kirchhoff und Bunsen 1861 in [63] und [64] veröffentlicht. Sie untersuchten die Flammen von verschiedenen Metallverbindungen, und erkannten, dass die Linien in charakteristischer, individueller Weise von den Elementen abhängen. In Abbildung 6 sind beispielhaft die markantesten Übergänge und Energieniveaus in einem so genannten Termschema von Wasserstoff gezeigt. Die verschiedenen Gruppen von Linien werden dabei nach ihrem jeweiligen Entdecker als Lyman- [65], Balmer- [66], Paschen- [67], Brackett- [68] und Pfund-Serien [69] bezeichnet.

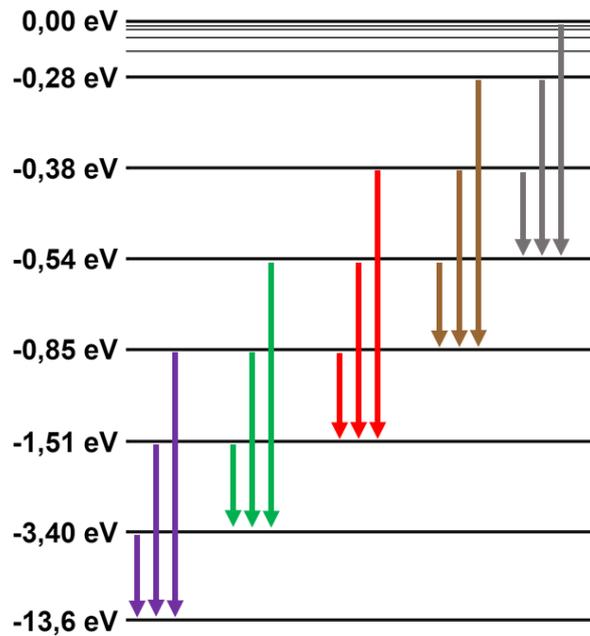


Abbildung 6: Termschema von Wasserstoff. Die Energieniveaus sind neben den Übergängen im ultravioletten Bereich: Lyman-Serie [65] (lila Pfeile), im sichtbaren Bereich: Balmer-Serie [66] (grüne Pfeile) und im infraroten Bereich: Paschen- [67] (rote Pfeile), Brackett- [68] (braune Pfeile) und Pfund-Serien [69] (graue Pfeile), eingezeichnet.

## Grundlagen des Niederdruckplasmas

In dieser Arbeit wird ein Plasma zur Schichtsynthese verwendet. Zum Verständnis sind plasmaphysikalische Grundlagen nötig, die in diesem Kapitel erläutert werden.

Langmuir (Nobelpreis für Chemie 1934 für „Entdeckungen und Untersuchungen zur Oberflächenchemie“) bezeichnete 1928 ein stark ionisiertes Gas als Plasma [70]. In einem Plasma liegen freie Ladungsträger in Form von freien Elektronen und Ionen vor. Die Anzahl dieser Ladungsträger kann dabei stark variieren, ist aber bestimmend für die Eigenschaften des Plasmas. Eine fundamentale Eigenschaft eines Plasmas ist die Quasineutralität, d.h. von außen betrachtet ist die Summe aller Ladungsträger null.

Im Folgenden wird zunächst auf die auf die freien Ladungsträger wirkenden Kräfte im Plasma und die daraus folgenden Bewegungen eingegangen.

Neben der Coulombkraft  $\vec{F}_E$

$$\vec{F}_E = q\vec{E}$$

ist die entscheidende Kraft, die auf die Ladungsträger wirkt, die Lorentzkraft  $\vec{F}_B$ , welche, nach Untersuchungen von Thomson [71] und Heaviside [72], von Lorentz [73] formuliert wurde, zu:

$$\vec{F}_B = q\vec{v} \times \vec{B}$$

mit der Ladung des Teilchens  $q$ , dem elektrischen Feld  $\vec{E}$ , der Geschwindigkeit des Teilchens  $\vec{v}$ , und der magnetischen Flussdichte  $\vec{B}$ .

Ein geladenes Teilchen wird in einem homogenen, externen Magnetfeld auf eine Kreis- bzw. Spiralbahn gezwungen. Dies wird als Gyration bezeichnet. Der Radius des Kreises wird dabei als Larmor-Radius  $r_{Larmor}$  bezeichnet und ergibt sich zu

$$r_{Larmor} = \left| \frac{m v_{\perp}}{qB} \right|$$

mit der Masse  $m$ , der Geschwindigkeitskomponente senkrecht zum magnetischen Feld  $v_{\perp}$ , der Ladung  $q$  und der magnetischen Flussdichte  $B$ . Die zugehörige Frequenz  $f_{Larmor}$  ergibt sich zu:

$$f_{Larmor} = \frac{qB}{m}$$

In einem inhomogenen Magnetfeld kann sich ein sogenannter magnetischer Spiegel ausbilden. Dabei wirkt, wenn sich die Magnetfeldstärke entlang der Achse der Spirale erhöht, eine Kraftkomponente entgegen der Bewegungsrichtung parallel zur Achse der Spirale. In der Folge sorgt diese Kraft für eine Umkehr der Bewegung, das Teilchen wird also (an einem magnetischen Spiegel) reflektiert und bewegt sich (immer noch auf einer Spiralbahn) auf der Bezugsachse in die Gegenrichtung.

Zusätzlich können unterschiedliche Driftbewegungen entstehen, deren Geschwindigkeit jeweils langsam im Vergleich zur Bahngeschwindigkeit der Teilchen ist. Zwei dieser möglichen Driftbewegungen werden durch die Kreuzprodukte  $\vec{E} \times \vec{B}$  und  $q\vec{B} \times \vec{\nabla}B$  beschrieben, wobei das jeweilige Kreuzprodukt die Richtung der Drift angibt.

Diese vier Bewegungen sind Folge der Coulomb- und Lorentzkraft und beschreiben damit insbesondere, wie sich der Plasmatorus beim Kathodenzerstäuben (siehe 2.7.1) ausbildet. Im Plasma kann es zu Rekombinationsprozessen kommen, wenn Elektronen und Ionen an einem Ort zusammentreffen. Bei einer Dreierstoß-Rekombination treffen sich zwei Elektronen und ein positives Ion. Ein Elektron rekombiniert mit dem Atom und die Energie wird dem anderen Elektron in Form von Bewegungsenergie übertragen. Am Ende dieses Prozesses sind weniger freie Ladungsträger im Plasma. Wird dies nicht durch die Entstehung von neuen freien Ladungsträgern ausgeglichen, erlischt das Plasma und es liegt nur noch ein Gas vor.

Stoßprozesse sind typischerweise für die Entstehung neuer Ionen verantwortlich. Diese können sowohl zwischen zwei Atomen als auch zwischen freien Elektronen und Atomen bzw. deren Hüllenelektronen stattfinden.

Wenn die kinetische Energie bei einem Elektron-Atom-Stoß größer als die Ionisierungsenergie ist, kann bei einem Stoß ein Elektron der Hülle aus dieser herausgelöst (1) werden oder bei geringeren Energien in eine höhere Schale befördert werden (2).

Zu (1): Wenn das Elektron herausgelöst wird, liegt ein weiteres freies Elektron und ein positiv geladener Atomrumpf vor. Die Zahl der freien Ladungsträger hat sich somit erhöht. Es handelt sich um einen inelastischen Stoß, bei dem ein Teil der kinetischen Energie umgewandelt wurde, um das Elektron vom Atom zu lösen. Diese Energie wird als Austrittsarbeit bezeichnet und ist, da sie von der Bindung des Elektrons abhängt,

elementspezifisch. Es verbleibt ein positiv geladener Atomrumpf mit einer Lücke in der Besetzung der Elektronen. Elektronen aus einer höheren Schale können in eine Schale niedrigerer Energie unter Aussendung eines Photons wechseln. Die Photonenenergie entspricht dabei dem Energieunterschied zwischen beiden Orbitalen.

Zu (2): Auch wenn das gestoßene Elektron nur in eine höhere Schale wechselt, liegt eine Lücke in der Besetzung der Orbitale vor. Entsprechend kann es auch in diesem Fall zur Wiederbesetzung der Lücke unter Aussendung eines Photons kommen. Wenn dies nicht der Fall ist und das gestoßene Elektron sich noch in einem höheren Orbital befindet, ist die Austrittsarbeit für dieses Elektron niedriger. Dieser Zustand des Atoms wird als angeregt bezeichnet. Die Lebensdauer der angeregten Zustände, also die Zeit bis 1/e-tel der angeregten Atome/Ionen in den Grundzustand unter Aussendung eines Photons zurückkehren, ist dabei z.B. für Argonionen im Bereich von 7 ns bis 9 ns [74]. Bedeutsam ist der Vergleich dieser Lebensdauern mit der Rekombinationszeit. Die Rekombinationszeit im Plasma gibt an, in welcher Zeit die Ionen des Plasmas mit freien Elektronen rekombinieren. Wenn diese im Vergleich mit den Lebensdauern der angeregten Zustände lang ist, lassen sich mittels Spektroskopie Aussagen über Energieniveaus der Schalen treffen. Über die Intensitäten lässt sich dann auf die Zusammensetzung des Plasmas schließen.

## **Grundlagen der Plasma-Wand-Wechselwirkungen**

Die im Plasma generierten Elektronen und Ionen können mit der das Plasma begrenzenden Wand wechselwirken. Außerdem können Elektronen und Ionen zur Materialanalyse auf die Oberfläche des zu untersuchenden Materials geschossen werden und aus deren Wechselwirkung können Rückschlüsse auf das Material gezogen werden. Deshalb sollen in diesem Abschnitt zunächst die Wechselwirkungen von Elektronen mit Oberflächen erläutert werden. Anschließend folgt eine Beschreibung der Wechselwirkungen von Oberflächen beim Beschuss mit Ionen.

Die Wechselwirkung eines Elektrons mit Atomen wurde bereits allgemein im vorherigen Kapitel erläutert. An dieser Stelle sollen einige Ergänzungen erfolgen, welche für die Anwendung verschiedener Untersuchungsmethoden dieser Arbeit relevant sind.

Das Herauslösen von Elektronen aus den inneren Schalen eines Atoms einer Festkörperoberfläche kann mittels Elektronenstrahlen mit Primärenergien von einigen 10 keV erreicht werden. Die benötigte Energie ist dabei elementabhängig, da sie mindestens der Energiedifferenz der Schale entsprechen muss, aus welcher das jeweilige Elektron stammt. Anschließend erfolgt die Wiederbesetzung der so entstandenen Lücke mit einem Elektron einer höheren Schale. Dabei wird ein Photon mit der Energiedifferenz zwischen dieser höheren Schale und der wiederbesetzten Lücke ausgesandt. Die Strahlung mit Photonenenergie im Bereich einiger 10 keV wird dabei als Röntgenstrahlung bezeichnet. Genutzt wird dieser Effekt in der vorliegenden Arbeit bei der Anwendung des Verfahrens der wellenlängen-dispersiven Röntgenspektroskopie (kurz WDX, von englisch *wavelength dispersive X-ray spectroscopy*) zur Bestimmung der elementaren, chemischen

Zusammensetzung der Schichten (siehe 3.3.1) und der Erzeugung der Röntgenstrahlung für die Röntgenbeugung zur Phasenanalyse (siehe 3.4.2).

Des Weiteren werden durch Elektronen abhängig von ihrer kinetischen Energie weitere Elektronen aus dem Festkörper herausgelöst. Diese so genannten sekundären Elektronen haben deutlich niedrigere kinetische Energien. Technisch genutzt wird dies in der vorliegenden Arbeit im Rasterelektronenmikroskop, wo sich der Kontrast des Bildes aus der unterschiedlichen Anzahl an ausgesandten sekundären Elektronen ergibt (siehe dazu 3.4.4).

Als Nächstes soll eine Übersicht für die in dieser Arbeit relevanten Wechselwirkungen mit Atomen und Ionen mit kinetischen Energien von mindestens einigen 100 eV gegeben werden.

Abhängig von der Energie sind dabei bestimmte Prozesse dominierend. In Abbildung 7 ist gezeigt, wie bei niedrigen Energien Einzelstöße dominieren. Zunächst trifft das primäre Ion ein Oberflächenatom des Festkörpers. Aufgrund der im Vergleich zum Elektron sehr hohen Masse des Ions kommt es zu einem Stoß mit Impulsübertrag und das Atom des Festkörpers verlässt seinen Gitterplatz. Sowohl das Atom des Festkörpers als auch das auf den Festkörper treffende Ion werden anschließend durch inelastische Wechselwirkungen abgebremst. Infolge dieses Prozesses entsteht eine Leerstelle (ein Defekt) im Festkörper und das „verschobene“ Atom und das stoßende Ion befinden sich an einem anderen Ort im Festkörper, beispielsweise auf einem Zwischengitterplatz. Technisch genutzt wird dies bei der Einbringung von Fremdatomen mittels Ionenimplantation zur Dotierung und Veränderung der chemischen Zusammensetzung, wodurch beispielsweise die Eigenschaften von Halbleitern gezielt eingestellt werden können. Bei der so genannten Subplantation werden die lokale und temporäre Beweglichkeitserhöhung, die Dichteerhöhung sowie die erzeugten Druckeigenspannungen genutzt, um die Hybridisierung und somit die Eigenschaften von Kohlenstoffschichten zu beeinflussen [42] (siehe dazu auch 2.4). Bei höheren Energien finden diese Stoßprozesse mehrfach statt, es kommt zur Ausbildung einer Stoßkaskade. Bei einer solchen linearen Stoßkaskade kann es zu einer partiellen Impulsumkehr kommen und auch ein Oberflächenatom kann einen Stoß erfahren. Wenn die übertragene Energie größer als die Bindungsenergie ist, können einzelne Oberflächenatome aus dem Festkörper herausgelöst werden. Der Festkörper verliert Atome, er wird „zerstäubt“. Auf diesem Effekt beruht auch das Hochleistungskathodenzerstäuben, das für die Schichtabscheidung in dieser Arbeit verwendet wird. Bei noch höheren Energien der Primärionen wird diese an viele Atome des Festkörpers übertragen. Sie wird in Wärme umgewandelt und man spricht vom thermischen Puls.

Des Weiteren werden bei allen diesen Energien, ähnlich zur Wechselwirkung eines Festkörpers mit Elektronen, auch sekundäre Elektronen aus dem Festkörper herausgelöst. Im Rahmen dieser Arbeit wird dieser Effekt bei der Hochleistungskathodenzerstäubung genutzt, um das Plasma vor dem Target aufrechtzuerhalten (siehe 2.7.1).

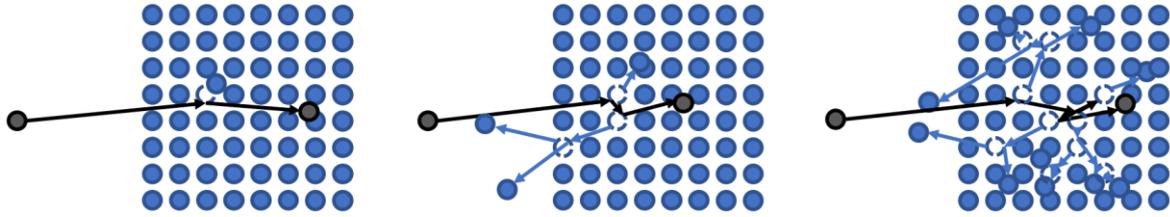


Abbildung 7: Schema der Wechselwirkung von Atomen und Ionen mit einem Festkörper. Das primäre Ion oder Atom (schwarz) trifft auf den Festkörper (blau). Bei niedrigen Energien dominieren die Einzelstöße (links). Bei mittleren Energien im Bereich von etwa 10 keV dominieren die Stoßkaskaden, bei denen es zu einer partiellen Impulsumkehr kommen kann (mittig). Bei höheren Energien spricht man von einem thermischen Puls (rechts).

## 2.7. Schichtabscheidung

Die Verfahren zur Herstellung dünner Schutz- und Funktionsschichten können in chemische und physikalische Methoden eingeteilt werden.

Die Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung (kurz: CVD, engl.: *chemical vapor deposition*) nutzen dabei gasförmige Reaktanden. Diese reagieren in der Gasphase untereinander sowie auf der Substratoberfläche. Durch diesen Kondensationsprozess wird die Schicht gebildet. Die Aktivierungsenergie der Reaktion kann dabei durch das Heizen der gesamten Kammer eingebracht werden. Für Schichten aus Titanitrid und Titancarbid wird eine Temperatur von typischerweise 800 °C bis 1000 °C genutzt. Wird zusätzlich ein Plasma (PE-CVD, *plasma enhanced chemical vapor deposition*) verwendet, so können die Abscheidetemperaturen deutlich reduziert werden, für Titancarbid beispielsweise auf 200 °C bis 600 °C, da chemische Reaktionen durch die Stöße im Plasma bzw. durch Radikalbildung im Plasma unterstützt werden.

Die Verfahren der physikalischen Abscheidungsverfahren (kurz PVD, engl.: *physical vapor deposition*) nutzen physikalische Prozesse zur Schichtherstellung. Einfache Beispiele sind dafür das Diodenzerstäuben und dessen Fortentwicklungen. Als Materialquelle für die Beschichtung wird in der Regel ein Festkörper, das sogenannte Target, eingesetzt. Wird das Target durch Ionenbeschuss zerstäubt, so erfolgt die Schichtbildung durch die zerstäubten Neutralteilchen und durch im Plasma nachionisierten zerstäubten Teilchen. Zusätzlich kann ein auf das Substrat gerichteter Ionenstrahl genutzt werden. Das entsprechende Verfahren wird als Ionenstrahl-gestützte Deposition (kurz IBAD, engl.: *ion beam assisted deposition*) bezeichnet. Im Folgenden wird erläutert wie sich das reaktive Hochleistungsimpuls-Magnetronkathodenzerstäuben aus der Diodenzerstäubung entwickelt hat. Es folgt der aktuelle Forschungsstand des Hochleistungsimpuls-Magnetronkathodenzerstäubens. Dieses Verfahren wird zur Schichtabscheidung in der vorliegenden Arbeit verwendet.

## 2.7.1. Kathodenzerstäubung

Die Zerstäubung von Metallen wurde bereits 1852 von William Robert Grove beschrieben [75]. Sein experimenteller Aufbau bestand aus einem einfachen Vakuumsystem mit einer sich darin befindlichen Metallplatte und einer gegenüber angebrachten Metallnadel. Wenn er eine Spannung zwischen Nadel und Platte anlegte, waren nach einer bestimmten Zeit auf der Platte farbliche Veränderungen zu erkennen. Dies war sowohl unabhängig von der Richtung der angelegten Spannung als auch nur geringfügig abhängig von den verwendeten Metallen. Als Gase kamen dabei Mischungen von Luft und Wasserstoff zum Einsatz. Die auf die Nadel bzw. Platte beschleunigten Ionen schlugen dabei Atome aus dem Festkörperverbund, welche anschließend auf den zur Verfügung stehenden Oberflächen kondensieren. Es handelte sich hierbei also um eine Beschreibung des Diodenzerstäubens.

Eine Erhöhung der Abscheideraten bietet das in den 1960-Jahren entwickelte Hochleistungskathodenzerstäubung (engl.: *magnetron sputtering*) [76] [77]. Durch eine spezielle Anordnung von Magneten hinter dem Target wird das Plasma vor dem Target in einem Torus konzentriert. In Abbildung 8 ist dies schematisch dargestellt. Ionen aus dem Plasma werden auf das Target beschleunigt. Bei typischen kinetischen Energien von einigen 10 eV bis etwa 1 keV werden dann durch eine partielle Impulsumkehr innerhalb des Targets im Wesentlichen einzelne Atome, aber auch in geringem Maße Ionen und Cluster aus dem Target herausgelöst. Zusätzlich treten Sekundärelektronen aus dem Target aus. Diese und bereits vorhandene Elektronen des Plasmas werden mittels der magnetischen Feldlinien vor dem Target konzentriert. Entsprechend ist dort die Stoßwahrscheinlichkeit und somit die Ionisierung der Atome in der Gasphase erhöht. Die Erhöhung der Plasmadichte erhöht den Ionenbeschuss auf das Target, also die Anzahl an eintreffenden Ionen pro Fläche und Zeit, und somit die totale Zerstäubungsausbeute. Als Plasmadichte ist dabei die Anzahl an freien Ladungsträgern pro Volumenelement definiert. Ein Maximum bezüglich der möglichen Prozessleistung und somit der Plasmadichte wird durch die Kühlung des Targets vorgegeben. Um ein Schmelzen oder Beschädigungen am Target zu vermeiden, wird typischerweise eine Wasserkühlung eingesetzt, um die im Prozess entstehende Wärme abzuführen. Die Wärme entsteht, da nur ein kleiner Teil mit der angelegten elektrischen Spannung zur Verfügung gestellten elektrischen Energie in kinetische Energie des zerstäubten Teilchens umgewandelt wird. Ein Großteil der Energie wird durch die Stoßkaskade in Gitterschwingungen also Wärme umgewandelt.

Um die Prozessleistung und damit die Plasmadichte weiter zu erhöhen, wird der Prozess, d.h. die an das Target angelegte Spannung gepulst. Somit kann im Puls die Leistung hoch sein und die Zeit zwischen zwei Pulsen wird genutzt, die im Puls entstandene Wärme abzuführen. Im sogenannten gepulsten Kathodenzerstäuben (engl.: *pulsed direct current magnetron sputtern*, kurz: p-dcms) wird dabei eine Zeit mit Puls  $T_{On}$  im Bereich von Millisekunden mit einer Frequenz von kHz kombiniert. Der Tastgrad (englisch: duty cycle) ist dabei im Bereich von 10 % bis 90 %.

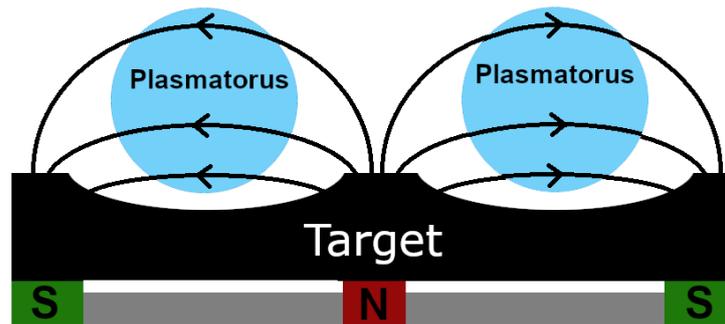


Abbildung 8: Durch die spezielle Anordnung der Magnete hinter dem Target wird die Plasmadichte vor dem Target erhöht. Die Erhöhung der Plasmadichte ist auf die längere Verweildauer der um die Feldlinien sich bewegenden Elektronen, durch magnetische Spiegel, durch die  $\vec{E} \times \vec{B}$ -Drift und die  $q \cdot \nabla \vec{B} \times \vec{B}$  Drift zurückzuführen. Dadurch steigt die Ionisierungswahrscheinlichkeit und somit die Plasmadichte.

## 2.7.2. Hochleistungsimpuls-Kathodenzerstäubung

Eine weitere Absenkung des Tastgrads führt zum so genannten Hochleistungsimpuls-Kathodenzerstäuben (*engl.: high-power impulse magnetron sputtering*, kurz HiPIMS oder manchmal auf HPPMS). Die typischen Parameter sind dabei ein Tastgrad unter 10 %, der durch Pulszeiten  $T_{on}$  im Bereich von einigen 10  $\mu s$  bis einige 100  $\mu s$  und Wiederholungsfrequenzen von 100 Hz bis einige kHz erreicht wird. Dies führt zu hohen Pulsleistungen, die, verglichen mit der Dauerleistung des klassischen Hochleistungskathodenzerstäubens, um Größenordnungen höher sind. Entsprechend steigt die Plasmadichte und neuartige Effekte treten auf. Diese und ihre Auswirkungen auf den Beschichtungsprozess sollen nachfolgend kurz eingeführt werden, bevor sie in Abschnitt 2.7.4 genauer erläutert werden. Die Aufwachsrate ist bei der Schichtabscheidung mit dem Hochleistungsimpuls-Kathodenzerstäuben bei vergleichbarer mittlerer elektrischer Leistung geringerer als beim Kathodenzerstäuben. Zwar werden während des Pulses mehr Teilchen zerstäubt, aber die langen Zeiten bis zum nächsten Puls relativieren dies wieder. Ein Erklärungsansatz wird dabei von Christie [78] gegeben. In der hohen Plasmadichte werden durch Stöße viele der zerstäubten Metallatome des Targets ionisiert. Diese Ionisation kann dabei auch insbesondere in der Nähe des Targets stattfinden. In diesem Fall werden die Ionen aufgrund der hohen, negativen Targetspannung auf dieses zurückbeschleunigt. Dies wird als Rückdepositionseffekt bezeichnet. Die entsprechenden Metallionen stehen somit nicht mehr für die Schichtbildung zur Verfügung und die Aufwachsrate sinkt. Eine besondere Rolle spielt dabei der Selbstzerstäubungskoeffizient. Er beschreibt die Anzahl an herausgelösten Atomen des Elements X bei Beschuss des Targets mit Ionen des Element X. Liegt dieser energieabhängige Koeffizient über 1, werden mehr Atome aus dem Target gelöst als auf dieses eintreffen. Somit steigert sich bei einem Koeffizienten über 1 die

Zerstäubungsrate und es ist möglich, dass der Zerstäubungsprozess sich selbst erhält, also insbesondere ohne Arbeitsgas (typischerweise Argon) weiterlaufen kann. In diesem Fall ist das Temperaturmanagement eine besondere technische Herausforderung. Eine detaillierte Beschreibung des HiPIMS-Prozesses ist in Kapitel 2.7.4 zu finden. Zunächst sollen jedoch in den nächsten Abschnitten reaktive Prozesse der Gasphasenabscheidung eingeführt werden.

### 2.7.3. Plasmagestützte chemische Gasphasenabscheidung

Neben der physikalischen Gasphasenabscheidung gibt es die chemische Gasphasenabscheidung. Die chemische Gasphasenabscheidung zeichnet sich durch chemische Reaktionen gasförmiger Ausgangsstoffe an der heißen Substratoberfläche aus. Die gasförmigen Komponenten kondensieren auf den Oberflächen der Beschichtungskammer und auf den Substraten. Um die notwendige Aktivierungsenergie der Reaktionen zur Verfügung zu stellen, werden verschiedene Ansätze gewählt. Zum einen kann eine ausreichend hohe Temperatur die Reaktion hervorrufen.

Eine andere Möglichkeit die Aktivierungsenergie zur Verfügung zu stellen, bietet ein Plasma. Dies wird dann als plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung (kurz PECVD, engl.: *plasma enhanced chemical vapor deposition*) bezeichnet. Das Plasma kann dabei mit verschiedenen Quellen erzeugt werden, z.B. mit einer Mikrowellenplasmaquelle. Mit Generatoren werden extern die gewünschten, elektrischen Spannungen und Spannungsmuster erzeugt. Mit einer Antenne wird die erzeugte Mikrowellenstrahlung anschließend in die Beschichtungskammer abgestrahlt. Nach dem Zünden des Plasmas durch Druckstoß können die freien Elektronen des Plasmas diese Strahlung absorbieren. Die zusätzliche Energie in Form von Bewegungsenergie kann anschließend durch Stöße zur Erzeugung weiterer freier Elektronen, Ionen und Radikale genutzt werden. Die Ionen und Radikale können, wenn es ihre chemischen Eigenschaften zulassen, anschließend miteinander oder auf Oberflächen in der Kammer reagieren. Durch einen angepassten Reaktivgasfluss wird die sich bildende Schicht insbesondere auf dem Substrat abgeschieden.

Den bisher vorgestellten Verfahren der chemischen Gasphasenabscheidung ist gemein, dass Schichtdefekte und Inhomogenitäten entstehen können, wenn größere Partikel bereits im Gas in der Kammer gebildet werden und diese Partikel erst anschließend in die Schicht eingebaut werden.

Wenn die Edukte auf den Oberflächen in der Kammer kondensieren, können die Reaktionen auch dort stattfinden. Besonders genutzt wird dies bei der Atomlagenabscheidung (kurz ALD von englisch: *atomic layer deposition*). Durch einen beständigen Gaswechsel wird dafür gesorgt, dass immer nur ein Teil der Edukte in der Gasphase vorhanden ist. Der andere, für die Reaktion benötigte Teil der Edukte wird erst durch den Gaswechsel zur Verfügung gestellt. Deshalb können die Reaktionen nicht in der Gasphase

stattfinden, sondern nur auf Oberflächen, auf welchen bereits der jeweils andere Teil der Edukte kondensiert ist. Eine Folge davon ist ein besonders langsames und gleichmäßiges Schichtwachstum, beim dem pro Gaswechsel jeweils nur eine Lage abgeschieden wird. Geeignet ist ALD z.B. zur Abscheidung besonders dünner, isolierender Oxid-Lagen.

#### 2.7.4. Reaktive Hochleistungsimpulskathodenzerstäubung

Das reaktive Hochleistungsimpulskathodenzerstäuben ist eine moderne Variante der reaktiven Kathodenzerstäubung, um Dünnschichten mit optimierten Eigenschaften abzuscheiden. Im Folgenden wird zunächst das Verfahren beschrieben. Anschließend wird der aktuelle Forschungsstand bezüglich des zeitlichen Ablaufs der physikalischen Prozesse in einem Puls vorgestellt, gefolgt von angedachten experimentellen Verbesserungen und der Simulationen des HiPIMS Prozesses.

Beim reaktiven Hochleistungsimpulskathodenzerstäuben wird in der Regel ein leitfähiges, oft metallisches, Target verwendet. Mittels Spannungspulsen am Target wird wiederholt ein Plasma gezündet und das Target zerstäubt (siehe 2.7.1). Zusätzlich zum Arbeitsgas (typischerweise Argon) wird auch ein Reaktivgas in die Kammer geleitet. Die chemischen Elemente der Reaktivgase werden folglich in die Schicht eingebaut. Beispiele dafür sind Stickstoff, für beispielsweise TiAlN-Schichten, Kohlenwasserstoffe, für unterschiedliche Schichten aus und mit Kohlenstoff, beispielsweise DLC<sup>4</sup>-Schichten oder Sauerstoff für Aluminiumoxid-Schichten. Die Reaktivgaskomponenten reagieren mit den schichtbildenden Teilchen auf der Substratoberfläche, in der Gasphase und/oder an der Targetoberfläche. Insbesondere durch die Belegung der Targetoberfläche wird die Prozessführung erschwert. Dies wird als Targetvergiftung bezeichnet und tritt bei isolierenden oder weniger leitfähigen Belegungen und Veränderungen der Targetoberfläche auf.

Der zeitliche Verlauf eines Pulses wurde von Gudmundsson et al. [79] beschrieben und die Anzahl der verschiedenen Ionen zeitlich gemessen. Im folgenden Abschnitt soll dabei insbesondere auf die unterschiedlichen, entstehenden Ionenspezies eingegangen werden. In den ersten etwa 50  $\mu\text{s}$  des Pulses steigen der (Gesamtionen-)Strom und die Anzahl der Ionen stark, näherungsweise linear an. Die Ionisierung findet dabei primär durch Stöße mit Elektronen statt, wenn die Elektronendichte und die Elektronenenergie ausreichend hoch ist [79]. Dies steht im Gegensatz zum klassischen Zerstäuben, bei welchem die Ionisierung der zerstäubten Atome primär durch den Penning-Effekt geschieht, also durch Stöße von metastabilen Atomen mit Atomen oder Ionen [80]. Christou et al. haben die Ionisierung von Titan in einem Argon-Plasma eines Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs-Prozesses untersucht und mittels optischer Emissions-Spektroskopie die Penning-Ionisierung als dominant ermittelt [80]. Ursächlich für die primäre Ionisierung durch Stöße mit Elektronen im HiPIMS-Prozess ist die höhere Elektronendichte und die, durch den dynamischen

---

<sup>4</sup> DLC: eine englische Abkürzung für diamond like carbon

Prozess bedingte, höhere Elektronentemperatur [81]. Auch nach Ende des Pulses, wenn keine Spannung mehr an das Target angelegt wird, verbleiben Elektronen und Ionen mit einer gewissen Rekombinationszeit. Messungen von Gudmundsson et al. zeigten, dass nach 500  $\mu\text{s}$  noch eine Dichte von  $10^{17}$ - $10^{18} \text{ m}^{-3}$  vorhanden war [82]. Dies wird technisch genutzt, indem mehrere HiPIMS-Pulse in kurzer Folge, vor einer längeren Aus-Zeit, verwendet werden. Durch die verbleibende Elektronendichte nach einer kurzen Aus-Zeit wird der folgende Puls beeinflusst. Die Ionisation der zerstäubten Teilchen als auch die Depositionsrates steigen dabei [83].

Die Energie der Ionen wird mit Hilfe der Ionenenergieverteilungsfunktion (kurz IEDF, engl.: *ion energy distribution function*) angegeben. Lundin et al. [13] konnten durch gemessene IEDFs zeigen, dass die Ionenenergie im HiPIMS-Prozess höher als im klassischen Kathodenzerstäubungsprozess ist. Typischerweise lässt sich in einem Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess ein Maximum der IEDF bei einer niedrigen Energie von wenigen eV finden. Die Ionen werden hier nur durch die Potentialdifferenz zum Plasmapotential beschleunigt. Das Sigmund-Thompson Modell beschreibt die Energieverteilung von zerstäubten Teilchen. Dabei wurde von Sigmund eine lineare Stoßkaskade und die Herkunft der zerstäubten Teilchen aus einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche beschrieben [84]. Thompson untersuchte die Energieverteilung und Winkelverteilung von zerstäubten Atomen und verglich sie mit gemessenen Werten von Almen und Bruce [85] [86] [87]. Das Ergebnis dieser Untersuchung und das entsprechend später entwickelte Sigmund-Thompson-Modell sagt ein Maximum mit einer Energie, die der Hälfte der Oberflächenbindungsenergie des Targetoberflächenatoms entspricht, voraus. Für Titan liegt diese Energie im Bereich einiger eV, nach der Messung von [86] [87] beträgt die mittlere Energie 2,0 eV. Zu höheren Energien fällt die IEDF schnell ab. Dieser Abfall ist dabei proportional zu  $1/E^2$  [85]. Lundin et al. konnten mit ihren Messungen an Titanionen zeigen, dass die IEDF im HiPIMS-Prozess (im Vergleich zum Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess) höhere Ionenenergien von bis zu 60 eV beinhaltet [88]. Dies wurde auch von Hecimovic et al. für Chromionen bestätigt [89]. Neben der höheren Energie ist auch die Ionisierung im HiPIMS-Prozess verglichen mit dem Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess höher. Der Ionisierungsgrad der schichtbildenden Teilchen ist definiert als der Anteil der ionisierten schichtbildenden Teilchen im Verhältnis zu allen schichtbildenden Teilchen. Die Ionisierung der Atome kann sich dabei sehr nahe am Target ereignen oder zerstäubte Neutralteilchen werden an einem anderen Ort im Plasma ionisiert. Der Ionisierungsgrad ist dabei stark elementabhängig. Für Metalle wie zum Beispiel Al, Cu oder Ti wurden in der Literatur in HiPIMS-Prozessen von Ionisierungsgraden von 80% berichtet [13] [14] [15]. Auch wurden Ionen gemessen, die mehrfach ionisiert sind. Der Anteil dieser ist auch von der Masse des Ions abhängig. So wurde von Greczynski et al. in [90] ein Anteil am Metallionenfluss von  $\text{Al}^{2+}$  unter 0,05% und von  $\text{Ti}^{2+}$  von bis zu 26% gemessen. Für Nichtmetalle liegen die Ionisierungen deutlich niedriger. Insbesondere Kohlenstoff lässt sich auf Grund der hohen Ionisierungsenergie von 11,26 eV schlecht ionisieren [91]. Die in einem HiPIMS-Prozess von DeKoven et al. gemessene Ionisierung von Kohlenstoff liegt bei etwa 5% [92].

Die höhere Ionisierung im HiPIMS-Prozess kann genutzt werden, um die Energie der schichtbildenden Teilchen gezielt zu beeinflussen. Typischerweise wird dazu eine negative Substratvorspannung verwendet. Bei einer zeitlich konstanten Substratvorspannung werden beständig Ionen aus dem Plasma auf das Substrat beschleunigt. Durch eine Synchronisation der Substratvorspannung mit dem HiPIMS-Puls am Target kann dabei sogar ausgewählt werden, welche Ionenenergie die Ionen der verschiedenen Elemente haben sollen. Dies ist möglich, da die Gas- und Metallionen zu verschiedenen Zeitpunkten des HiPIMS-Pulses entstehen. Als Beispiel seien hier die Messungen von Hala et al. [93] genannt und in Abbildung 9 gezeigt: Bei der reaktiven Zerstäubung eines Metalls wie zum Beispiel Chrom mit HiPIMS in einem Argon-Stickstoff-Gasgemisch entstehen zunächst Argonionen. Nach dem Maximum in der Argonionenkonzentration bei etwa 30  $\mu\text{s}$  lässt sich ein Maximum in den Konzentrationen von Chrom- und Stickstoffionen messen. Dies geschieht in den ersten 50  $\mu\text{s}$  des Pulses. Anschließend nehmen die Ionenkonzentrationen weiter ab und der Anteil an zerstäubten Neutralteilchen steigt.

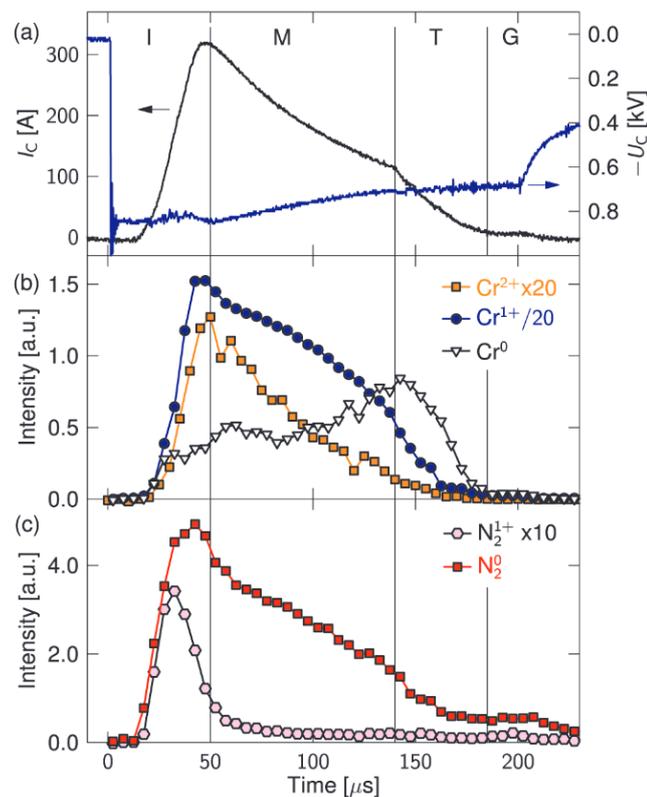


Abbildung 9: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Intensitäten unterschiedlicher Ionen. a) zeigt die Spannungs- und Stromcharakteristik des Pulses. b) die gemessenen Metallionen und c) die Ionen des Gases

Ein Nachteil des HiPIMS-Prozesses ist die im Vergleich zum Gleichstrom-Kathodenzerstäuben geringere Aufwachsrate der Schichten. Ein Modell, dies zu beschreiben, wurde von Christie entwickelt und von Vlcek und Burcalova et al. und Lundin weiterentwickelt [78] [94] [95] [96]. Es ist in Abbildung 10 dargestellt und soll im Folgenden kurz wiedergegeben werden.

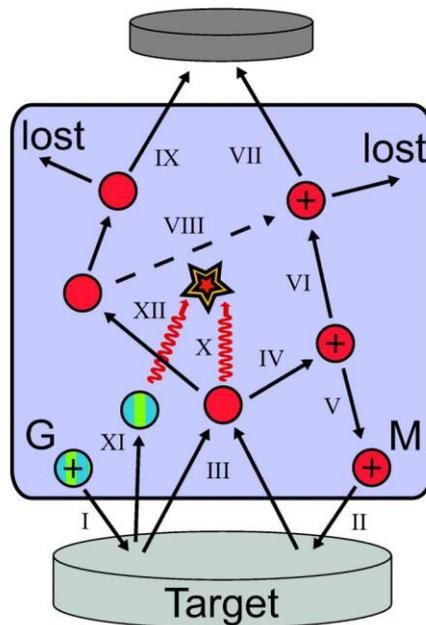


Abbildung 10: Modell der Ionisierung der zerstäubten Atome im HiPIMS-Prozess. Die Abbildung entstammt der Veröffentlichung von Gudmundsson et al. [79], welcher sie von Lundin [96] übernommen hat.

Ionen aus dem Arbeitsgas oder Ionen aus dem bereits zuvor zerstäubten Target werden auf das Target beschleunigt (I und II). Dort kommt es zur partiellen Impulsumkehr, wodurch es zur Zerstäubung des Targets kommt (III). Die zerstäubten Teilchen liegen primär als Neutralteilchen vor. Im dichten Plasma des HiPIMS-Prozesses können sie nun mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ionisiert werden. Geschieht die Ionisation in der Nähe des Targets (IV) können die Ionen auf das Target zurückbeschleunigt werden (V und II) und somit am Schichtaufbau nicht beteiligt sein. Werden die Neutralteilchen erst später, weiter vom Target entfernt, ionisiert (VIII), können sie das Substrat erreichen (VII) und unterstützen den Schichtaufbau. Die Zurückbeschleunigung auf das Target findet dabei in direkter Targetnähe statt. Dort ist der starke Potentialabfall zum Target hin dafür verantwortlich. Die spätere Ionisation insbesondere durch Elektronenstöße der schichtbildenden Teilchen findet überwiegend im Plasma selbst statt. Weiterhin erklärt das Modell das Aufheizen des Plasmas durch Stöße, Verluste von schichtbildenden Teilchen z.B. an den Wänden der Vakuumkammer und das Auftreten hochenergetischer Neutralteilchen des Arbeitsgases durch Rückstreuung und Neutralisation am Target.

Für den reaktiven Zerstäubungsprozess ist insbesondere die Zurückbeschleunigung von in der Nähe des Targets ionisierten Teilchen auf die Targetoberfläche von Interesse. Wenn der Selbsterstäubungskoeffizient (siehe 2.7.2) größer als eins ist, kann ein Prozess sogar nur von den Metallionen aufrechterhalten werden. Nach Gudmundsson et al. [79] zeigt insbesondere der Verlauf des Pulses Unterschiede abhängig vom Selbsterstäubungskoeffizienten. Bei Werten  $< 1$  sinkt der Strom im Puls nach dem Maximum der Metallionenkonzentration. Bei sehr niedrigen Werten des Selbsterstäubungskoeffizienten von  $< 0,1$  wird dabei der Prozess mit Eigenschaften des Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozesses charakterisiert. Erst bei höheren Selbsterstäubungskoeffizienten zwischen  $0,1$  bis  $1$  tritt ein Gleichgewicht mit einem zeitlich konstanten Strom nach dem Maximum auf

und der Prozess hat typische HiPIMS-Eigenschaften. Ein Selbstzerstäubungskoeffizient  $>1$  führt zu keinem Gleichgewichtszustand und der Strom nach Zeiten des ansonsten typischen Maximums ( $< 100 \mu\text{s}$ ) steigt weiter an. Dieser Anstieg ist dabei unabhängig vom Prozessgas. In Abbildung 11 findet sich die Veranschaulichung der Prozessabhängigkeit vom Selbstzerstäubungskoeffizienten nach Gudmundsson et al. [79].

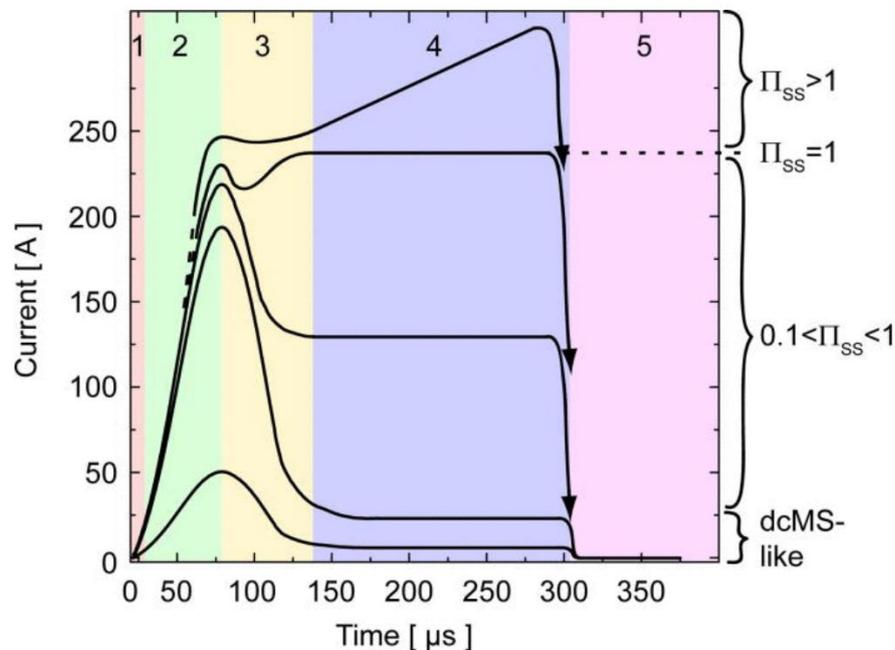


Abbildung 11: Auswirkungen des Selbstzerstäubungskoeffizienten  $\Pi_{ss}$  auf den zeitlichen Stromverlauf im HiPIMS-Prozess. Diese Abbildung entstammt [79].

Die zurückbeschleunigten Metallionen beeinflussen das Hystereseverhalten des reaktiven HiPIMS-Prozesses. Dies wurde bereits in verschiedenen Stoff-Systemen experimentell beobachtet und simuliert [97] [98].

Die grundlegende Charakteristik der Hysterese im reaktiven Zerstäubungsprozess ist in Abbildung 12 dargestellt. Sie beruht auf unterschiedlichen Abtragsraten des Targets abhängig von der Belegung des Targets. Diese Belegung kann in Form von Physisorption oder Chemisorption von Atomen aus dem Gas, oder auch chemischer Reaktionen mit Bildung von Reaktionsschichten auf der Oberfläche des Targets vorliegen. Dadurch können insbesondere die elektrischen Eigenschaften verändert und somit die Entladung beeinflusst werden. Mit steigendem Reaktivgasfluss wird ein steigender Anteil der Oberfläche des Targets belegt und der Druck steigt langsam. Dies wird als metallischer Modus bezeichnet, da hier typischerweise primär Metallatome zerstäubt werden. An Punkt 1 ist das Target fast vollständig belegt. Da nun die Zerstäubungsrate deutlich niedriger ist, kann nur noch ein kleinerer Anteil des Reaktivgases von der Oberfläche des Targets adsorbiert werden und der Druck steigt deutlich. An Punkt 2 ist der Prozess vollständig in den sogenannten vergifteten Modus gewechselt. Dieser zeichnet sich durch eine geringe Abtragsrate und veränderte Prozessbedingungen aus. Eine weitere Steigerung des Reaktivgasflusses führt zu einer höheren Druckzunahme als im metallischen Modus. Um zurück in den metallischen

Modus zu wechseln, muss der Reaktivgasfluss gesenkt werden. Der Punkt, an dem der Wechsel zurück in den metallischen Modus erfolgt, ist dabei bei z.T. deutlich niedrigeren Gasflüssen zu finden. Dies liegt an der geringeren Zerstäubungsrate, da eine Abnahme der Belegung des Targets erst erfolgen kann, wenn signifikante Anteile des zugeführten Reaktivgases im Prozess z.B. zum Schichtaufbau auf dem Substrat verwendet werden. In Abbildung 12 ist dies als Punkt 3 dargestellt und an Punkt 4 liegt wiederum der metallische Modus vor. Die Untersuchung der Hysterese und ihre Simulation auch im HiPIMS-Prozess ist Gegenstand aktueller Forschung. So haben Nyberg et al. in [99] das Modell erweitert und für nicht saturierte Zerstäubungsprozesse angepasst. Sie geben an, dass man aufgrund der Vielzahl an unbekanntem Parametern nur Trends vorhersagen kann.

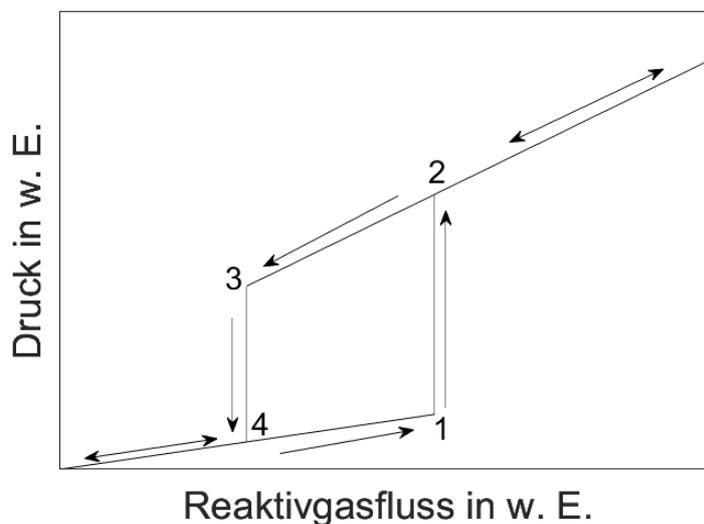


Abbildung 12: Hysterese im reaktiven Zerstäubungsprozess. Nach [100].

Für die Ausprägung und Form der Hysterese sind also insbesondere die Abtragsraten wichtig. HiPIMS hat typischerweise niedrigere Abscheideraten zum Beispiel bei Metallen. In reaktiven Prozessen, wenn sich beispielsweise eine isolierende Schicht auf dem Target bildet, kann die Abtragsrate im HiPIMS-Prozess aufgrund des angepassten Hystereseverhaltens auch höher als im Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess sein. Im vergifteten Modus wurde dies für Tantaloxid und Nioboxid bestätigt von Mares et al. [101]. Eine niedrigere Abtragsrate führt zu einem geringeren Verbrauch an Reaktivgas. Eine Verschiebung der Hysterese zu niedrigeren Reaktivgasflüssen ist dann zu erwarten. Der Unterschied der Abtragsraten sorgt für den Unterschied des Prozesses im vergifteten und nicht vergifteten Modus. Der Unterschied der Abscheideraten zwischen metallischem und vergiftetem Modus ist oftmals im HiPIMS-Prozess geringer als im Gleichstrom-Kathodenzerstäuben. Simulationen und Messungen von Kadlec und Capek [97] [98] zeigen, dass die Hysterese im HiPIMS Prozess positiv beeinflusst wird. Dafür werden die zurückbeschleunigten Metallionen als Ursache ausgemacht, da diese durch eine zusätzliche Zerstäubung der Oberfläche die Belegung abtragen können.

Neben den mittlerweile häufig zu findenden Veröffentlichungen zur Abscheidung nitridischer Hartstoffschichten mittels HiPIMS [102] [103] [104] sind reaktive HiPIMS-

Verfahren auch von zunehmender Bedeutung für die Synthese oxidischer [105] [106] und carbidischer Dünnschichtwerkstoffe. Bei der reaktiven Synthese carbidischer Schichten können die zurückbeschleunigten Metallionen die Bildung einer isolierenden, amorphen Kohlenstoffschicht verhindern. Dies ermöglicht es, die Prozessstabilität in HiPIMS-Prozessen unter Verwendung von Kohlenwasserstoffen als Reaktivgas deutlich zu erhöhen [107]. Auch in nichtreaktiven Prozessen mit Kohlenstoff als Target oder Teil eines Targets wird HiPIMS eingesetzt. Hier soll insbesondere die Ionisierung von Kohlenstoff, die im typischen Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess sehr gering ist, erhöht werden. Ein verändertes Schichtwachstum mit angepasstem Verhältnis von  $sp^2$ - zu  $sp^3$ -hybridisierten Kohlenstoff-Schichtatomen und optimierten Schichteigenschaften sind die angestrebten Entwicklungsziele [108].

## 2.8. Kohlenstoffbasierte Nanokomposite

In den Abschnitten 2.3, 2.4 und 2.5 wurden auf die Eigenschaften von Titancarbid und Zirkoniumcarbid, amorphen Kohlenstoffen und Nanokomposite eingegangen. Eine Verknüpfung dieser Themen in Form von kohlenstoffbasierten Nanokompositen im System Ti-Zr-C-H werden in diesem Abschnitt erfolgen. Die Schichten wurden dabei zumeist mittels PVD-Verfahren synthetisiert. Wenn die Schichtsynthese mittels reaktiver Verfahren in Anwesenheit von Kohlenwasserstoffgasen erfolgt, ist bis auf wenige Ausnahmen in den Schichten Wasserstoff zu finden. Nicht reaktiv abgeschiedene Schichten sind hingegen wasserstofffrei. Für viele Eigenschaften der Nanokomposite (insbesondere makroskopische Eigenschaften wie zum Beispiel die Härte) sind die Eigenschaften von wasserstoffhaltigen und wasserstofffreien Schichten vergleichbar. Spezifische Eigenschaften können sich aber auch deutlich unterscheiden.

Nachdem die Haftungsprobleme von amorphen Kohlenstoffschichten auf verschiedenen Substratwerkstoffen, wie zum Beispiel auf unterschiedlichen Stählen, überwunden werden konnten, wurden diese multifunktionalen Schichten zunehmend industriell eingesetzt. Dazu wurde während der 80er-Jahre die Dotierung beziehungsweise Zumischung von Metallen in die amorphen Kohlenstoffschichten und die Verwendung von optimierten Haftvermittlerschichten untersucht. Es wurden sowohl Targets aus reinen Metallen als auch aus Metallcarbiden verwendet. Mit den rein metallischen Targets ließ sich zunächst die Haftvermittlerschicht abscheiden, bevor anschließend in einem reaktiven Prozess die Kohlenstoffschicht mit Metallzusatz abgeschieden wurde. Dadurch wurde sowohl die Haftung verbessert und die kompressive Eigenspannung der Schichten reduziert.

Im Jahre 1991 veröffentlichten Wang et al. ihre Arbeit zu Schichten im Ti-C-H-System [109]. Diese Schichten wurden mittels Hochfrequenz-Kathodenzerstäubung abgeschieden und hatten einen Wasserstoffgehalt zwischen 9 At.-% und 22 At.-%. Mittels XRD wurden Signale des metallischen Titans und Titancarbids in den Schichten gefunden. Des Weiteren wurde über ein Härtemaximum bei etwa 50 At.-% Titangehalt in diesem System berichtet.

Im Jahr 1997 zeigten Voevodin et al. die positiven Verschleißigenschaften, also hohe Härte, niedrige Reibkoeffizienten und hohe Zähigkeit, in wasserstofffreien Nanokompositen im Ti-C-Stoffsystem [110]. Sie stellten die Schichten mit einem Hybridbeschichtungsprozess, bestehend aus Laserablation eines Graphittargets und Zerstäubung eines Titantargets, her. Diese bestanden aus homogen verteilten, nanokristallinen Carbidkörnern in einer amorphen Kohlenstoffmatrix.

Der nanoskalige Aufbau ist mit einer Substratvorspannung beeinflussbar, wie Zehnder et al. herausfanden [111]. Die Schichten bestanden auch hier aus homogen verteilten, nanokristallinen Carbidkörnern in einer amorphen Kohlenstoffmatrix. Sie zeigen, dass eine höhere negative Substratvorspannung (von -91 V auf -240 V) die Härte steigert. Die Untersuchungen des Reibwerts zeigten, dass dieser hauptsächlich durch die amorphe Kohlenstoffmatrix, welche sich im Reibkontakt in einen selbstschmierenden Feststoff wandelt, beeinflusst wird. Für die Volumenanteile schließen Zehnder et al. daraus, dass für die Reibung nur eine dünne a-C:H-Matrix (Monolayer) um jedes Carbidkorn nötig ist.

Auch Soucek et al. untersuchten den Einfluss des Ionenbombardements auf Nanokomposite aus Titancarbid und amorphen Kohlenstoff [112]. Sie nutzten dafür einen reaktiven Prozess mit zwei unterschiedlichen Magnetfeldkonfigurationen. Dadurch waren sie in der Lage, den Ionenbeschuss des Substrats zu variieren. Sie konnten zeigen, dass die Härte (bis zu 40 GPa) und der Reibkoeffizient der Schichten im System mit einem 100Cr6 Ball abhängig vom Ionenbombardement sind.

Neben Titan können auch andere Metalle in Kohlenstoffschichten und kohlenstoffbasierten Nanokompositen genutzt werden. Große chemische Ähnlichkeit zum Titan hat Zirkonium. Dies ist auch für die jeweiligen Carbide der Fall und somit sind die erwarteten positiven Eigenschaften eines kohlenstoffbasierten Nanokompositen mit Zirkonium ähnlich wie mit Titan. Escudeiro et al. beschreiben die Abscheidung von zirkoniumhaltigen Nanokompositen [113]. Diese Nanokomposite wurde mittels reaktiver und nicht reaktiver Kathodenzerstäubung hergestellt und bestanden aus nanokristallinen Zirkoniumcarbidkörnern in einer amorphen Kohlenstoffmatrix. Der Reibwiderstand von ZrC/a-C(:H)-Nanokompositen wurde von Vito et al. im Stift-Scheibe-Versuch gegen 100Cr6 bestimmt [114]. Insbesondere im Vergleich der wasserstoffhaltigen mit der nicht wasserstoffhaltigen Schicht zeigte sich der besonders niedrige Reibkoeffizient eines ZrC/a-C:H-Nanokomposites. Aufgrund der ähnlichen Eigenschaften von Zirkonium und Titan wird auch Zirkonium als Haftvermittlerschicht für titanhaltige Schichten eingesetzt [115].

Der Aufbau von Schichten hängt von der Oberflächenmobilität der Metallatome ab [116]. Die Oberflächenmobilität ist dabei insbesondere für die Abscheidung von Schichten mit Körnern im Nanometerbereich entscheidend. Für Korngrößen im Nanometerbereich kann eine Entmischung in Titancarbid und Zirkoniumcarbid, welche in einem breiten Temperatur- und Konzentrationsbereich im System Ti-Zr-C-thermodynamisch erwartet wird, technisch genutzt werden. Ma et al. berichten über Härten von 41 GPa bei Pulvern, welche sich durch Auslagerung bei 130 °C entmischt und ein nanolamellares Gefüge aufweisen [117]. Die hohe Auslagerungstemperatur von 1300 °C in der Mischungslücke ermöglichte die

Diffusion der Metallatome und die Phasensegregation. Auch Knotek et al. nutzen die Entmischung in Dünnschichten zur Härtesteigerung durch Auslagerung bei 1000 °C [58]. In der Forschung zu kohlenstoffbasierten Verschleißschutzschichten werden außerdem Chrom und Wolfram häufig als Metallzugaben und Carbidbildner genutzt. Mittels eines gepulsten Prozesses, welcher die hohe atomare Masse des Wolframs und kinetische Energien im Bereich von keV nutzt, kann eine für den industriellen Gebrauch geeignete Schicht abgeschieden werden [103]. Münz et al. [103] zeigten, dass sich durch die schweren Wolfram-Ionen eine Zwischenschicht mit Substratmaterial und Wolfram auf dem Substrat bildet. Diese ist als Haftvermittlerschicht besonders geeignet. Münz et al. haben anschließend sowohl Kohlenstoffschichten mit Wolframzusatz abgeschieden. Eine Steigerung der Abscheiderate für mittels HiPIMS abgeschiedener Wolfram-dotierter Kohlenstoffschichten wurde durch Überlagerung von HiPIMS- mit Mittelfrequenzpulsen erreicht [118]. Die Wolframgehalte liegen zwischen 5,4 At.-% und 21,8 At.-% und der Aufbau besteht aus nanokristallinen Wolframcarbidskörnern, die in einer Kohlenstoffmatrix eingebettet sind.

Im folgenden Abschnitt werden aktuelle Entwicklungen zu Nanokompositschichten des Systems Ti-C-H detaillierter beschrieben. Der Fokus liegt insbesondere auf der Verwendung gepulster Abscheideverfahren. 2010 berichteten Shaha et al. über ihre mittels gepulstem Gleichstrom-Kathodenzerstäuben hergestellten TiC/a-C:H-Nanokomposite [119]. Bei der Untersuchung des Verhaltens im Verschleißversuch zeigte sich, dass die titanhaltigen Schichten ein besseres Verhalten als Schichten ohne Titan, also reine a-C:H-Schichten, hatten. Das Optimum lag hier bei einem Titangehalt von 12 At.-%. Die Hybridisierung des Kohlenstoffs in der amorphen Matrix konnte mittels Ionenbeschuss beeinflusst werden. Soucek et al. [12] nutzten HiPIMS, um Nanokomposite im System Ti-C-H herzustellen. Diese zeichnen sich durch eine sehr hohe Härte von > 40 GPa bei einem Kohlenstoffgehalt von 57 At.-% (ohne Berücksichtigung des Wasserstoffs) aus. Des Weiteren berichten sie, dass stabile Prozessbedingungen auch für hohe Reaktivgasflüsse vorzufinden waren. Eine Abscheidung einer Schicht mit > 90 At.-% Kohlenstoff war möglich, verglichen mit etwa 70 At.-% Kohlenstoffgehalt im Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs-Prozess. Bei höheren Reaktivgasflüssen im Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs-Prozess vergiftet das Target und der Prozess wird instabil. Eine aktive Prozesskontrolle für reaktiv abgeschiedene Dünnschichten dieses Systems wurde von Zemlicka et al. realisiert [107]. Neben der chemischen Zusammensetzung und der Mikrostruktur gibt es verschiedene Möglichkeiten, die Härte einer Schicht zu beeinflussen. Eine Möglichkeit sind Eigenspannungen in der Schicht einzubringen und in kohlenstoffreichen Schichten mit Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen die  $sp^3$ -Hybridisierung des Kohlenstoffs zu erhöhen. Ohne diese ist ein Maximum der Härte von Titan-Kohlenstoff-Schichten in der Nähe der Metallkonzentration etwas unter 50% zu finden. Diese Schichten bestehen somit primär aus Titancarbid. Auch mit einer geringen Menge freien Kohlenstoffs kann die Härte sehr hoch sein, wenn dieser feiner verteilt vorliegt und Versetzungsbewegungen erschwert. Ein niedriger Reibkoeffizient bei einer Relativbewegung zwischen Schicht und Gegenkörper in

einem tribologischen System ist hingegen zumeist bei deutlich höheren Kohlenstoffgehalten gefunden worden. Eine solche Schicht kann das tribologische System auf unterschiedliche Arten positiv beeinflussen. So könnte sich zum Beispiel eine besonders kohlenstoffreiche Zwischenschicht bilden oder es zu einem Transfer eines Teiles der kohlenstoffreichen Schicht auf den Gegenkörper kommen. In beiden Fällen wird das tribologische System verändert und es stellt sich ein niedriger Reibkoeffizient ein.

Die Mikrostruktur der Schichten hängt neben Temperatur und Druck von der elementaren Zusammensetzung ab. Insbesondere das Verhältnis der zu Verfügung stehenden Metall- und Nichtmetallatome und die Bildungsenthalpien der in Konkurrenz stehenden Prozesse, beispielsweise Keimbildung und -wachstum, bestimmen die finale Mikrostruktur. Von Stüber et al. [120] wurde das komplexe System Titan-Aluminium-Kohlenstoff-Stickstoff untersucht. Es wurde gezeigt, dass sich eine kubisch flächenzentrierte Nitridphase mit einem (Ti,Al)N-Mischkristall bildet. Mit zunehmend zur Verfügung stehendem Kohlenstoff in einer solchen Schicht werden zunächst die Fehlstellen der Nichtmetallgitterpositionen gefüllt. Anschließend wird, wenn noch mehr Kohlenstoffatome zur Verfügung stehen die Stickstoffatome von Kohlenstoff verdrängt. Bei noch höheren Kohlenstoffgehalten kommt es zu Kohlenstoff-Ausscheidungen an den Korngrenzen. Eine weitere Erhöhung des Kohlenstoffgehalts kann zu einer Bildung eines amorphen Kohlenstoffnetzwerks führen.

Der Wasserstoffgehalt in kohlenstoffbasierten Nanokompositen wurde nur selten bestimmt. Grund hierfür ist, dass es sehr aufwendig ist, den Wasserstoffgehalt in diesen Schichten zu bestimmen und solche Methoden in der Regel an Instituten und Forschungseinrichtungen nicht allgemein verfügbar sind. Die Wasserstoffkonzentration wurde von Wang et al. [109] zwischen 9 At.-% und 22 At.-% bestimmt, korreliert mit einer Zunahme mit steigendem Kohlenstoffgehalt. Nguyen et al. berichten, dass bei mittels reaktiv abgeschiedenen TiC/a-C:H-Nanokomposite-Schichten deutlich mehr Wasserstoff als im unterstöchiometrischen Titancarbid integriert ist [17].

Stüber et al. [121] synthetisierten Schichten im System Ti-C mit drei Targets mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Diese hatten ein Titan zu Kohlenstoff Verhältnis von etwa 2 zu 1 und wurden mittels eines segmentierten Ti/C-Targets in einem Gleichstrom-Hochleistungskathodenzerstäubungsprozess hergestellt. Es wurde also insbesondere kein wasserstoffhaltiges Reaktivgas verwendet. In diesen wasserstofffreien, kohlenstoffbasierten Nanokompositen konnten Stüber et al. bei XPS-Messungen C-C-, Ti-Ti- und Ti-C-Bindungen nachweisen. Des Weiteren wurden Signale, die mit bekannten Bindungsenergien nicht erklärt werden können, festgestellt. Diese Phase wurde mit Ti-C\* bezeichnet. Ähnliches wurde bereits in carbidischen Schichten beispielsweise Schier et al. [122] in Röntgenphotoelektronenspektroskopie-Messungen festgestellt. Die Ti-C\*-Signale werden mit den Korngrenzen des Titancarbidkorns assoziiert und in [123] von Lewin et al. genauer untersucht. Mit einer genaueren Kenntnis und Manipulation der Grenzfläche in Nanokompositen ist es unter Umständen möglich, elektrische, aber auch mechanische Eigenschaften wie beispielsweise die Härte genauer einzustellen [124]. Untersuchungen in ternären Systemen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie sind insbesondere wegen der dabei dann anzutreffenden unterschiedlichen Me\*-C-Signale erschwert [123].

## 3. Experimentelles

### 3.1. Schichtabscheidung

Die abgeschiedenen Dünnschichten der vorliegenden Arbeit wurden mit reaktiver Hochleistungsimpulsmagnetronkathodenzerstäubung (HiPIMS) in einer Beschichtungsanlage des Typs HTC 625 der Firma Hauzer Techno Coating B.V. synthetisiert [125]. Die Evakuierung der Kammer mit einem Volumen von 625 mm x 625 mm x 700 mm erfolgt mit einem Pumpsystem, bestehend aus einer Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe. Dieses Pumpsystem ermöglicht einen erreichbaren Restgasdruck von 0,2 mPa. Die zwei Kathodenpositionen, mit denen die Anlage ausgestattet ist, befinden sich in den beiden gegenüberliegenden Türen. Beide Positionen sind mit jeweils einer Kathode bestückt. Diese Targets haben eine Fläche von 125 mm x 400 mm und sind in allen Beschichtungsprozessen dieser Arbeit metallisch. Neben dem klassischen Gleichstrom-Kathodenzerstäuben ist diese Anlage auch in der Lage mit Lichtbogenverdampfung Schichten herzustellen. Als Arbeitsgase können Argon, Ethin, Methan, Stickstoff und ein Argon-Sauerstoff-Gemisch mittels Masseflussregler kontrolliert in die Kammer eingelassen werden. Die Substrate können dreifach auf senkrechten Achsen rotiert werden. Die Anlagensteuerung kann aufgrund einer speicherprogrammierbaren Steuerung automatisch erfolgen. Da die Generatorkonfiguration verändert wurde (siehe unten) und diese nicht Teil der speicherprogrammierbaren Steuerung ist, erfolgten die Beschichtungsversuche halbautomatisch beziehungsweise im Handbetrieb.

Für die Abscheidung der Schichten mit gepulster Hochleistungsmagnetronkathodenzerstäubung (HiPIMS-Modus) wurde ein externer Generator an die Anlage angeschlossen. Dieser elektrische Anschluss erfolgte sowohl an den Substratteller als auch an das jeweilige Target. Ein Anschluss an die speicherprogrammierbare Steuerung erfolgte nicht. Als HiPIMS-Generator wurden ein SIPP2000 der Firma Melec GmbH verwendet. Dieser kann neben dem klassischen Kathodenzerstäuben und HiPIMS auch eine Mittelfrequenz-Spannung erzeugen. Die Einstellungen werden über die Nutzeroberfläche festgelegt. Die Verschaltung mehrerer Generatoren und ihre zeitliche Abstimmung ist möglich. Die Höchstleistung eines DC-Netzteils dieses Generators liegt bei 5 kW. Zur Messung des HiPIMS-Pulses ist ein Oszilloskop des Typs Tektronix RM 2000B im Generator verbaut. Dieses misst zeitaufgelöst die elektrische Spannung und die Stromstärke der Generatorausgänge zum Target und Substratteller.

Die detaillierten Beschichtungsparameter zur Abscheidung aller Schichten dieser Arbeit sind in Abschnitt 4.2 zu finden.

## 3.2. Schichtdickenbestimmung mittels Kalottenschliffverfahren

Die Bestimmung der Schichtdicken erfolgte mit dem Kalottenschliffverfahren. Dieses wird in der DIN-Norm EN ISO 26423:2016 [126] beschrieben.

Beim Kalottenschliffverfahren wurde mit einer 100Cr6-Stahlkugel mit einem Durchmesser von 15 mm eine Kalotte in den Schicht-Substrat-Verbund gerieben. Mit Hilfe eines Lichtmikroskops werden in der Aufsicht anschließend die Durchmesser zweier Kreise softwareunterstützt bestimmt. Das Prinzip ist in Abbildung 13 gezeigt. Im Lichtmikroskop zeigt der äußere Kreis den Rand der Kalotte an der Schichtoberfläche und der innere Kreis beschreibt die Grenze zwischen Schicht und Substrat.

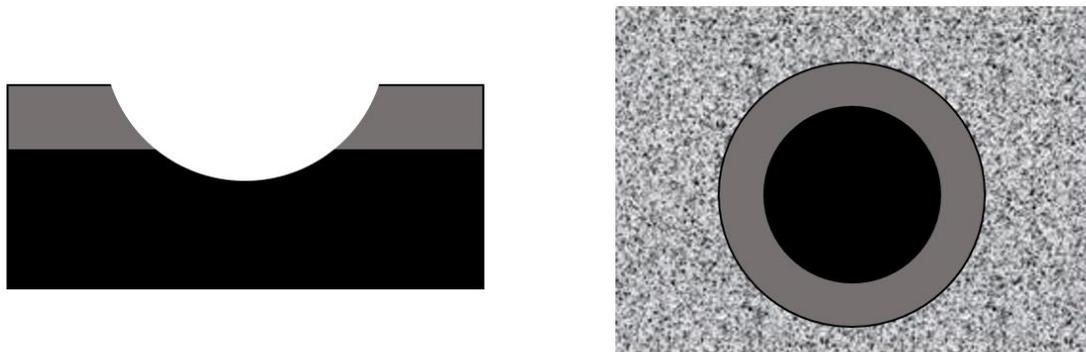


Abbildung 13: Prinzip der Schichtdickenmessung mittels Kalottenschliff. Die Schicht (grau) auf dem Substrat (schwarz) wird durch eine Kugel durchrieben. Im Querschnitt zeigt sich ein Materialabtrag im Schicht-Substratverbund in Form einer Kugelkalotte. Dieses Muster führt in der Betrachtung in der Aufsicht zu zwei Kreisflächen, die durch konzentrische Kreise umrissen werden können, die in die gleiche Betrachtungsebene projiziert werden. Aus den Durchmessern dieser Kreise erfolgt die Schichtdickenbestimmung.

Aus geometrischen Beziehungen folgt für die Tiefe eines Kreissegments einer Kalotte:

$$l_T = r_b \pm \sqrt{r_b^2 - D_m^2/4}$$

mit der Eindringtiefe  $l_T$ , dem Radius der Kugel  $r_b$  und dem Durchmesser der Kalotte  $D_m$ .

Aus der Subtraktion der Gesamteindringtiefe  $D_m$  von der Eindringtiefe in das Substrat  $d_m$  folgt die Schichtdicke zu:

$$D = l_T - l_{\text{Substrat}} = \sqrt{r_b^2 - d_m^2/4} - \sqrt{r_b^2 - D_m^2/4}$$

mit der Schichtdicke  $D$ , der Eindringtiefe in das Substrat  $l_{\text{Substrat}}$  und dem Durchmesser der Kalotten in das Substrat  $d_m$ .

Dies kann, da die Schichtdicke (einige  $\mu\text{m}$ ) deutlich kleiner als der Durchmesser der Kugel (15 mm) ist, vereinfacht werden zu:

$$D = \frac{D_m^2 - d_m^2}{8r_b}$$

Nach der manuellen Bestimmung der Lage der beiden Kreise mit Hilfe der Software des Mikroskops erfolgte die automatische Bestimmung der Schichtdicke. Es wurde darauf geachtet, dass die Kalotten kreisförmig sind, da eine Abweichung in der Geometrie zu signifikanten Messfehlern der Schichtdicken führt.

In Abbildung 14 ist exemplarisch ein Lichtmikroskopbild eines Kalottenschliffs einer Ti-Zr-C-H-Schicht zu sehen.

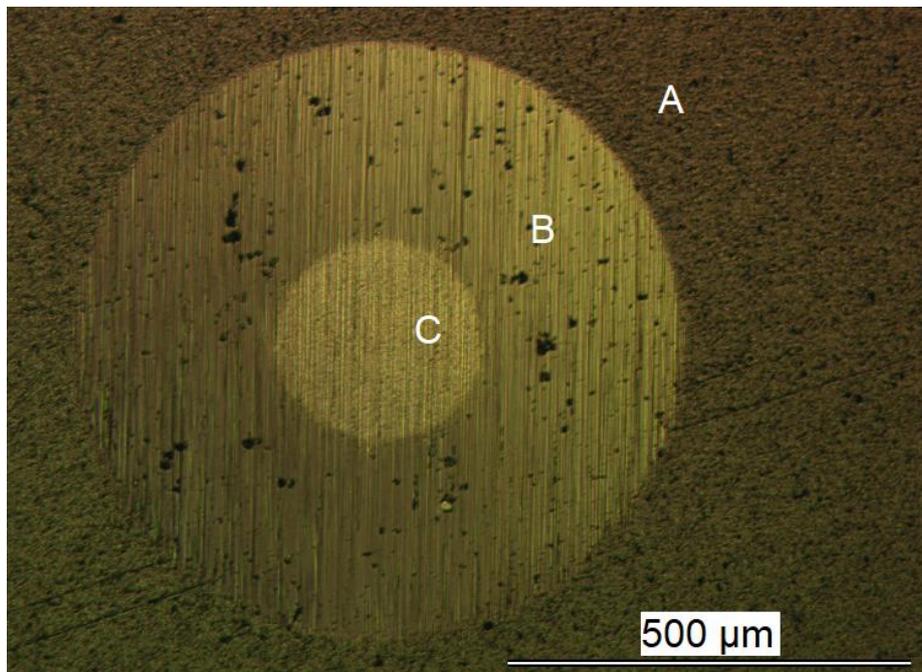


Abbildung 14: Beispiel eines Kalottenschliffs an einer Schicht des Systems Ti-Zr-C-H. Die gemessene Schichtdicke dieser Schicht liegt bei 4,2 µm. Die Oberfläche der Schicht (A), die durchgeriebene Schicht (B) und das Substrat (C) sind markiert.

### 3.3. Bestimmung der elementaren Zusammensetzung

Die elementare Zusammensetzung der Schichten wurde mit verschiedenen Verfahren bestimmt. Es wurden die Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse (EPMA), die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) und die elastische Rückstreudetektionsanalyse (ERD oder ERDA) verwendet. Jedes Verfahren hat dabei besondere Vor- und Nachteile: So ist mittels elastischer Rückstreudetektionsanalyse die Messung von leichten Elementen wie z.B. Wasserstoff möglich, während die Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse insbesondere für schwere Elemente geeignet ist. Im Nachfolgenden sollen die Verfahren vorgestellt werden, zunächst die Elektronenstrahl-basierten Methoden und anschließend die elastische Rückstreudetektionsanalyse, welche einen Beschleuniger zur Erzeugung des hochenergetischen Ionenstrahls benötigt.

### 3.3.1. Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse

Die Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse (engl.: electron probe micro analysis, abgekürzt EPMA) erlaubt die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Probe durch die von ihr ausgesendete charakteristische Röntgenstrahlung nach Beschuss mit einem Elektronenstrahl.

Diese Röntgenstrahlung entsteht, indem der Elektronenstrahl mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und somit einer Strahlenergie von typischerweise 15 keV Elektronen aus den inneren Hüllen der Atome der Probe herausstößt. Die freien „Löcher“ werden anschließend von Elektronen höherer Schalen besetzt. Die dabei freiwerdende Energie wird in Form eines Photons ausgesandt. Die Photonenenergie hängt also von den Energieniveaus der Schalen des Atoms ab und ist somit elementspezifisch. Die von der Probe ausgesendete Röntgenstrahlung wird anschließend entweder energie- oder wellenlängendispersiv analysiert. EPMA gehört zu den wellenlängendispersiven Verfahren. Die Strahlung wird an Analysatorkristallen gestreut und die Intensität anschließend gemessen. Mit Hilfe einer Software und der Vermessung von geeichten Referenzproben kann auf die elementare Zusammensetzung der Probe geschlossen werden. Teil der Software ist die so genannte „ZAF“-Korrektur, welche berücksichtigt, dass die Strahlung der Probe von der Kernladungszahl  $Z$  der Atome der Probe, ihrer Absorption  $A$  und der Fluoreszenz  $F$  abhängig ist. Die EPMA-Messungen dieser Arbeit wurden von einem Mitarbeiter des Instituts, Herrn B.Sc. Kolja Erbes durchgeführt. Als Messgeräte wurde eine Elektronenstrahlmikrosonde des Typs *Camebax Mircobeam* verwendet. Der Messaufbau ist in Abbildung 15 schematisch dargestellt. Die Energie der Elektronen des Strahls betrug 15 keV. In Abbildung 16 ist beispielhaft eine Messung an einer Schicht des Ti-Zr-C-H-Systems gezeigt. Die für die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung verwendeten Signale sind beschriftet. Als Standards wurden TiN, TiC, Zr, Yttrium-Eisen-Granat ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) und eine mittels PVD-abgeschiedene Siliziumschicht mit 10% Argon verwendet. Da für diese Messtechnik Übergänge zwischen den Schalen möglich sein müssen, ist eine Messung des Wasserstoffgehalts nicht möglich. Es wurden die in den Schichten erwarteten Elemente Titan, Zirkonium und Kohlenstoff ebenso wie mögliche Verunreinigungen von Sauerstoff, Stickstoff und Argon gemessen. Die Ausgabe der Software erfolgt in Gewichtsprozent. Diese können anschließend in Atomprozent umgerechnet werden. Eine Messung ist vertrauensvoll, wenn die Ausgabe im Bereich von 98% bis 102% liegt.

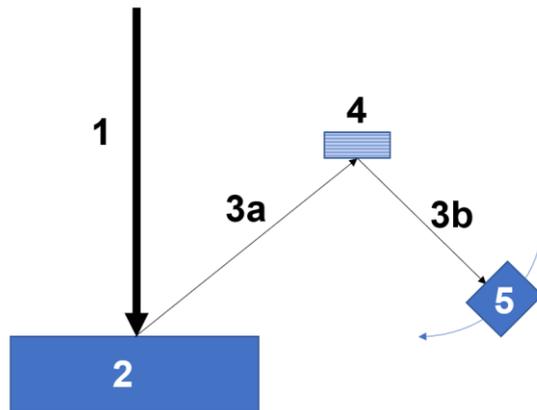


Abbildung 15: Bestimmung der elementaren Zusammensetzung mittels Elektronenstrahlmikrobereichsanalyse (EPMA). Der Elektronenstrahl (1) wird auf die Probe (2) geführt. Die von der Probe emittierte Röntgenstrahlung (3a+3b) wird über den Analysator-Kristall (4) zum Detektor (5) gestreut.

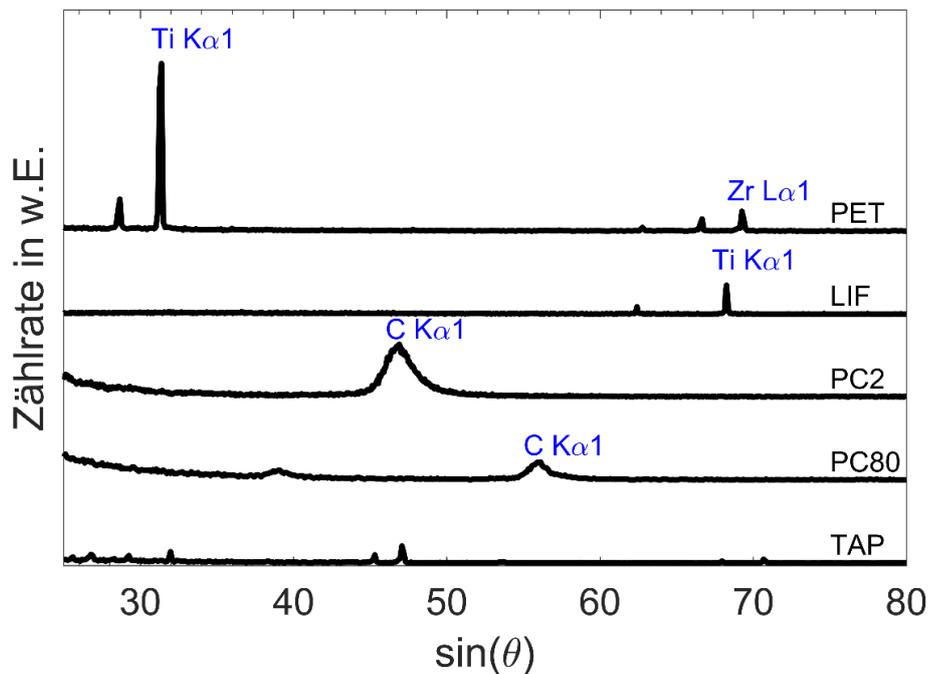


Abbildung 16: Beispiel einer EPMA-Messung an einer Schicht aus dem System Ti-Zr-C-H. Es ist die Intensität über die verschiedenen Winkel des Detektors aufgetragen. Der jeweilige Analysatorkristall ist angegeben und die Signale mit den jeweils zugeordneten Übergängen beschriftet.

### 3.3.2. Auger-Elektronen-Spektroskopie

Auch die Auger-Elektronen-Spektroskopie (AES) erlaubt die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung nach Beschuss der Festkörper-Probe durch einen Elektronenstrahl. Auch hier wird ein Elektron aus einer der inneren Schalen eines Atoms der zu messenden Probe herausgestoßen (1. Elektron). Ein zweites Elektron einer höheren Schale besetzt anschließend die freie Lücke. Die freiwerdende Energie kann dann ein 3. Elektron aus einer ebenfalls höheren Schale herausschlagen, wenn die Energie dafür ausreicht. Dieses 3. Elektron besitzt anschließend aufgrund der Energieerhaltung eine definierte kinetische Energie  $E_{\text{kin}} = \Delta E - E_{\text{B}}$ . (Bindungsenergie). Diese ist elementspezifisch und kann experimentell bestimmt werden. Das Prinzip ist in Abbildung 17 dargestellt. Die Energie der Elektronen des Primärstrahls beträgt bei den Messungen in dieser Arbeit 10 keV. Das Energiespektrum der emittierten Elektronen wurde bis zu einer Energie von 2 keV gemessen und somit die atomare Konzentration von Ti, Zr und C sowie von Verunreinigungen wie O und N bestimmt. Wasserstoff kann mit dieser Methode nicht ermittelt werden, da er nur ein Außenelektron besitzt und die Auger-Elektronen-Spektroskopie wie oben geschildert auf einem 3 Elektronenprozess beruht. Die Informationstiefe der Messung ist, da die Absorption in diesem Energiebereich hoch ist, bei wenigen Nanometern. Zur Erzeugung eines Tiefenprofils wird in einem iterativen Prozess ein Teil der Probe zerstäubt und anschließend die Oberfläche an dieser Stelle vermessen. Die Zerstäubung der Schichten dieser Arbeit wurde mittels Ar-Ionen durchgeführt. Diese hatten eine Energie von 2 keV. Ein Beispiel für eine Messung mittels AES ist in Abbildung 18 an einer Schicht des Systems Ti-Zr-C-H zu finden. Alle Messungen wurden von Herrn Tobias Weingärtner an einer PHI 710e / 680 Hybrid Auger Nanoprobe durchgeführt und ausgewertet.

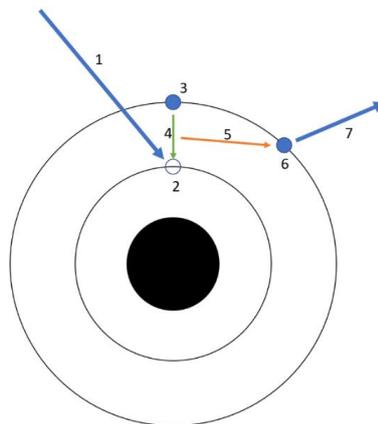


Abbildung 17: Prinzip der Auger-Elektronen-Spektroskopie. Diese Darstellung erfolgt im Bohrschen Atommodell mit Atomkern und Schalen in schwarz. Ein Elektronenstrahl (1) stößt ein Elektron aus einer inneren Schale. Die verbleibende Lücke (2) kann nun von einem Elektron einer äußeren Schale (3) gefüllt werden. Dieser Prozess (4) erfolgt unter Aussendung eines Gammaquants (5), welches von einem dritten Elektron (6) absorbiert wird. Aufgrund der diesem Elektron auf diese Weise zugefügten kinetischen Energie verlässt dieses das Atom und kann anschließend detektiert werden.

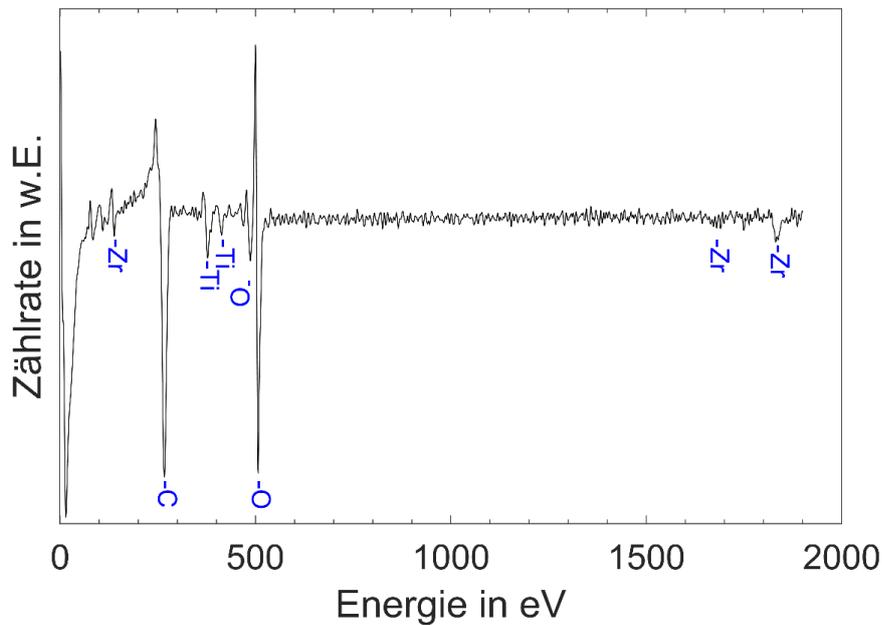


Abbildung 18: Beispiel einer Messung mittels AES an einer Schicht des Systems Ti-Zr-C-H. Die Signalpositionen der unterschiedlichen Elemente sind im Spektrum der Elektronenenergie markiert.

### 3.3.3. Elastische Rückstredetektionsanalyse

Mit Hilfe der elastischen Rückstredetektionsanalyse (kurz ERD oder ERDA) kann die elementare Zusammensetzung von Proben mit einer definierten Geometrie quantitativ bestimmt werden. Die Stärke der Messmethode liegt in der quantitativen Bestimmung von Elementen mit niedriger Ordnungszahl, inklusive Wasserstoff. Die Probe wird mit Ionen beschossen (Primärstrahl). Diese Ionen wechselwirken mit den Atomen in der Probe und werden nach der Wechselwirkung analysiert. Die Wechselwirkung kann durch die Rutherford-Streuung der Ionen des Primärstrahls mit den Atomen der zu untersuchenden Probe beschrieben werden. Aufgrund der hohen Ionenenergien, die im 100 MeV-Bereich liegen, gelten bei der Rutherford-Streuung der Impulserhaltungs- und Energieerhaltungssatz in relativistischer Form. Es gilt im Schwerpunktsystem:

$$p_1^{cm} + p_2^{cm} = 0$$

$$E_{cm} = \sqrt{(E_1 + E_2)^2 - c^2(p_1 + p_1)^2}$$

mit dem Impuls des Teilchens  $i$   $p_i^{cm}$ , der Gesamtenergie  $E_{cm}$ , der Energie des Teilchens  $i$   $E_i$  und der Lichtgeschwindigkeit  $c$ .

Das eigentliche Experiment findet im Laborsystem statt. In diesem trifft der energetische Primärstrahl auf ein ruhendes Target. Der Energietransfer  $E_R$  im Laborsystem bestimmt sich zu:

$$E_R = 4 \cdot \frac{M_P M_R}{(M_P + M_R)^2} \cdot \cos^2 \vartheta \cdot E_P$$

mit dem Streuwinkel  $\vartheta$ , der Energie des Primärstrahl-Ions  $E_P$ , der Masse des Primärstrahl-Ions  $M_P$  und der Masse des gestreuten Ions  $M_R$ .

Diese transferierte Energie entspricht der kinetischen Energie des gestreuten Ions. Sie ist somit neben dem Winkel insbesondere von Massen der beteiligten Stoßpartner abhängig und dient zur Identifikation der Ionenspezies (siehe unten).

Neben dieser elastischen Streuung gibt es auch inelastische Wechselwirkungen beim Durchgang eines Ions durch Materie. Abbildung 19 zeigt wie ein Ion des Primärstrahls unter einem Winkel  $\alpha$  auf die Probe trifft. Der elastische Streuprozess findet dabei nach einem Weg  $X$  in einer Tiefe  $Y$  der Probe statt. Das gestreute Ion muss anschließend die Probe auf dem Weg  $X'$  wieder verlassen. Aufgrund inelastischer, elektromagnetischer Wechselwirkungen mit anderen Atomen der Probe verliert das Ion dabei Energie. Anschließend passiert das Ion einen Gasdetektor, bevor es auf einen Halbleiterdetektor auftrifft. Bei dem verwendeten Halbleiterdetektor handelt es sich um eine PIN-Diode, mit welcher die Position des auftreffenden Teilchens bestimmt werden kann. Eine PIN-Diode unterscheidet sich von der klassischen Diode, welche aus einem Übergang zwischen loch- und elektronenleitendem Bereich besteht, darin, dass sie zwischen p- und n-leitendem Bereich einen zusätzlichen Bereich hat, welcher nur intrinsisch leitend ist und in der Kurzform mit „I“ abgekürzt wird. Durch Anlegen einer Sperrspannung entsteht ein größerer Bereich, in welchem das eintreffende Ion Elektronen-Loch-Paare erzeugen kann, welche dann ein Detektorsignal generieren.

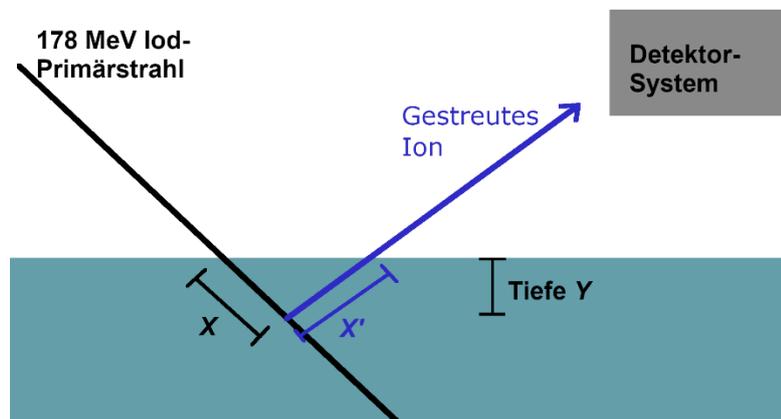


Abbildung 19: Schematischer Überblick des Messprinzips einer ERD-Messung.

Dadurch ist bekannt, unter welchem Winkel  $\varphi$  der Streuprozess in der Probe stattgefunden hat. Da sowohl Gas-, als auch Halbleiterdetektor im linearen Bereich betrieben werden, kann aus dem Signal des Detektors die Energie bestimmt werden. Es ist also möglich, sowohl die Energie, die das gestreute Ion im Gasdetektor verloren hat, als auch die Gesamtenergie des Streuprozesses zu bestimmen. Aufgrund der unterschiedlichen inelastischen Wirkungsquerschnitte der aus der Probe austretenden Ionen, welche insbesondere aus den unterschiedlichen kinetischen Energien durch unterschiedlichen

Energieübertrag (siehe oben) bei Durchgang durch den Detektor auftreten, lassen sich die Ionen element- oder isotopenspezifisch einordnen. Dies geschieht typischerweise in Form eines  $\Delta E$ - $E$ -Histogramms. In einem  $\Delta E$ - $E$ -Histogramm ist der Energieverlust der Ionen im Detektor über die gesamte kinetische Energie des Ions aufgetragen. Die verschiedenen Ionen sind dann in unterschiedlichen Ästen des Histogramms zu finden. Ein  $\Delta E$ - $E$ -Histogramm einer Schicht im System Ti-C-H ist in Abbildung 20 zu finden.

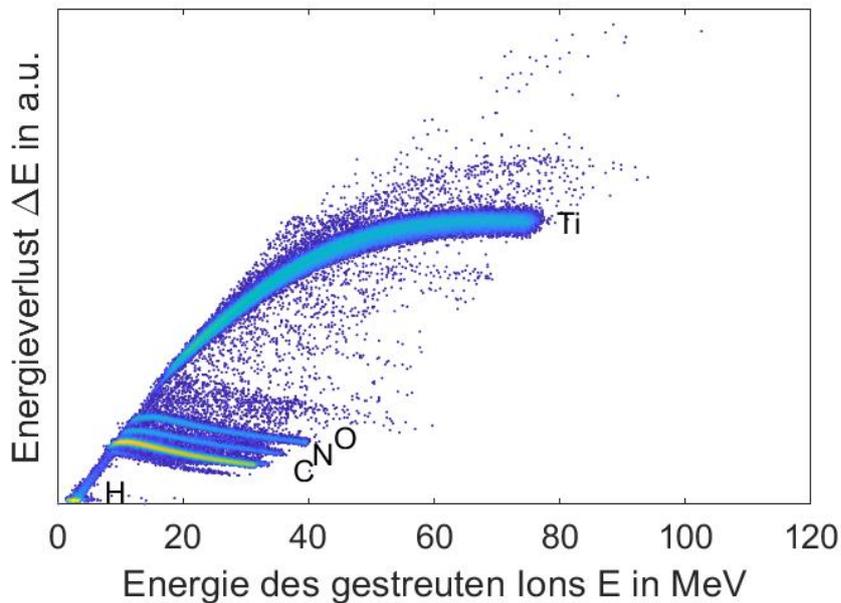


Abbildung 20: Beispiel für ein  $\Delta E$ - $E$ -Histogramm. Bei der untersuchten Schicht handelt es sich um eine Schicht im System Ti-C-H.

Die weitere Auswertung berücksichtigt den Energieverlust der Ionen auf den Wegen  $X$  und  $X'$ . Mit Hilfe der Software KONZERT [127] wird in einem iterativen Prozess die Zusammensetzung der Probe in der Tiefe  $Y$  bestimmt. Das Programm berücksichtigt dabei die unterschiedlichen Streuquerschnitte der Elemente der Probe. Da die Streuung bei diesen Energien auf Wechselwirkungen mit den Atomkernen beruht ergibt sich der Streuquerschnitt nach Rutherford zu:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{1}{16\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4 \frac{\vartheta}{2}}$$

mit dem differentiellen Wirkungsquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ ,  $Z_1$  bzw.  $Z_2$  der jeweiligen Kernladungszahl, der Elementarladung  $e$ , dem Streuwinkel  $\vartheta$ .

Die ERD-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden am Tandem-Van-de-Graaff-Beschleuniger der Technischen Universität München in Garching durchgeführt. Der Primärstrahl besteht aus  $^{127}\text{I}^{15+}$ -Ionen mit einer Energie von 170 MeV. Der Einfallswinkel beträgt  $15^\circ$  und der Streuwinkel  $38^\circ$ . Es wurde ein Stickstoff-Gasdetektor und eine Silizium-PIN-Diode als Halbleiterdetektor verwendet. Der Teilchenfluss des Primärstrahls wurde so eingestellt, dass etwa 2000 Ionen pro Sekunde die Detektoren erreichten. Die Gesamtzahl der gemessenen Ionen lag bei  $> 1$  Million pro Messung. Die Auswertung der Messdaten

mittels KONZERD-Software erfolgte nach der händischen Bestimmung des Oberflächenkanals jedes Elementes. Die Auswertung mittels KONZERD-Software erfolgte selbstständig mit Unterstützung von Herrn Dr. Andreas Bergmaier.

## 3.4. Untersuchung des Aufbaus der Dünnschichten

### 3.4.1. Bestimmung von Gitterschwingungen mittels Raman-Spektroskopie

Der Effekt der Raman-Streuung wurde vom indischen Physiker Chandrasekhara Venkata Raman entdeckt, welcher für diese Entdeckung 1930 den Nobelpreis erhielt [128].

Hierbei handelt es sich um eine inelastische Streuung, einer Wechselwirkung zwischen einem einfallenden Photon und einem Phonon des zu untersuchenden Probekörpers, bei der ein Energie- und Impulsübertrag stattfindet. Das gestreute Photon kann danach entweder eine niedrigere Energie, ein so genannter Stokes-Shift, oder eine höhere Energie, als Anti-Stokes-Shift bezeichnet, aufweisen.

Die Raman-Streuung erlaubt die optische Messung des Phononen-Spektrums in einem Festkörper. Abbildung 21 verdeutlicht den Energie- und damit auch den Wellenlängenunterschied der mittels Raman-Streuung gestreuten Photonen von den anregenden Photonen des Laserstrahls. Dies wird als Raman-Verschiebung bezeichnet. Das Ergebnis einer Raman-Spektroskopie-Messung ist ein Spektrum. Die Intensitäten über Wellenzahl (Energie) sind besonders hoch, wenn die Raman-Verschiebung die gleiche Energie wie Raman-aktive Phononen des Festkörpers haben. Sie lassen sich (über ihre Energie) zuordnen und somit ergibt sich ein material- und bindungsspezifisches Spektrum. Aus der Position der Signale lässt sich die Energie der Phononen bestimmen. Die Signalintensität ist abhängig von verschiedenen Probenparametern, besonders der Anteil einer Phase, der Phononen mit einer bestimmten Energie hat, bestimmt die Signalintensität. Das gemessene Volumen hängt dabei von der Fläche des Lasers und von der Absorption des Laserlichts im Festkörper ab. Aus der Bestimmung der Photonen lassen sich somit Schlüsse über die Nahordnung im Festkörper ziehen. Bei Schichten aus Kohlenstoff oder zumindest einem hohen Kohlenstoffanteil wie die Nanokomposite der vorliegenden Arbeit, lassen sich die Modifikationen des Kohlenstoffs Graphit und Diamant oder unterschiedliche amorphe Kohlenstoffe mittels Raman-Spektroskopie unterscheiden [41].

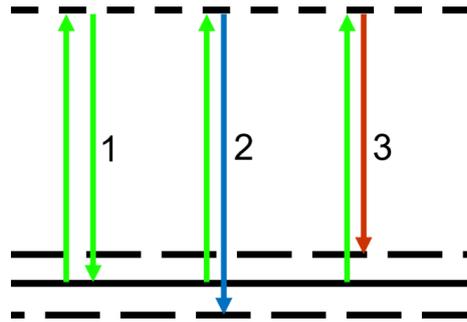


Abbildung 21: Prinzip der Raman-Streuung. Nach Anregung einer Schwingung des zu untersuchenden Materials mittels Laserstrahlung (Photonen) kann ein Übergang von einem Grundniveau (schwarze, durchgängige Linie) auf ein virtuelles Niveau (obere, gestrichelte schwarze Linie) erfolgen. Die Wellenlänge des anschließend emittierten Lichts wird vom Niveau auf der Rückkehr bestimmt. Bei der Rayleigh-Streuung (1) wird Licht der gleichen Wellenlänge, wie der anregenden Strahlung ausgesendet. Fall 2 zeigt den sogenannten Anti-Stokes-Shift mit höherer und Fall 3 den Stokes-Shift mit niedrigerer Energie der ausgesendeten Strahlung.

Neben der inelastischen Raman Streuung existiert die elastische Rayleigh-Streuung, bei der das gestreute Licht die gleiche Wellenlänge wie die des ursprünglich einfallenden Lichtstrahls aufweist. Die Wahrscheinlichkeit und damit die Intensität ist bei der Rayleigh-Streuung um mehrere Größenordnungen größer als bei der Raman-Streuung. Aus diesem Grund wird bei der Raman-Spektroskopie mit optischen Filtern gearbeitet, welche den Primärstrahl blockieren, aber durchlässig für das inelastisch gestreute Licht sind.

Die Raman-Spektren dieser Arbeit wurden mit einem Raman-Spektrometer vom Typ Renishaw System 1000 aufgezeichnet. Zum Einsatz kam ein Argon-Laser der Firma Modu-Laser von Typ Aries-163 mit einer Wellenlänge von 514,5 nm. Um potenzielle Schäden an den Proben zu vermeiden, wurde die Leistung des Lasers auf 10% seiner Maximalleistung beschränkt und lag somit bei etwa 2,1 mW. Der Durchmesser des Laserstrahls an der Probenoberfläche beträgt ca. 2  $\mu\text{m}$ . Systembedingt konnte in einem Wellenzahlbereich von 160  $\text{cm}^{-1}$  bis 2000  $\text{cm}^{-1}$  gemessen werden. Eine Messung einer Schicht aus dem System Ti-Zr-C-H ist in Abbildung 22 zu sehen.

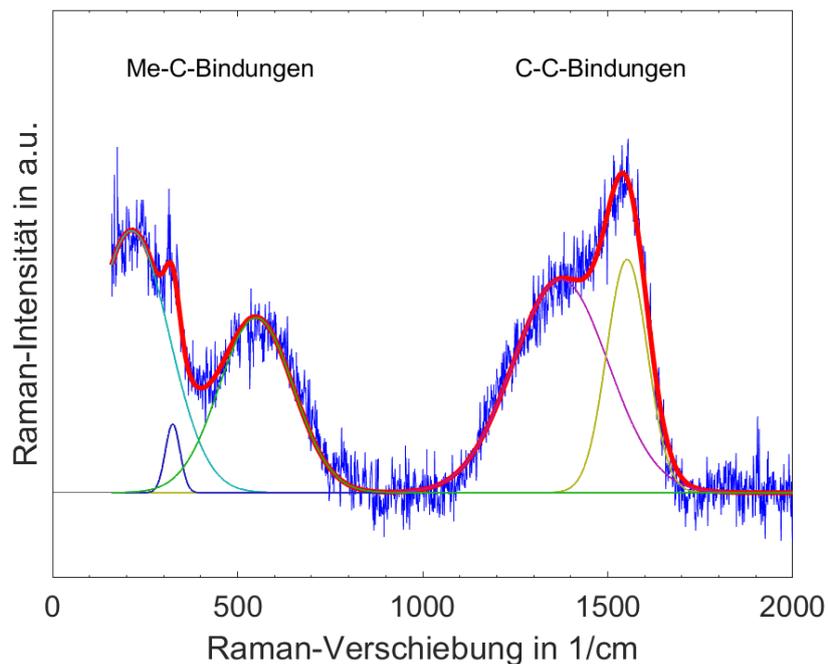


Abbildung 22: Raman-Spektrum einer Probe aus dem System Ti-Zr-C-H. Die gemessene Intensität nach Hintergrundabzug (blau) kann durch eine Anpassung (rot) wiedergegeben werden. Die Anpassung mittels Gauß-Kurven lässt auf Metall-Kohlenstoff-Bindungen (unterer Wellenzahlenbereich ca.  $400\text{ cm}^{-1}$  bis  $600\text{ cm}^{-1}$ ) bzw. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen (höherer Wellenzahlenbereich, ca.  $1100\text{ cm}^{-1}$  bis  $1700\text{ cm}^{-1}$ ) schließen.

### 3.4.2. Röntgenbeugung

Bei der Röntgenstrahlung ist die Energie der Photonen größer und damit die Wellenlänge der elektromagnetischen Wellen kleiner als bei der ultravioletten Strahlung und dem sichtbaren Licht. Technisch genutzt wird die Röntgenstrahlung z.B. in der Medizin zur Durchleuchtung des menschlichen Körpers.

Dabei wird die unterschiedliche Absorption der Strahlung an unterschiedlichen Materialien genutzt, um ein Abbild des Körperinneren, z.B. der Knochen, zu erstellen. Neben der Absorption streuen die Atome die Röntgenstrahlung.

In der Kristallanalyse wird die Röntgenbeugung eingesetzt. Dies wurde bereits 1912 von Bragg entwickelt. Den Nobelpreis für Physik erhielten er und sein Vater 1915 für „ihre Verdienste um die Erforschung der Kristallstrukturen mittels Röntgenstrahlen“. Wenn die Atome in einem Kristall periodisch angeordnet sind, interferieren die gestreuten Strahlen. Die Bragg-Gleichung [129] beschreibt die konstruktive Interferenz der gestreuten Röntgenstrahlung paralleler Netzebenen eines Festkörpers mit:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta)$$

mit einer natürlichen Zahl  $n$ , der Wellenlänge der Strahlung  $\lambda$ , dem Netzebenenabstand  $d$  und dem Winkel zwischen einfallendem Strahl und Gitterebene  $\theta$ .

Abbildung 23 veranschaulicht die Herleitung der Bragg-Gleichung. Der Gangunterschied (rot) entspricht der rechten Seite der Gleichung. Wenn dieser einem ganzen Vielfachen der Wellenlänge (linke Seite der Gleichung) entspricht, kommt es zur konstruktiven Interferenz.

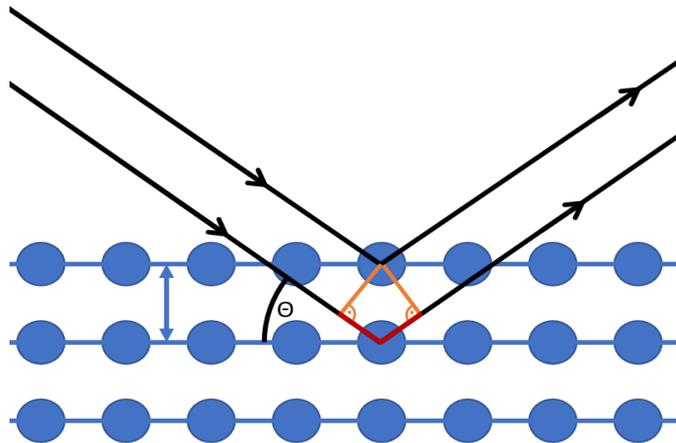


Abbildung 23: Veranschaulichung der Bragg-Gleichung. Der einfallende Röntgenstrahl wird an den Atomen (blaue Kreise) gestreut. Abhängig vom Abstand der Netzebenen  $d$  (blauer Doppelpfeil) und dem Winkel zwischen Netzebene und einfallendem Röntgenstrahl  $\theta$  ergibt sich der Gangunterschied der Teilstrahlen (rot). Die Konstruktion des Gangunterschiedes (senkrecht zu den Röntgenstrahlen) ist in Orange gezeigt. Positive Vielfache der Wellenlänge der Strahlung als Gangunterschied führen zu konstruktiver Interferenz.

In dieser Arbeit wurde Röntgenstrahlung durch die Wechselwirkung energiereicher Elektronen (typischerweise 30 keV) mit einer Kupferanode erzeugt. Durch Verwendung eines Nickelfilters wird die Röntgenstrahlung der Kupferanode gefiltert. Das resultierende Spektrum wird von der  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  und  $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$  Strahlung dominiert, wobei die  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$  Strahlung etwa doppelte Intensität der  $\text{Cu-K}_{\alpha 2}$  Strahlung hat. Zur Strahlformung wurden verschiedene Schlitzblenden eingesetzt. In dieser Arbeit wurde die so genannte Bragg-Brentano Geometrie [130] verwendet. Diese Anordnung mit fixierter Quelle ist schematisch in Abbildung 24 gezeigt. Der Winkel des Detektors entspricht dem doppelten Winkel, um welchen die Probe gedreht wird. Die Messungen erfolgten in einer Anlage SEIFERT TYP PAD II mit einer Wellenlänge von 0,154 nm. Als Detektor kam eine Siliziumdiode des Meteor1D Detektorsystems mit 640 Messkanälen und einem Öffnungswinkel von  $7^\circ$  zum Einsatz. Der Messbereich beträgt  $20^\circ$  bis  $90^\circ$ .

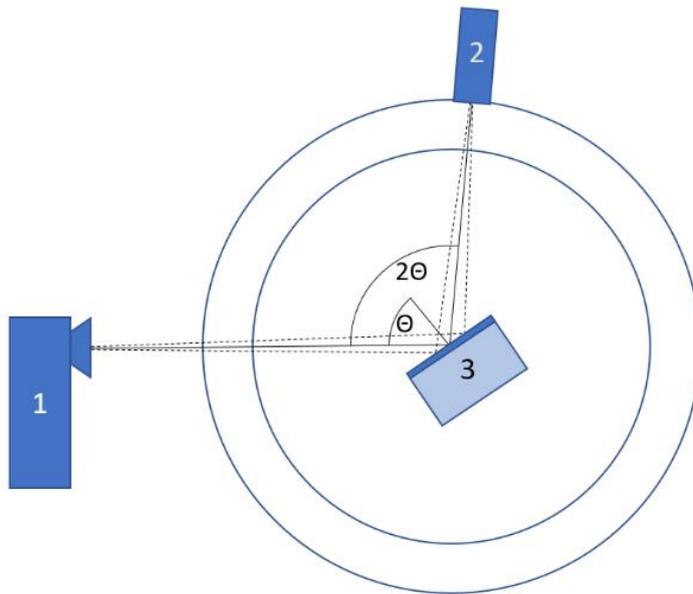


Abbildung 24: Die in dieser Arbeit verwendete Bragg-Brentano-Anordnung [130] mit fixierter Quelle 1. Die Dünnschicht auf dem Substrat 3 steht im Winkel  $\Theta$  zum Primärstrahl. Der Detektor 2 bewegt sich um den doppelten Winkel weiter, so dass er im Winkel  $2\Theta$  zum Primärstrahl steht.

### 3.4.3. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Transmissionselektronenmikroskopie erlaubt es, die Struktur eines Festkörpers im nm-Bereich, zum Teil auch mit atomarer Auflösung, zu untersuchen. In diesem Abschnitt wird zunächst kurz auf die Strahlerzeugung und den Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops eingegangen. In Anschluss werden die unterschiedlichen Bildaufnahmeversionen erläutert.

Bei einem Transmissionselektronenmikroskop wird ein Elektronenstrahl mit einer Energie von typischerweise einigen 100 keV verwendet. Der für die Messungen der vorliegenden Arbeit verwendete Elektronenstrahl hatte eine Energie von 200 keV.

Die Energie der Elektronen steht in inversem Verhältnis zur Wellenlänge. Der Welle-Teilchen-Dualismus wurde von De Broglie 1924 erforscht. Er bekam 1929 den Nobelpreis in Physik „für die Entdeckung der Wellennatur der Elektronen“ [131]. Die Wellenlänge  $\lambda$  ergibt sich zu:

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

mit dem Impuls der Elektronen  $p$  und dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$ .

Die Wellenlänge der Elektronen mit einer kinetischen Energie von 200 keV ergibt sich somit zu etwa 2,7 pm.

Zur Strahlerzeugung werden Elektronen mittels Feldemission aus einer dünnen, beschichteten Wolframspitze, der so genannten Schottky FEG, gelöst. Die Elektronen

werden beschleunigt. Mit elektrischen und magnetischen Feldern wird der Elektronenstrahl geformt und auf die Probe fokussiert.

Die Probe muss für den Elektronenstrahl transparent sein und ist speziell präpariert. Mittels mechanischer Verfahren, das sogenannte Dimpeln und anschließendem Beschuss mittels Argonionen wird eine Probendicke im Bereich zwischen 50 nm und 100 nm erzielt. Alternativ kann eine Präparation auch mittels fokussierten Ionenstrahls erfolgen. Dabei wird der zu untersuchende Probenteil direkt herausgeschnitten und anschließend gedünnt. Die Präparation der Transmissionselektronenmikroskop-Proben wurde von Frau Beate Rabsch durchgeführt. Es wurde eine Querschnittspräparation mit folgenden Einzelschritten verwendet: Sägen von Substrat und Schicht mittels Innenlochsäge, Herausschneiden von Streifen, Zusammenkleben zweier Streifen in einem kleinen Halterohr, Zersägen des Röhrchens in dünne Scheiben, Dünnen der Scheibe, polieren, dimpeln und schließlich ionenätzen.

Der die Probe passierte Elektronenstrahl wird wieder durch ein Linsensystem geführt und ist anschließend mittels Bildsensor (in diesem Fall ein CCD-Bildsensor aus dem Englischen *charge-coupled device*) elektronisch ausgelesen und anschließend aufgezeichnet.

In Abbildung 25 ist der Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops und die Charakterisierung einer Probe schematisch gezeigt. Das Transmissionselektronenmikroskop ermöglicht unterschiedliche Formen der Abbildung:

1. Hellfeldaufnahme: der die Probe passierende Elektronenstrahl wird direkt für die Abbildung verwendet. Es wird also die Transmission gemessen. Der Kontrast an einer Stelle setzt sich insbesondere zusammen aus: Dicke der Probe, Elektronendichte und mögliche Kristallorientierung.
2. Dunkelfeldaufnahme: ähnlich zum klassischen Mikroskop wird hier nicht der primäre Strahl, sondern der gebeugte Strahl untersucht. Dies ist insbesondere nützlich, da hier der Kontrast stark von der möglichen Kristallorientierung abhängt. Sind die Kristallite passend orientiert, streuen sie den Elektronenstrahl ähnlich wie im Fall der Röntgenbeugung (vgl. 3.4.2.). In der Dunkelfeldabbildung erscheinen solche Kristallite hell.
3. Beugungsbild: in diesem Fall wird die Beugung der Elektronen an Kristalliten in der Probe aufgezeichnet. Es ergeben sich die von der Röntgenbeugung bekannten Reflexe. Bei polykristallinen Werkstoffen liegen aufgrund der unterschiedlichen Orientierungen der Kristallite in einer Probe die Beugungsreflexe im Fall des Transmissionselektronenmikroskops als Ringe vor. Liegen die Kristallite in der Probe geordnet vor, ergeben sich statt Ringe einzelne Punkte auf dem Schirm. Für die Reflexe gilt die Bragg-Gleichung [129] mit der Wellenlänge des Elektronenstrahls (hier 2,7 pm). Die Bragg-Gleichung ist in Abschnitt 3.4.2 zu finden [129].

Abbildung 26 zeigt das TEM-Beugungsbild einer Ti-Zr-C-H Schicht aus dieser Arbeit. Es sind mehrere ausgeprägte Beugungsringe zu erkennen, die anhand der ermittelten Netzebenenabstände einer polykristallinen kubisch-flächenzentrierten Phase eines (Ti,Zr)C Mischkristalls zugeordnet werden können.

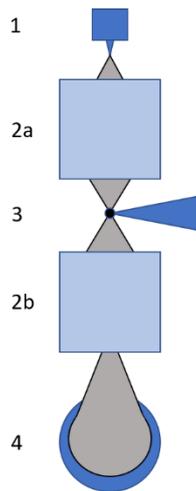


Abbildung 25: Prinzip einer Probencharakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie. Der Elektronenstrahl (grau) wird an der Quelle (1) erzeugt und mittels elektromagnetischer Felder (2a und 2b) zunächst auf die Probe (3 mit Halter, blaues Dreieck rechts davon) und anschließend auf den Messschirm (4) geführt.

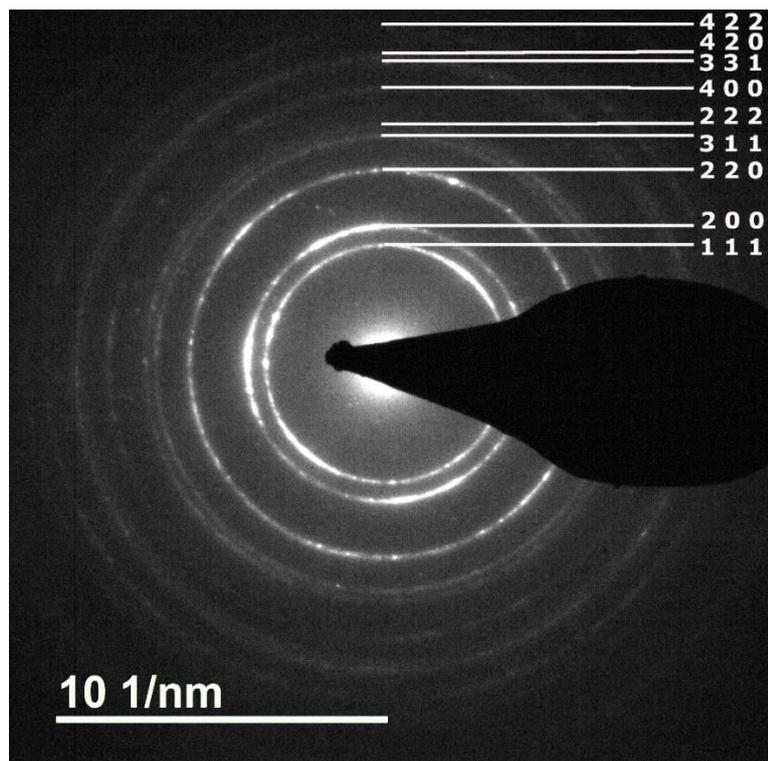


Abbildung 26: Gezeigt ist ein Beugungsbild, das mittels Transmissionselektronenmikroskopie gemessen wurde. Aus den Durchmessern der Ringe lassen sich Netzebenenabstände ermitteln, die einer polykristallinen kubisch-flächenzentrierten Phase eines (Ti,Zr)C Mischkristalls zugeordnet werden können.

### 3.4.4. Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie erlaubt ähnlich zum optischen Mikroskop eine Abbildung der Oberfläche einer Probe. Im Gegensatz zur optischen Mikroskopie, welche aufgrund der Wellenlänge des Lichts von 400 nm bis 800 nm keine kleineren Strukturen als diese auflösen kann, ist die Elektronenmikroskopie, wie bereits im vorherigen Kapitel zur Transmissionselektronenmikroskopie beschrieben, in der Lage, Strukturen im nm-Bereich aufzulösen.

Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird ein Elektronenstrahl mit einem Durchmesser im Nanometerbereich über die Probenoberfläche geführt. Das Messsignal ergibt sich aus der Wechselwirkung der Elektronen des Strahls mit der Probe (siehe Kapitel 2.6). Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird insbesondere die Anzahl der zurückgestreuten Elektronen oder die Anzahl der sekundären, aus der Oberfläche austretenden Elektronen gemessen. Die entsprechenden Abbildungen werden als Rückstreuelektronenbild (BSE, engl.: *back scattered electrons*, Materialkontrast) oder Sekundärelektronenbild (SE, Topografiekontrast) bezeichnet. Im Folgenden wird die Abbildung mittels Sekundärelektronen beschrieben, welche in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich verwendet wurde.

Der Kontrast der Abbildung wird über die Anzahl an gemessenen Elektronen an jedem Punkt der Probe, über welchen der anregende Strahl gerastert wurde, bestimmt. Der Kontrast hängt dabei insbesondere von dem materialspezifischen Elektronenaustrittskoeffizienten, der Oberflächentopografie und der Detektorposition ab. Der material-spezifische Elektronenaustrittskoeffizient ist dabei vor allem von der Ordnungszahl der Elemente des Materials abhängig. Die Auswirkung der Oberflächentopografie wird in Abbildung 27 veranschaulicht. Insbesondere aus Topografiemerkmalen wie Kanten und Erhebungen können besonders viele Elektronen ausdringen. Sie erscheinen hell im SE-Bild. Aus Vertiefungen und „Gräben“ können weniger Elektronen austreten. Entsprechend sind sie im SE-Bild dunkel. Je nach Detektorposition kann es zu zusätzlichen Abschattungseffekten kommen, wenn die aus der Oberfläche stammenden sekundären Elektronen den Detektor nicht erreichen können. Wenn dies durch den Experimentator vermieden wird und die Probe homogen in der Zusammensetzung ist, zeigt sich als SE-Bild die Oberflächentopografie der Probe sehr deutlich. In Abbildung 28 ist exemplarisch ein Rasterelektronenmikroskopie-Bild einer Ti-C-H Schicht zu sehen. Es zeigt die Oberfläche einer Schicht. Erhebungen lassen sich aufgrund der oben genannten Effekte in Form von Kuppeln mit heller Oberseite und dunkleren Bereichen zwischen glatter Oberfläche und Kuppel identifizieren. Für die Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurde in dieser Arbeit ein Gerät vom Typ FEI XL30 ESEM verwendet. Es ist mit einer LaB<sub>6</sub>-Kathode ausgestattet und es wurden Beschleunigungsspannungen von 15 kV verwendet.

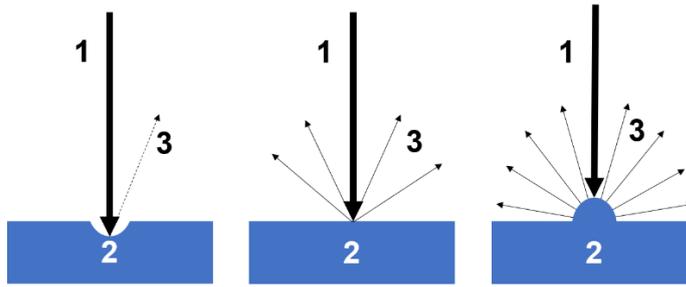


Abbildung 27: Zur Erläuterung des Topografiekontrasts in der Abbildung im REM mittels Sekundärelektronen. Der Elektronenstrahl (1) wird über die Probe (2) geführt. Die Anzahl der austretenden sekundären Elektronen (3) hängt von der Topografie der Oberfläche ab.

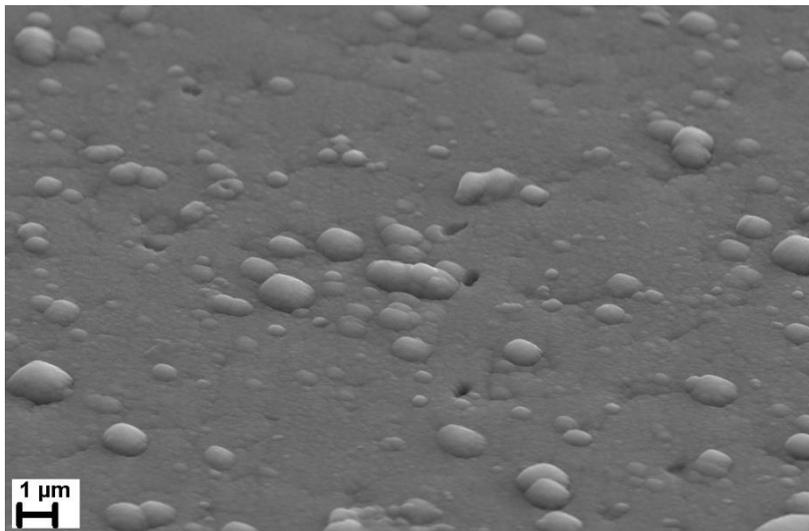


Abbildung 28: Abbildung einer Oberfläche einer Ti-C-H Schicht. Das Bild wurde im REM mittels Sekundärelektronen erzeugt.

### 3.5. Bestimmung der Vickers Härte der Schichten

In dieser Arbeit wird die Vickers Härteprüfung zur Bestimmung der Härte der Schichten verwendet. Sie ist in der DIN-Norm EN ISO 6507-1:2018 [132] beschrieben.

Härte als Materialeigenschaft bezeichnet den Widerstand eines Werkstoffes gegen das Eindringen eines anderen Körpers. Damit sich insbesondere die zu prüfende Schicht verformt, wird ein besonders harter Prüfkörper, welcher sich selbst möglichst wenig verformt, gewählt. Das härteste, natürliche Material ist Diamant, aus welchem auch die Prüfspitze besteht. Für die Härteprüfung nach Vickers hat diese Prüfspitze eine exakt festgelegte geometrische Form. Sie besteht aus einer Pyramide mit quadratischer Grundfläche, bei welcher sich die Seiten der Pyramide in einem Winkel von  $136^\circ$  befinden. Diese Pyramide wird in der Härteprüfung mit linear ansteigender, definierter Kraft für ein festgelegtes Zeitintervall in die zu prüfende Probe gedrückt. Die Probe wird dabei elastisch

und plastisch deformiert. Anschließend wird die Prüfspitze von der Probe entfernt. Auf der entlasteten Probe verbleibt ein Eindruck der plastischen Verformung, welcher anschließend mittels eines optischen Mikroskops ausgewertet werden kann. Die Auswertung umfasst zunächst die Beurteilung des verbleibenden Eindrucks und seiner Geometrie entsprechend der Beschreibung in der Norm und dann die Vermessung des Eindrucks, insbesondere die Längen der Diagonalen des Eindrucks. Aus diesen Werten wird anschließend die Härte nach Vickers bestimmt nach:

$$HV = 0,102 \cdot \frac{F_P}{A}$$

mit der Härte  $HV$ , der Prüfkraft  $F_P$  und der Kontaktfläche  $A$ .

Der Vorfaktor hat historische Ursachen, da die Einheit der Prüfkraft der Vickers Härte ursprünglich in Kilopond angegeben wurde. Die Vickers Härte hat als Quasi-Einheit HV und wird um die Prüfkraft in Kilopond ergänzt.

Um die Härte einer Schicht zu bestimmen, sollte deren Schichtdicke mindestens 10-mal größer als die Eindringtiefe der Prüfspitze sein. Wenn dies nicht der Fall ist, wird die Härte des Verbunds aus Schicht und Substrat bestimmt. Diese Härte ist bei unterschiedlichen Härten von Substrat und Schicht dann insbesondere schichtdickenabhängig.

Es wurden 5 Eindrücke pro Schicht mittels eines Lichtmikroskops der Firma Ernst Leitz Wetzlar mit 1250-facher Vergrößerung vermessen. Die in der vorliegenden Arbeit angegebene Härte entspricht dem arithmetischen Mittelwert dieser Einzelmessungen.

## 4. Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Untersuchungsergebnisse vorgestellt. Zunächst werden stabile Prozessbedingungen für die Dünnschichtsynthese ermittelt. Mit Hilfe des HiPIMS-Verfahrens werden Schichten zuerst im System Ti-C-H und anschließend im System Ti-Zr-C-H hergestellt und hinsichtlich ihres Aufbaus und ihrer Eigenschaften analysiert. Hierbei wird sowohl die Niedertemperatursynthese und auch die Synthese bei moderaten Depositionstemperaturen von 400 °C betrachtet. Hybridbeschichtungsprozesse werden durch die Kombination von HiPIMS mit einer Mikrowellenplasmaquelle und einem klassischen Kathodenzerstäubungsprozess entwickelt.

### 4.1. Untersuchungen der Hysterese im HiPIMS-Prozess

In diesem Kapitel wird der HiPIMS Prozess untersucht. Dies umfasst die Ermittlung der Hysterese der reaktiven Prozessführung unter Verwendung verschiedener metallischer Targets sowie die Beschreibung der Strom-Spannungs-Charakteristik.

Die Untersuchungen zur Hysterese fokussieren sich zunächst auf Versuche mit einem reinen Titan-Target und einem reinen Zirkonium-Target, danach werden Experimente unter Verwendung eines segmentierten Titan/Zirkonium-Targets beschrieben.

Als Generatoreinstellung für die HiPIMS-Pulsdauern wurden unterschiedliche Pulszeiten  $T_{on}$  von 50  $\mu$ s und 200  $\mu$ s bei einer Periodenlänge von 1500  $\mu$ s gewählt. Diese wurden mit einem gepulsten Gleichstromzerstäubungsprozess mit einer Pulszeit von 750  $\mu$ s und einem reinen Gleichstromzerstäubungsprozess verglichen. Dadurch wird auch der Abtrag des Targets, insbesondere auch im Falle der Targetvergiftung beeinflusst. Sie ist Folge einer geringeren Abtragsrate in Fällen, bei denen hohe Reaktivgasflüsse verwendet werden, und es somit auf der Targetoberfläche zu chemischen Reaktionen und einem Aufbau einer Schicht mit nicht-metallischer Verbindung kommt. Dies beeinflusst die Gasentladung, so dass aus der Targetspannung (bei gleicher (geregelter) Leistung) Rückschlüsse auf den Zustand des Targets gewonnen werden können. Die Oberfläche des Targets kann dabei inhomogen sein. Diese Inhomogenität kann durch Betrachtung der Targetspannung nicht aufgelöst werden. Für eine Untersuchung der Inhomogenität wären Prozessabbrüche bei verschiedenen Punkten und eine anschließende Untersuchung mit anderen Messmethoden, beispielsweise REM oder EPMA nötig. Diese sind während einer Beschichtung nicht möglich. In dieser Arbeit wird das elektrische Verhalten des Targets im Sinne eines Betriebszustand des Targets durch die Targetspannung charakterisiert. Besonders gut ist dies bei Sauerstoff als Reaktivgas zu beobachten, da die elektrischen Eigenschaften, beispielsweise eines Titandioxids sich deutlich vom Titan unterscheiden. Ramm et al. haben in [133] die Targetoberfläche für einen Lichtbogenverdampfungsprozess untersucht. Das Target bestand dabei aus Aluminium und Chrom. Aufgrund des pulvermetallurgischen

Herstellungsprozesses bestand die Oberfläche des Targets in Teilen aus Aluminium und in Teilen aus Chrom. Aufgrund des Prozesses in einer Sauerstoffatmosphäre wurde das Target dabei lokal unterschiedlich oxidiert beziehungsweise mit einer Oxidschicht belegt. Dies wurde ebenfalls für ein Aluminium-Vanadium-Target gezeigt. Bei Kohlenwasserstoffen als Reaktivgas, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, kann die Oberfläche des Targets als Carbide mit unterschiedlichsten Zusammensetzungen bezüglich der Stöchiometrie vorliegen. Des Weiteren kann es zu Anlagerungen von wasserstoffhaltigen Kohlenstoffen auf dem Target kommen. Diese Anlagerungen können sich lokal unterscheiden, haften schwach an die Targetoberfläche und können je nach Prozessbedingungen sehr dick werden. Dünne Schichten können dabei noch leitfähig sein und somit die elektrischen Eigenschaften der Entladung weniger beeinflussen.

Der Reaktivgasfluss wird mit Haltezeiten schrittweise erhöht und die Strom-Spannungs-Charakteristik gemessen. Bei der Bestimmung der für den Versuch gewählten Haltezeit sind mehrere Umstände zu beachten. Es muss immer zwischen Anzahl an Beobachtungspunkten der Hysterese, Beobachtungszeit bzw. Haltezeit und experimentellem Aufwand abgewogen werden. Zusätzlich ist der Aufbau der undefinierten Kohlenstoffschicht bei hohen Reaktivgasflüssen zu beachten. Dicke Schichten von Kohlenstoff auf dem Target können bei der Untersuchung der Hysterese bei zu kurz gewählten Beobachtungszeiten noch auf dem Target verbleiben, so dass die Untersuchung nicht den eigentlichen Zustand an diesem Punkt der Hysterese erfassen kann. Zusätzlich ist aufgrund der schwachen Haftung eine unregelmäßige Entfernung im Sinne einer Abplatzung möglich, welche eine Veränderung der Targetoberfläche in sehr kurzer Zeit darstellt. Vor jeder Versuchsreihe wurde das Target für 30 min mit einer konstanten Leistung in reinem Argon betrieben, so dass mögliche Verunreinigungen oder Temperaturänderungen minimiert sind. Versuche zur Bestimmung der Hysterese wurden mit zunächst steigendem und anschließend fallendem Reaktivgasfluss mit Plateaus bei den Messpunkten durchgeführt. Die Haltezeit an den Messpunkten lag bei 2 min und 5 min.

Der Vergleich zwischen einem Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess und einem HiPIMS-Prozess ist in Abbildung 29 gezeigt. Diese Messung erfolgte mit einem reinen Zirkoniumtarget und einer Haltezeit von 2 min. Als Reaktivgas wurde Methan verwendet. Es ist zu erkennen, dass der Spannungsunterschied zwischen Messungen mit steigendem und Messungen mit sinkendem Reaktivgasfluss im Falle des Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozesses von etwa 6 sccm Methan bis 20 sccm deutlich ist. Auch der absolute Spannungsunterschied in der Hysterese ist im Falle des Gleichstrom-Kathodenzerstäubens höher. Aufgrund der deutlich unterschiedlichen an das Target anliegenden Spannung zwischen den Prozessen ist der relative Spannungsunterschied in der Hysterese noch ausgeprägter. Ein Erklärungsansatz für die deutlichen Unterschiede zwischen Gleichstrom-Kathodenzerstäubung und HiPIMS-Prozess könnte die deutlich unterschiedliche Abtragsrate zwischen vergiftetem und metallischem Modus im Falle des Gleichstrom-Kathodenzerstäubung sein. Dieser Unterschied in der Abtragsrate sorgt für eine deutliche Hysterese (siehe Bergmodel in Abschnitt 2.7.4).

Die Auswirkungen der Haltezeit auf die Messung der Hysteresekurve ist in Abbildung 30 gezeigt. Diese auf einem Zirkoniumtarget durchgeführten Messungen beim Vergleich der beiden mit HiPIMS-Kurven zeigen, dass eine längere Haltezeit zu einer Verringerung der gemessenen Hysterese führte. Die nicht geschlossene Hysterese der Messung mit 2 min Haltezeit zeigt deutlich, dass die Targetoberfläche noch nicht in den vollständig metallischen Modus gewechselt ist. Die Fläche zwischen den aufsteigenden und abfallenden Messpunkten ist deutlich größer. Sowohl bezüglich der Differenz bei einem Reaktivgasfluss (y-Richtung) als auch in einem breiteren Bereich mit unterschiedlichen Reaktivgasflüssen (x-Richtung). Die Hysterese ist also deutlich ausgeprägter.

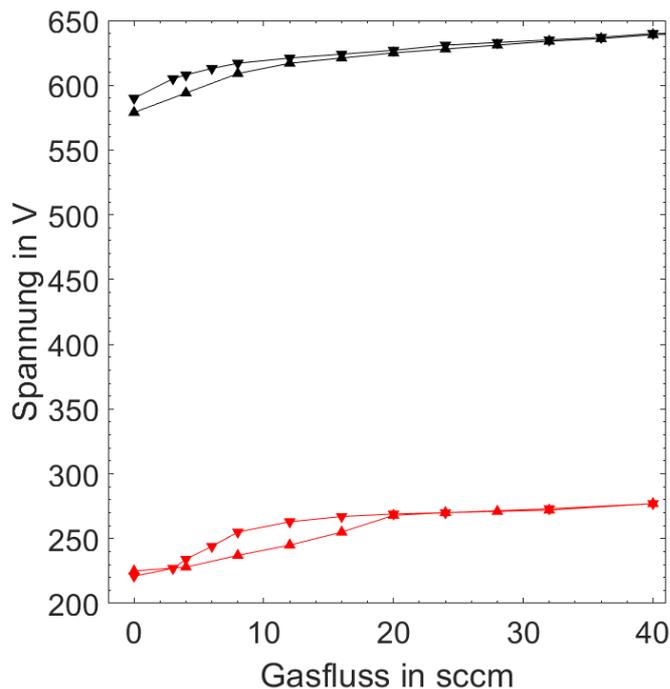


Abbildung 29: Hysterese auf einem Zirkoniumtarget. Es ist der Verlauf der Spannung in einem Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozesses (rot) und einem HiPIMS-Prozess mit einer Pulszeit von 50  $\mu$ s (schwarz). Beide Messungen erfolgten mit einer Haltezeit von 2 min.

Ein weiteres Beispiel für eine nicht-geschlossene Hysterese und zu kurze Haltezeiten ist in Abbildung 31 zu finden. Die Versuche wurden an einem Ti-Target mit Ethin als Reaktivgas durchgeführt. Bei hohen Reaktivgasflüssen bildet sich eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Schicht auf dem Target. Die Abtragerate dieser Schicht ist im Falle des Gleichstrom-Kathodenzerstäubens zu niedrig, um innerhalb der Zeit der Haltepunkte diese Schicht abzutragen. Somit ist die Hysterese hier nicht geschlossen. Eine mögliche Ursache könnte sein, dass bei der Verwendung von Ethin als Reaktivgas, aufgrund der doppelt so hohen Kohlenstoffkonzentration im Gas, die Schicht dicker ist.

Dieser große Unterschied wurde bei der Verwendung von Methan als Reaktivgas nicht beobachtet. Methan wird daher für alle Beschichtungsversuche dieser Arbeit verwendet.

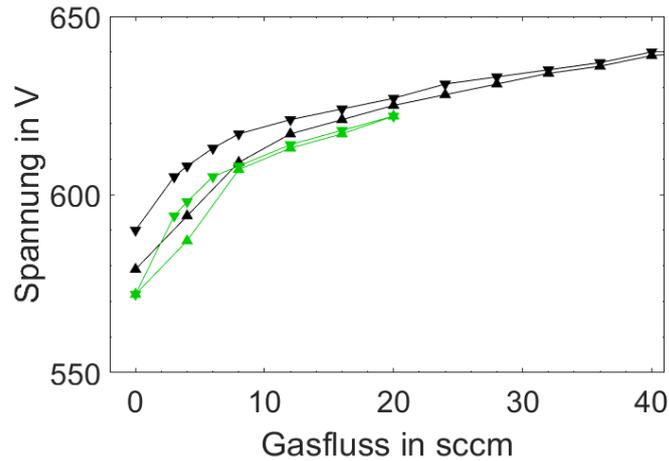


Abbildung 30: Auswirkungen der Haltezeit auf die Messung der Hystereseurve. Die schwarzen Werte wurden mit einer Haltezeit von 2 min ermittelt. Die grünen entstammen einer Messung mit einer Haltezeit von 5 min.

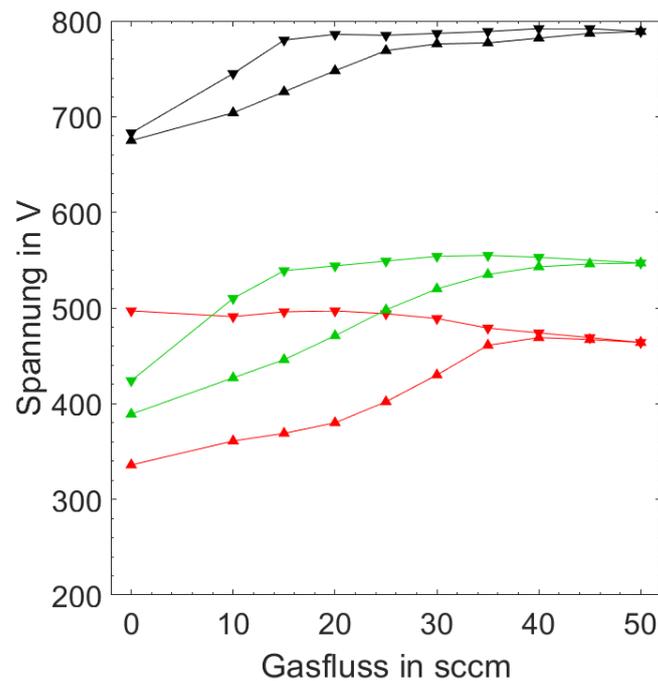


Abbildung 31: Hysterese eines HiPIMS Prozesses mit einem Titan-Target unter Verwendung von  $C_2H_2$  als Reaktivgas. Zu sehen ist der Vergleich des Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozesses (rot) mit einem HiPIMS-Prozess mit einer Pulszeit von  $50 \mu s$  (schwarz) und einem HiPIMS-Prozess mit einer Pulszeit von  $200 \mu s$  (grün). Dreiecke mit Spitze nach oben stehen für den Ast mit steigendem Reaktivgasfluss und Dreiecke mit Spitze nach unten für einen sinkenden Reaktivgasfluss. Die Haltezeit beträgt 2 min in allen Versuchen.

Im nächsten Schritt wird die Auswirkung unterschiedlicher Pulsdauern auf die Veränderung der an das Target angelegten Spannung verglichen. Diese Versuche wurden mit einem Titan-Target und Methan als Reaktivgas durchgeführt. In Abbildung 32 wird dabei eine Pulsdauer von  $50 \mu s$  mit einer Pulsdauer von  $750 \mu s$  verglichen. Die Zeit ohne Puls betrug

dabei 1450  $\mu\text{s}$  beziehungsweise 750  $\mu\text{s}$  und somit die Periodendauer 1500  $\mu\text{s}$ . Mit einem Tastgrad von 50% handelt es sich im zweiten Fall somit um ein gepulstes Gleichstrom-Kathodenzerstäuben. In beiden Fällen betrug die Haltezeit 5 min. Der HiPIMS-Prozess mit 50  $\mu\text{s}$  Pulszeit zeigt dabei keinen messbaren Unterschied in der anliegenden Spannung zwischen zu- und abnehmenden Reaktivgasfluss. Im gepulsten Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess ist ein Spannungsunterschied zwischen 8 sccm und 16 sccm zu beobachten.

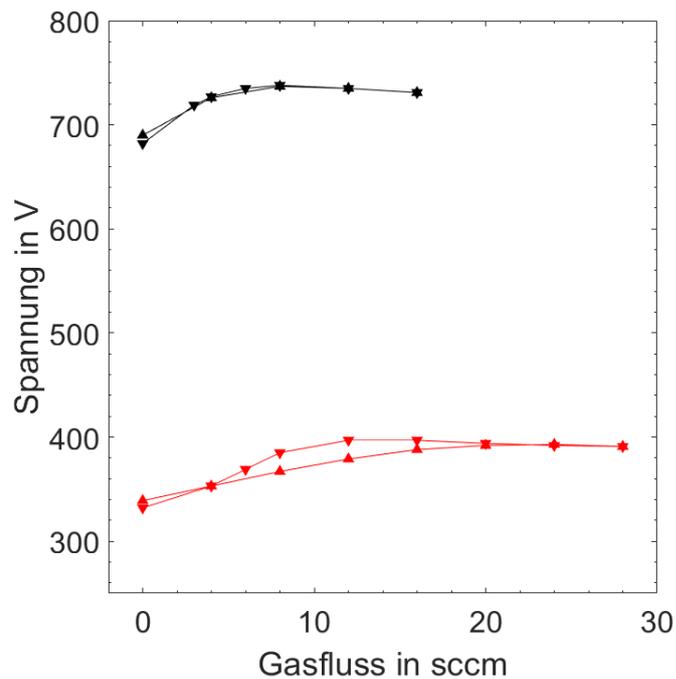


Abbildung 32: Hysterese eines HiPIMS-Prozesses mit einer Pulszeit  $T_{\text{On}}$  von 50  $\mu\text{s}$  (schwarz) im Vergleich zu einem Prozess mit einer Pulszeit  $T_{\text{On}}$  von 750  $\mu\text{s}$  (rot). In beiden Fällen war die Haltezeit bei 5 min. Dreiecke mit Spitze nach oben stehen für den Ast mit steigendem Reaktivgasfluss und Dreiecke mit Spitze nach unten für einen sinkenden Reaktivgasfluss. Es wurde ein Titan-Target und Methan als Reaktivgas verwendet.

In Abbildung 33 wird die Hysterese eines Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozesses (schwarz) mit einem HiPIMS-Prozess (rot) mit einer Pulszeit von 200  $\mu\text{s}$  (1500  $\mu\text{s}$  Periodenlänge) verglichen. Die Versuche wurden mit einem Titan-Target, Methan als Reaktivgas und einer Haltezeit von 2 min durchgeführt. Unter Vernachlässigung des geringen Spannungsunterschieds des Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozesses von 22 sccm bis 50 sccm ist ein Spannungsunterschied zwischen zu- und abnehmenden Reaktivgasfluss von 4 sccm bis 20 sccm in beiden Fällen zu sehen.

Der Prozess der Kathodenzerstäubung kann generell in drei unterschiedliche Fälle eingeteilt werden. Das reine Gleichstromkathodenzerstäuben, bei dem die Spannung konstant am Target anliegt, das gepulste Gleichstrom-Kathodenzerstäuben, mit gezeigten Pulszeiten von 750  $\mu\text{s}$  (bei 1500  $\mu\text{s}$  Periodendauer) und HiPIMS, hier mit 50  $\mu\text{s}$  und 200  $\mu\text{s}$  Pulszeit. Diese Prozesse können prinzipiell zeitlich nacheinander mit einem Target durchgeführt werden. Dies kann genutzt werden, um verschiedene Viellagen- und

Gradientenschichten mit unterschiedlicher Verteilung der Ionisierung der schichtbildenden Teilchen abzuscheiden.

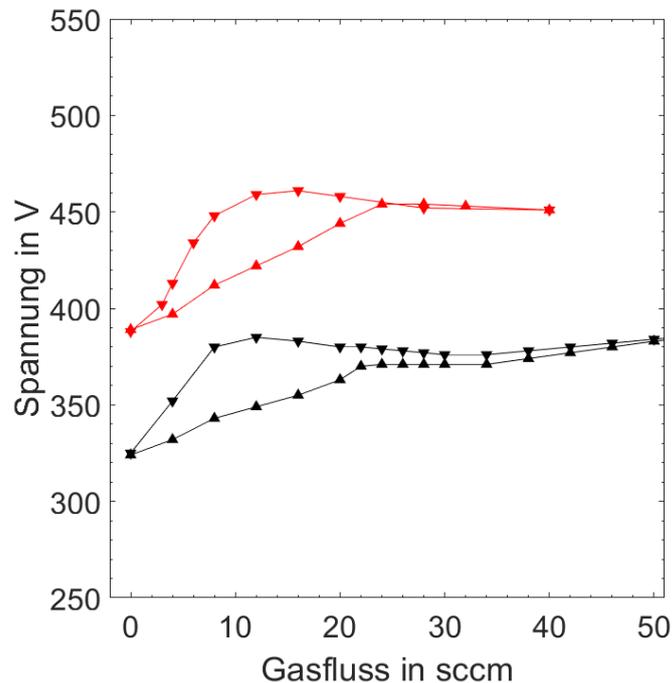


Abbildung 33: Hysterese eines Gleichstrom-Kathodenerstäubungs-Prozesses (schwarz) im Vergleich zu einem HiPIMS-Prozess mit einer Pulszeit  $T_{on}$  von  $200 \mu s$  (rot) und einer Periodendauer von  $1500 \mu s$ . In beiden Fällen war die Haltezeit bei 2 min und es wurden ein Titan-Target und Methan als Reaktivgas verwendet. Dreiecke mit Spitze nach oben stehen für den Ast mit steigendem Reaktivgasfluss und Dreiecke mit Spitze nach unten für einen sinkenden Reaktivgasfluss.

Eine direkte Verknüpfung der Gleichstrom-Kathodenerstäubung mit HiPIMS ergibt einen Hybridbeschichtungsprozess. Ein solcher wird in der vorliegenden Arbeit derart realisiert, dass die Zeiten des HiPIMS-Prozesses ohne anliegende Spannung durch eine gleichmäßige Spannung ersetzt wird. Ermöglicht wird dies durch ein Diodenmodul. Eine Diode ist für einen elektrischen Strom in eine Richtung durchlässig und in die umgekehrte Richtung undurchlässig. Im idealen Fall ist somit der Widerstand für einen elektrischen Strom in eine Richtung 0 und in umgekehrter Richtung unendlich. Das verwendete Diodenmodul wird auf der einen Seite an das Target angeschlossen. Auf der anderen Seite wird ein Generator für die Gleichstromspannung und ein HiPIMS-Generator angeschlossen. Im Diodenmodul werden die beiden Stromkreise untereinander und mit dem Target verbunden. Dabei ist jeweils eine der beiden Dioden auf der Seite eines Generators. Die Durchlassrichtung ist dabei jeweils so, dass der Stromfluss zum Target unversperrt ist. Ein Stromfluss von einem zum anderen Generator ist ausgeschlossen, da dann jeweils eine Diode in Sperrrichtung vorliegt. Aufgrund dessen, dass die Spannung des HiPIMS-Pulses höher als die Spannung des Gleichstrom-Prozesses ist, erfolgt somit automatisch eine Synchronisierung. Im Ergebnis entspricht die am Target anliegende Spannung im HiPIMS-Puls der des HiPIMS-Generators und außerhalb des Pulses der des Gleichstrom-Generators.

Die Untersuchung der Hysterese eines solchen Hybridbeschichtungsprozesses ist in Abbildung 34 gezeigt. Die Messung des Hybridbeschichtungsprozesses wird dabei durch zwei Spannungen, sowohl des HiPIMS- als auch des Gleichstrom-Kathodenzerstäuben-Netzteils charakterisiert. Die Leistungen des HiPIMS- und des Gleichstrom-Netzteils können unabhängig voneinander gewählt werden. In dieser Arbeit wird eine gleichmäßige Aufteilung mit einer Leistung von jeweils einem kW verwendet. In der Messung zeigt sich entsprechend, da der jeweilige Leistungsanteil niedriger ist, eine Verschiebung zu geringeren Spannungen. Die angelegte HiPIMS-Pulsspannung liegt im Bereich bis -600 V beim Hybridbeschichtungsprozess in Vergleich zu etwa -700 V im reinen HiPIMS-Prozess. Die entsprechende Verschiebung der Spannung zu kleineren Werten gilt auch für die Spannung des Gleichstromnetzteils.

Die Vermessung des Hybridprozesses wurde mit einem Titantarget, Methan und einer Haltezeit von 5 min durchgeführt. In der Abbildung sind die Ergebnisse des Hybridbeschichtungsprozesses in grün gezeigt. Unterschiede zwischen der Messreihe mit steigendem und fallendem Reaktivgasfluss lassen sich zwischen 4 sccm und 12 sccm feststellen. Dies ist bei beiden Anteilen (Gleichstrom- und HiPIMS-Anteil) gleichmäßig der Fall. Der Unterschied in der Spannung ist dabei deutlich geringer, als dies im reinen Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess ist. Es lässt sich somit feststellen, dass die Hysterese des Hybridbeschichtungsprozesses zwischen der Hysterese des HiPIMS-Prozesses mit 50  $\mu$ s Pulszeit und der Hysterese des Gleichstrom-Kathodenzerstäubens ist. In der Abbildung wurde zusätzlich ein gepulster Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess mit einer Pulszeit von 750  $\mu$ s und einer Zeit von 750  $\mu$ s zwischen den Pulsen bei gleichen Bedingungen in blau hinzugefügt. Auch im Vergleich zu diesen zeigt sich, dass der Spannungsunterschied geringer und dies auch in einem kleineren Fenster unterschiedlicher Reaktivgasflüsse ist. Die Hysterese des Hybridbeschichtungsprozesses ist also weniger stark ausgeprägt.

Abschließend wird das Hystereseverhalten eines segmentierten Targets, wie es für den materialkombinatorischen Ansatz in dieser Arbeit eingesetzt wurde, untersucht [134]. Bei diesem Target besteht die Hälfte der Oberfläche (Richtung Kammer) aus Titan und die andere Hälfte aus Zirkonium. Die Hysterese eines HiPIMS-Prozesses mit Pulszeit von 50  $\mu$ s (1450  $\mu$ s zwischen den Pulsen) ist in Abbildung 35 im Vergleich zur Hysterese des Gleichstrom-Kathodenzerstäubens dieses segmentierten Targets gezeigt. Beide Untersuchungen wurden mit Methan und Haltezeiten von 5 min vorgenommen. Im Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess ist ein Unterschied in der angelegten Spannung zwischen aufsteigendem und abfallendem Ast zwischen 4 sccm und 28 sccm Methan festzustellen. Im HiPIMS-Prozess ist der Unterschied nur zwischen 4 sccm und 16 sccm zu sehen. Es zeigt sich wieder, dass der Unterschied im HiPIMS-Modus geringer ist. Im Vergleich zu den Targets der reinen Elemente ist der Bereich der unterschiedlichen Äste im Falle des segmentierten Targets bezüglich der Reaktivgasflüsse deutlich breiter. Ein Erklärungsansatz ist es, dass es lokale Unterschiede zwischen dem Zustand der titanhaltigen Oberfläche und dem der zirkoniumhaltigen Oberfläche gibt und diese bezüglich des Reaktivgases an unterschiedlichen Gasflüssen zu finden sind.

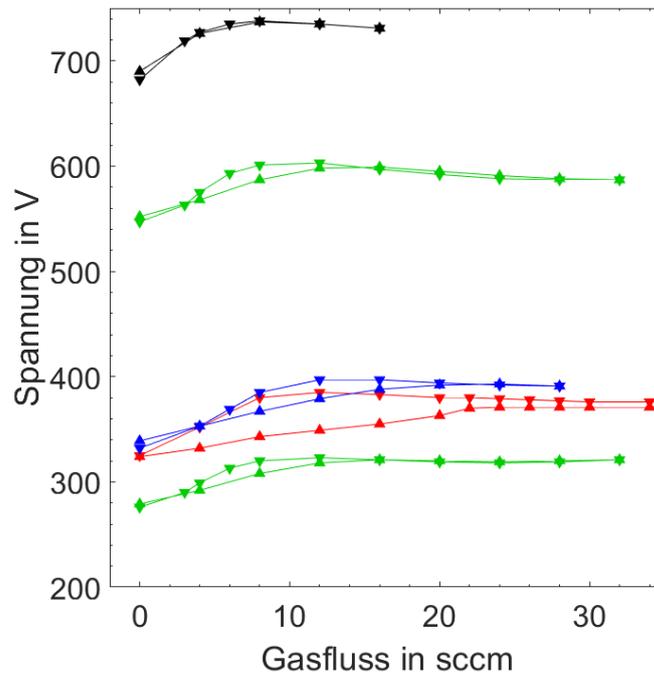


Abbildung 34: Gemessene Hysterese eines HiPIMS-Prozesses mit 50  $\mu\text{s}$  (schwarz) bzw. 750  $\mu\text{s}$  Pulsdauer (blau), eines Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozesses (rot) und einem Hybridprozess aus Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs- und HiPIMS-Prozess (grün). Die Haltezeit betrug im Fall des Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozesses 2 min in allen anderen Fällen 5 min. Dreiecke mit Spitze nach oben stehen für den Ast mit steigendem Reaktivgasfluss und Dreiecke mit Spitze nach unten für einen sinkenden Reaktivgasfluss. Es wurde ein Titan-Target und Methan als Reaktivgas verwendet.

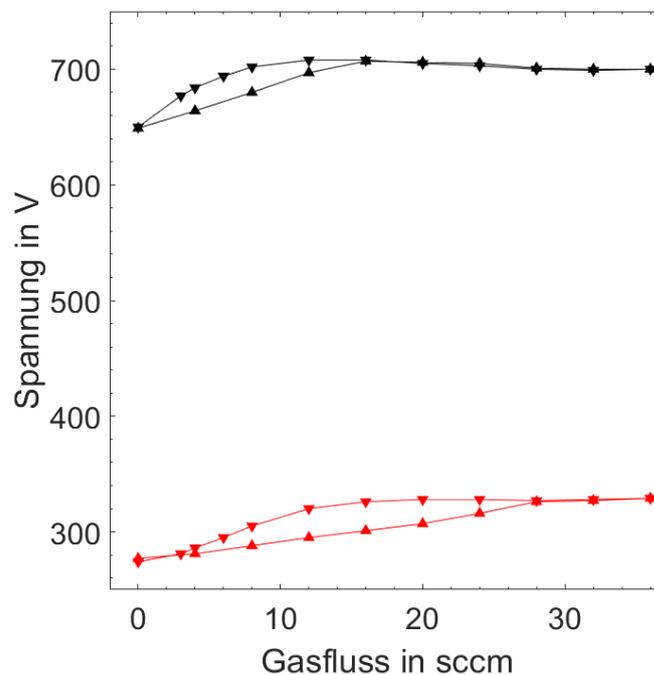


Abbildung 35: Vergleich der Hysterese an einem segmentierten Ti/Zr-Target eines HiPIMS-Prozesses mit einer Pulszeit  $T_{\text{on}}$  von 50  $\mu\text{s}$  (schwarz) mit einem Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess (rot). Dreiecke mit Spitze nach oben stehen für den Ast mit steigendem Reaktivgasfluss und Dreiecke mit Spitze nach unten für einen sinkenden Reaktivgasfluss.

Es kommt somit zu einer Überlagerung der Einzel-Hysteresen und es ergibt sich somit der gefundene breite Abstand zwischen steigendem und abfallendem Reaktivgasfluss. Ob es sich bei dieser Überlagerung um eine lineare Superposition handelt, ist nicht festzustellen.

## 4.2. Prozessparameter der Beschichtungen

Im letzten Kapitel wurde die Auswirkung unterschiedlicher Pulszeiten auf die Targetspannung für verschiedene Reaktivgase, Reaktivgasflüsse und Betriebsmodi untersucht. Ausgehend von diesen wird hier die Einordnung der Beschichtungsversuche und die Festlegung der Prozessparameter vorgenommen.

Zu kohlenstoffbasierten Nanokompositschichten, die aus einer nanokristallinen Metallcarbidgephase und einer amorphen Kohlenstoffphase bestehen und mittels Gleichstrom-Kathodenzerstäubung hergestellt wurden, liegen bereits umfangreiche Literaturkenntnisse vor. Dagegen gibt es zur Synthese solcher Dünnschichten mittels HiPIMS nur wenige dafür zum Teil sehr aktuelle Veröffentlichungen, so dass bisher nur wenige allgemeingültige Aussagen zur Schichtabscheidung und den Schichtwerkstoffen abgeleitet werden. Diese Thematik wird in dieser Arbeit entsprechend untersucht, um somit das Wissen über Nanokomposite, welche mittels HiPIMS synthetisiert werden, zu erweitern.

Eine Pulszeit  $T_{On}$  von 50  $\mu$ s hat sich bei den Untersuchungen zum Hystereseverhalten der verschiedenen Targets während des HiPIMS-Prozesses als grundsätzlich positiv für den Prozess gezeigt (siehe vorheriges Kapitel). In der Literatur wurde gezeigt, dass bei einer Pulszeit  $T_{On}$  von 50  $\mu$ s die Ionisierung der Metallionen besonders hoch ist. Aus diesen beiden Gründen wurden alle Schichten dieser Arbeit mit einer Pulszeit  $T_{On}$  von 50  $\mu$ s abgeschlossen.

Um vergleichbare elektrische Energien, welche vom Generator zu Verfügung gestellt werden, in einem einzelnen Puls und somit vergleichbare Plasmabedingungen zu haben, wird die Zeit zwischen den Pulsen abhängig von der mittleren Leistung des Prozesses gewählt. Dies entspricht der mittleren Leistung am Target. Als Targets kommen sowohl ein reines Titan-Target, als auch ein segmentiertes Titan-/Zirkonium-Target für einen materialkombinatorischen Ansatz zum Einsatz. Das massive Titan-Target war aus einem Stück gefertigt, während das segmentierte Titan/Zirkonium-Target aus zwei Prismen mit dreieckiger Grundfläche, welche auf eine Kupferrückplatte geklebt waren, bestand. Im Falle des Titan-targets wurde eine mittlere Leistung von 5 kW gewählt, welche dem Maximum des eingesetzten HiPIMS-Generators entspricht. Die Abscheiderate ist in HiPIMS-Prozessen oft sehr niedrig. Da die Leistung in diesem Bereich in etwa proportional zur Abscheiderate ist, wird diese somit maximiert. Im Falle des Titan-/Zirkonium-Targets wurde jedoch eine geringere mittlere Leistung von 2 kW gewählt, um die Verbindung zwischen den Titan- bzw. Zirkoniumsegmenten und der Kupferrückplatte nicht thermisch zu überlasten. Als Zeit zwischen den Pulsen wird eine Zeit  $T_{Off}$  von 1450  $\mu$ s im Falle des segmentierten Targets und eine Zeit  $T_{Off}$  von 500  $\mu$ s im Falle Titan-Targets gewählt.

Es ergeben somit die Parameter in Tabelle 1 für die HiPIMS-Beschichtungsversuche in dieser Arbeit.

*Tabelle 1: Übersicht über Generatoreinstellungen bzw. HiPIMS-Parameter der durchgeführten Beschichtungsversuche. Die Pulsleistung beschreibt, dass die mittlere (Dauer-)Leistung nur während des Pulses zur Verfügung gestellt wird.*

Material-System	Target	Mittlere Leistung	Pulszeit $T_{On}$	Zeit ohne Puls $T_{Off}$	Periodenzeit	Pulsleistung
Ti-C-H	Ti	5 kW	50 $\mu$ s	500 $\mu$ s	550 $\mu$ s	55 kW
Ti-Zr-C-H	Ti/Zr	2 kW	50 $\mu$ s	1450 $\mu$ s	1500 $\mu$ s	60 kW

Als Reaktivgas wurde Methan verwendet. Wie im vorherigen Kapitel gezeigt, ist dies vorteilhaft für die Prozesshysterese, insbesondere unter Berücksichtigung der größeren Hysterese des segmentierten Targets. Ziel war es, über eine Variation des Reaktivgasflusses in den jeweiligen Beschichtungsversuchen eine Variation der Zusammensetzung und Mikrostruktur zu erreichen.

Die grundsätzliche Zielsetzung ist die Abscheidung einer kohlenstoffbasierten Nanokompositschicht wie oben beschrieben, wobei das Titan-Target die Metallquelle und das Reaktivgas die Kohlenstoffquelle darstellen. Des Weiteren kann Wasserstoff (ebenfalls aus dem Reaktivgas) in den abgeschiedenen Schichten eingebaut werden. Das Verhältnis von Kohlenstoff und Titan soll dabei durch den HiPIMS-Prozess so variiert werden, dass ein Übergang in der Mikrostruktur von einem einphasigen Carbide zu einem mehrphasigen Nanokomposit untersucht werden kann.

Ähnliche Nanokomposite sollten auch mit einer Mischung aus Titan und Zirkonium in der Hartstoffphase unter Verwendung des segmentierten Targets synthetisiert werden. Auch hier soll wieder das Kohlenstoff zu Metallverhältnis so angepasst werden, dass der Übergang vom Carbide zum kohlenstoffbasierten Nanokomposit untersucht werden kann. Als weitere zentrale Zielsetzung soll die Auswirkung unterschiedlicher Mischungsverhältnisse von Titan zu Zirkonium auf die Phasenbildung, Mikrostruktur und Eigenschaften der Schichten untersucht werden.

Eine Veränderung der Abscheidetemperatur kann deutliche Auswirkung auf Phasenbildung, Mikrostruktur und Eigenschaften der Schichten (siehe 2.1) haben. Eine entsprechende Beschichtungsversuchsreihe wurde im Ti-C-H System unter Verwendung einer Substratheizung in der Beschichtungskammer zur Untersuchung dieser Auswirkung durchgeführt.

Bei der Verwendung des segmentierten Titan/Zirkonium-Targets konnte aufgrund der Temperaturempfindlichkeit der Klebung keine Substratheizung verwendet werden. In Kapitel 2.5 wurde die Mischungslücke mittels Literatur beschrieben. Ein möglicherweise durch die Gasphasenabscheidung metastabiler (Ti,Zr)C-Mischkristall könnte auch nach der Abscheidung noch entmischen. Für eine solche Entmischung ist es nötig, dass die Entmischung thermodynamisch günstig und durch eine ausreichende Diffusion möglich ist.

Schichten des Systems Ti-Zr-C-H wurden bei 850 °C für 72 h ausgelagert, um zu untersuchen, ob es unter diesen Bedingungen zu einer Entmischung kommt.

Als Substrat werden Hartmetall-Wendeschnidplatten der Firma Walter AG vom Typ um SNUN120408 601 eingesetzt. Eine zusätzliche Substratvorspannung wurde nicht verwendet.

Als Gas wurde eine Mischung aus Argon und Methan verwendet. Der Argongasfluss wurde dabei während einer Beschichtungsserie nicht verändert. Der Methangasfluss wurde typischerweise systematisch variiert, um somit die unterschiedlichen Dünnschichten herstellen zu können.

### 4.3. Niedertemperatursynthese von Schichten im System Ti-C-H

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der systematischen Schichtabscheidung mit dem reaktiven HiPIMS-Verfahren im System Ti-C-H vorgestellt.

Im Folgenden werden die HiPIMS-Prozessparameter der reaktiven Niedertemperatursynthese kurz erläutert. Die Beschichtung erfolgte mit einem Target aus reinem Titan. Als Generator wurde für die Erzeugung der HiPIMS-Pulse ein MELEC SIPP2000 Pulsgenerator verwendet. Die Zeit eines Pulses  $T_{On}$  betrug 50  $\mu$ s und die Zeit zwischen zwei Pulsen  $T_{Off}$  500  $\mu$ s. Die mittlere Leistung betrug 5 kW. Während des Prozesses wurde ein konstanter Argongasfluss von 300 sccm mit jeweils einem während der Beschichtung konstanten Methan-Reaktivgasfluss kombiniert. Dieser Reaktivgasfluss wurde von Versuch zu Versuch systematisch variiert, um gezielt verschiedene Mikrostrukturen einzustellen. Der Arbeitsdruck lag während der Beschichtungen zwischen 0,3 Pa und 0,4 Pa.

Als Substrate wurden Hartmetall-Wendeschnidplatten der Firma Walter AG eingesetzt. Es handelt sich dabei um Platten der Geometrie SNUN120408 601 mit einer Zusammensetzung von 88,5 Gew.-% Wolframcarbide, 11,0 Gew.-% Cobalt und 0,5 Gew.-% Tantalniobcarbide ((Ta,Nb)C). Die Substrate wurden vor der Beschichtung spiegelnd poliert, mit Aceton gereinigt und mittels Argon-Ionen in der Kammer geätzt. Der Plasma-Ätzvorgang erfolgte bei einer Substratvorspannung von – 900 V. Die Substrate wurden in der Kammer nicht rotiert und waren folglich stets dem Target zugewandt. In diesem Kapitel wird die Schichtabscheidung ohne Substratheizung und somit bei niedrigeren Temperaturen von erfahrungsgemäß unter 150 °C erfolgen. Im späteren Kapiteln erfolgt eine Beschichtung bei höheren Temperaturen. Es lässt sich damit die Auswirkung der Abscheidetemperatur auf die Nanokomposit-Schichten untersuchen. Positiv bei einer niedrigeren Abscheidetemperatur könnte eine zusätzliche Kornfeinung mit einer höheren Härte nach Hall-Petch oder veränderte Eigenspannungen, die auch die mechanischen Eigenschaften verbessern könnten. Auch wurde auf eine externe Substratheizung bewusst verzichtet, um die Prozessparameter für die Niedertemperatursynthese zur Beschichtung

von temperaturempfindlichen Bauteilen und Komponenten, beispielsweise aus legiertem und unlegiertem Kaltarbeitsstahl zu erarbeiten.

### 4.3.1. Chemische Zusammensetzung

Die chemische Zusammensetzung dieser Schichten wurde mittels ERD bestimmt. Die erwarteten Elemente sind alle mittels ERD sehr gut messbar. Abbildung 36 fasst die Ergebnisse der ERD-Untersuchung zusammen. Es ist erkennbar, dass mit steigendem Methan-Reaktivgasfluss der Kohlenstoffgehalt der Schichten zunächst langsam und ab 24 sccm stärker zunimmt.

Mit steigendem Methan-Reaktivgasfluss nimmt der Titangehalt der Schichten ab. Das entsprechende Kohlenstoff zu Metall Verhältnis ist für niedrige Reaktivgasflüsse kleiner als 1, nimmt bei 32 sccm einen Wert von etwa 1 an und liegt anschließend bei noch höheren Reaktivgasflüssen über 1. Sauerstoff- und Stickstoffverunreinigungen sind in den Schichten nur in geringer Konzentration zu finden. Die Sauerstoff- und Stickstoffgehalte liegen dabei auf einem geringen Niveau von unter 2 At.-% in allen Schichten. Der Wasserstoffgehalt fällt zunächst deutlich mit steigendem Reaktivgasfluss ab, von über 18 At.-% bei einem Reaktivgasfluss von 16 sccm auf ein Minimum von etwa 3,5 At.-% bei einem Reaktivgasfluss 24 sccm. Anschließend steigt der Wasserstoffgehalt der Schichten wieder an. Eine Interpretation dieser Ergebnisse erfolgt nach der Untersuchung der Mikrostruktur in den folgenden Kapiteln in der Diskussion.

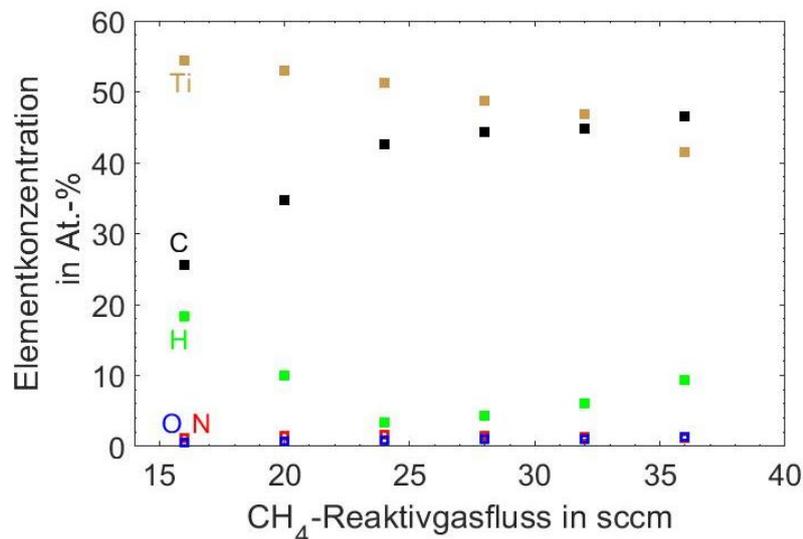


Abbildung 36: Chemische Zusammensetzung von HiPIMS Ti-C-H-Schichten in Abhängigkeit des CH<sub>4</sub>-Reaktivgasflusses bei einem konstanten Argongasfluss von 300 sccm, bestimmt mittels ERD. Die Schichten wurden ohne Substratheizung abgeschieden. (Herstellungparameter: Ti-Target, P<sub>HiPIMS</sub> = 5 kW, T<sub>On</sub> = 50 μs, T<sub>Off</sub> = 500 μs, 300 sccm Ar, 16 sccm bis 36 sccm CH<sub>4</sub>, T<sub>Sub</sub> ≤ 150 °C, ohne Substratvorspannung)

### 4.3.2. Raman-Spektroskopie

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie können Schwingungszustände in Festkörpern oder Molekülen detektiert werden. In dieser Arbeit werden diese Schwingungszustände genutzt, um auf chemische Bindungsverhältnisse in den Schichten zu schließen. Die Identifikation erfolgt dabei über die Zuordnung der Phononen-Energie zur Bindung.

In Abbildung 37 sind die Raman-Spektren von Schichten dieser Serie gezeigt. Es handelt sich dabei um die Spektren der Schichten mit einem Kohlenstoffgehalt von 25,5 At.-%, abgeschieden bei einem Reaktivgasfluss von 16 sccm Methan, bis zur Schicht mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt von 46,6 At.-%, abgeschieden bei einem Reaktivgasfluss von 36 sccm Methan. Weiterhin zeigt die Abbildung im unteren Bereich einen Fit des Raman-Spektrums der kohlenstoffreichsten Schicht nach einer Anpassung der Rohdaten nach Hintergrundabzug (blau) und die mathematische Anpassung selbst (rot).

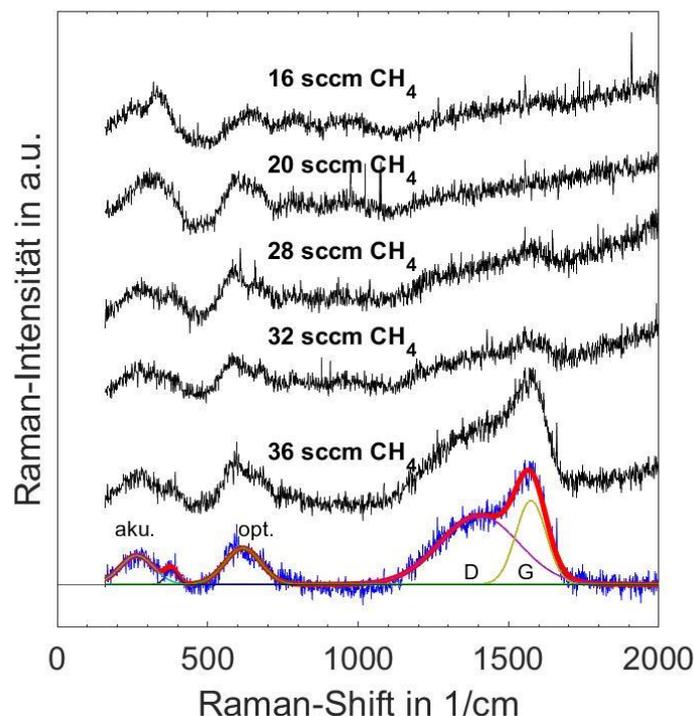


Abbildung 37: Raman-Spektren von Schichten im System Ti-C-H. Diese Schichten wurden bei CH<sub>4</sub>-Reaktivgasflüssen zwischen 16 sccm und 36 sccm und jeweils mit 300 sccm Argon-Gasfluss synthetisiert. (Herstellungparameter: Ti-Target,  $P_{HIPIMS} = 5 \text{ kW}$ ,  $T_{On} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{Off} = 500 \mu\text{s}$ , 300 sccm Ar, 16 sccm bis 36 sccm CH<sub>4</sub>,  $T_{Sub} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung)

In allen Spektren lassen sich ausgeprägte Schwingungsbanden im Wellenzahlenbereich von etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$  bis  $700 \text{ cm}^{-1}$  erkennen. Diese können Ti-C-Bindungen zugeordnet werden. Anzeichen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen finden sich im Wellenzahlenbereich zwischen  $1200 \text{ cm}^{-1}$  und  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . In der Schicht mit dem höchsten Kohlenstoffgehalt sind sie klar erkennbar. Zuvor sind die Signale in diesem Wellenzahlenbereich nicht eindeutig auswertbar. Die Intensitäten scheinen aber mit zunehmendem Reaktivgasfluss,

und somit ansteigendem Kohlenstoffgehalt in der Schicht, zuzunehmen. In diesem Bereich lassen sich keine Aussagen zur Signalform treffen. Bei der Schicht mit höchstem Kohlenstoffgehalt lässt sich eine Separation zwischen D- und G-Bande erkennen. Das deutlich ausgeprägte Muster ist dabei charakteristisch für eine amorphe Kohlenstoffschicht.

### 4.3.3. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie dient der Analyse und Identifikation der kristallinen Phasen der Schichten. In Abbildung 38 sind die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie-Untersuchungen an den Schichten im Stoffsystem Ti-C-H in Abhängigkeit des Reaktivgasflusses gezeigt. Die Röntgenbeugungsdiagramme sind über einen Winkelbereich  $2\theta$  von  $34^\circ$  bis  $43^\circ$  dargestellt, da in diesem die Beugungsreflexe der (111) und (200) Netzebenen des stöchiometrischen Titancarbids zu sehen wären. Die theoretischen Positionen dieser Netzebenen des Titancarbids [50] sind in oranger Farbe markiert.

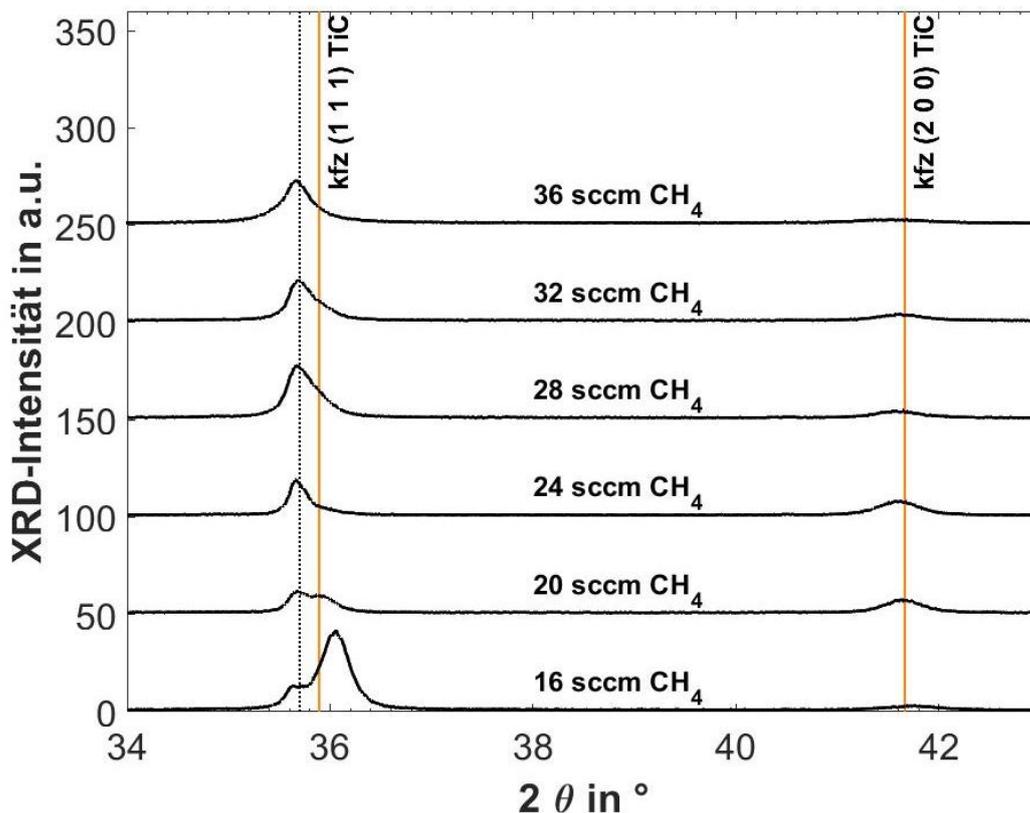


Abbildung 38: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie an Schichten hergestellt mittels HiPIMS-Niedertemperatur-Synthese bei unterschiedlichen CH<sub>4</sub>-Reaktivgasflüssen und einem Argon-Gasfluss von 300 sccm. Markiert sind die theoretischen Gleichgewichtspositionen der (111) und (200)-Netzebenen des kfz-TiC (orange) und des hex-(100)-WC (schwarz, gestrichelt) (Herstellungsparameter: Ti-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 5 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 500 \mu\text{s}$ , 300 sccm Ar, 16 sccm bis 36 sccm CH<sub>4</sub>,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung)

Zusätzlich ist in der Abbildung die Position des Wolframcarbids des Substrats (gestrichelte, schwarze Linie) markiert. In allen Röntgendiffraktogrammen ist ein Reflex des Wolframcarbids des Substrats zu finden. Des Weiteren lassen sich auch breite Reflexe der Schicht erkennen. Diese unterscheiden sich jedoch von Schicht zu Schicht. Bei einem CH<sub>4</sub>-Reaktivgasfluss von 16 sccm sind 2 Reflexe der Schicht erkennbar. Die Positionen der Reflexe passen zu kfz-Titancarbid. Der (111)-Reflex ist dabei deutlich ausgeprägter als für das Referenz TiC-Pulverdiffraktogramm erwartet (PDF-Datei #00-031-1400), so dass die Schicht eine leichte (111)-Textur aufweisen sollte. Bei höheren Reaktivgasflüssen ist der TiC-(111)-Reflex schwächer ausgeprägt. Im Vergleich zur Referenzposition ist dabei eine Verschiebung zu höheren Winkeln feststellbar. Dies spricht für eine kleinere Gitterkonstante. Aufgrund der Nähe zum Substratreflex ist er außerdem bei Reaktivgasflüssen ab 24 sccm kaum noch zu erkennen. Die leichte Asymmetrie des Signals spricht jedoch dafür, dass es sich um eine Überlagerung der Signale von Schicht und Substrat bei etwa 36° handelt. Der TiC-(200)-Reflex ist hingegen bei höheren Reaktivgasflüssen ab 20 sccm deutlicher ausgeprägt. Die Position entspricht der Referenzposition und es wird somit die gleiche Gitterkonstante gemessen. Mit höheren Reaktivgasflüssen nimmt dabei die Breite der Schichtreflexe zu. Dies lässt sich mit kleineren TiC-Korngrößen erklären.

#### 4.3.4. Schichtdicke

Die Schichtdicken wurden mittels Kalottenschliff-Verfahren bestimmt.

In Tabelle 2 sind die Schichtdicke und die Beschichtungszeit übersichtlich zusammengefasst. Die Schichtdicken nehmen zunächst mit steigendem Reaktivgasfluss ab. Mit Reaktivgasflüssen über 29 sccm ist anschließend die Aufwachsrate bei etwa 3,0 µm/h.

Später wird dargelegt, dass in diesem Bereich der Übergang zum Nanokomposit vorliegt. Auch wenn somit die Rate an Metallionen abnimmt, wird durch den zusätzlich in Form des amorphen Kohlenstoffnetzwerks eingebauten Kohlenstoff der geringe Metallanteil ausgeglichen. Es ergibt sich eine etwa konstante Aufwachsrate. Dies passt zum im Kapitel 4.1 bestimmten Hystereseverhalten des Prozesses.

Die Härte (siehe 4.4.5) nimmt in diesem Bereich ab. Da somit der Vickersdiamant tiefer in die Schicht eindringt, wurde die Beschichtungszeit des Versuchs mit einem Reaktivgasfluss von 36 sccm auf 7200 s verlängert, um somit die Schichtdicke zu erhöhen.

Tabelle 2: Die mittels Kalottenschliff-Verfahren bestimmte Schichtdicke ist neben dem CH<sub>4</sub>-Reaktivgasfluss und der Beschichtungszeit gezeigt. In allen Beschichtungsversuchen wurde ein konstanter Argonfluss von 300 sccm verwendet.

CH <sub>4</sub> -Reaktivgasfluss	Beschichtungszeit	Schichtdicke	Aufwachsrate
16 sccm	5400 s	5,4 μm	3,6 $\frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$
20 sccm	5400 s	4,9 μm	3,3 $\frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$
24 sccm	5400 s	4,8 μm	3,2 $\frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$
28 sccm	5400 s	4,5 μm	3,0 $\frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$
32 sccm	5400 s	3,9 μm	2,6 $\frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$
36 sccm	7200 s	6,0 μm	3,0 $\frac{\mu\text{m}}{\text{h}}$

#### 4.3.5. Vickers Härte der Schichten

Die Härte der Schichten wurde mittels Vickers Härteprüfung ermittelt. In Abbildung 39 ist die Vickers Härte der Schichten in Abhängigkeit des CH<sub>4</sub>-Reaktivgasflusses aufgezeigt. Es zeigt sich, dass mit steigendem Reaktivgasfluss die Vickers Härte der Schichten zunächst auf ein Maximum von 2953 HV<sub>0,05</sub> bei einem CH<sub>4</sub>-Reaktivgasfluss von 28 sccm ansteigt.

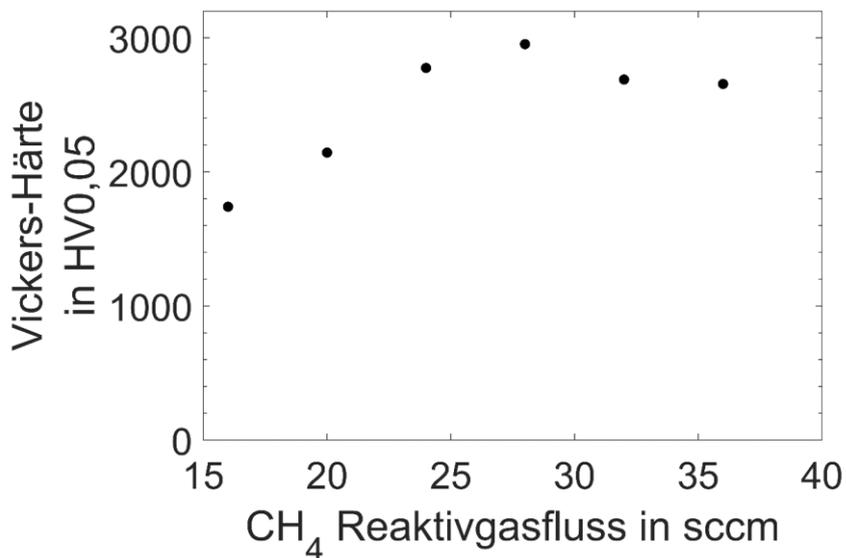


Abbildung 39: Vickers-Härte der HiPIMS-Schichten im System Ti-C-H in Abhängigkeit des CH<sub>4</sub>-Reaktivgasflusses. Bei allen Beschichtungsversuchen wurde ein konstanter Argon-Gasfluss von 300 sccm verwendet. (Herstellungparameter: Ti-Target, P<sub>HiPIMS</sub> = 5 kW, T<sub>On</sub> = 50 μs, T<sub>Off</sub> = 500 μs, 300 sccm Ar, 16 sccm bis 36 sccm CH<sub>4</sub>, T<sub>Sub</sub> ≤ 150 °C, ohne Substratvorspannung)

Anschließend fällt die Härte der Schichten bei den CH<sub>4</sub>-Reaktivgasflüssen von 32 sccm bzw. 36 sccm leicht ab, auf Werte von 2689 HV<sub>0,05</sub> bzw. 2656 HV<sub>0,05</sub>.

## 4.4. Synthese von Dünnschichten im System Ti-C-H bei 400 °C

Ziel dieser Versuche ist es, Aufbau und Eigenschaften von Titancarbid-Schichten und Nanokompositen zu untersuchen, die bei höheren Abscheidetemperaturen abgeschieden worden sind. Dies erlaubt in der Diskussion einen Vergleich zu den Schichten des vorherigen Kapitels und somit eine Untersuchung des Einflusses der Abscheidetemperatur. Die Beschichtungsparameter sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Im Folgenden wird mittels chemischer Analyse, Raman-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie und Rasterelektronen-Mikroskopie gezeigt, dass bei 24 sccm CH<sub>4</sub> eine etwa stöchiometrische Titancarbid-Schicht und bei 40 sccm CH<sub>4</sub> ein Nanokomposit vorliegt.

Tabelle 3: Beschichtungsparameter der Herstellung der Schichten.

Arbeitsgas	Ar, 200 sccm
Prozessgas	CH <sub>4</sub> , 24 sccm bzw. 40 sccm
Prozessdruck	0,32 Pa bzw. 0,34 Pa
Target	Ti, 125 mm x 400 mm
Generatorleistung	5 kW
Pulsmuster	50 µs $T_{On}$ mit 500 µs $T_{Off}$
Prozessdauer	2 h
Substrat	WC-Co, ohne Rotation
Substratheizung	400 °C

### 4.4.1. Chemische Zusammensetzung

In Tabelle 4 sind die Untersuchungen der chemischen Zusammensetzung der Schicht mittels ERD und EPMA zusammengefasst. Die mittels ERD bestimmten Wasserstoffgehalte liegen bei 1,4 At.-% bzw. 9,0 At.-%. Methodenbedingt kann der Wasserstoffgehalt nicht mittels EPMA-bestimmt werden. In der Analysesoftware kann ein mittels anderer Verfahren bestimmter, in dem hier vorliegenden Fall mittels ERD

bestimmter, Wasserstoffgehalt berücksichtigt werden. Die resultierenden chemischen Zusammensetzungen sind ebenfalls in der Tabelle 2 als EPMA (mit H) zu finden.

*Tabelle 4: Ergebnisse der Untersuchung der chemischen Zusammensetzung mittels EPMA und ERD. Methodenbedingt kann der Wasserstoffgehalt nur mittels ERD bestimmt werden. Der Wasserstoff kann allerdings softwareseitig berücksichtigt werden und die entsprechenden Ergebnisse sind in der Zeile EPMA (mit H) zu finden. Auch die ERD-Messung zeigte Spuren von Argon, welche allerdings nicht quantifiziert wurden.*

CH <sub>4</sub> - Reaktiv- gasfluss	Messmethode	Chemische Zusammensetzung in At.-%					
		Ti	C	H	N	O	Ar
24 sccm	EPMA	47,1	49,4	-	0,6	2,9	0,0
	ERD	49,0	46,9	1,4	1,5	1,3	-
	EPMA (mit H)	46,4	48,7	1,4	0,6	2,8	0,0
40 sccm	EPMA	33,2	62,6	-	0,00	4,2	0,0
	ERD	27,4	60,9	9,0	1,0	1,6	-
	EPMA (mit H)	30,3	56,9	9,0	0,0	3,8	0,0

Das methodenspezifische, gemessene Verhältnis von Kohlenstoff zu Titan liegt im Fall der Schicht, die bei einem CH<sub>4</sub>-Reaktivgasfluss von 24 sccm abgeschieden wurde, bei etwa 1 zu 1. Dabei misst EPMA etwas mehr Kohlenstoff als Titan und ERD etwas mehr Titan als Kohlenstoff. Im Falle der Schicht, die bei einem Reaktivgasfluss von 40 sccm abgeschieden wurde, liegt das Kohlenstoff zu Titan Verhältnis bei etwa 2 zu 1. Hierbei ist es umgekehrt: EPMA misst etwas mehr Titan als Kohlenstoff und ERD etwas mehr Kohlenstoff als Titan. Neben geringen Unterschieden in den jeweiligen bei gleichen Herstellungsparametern hergestellten Schichten könnten mögliche Erklärungen für diese leicht unterschiedlichen Ergebnisse sein: Veränderungen durch den Primärstrahl der jeweiligen Methode, insbesondere Kohlenstoffablagerungen des Elektronenstrahls, und die größere Oberflächensensibilität der EPMA-Messung, welche auch den höheren Sauerstoffgehalt erklärt. Für die weitere Betrachtung der Konstitution der Schichten wird die gemessene Kontamination mit Sauerstoff und Stickstoff vernachlässigt; die Inkorporation von Argon in die Schichten ist äußerst gering.

## 4.4.2. Raman-Spektroskopie

Die mittels Raman-Spektroskopie ermittelten Spektren der beiden Schichten sind in Abbildung 40 gezeigt. Die Signalanpassung erfolgte nach einem Hintergrundabzug, der mit einer Geraden gut angenähert werden konnte. Der Vergleich zeigt deutlich, dass die Signale der C-C-Schwingungen, also der sogenannte D- und G-Peak, im Falle der kohlenstoffreichen Schicht deutlich ausgeprägter ist. Diese Signale konnten gut mittels Gauß-Kurven angenähert werden. Auch die Signale der Ti-C-Schwingungen konnten identifiziert und gut mittels Gauß-Kurven beschrieben werden. Im Falle der titanreicheren Schicht konnte dabei sogar zwischen transversalen und longitudinalen Moden sowohl im optischen als auch im akustischen Zweig unterschieden werden. Im Falle der kohlenstoffreicheren Schicht war die Unterscheidung in transversalen und longitudinalen Moden, also eine Anpassung mit zwei Gauß-Kurven, nur im akustischen Zweig möglich. Der optische Zweig wurde mit einer Gauß-Kurve angenähert. In beiden Schichten sind somit Ti-C- und C-C-Schwingungen nachgewiesen. Das Signal zu Rausch Verhältnis ist dabei aber im Falle der C-C-Schwingungen für die kohlenstoffreichere Schicht deutlich besser als im Falle der kohlenstoffärmeren Schicht.

Die deutlichere Auftrennung der D- und G-Signale lässt dabei im Falle der kohlenstoffreicheren Schicht auf eine zunehmende Tendenz hin zu einer mikrokristallinen, graphitischen, amorphen Kohlenstoffschicht erkennen. Auch die deutlichen ausgeprägten Signale der Ti-C-Schwingungen lassen sich mit einer Zunahme der Nahordnung und defektfreieren und möglicherweise größeren TiC-Kristalliten erklären.

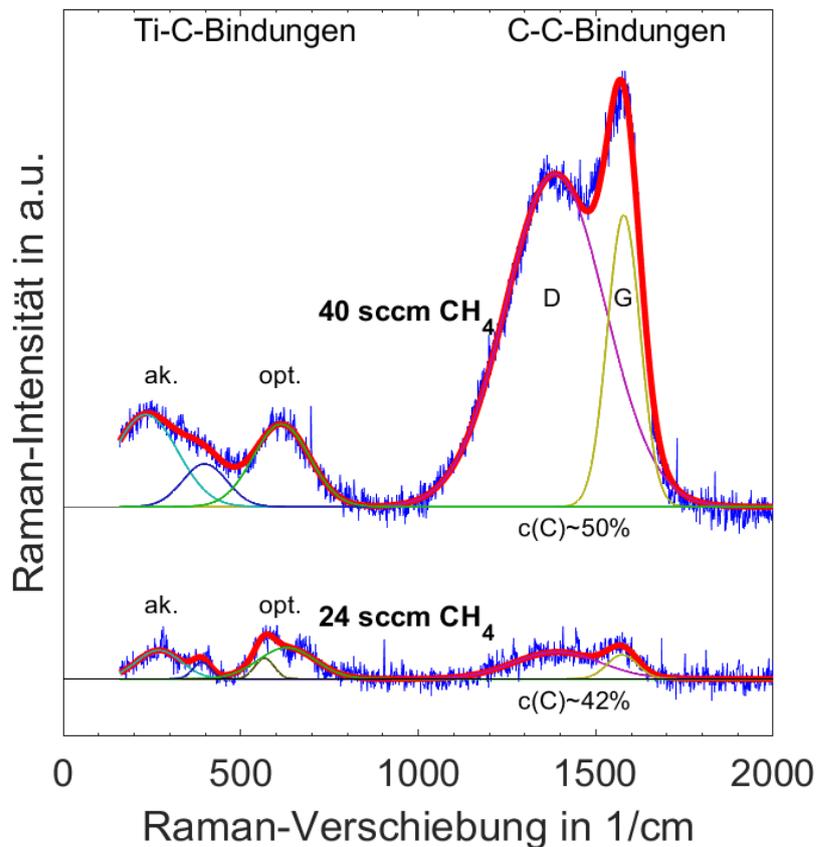


Abbildung 40: Gemessene Raman-Spektren der Schichten im System Ti-C-H, welche bei einer Substrattemperatur von 400 °C abgeschieden wurden. Es sind die gemessenen Spektren (blau), ihre Anpassung (rot) und die einzelnen Gauß-förmigen Anpassungen (andere Farben) dargestellt. (Herstellungparameter: Ti-Target,  $P_{HIPIMS} = 5 \text{ kW}$ ,  $T_{On} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{Off} = 500 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 24 sccm und 40 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,32 Pa und 0,34 Pa,  $T_{Sub} = 400 \text{ °C}$ , ohne Substratvorspannung)

### 4.4.3. Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktogramme der Schichten sind in Abbildung 41 zu sehen. In beiden Messungen sind die Reflexe des Substrates (gepunktete Linie) deutlich erkennbar. Des Weiteren sind in den Beugungsdiagrammen beider Schichten Reflexe zu sehen, die eindeutig durch die Schichten hervorgerufen werden. Dies zeigt, dass beide Schichten kristallin sind. Im Falle der Schicht mit einem Titan zu Kohlenstoff Verhältnis von etwa 1 zu 1 (untere Messung, hergestellt bei einem Reaktivgasfluss von 24 sccm Methan) entsprechen die deutlichen ausgeprägten Reflexe den identifizierten Netzebenen einer kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur des Titancarbids. Aus der Halbwertsbreite der Reflexe wurde mittels Debye-Scherer-Formel die minimale Korngröße zu 30 nm abgeschätzt. Der (111)-Reflex überlagert dabei mit dem (100)-Reflex des Wolframcarbids des WC-Co-Substrats. Der (200)-Reflex des Titancarbids der Schicht ist deutlich

ausgeprägt und die gemessene Intensitätsverteilung zwischen den Schichtreflexen entspricht nicht der einer Pulververteilung. Es kann somit geschlossen werden, dass die Schicht texturiert ist und Titancarbid mit Korngrößen von über 30 nm enthält.

Die obere Messung in Abbildung 41 entspricht der Schicht, hergestellt mit einem CH<sub>4</sub>-Reaktivgasfluss von 40 sccm. Auch hier sind die Substratreflexe deutlich erkennbar. Der (111)-Reflex überlagert sich wiederum mit einem Substratreflex und alle Reflexe der Schicht sind deutlich schwächer ausgeprägt. Es lässt sich allerdings auch hier der (200)-Reflex des Titancarbids finden. Die größere Halbwertsbreite lässt auf kleinere Körner schließen. Die Abschätzung nach Debye-Scherer ist aufgrund des geringen Signals zu Hintergrund Verhältnisses erschwert. Eine Abschätzung ergibt eine minimale Korngröße von etwa 5 nm.

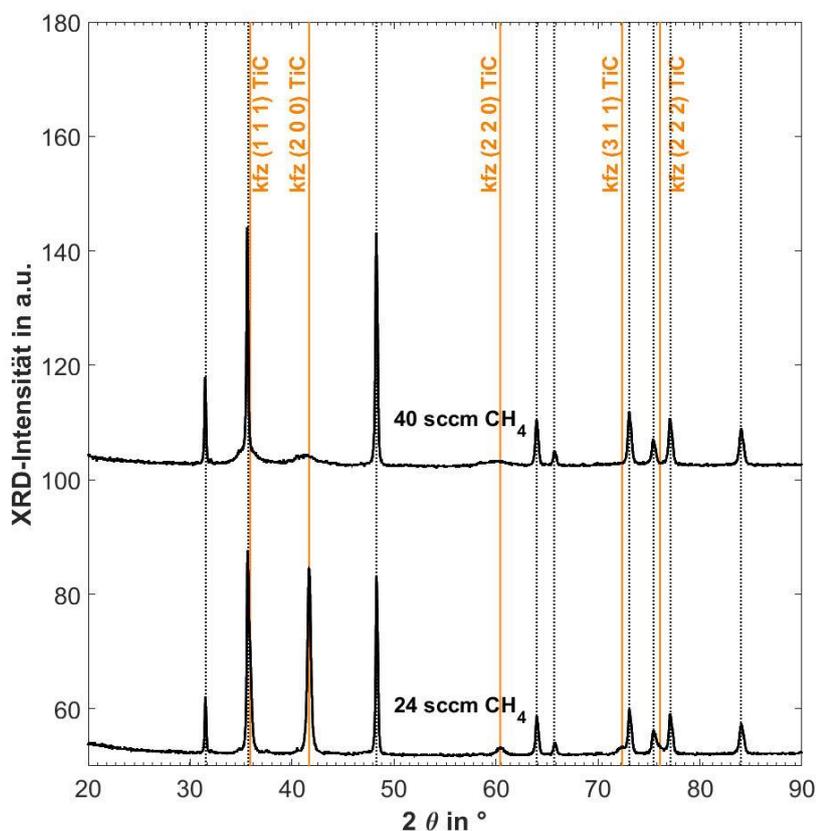


Abbildung 41: XRD-Diffraktogramme der Ti-C-H-Schichten nach der Abscheidung bei einer Substrattemperatur von 400 °C. Die Beugungsreflexe der Schichten sind mit durchgängigen Linien und die des WC/Co-Substrates mit gepunkteten Linien markiert. (Herstellungparameter: Ti-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 5 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 500 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 24 sccm und 40 sccm CH<sub>4</sub>, 0,32 Pa und 0,34 Pa,  $T_{\text{Sub}} = 400 \text{ °C}$ , ohne Substratvorspannung)

#### 4.4.4. Rasterelektronen-Mikroskopie

Die Analyse der beiden Ti-C-H-Schichten beinhaltet auch rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen. Um neben der Oberfläche der Schichten auch die Morphologie analysieren zu können, wurden die Schichten mit einer Diamantspitze angeritzt. Die REM-Aufnahme der Schicht, die mit einem CH<sub>4</sub>-Reaktivgasfluss von 24 sccm hergestellt wurde, ist in Abbildung 42 gezeigt. Es ist die Oberfläche der Schicht (oben) und des Substrats (unten links) zu erkennen. Dazwischen ist die Bruchfläche der Schicht nach dem Ritztest erkennbar. Deutlich ist der kolumnare Aufbau der Schicht festzustellen.

In Abbildung 43 ist die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Nanokomposit-Schicht zu sehen, die mit einem Reaktivgasfluss von 40 sccm Methan hergestellt wurde. Auch hier ist die Schichtoberfläche oben und die Substratoberfläche unten zu erkennen. Dazwischen ist die Bruchfläche als Ergebnis des Ritztests erkennbar. Diese Schicht weist keinen kolumnaren Aufbau auf.

In beiden Abbildungen hat das WC-Co-Hartmetallsubstrat ein typisches Aussehen. Die anpolierten, eckigen Körner des Wolframcarbids sind deutlich zu erkennen. Das Cobalt hat im Plasma-Ätzprozess vor der Beschichtung eine höhere Ätzrate und wird bevorzugt entfernt. Das Cobalt an der Oberfläche liegt somit tiefer und erscheint auch ohne Berücksichtigung eines unterschiedlichen Sekundärelektronenemissionskoeffizienten im Rasterelektronenmikroskop dunkler.

An den Oberflächen von beiden Schichten sind außerdem knollenartige Fehlstellen erkennbar. Diese werden in späteren Kapiteln dieser Arbeit weiter analysiert.

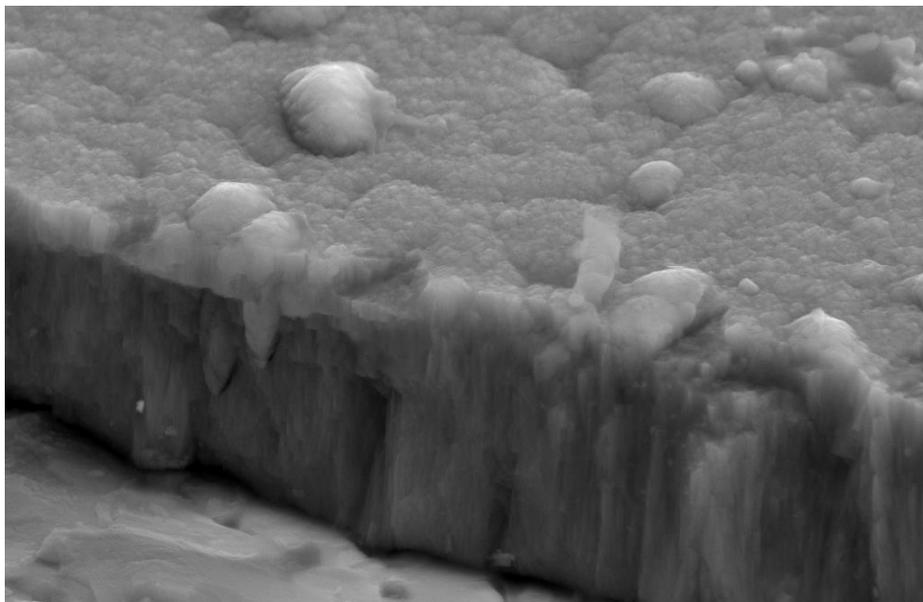


Abbildung 42: Bruchfläche einer Ti-C-H Schicht, die bei einem Reaktivgasfluss von 24 sccm CH<sub>4</sub> und einer Substrattemperatur von 400 °C abgeschieden wurde. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt das kolumnare Wachstum der Schicht. (Herstellungparameter: Ti-Target, P<sub>HiPIMS</sub> = 5 kW, T<sub>On</sub> = 50 μs, T<sub>Off</sub> = 500 μs, 200 sccm Ar, 24 sccm, 0,32 Pa, T<sub>Sub</sub> = 400 °C, ohne Substratvorspannung)

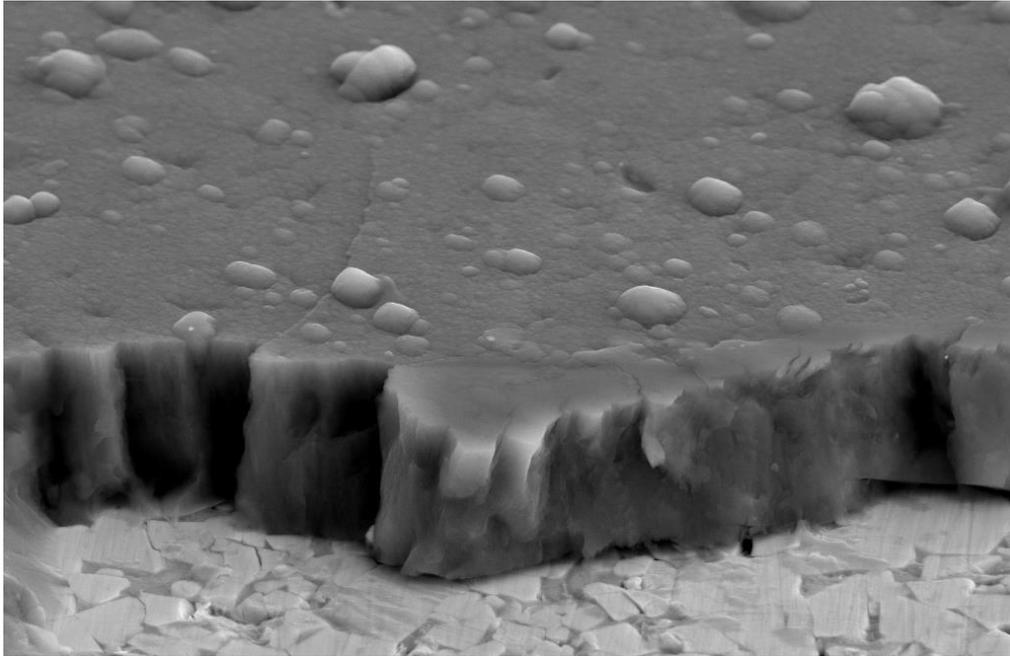


Abbildung 43: Bruchfläche einer Ti-C-H Schicht, die bei einem Reaktivgasfluss von 40 sccm CH<sub>4</sub> und einer Substrattemperatur von 400 °C abgeschieden wurde. Die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme zeigt eine dichte Schicht ohne kolumnares Wachstum. (Herstellungparameter: Ti-Target, P<sub>HIPIMS</sub> = 5 kW, T<sub>On</sub> = 50 µs, T<sub>Off</sub> = 500 µs, 200 sccm Ar, 40 sccm CH<sub>4</sub>, 0,34 Pa, T<sub>Sub</sub> = 400 °C, ohne Substratvorspannung)

#### 4.4.5. Härte nach Vickers und Abscheiderate

Die Härte der Schicht, welche mit einem Reaktivgasfluss von 24 sccm Methan hergestellt wurde und ein Titan zu Kohlenstoff Verhältnis von etwa 1 zu 1 hat, liegt bei 3021 HV<sub>0,05</sub>. Die Schichtdicke beträgt 3,8 µm bei einer Beschichtungszeit von 2 h. Die Abscheiderate liegt somit bei 1,9 µm/h und ist somit niedriger als im Prozess ohne Substratheizung. Die maximale Härte entspricht der maximalen Härte der ohne Substratheizung abgeschiedenen Schichten.

Die Härte der Schicht abgeschieden mit einem Reaktivgasfluss von 40 sccm Methan beträgt 1660 HV<sub>0,05</sub>. Mit einem Kohlenstoff zu Titan Verhältnis von etwa 2 zu 1 ist sie deutlich kohlenstoffreicher als die Schichten des vorherigen Kapitels ohne Substratheizung. Entsprechend der Erwartung ist die Härte mit steigendem Kohlenstoffgehalt weiter gefallen. Die Schichtdicke beträgt 4,3 µm bei einer Beschichtungszeit von 2 h. Die Abscheiderate liegt somit bei 2,2 µm/h und ist somit niedriger als im Prozess ohne Substratheizung aber höher als die der Schicht mit geringerem Reaktivgasfluss.

## 4.5. Niedertemperatursynthese von Schichten im System Ti-Zr-C-H

In diesem Abschnitt werden die Herstellung, der Aufbau und die Eigenschaften neuartiger, quaternärer Schutz- und Funktionsschichten im System Titan-Zirkonium-Kohlenstoff-Wasserstoff beschrieben, die mit dem reaktiven Niedertemperatur HiPIMS-Verfahren synthetisiert werden. Diese wissenschaftlichen Untersuchungen wurden in [135] veröffentlicht.

Ziel der Schichtherstellung in diesem System war es, den Einfluss des Titan zu Zirkonium Verhältnisses auf die Nanokompositbildung und deren Aufbau und Eigenschaften zu untersuchen. Dazu sollte insbesondere der Übergang von Metallcarbide zum kohlenstoffbasierten Nanokomposit betrachtet werden. Die möglichen positiven Effekte wurden aus materialwissenschaftlicher Sicht im Kapitel 2.3 erläutert.

Ein effektiver experimenteller Ansatz eine Reihe von individuellen Schichten mit unterschiedlichen, systematisch variierten Titan zu Zirkonium Verhältnissen mit einem einzigen Beschichtungsvorgang herzustellen, bietet die Materialkombinatorik unter Verwendung eines sogenannten segmentierten Targets. Die Schichtherstellung fand in einer Hauser HTC 625 Anlage statt. Das verwendete metallische Target hatte eine rechteckige Form (400 mm x 125 mm) und besteht aus zwei Prismen mit rechtwinklig-dreieckiger Grundfläche. Eines dieser Prismen besteht aus reinem Titan (> 99,3 Gew.-%) und eines aus reinem Zirkonium (> 99,2 Gew.-% mit Hafnium-Verunreinigungen aus der Herstellung). Dieses Target wurde kommerziell von der robeco GmbH erworben.

Als Generator wird ein MELEC SIPP2000 Pulsgenerator verwendet. Dieser generiert nahezu rechteckige HiPIMS-Pulse mit einer Dauer von  $T_{On} = 50 \mu s$  und einem Zeitraum zwischen den Pulsen von  $T_{Off} = 1450 \mu s$ . In Abbildung 44 ist eine Messung von Spannung und Strom mittels Oszilloskops gezeigt. Es lassen sich die leichten Überschwinger in der Spannung (oben) beim Versuch eine Rechteckspannung zu erreichen erkennen. Der Strom (Abbildung 44, unten) zeigt im zeitlichen Verlauf eine Dreiecksform mit einem linearen Anstieg. Das bedeutet, dass aufgrund der kurzen HiPIMS-Pulsdauer von  $50 \mu s$  keine Sättigung im Stromfluss erreicht wird und es somit nach Gudmundsson [79] (siehe 2.7.4) insbesondere zu einem hohen Anteil an Ionen an den schichtbildenden Teilchen kommt. Nach dem Ende des Pulses nimmt der Stromfluss für etwa  $10 \mu s$  linear ab und fällt auf 0 A. Das Plasma besteht also für eine kurze Zeit nach dem Puls fort.

Es wurde mit einer einfachen Rotation der Substrate beschichtet und die Durchschnittsleistung am segmentierten Ti-Zr Target war mit 2 kW deutlich geringer als in den Beschichtungsversuchen im Titan-Kohlenstoff-Wasserstoff System mit dem reinen Ti-Target. Da die beiden Prismen des Targets auf eine Kupfer-Rückplatte mit Indium gelötet sind, wurde die geringere HiPIMS-Targetleistung gewählt, um die Temperatur gering zu halten, so dass ein Versagen des Titan-Indiumlot-Kupfer Verbundes erfolgreich verhindert werden konnte. Auch wurde bewusst keine externe Substrateheizung eingesetzt, um einen Niedertemperaturprozess mit einer Substrattemperatur von unter  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  zu etablieren, so

dass auch temperaturempfindliche Substrate, wie beispielsweise unlegierte und legierte Kaltarbeitsstähle mit funktionellen Schutzschichten oberflächenveredelt werden können. Durch die Verwendung eines konstanten Argon-Gasflusses von 200 sccm und eines variablen Methan-Reaktivgasflusses von 20 sccm bis 28 sccm lag beim verwendeten Pumpsystem der Arbeitsdruck während des Beschichtungsvorgangs bei ungefähr 0,4 Pa.

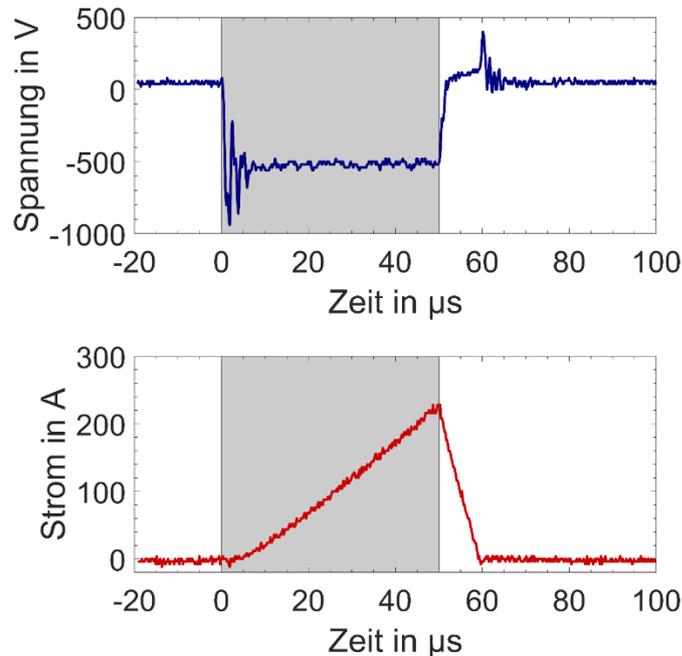


Abbildung 44: Gemessene HiPIMS-Spannungs- (oben) und HiPIMS-Stromverläufe (unten) mit Hilfe eines Oszilloskops. Die Aufnahmen wurden beim Beschichtungsversuch mit 200 sccm Ar und 20 sccm Methan bei einer mittleren Targetleistung von 2 kW angefertigt und sind vom qualitativen Verlauf repräsentativ für alle Versuche.

Als Substrate wurden Hartmetall-Wendeschneidplatten der Firma Walter AG eingesetzt. Es handelt sich dabei um Platten der Geometrie SNUN120408 601 mit einer Zusammensetzung 88,5 Gew.-% Wolframcarbid, 11,0 Gew.-% Cobalt und 0,5 Gew.-% Tantalniobcarbid ((Ta,Nb)C). Die Substrate wurden vor der Beschichtung spiegelnd poliert ( $R_t < 80$  nm), mit Aceton gereinigt und mittels Argon-Ionen in der Kammer geätzt. Der bipolare Plasma-Ätzvorgang erfolgte bei einer Substratvorspannung von -900 V. Der Einbau der Substrate in der Beschichtungskammer erfolgte auf einem speziell konstruierten Halter, abgebildet in Abbildung 45. Durch diesen Halter werden die Substrate auf definierten Positionen vor dem Target fixiert. Er ermöglicht es, unter Verwendung der Substrat-Rotation, bis zu 4 Proben auf gleicher Höhe herzustellen. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn ein segmentiertes Target verwendet wird, da somit die Substrate auf reproduzierbaren Positionen zügig eingebaut werden können. Die Höhe entspricht dabei der nutzbaren Höhe. Insgesamt konnten 13 Proben übereinander angeordnet werden. Die höchste Position wird als Probenposition 1 und die unterste als Probenposition 13 bezeichnet.

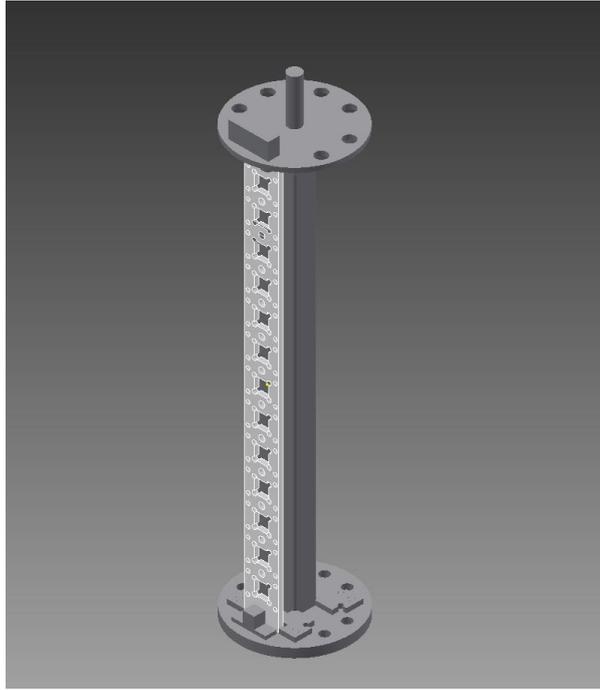


Abbildung 45: Für die Schichtdeposition verwendeter Substrathalter mit der Möglichkeit 4 Schichten auf gleicher Höhe bei Verwendung der Substratrotation abzuscheiden.

Zur Verbesserung der Schichthaftung wurde in den Beschichtungsversuchen mit Reaktivgasflüssen von 26 sccm und 28 sccm eine zusätzliche Metall- und eine zusätzliche Gradienten-Schicht zwischen Hartmetallsubstrat und der funktionellen Schutz- und Funktionsschicht verwendet. Die Metallhaftvermittlerschicht wurde dabei ohne Reaktivgas mittels Argon-Plasma abgeschieden und sollte somit einem Ti-Zr Gemisch mit vergleichbaren Ti zu Zr Verhältnissen, wie die darüberliegenden Schichten entsprechen. In der Gradientenschicht wurde der Reaktivgasfluss linear erhöht bis zum Reaktivgasfluss des Beschichtungsversuchs. Die Beschichtungszeiten sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Das Protokoll der negativen Generatorspannung ist in Abbildung 46 gezeigt. Nach den beiden Zwischenschichten (links des grauen Bereichs und der grau markierte Bereich) steigt die Spannung am Target während des Beschichtungsversuchs über mehrere Stunden leicht an. Der Anstieg ist dabei im Versuch mit einem höheren  $\text{CH}_4$ -Reaktivgasfluss deutlicher. In beiden Versuchen ist jeweils eine Spannungserhöhung an den Netzteilen des Generators während des Prozesses sichtbar. Diese Überhöhung korrelierte mit der Anzahl der vom Generator detektierten Lichtbögen. Im Versuch mit 26 sccm Methan ist es nur zu diesem Zeitpunkt, bei Prozessbeginn und bei Änderungen des Reaktivgasflusses (in den ersten 20 min) zu einer deutlichen Anzahl an Lichtbögen gekommen. Beim Versuch mit 28 sccm Methan wurden zusätzlich dazu unregelmäßige Anhäufungen von Lichtbögen festgestellt. Es lässt sich insgesamt festhalten, dass die Versuche mit dem segmentierten Target unter den gewählten Bedingungen über die langen Prozesszeiten sehr stabil und reproduzierbar abliefen.

Tabelle 5: Übersicht über die Beschichtungszeiten der Beschichtungsversuche im System Ti-Zr-C-H. In allen Beschichtungen wurde ein konstanter Argon-Arbeitsgasfluss von 200 sccm verwendet.

Beschichtungsversuch mit einem Reaktiv-gasfluss von:	Beschichtungszeit			
	Metallhaftvermittlungsschicht	Gradientenschicht	TiZrCH-Schicht	Gesamt
20 sccm CH <sub>4</sub>	-	-	7 h	7 h
22 sccm CH <sub>4</sub>	-	-	7 h	7 h
24 sccm CH <sub>4</sub>	-	-	7 h	7 h
26 sccm CH <sub>4</sub>	10 min	10 min	460 min	8 h
28 sccm CH <sub>4</sub>	10 min	10 min	460 min	8 h

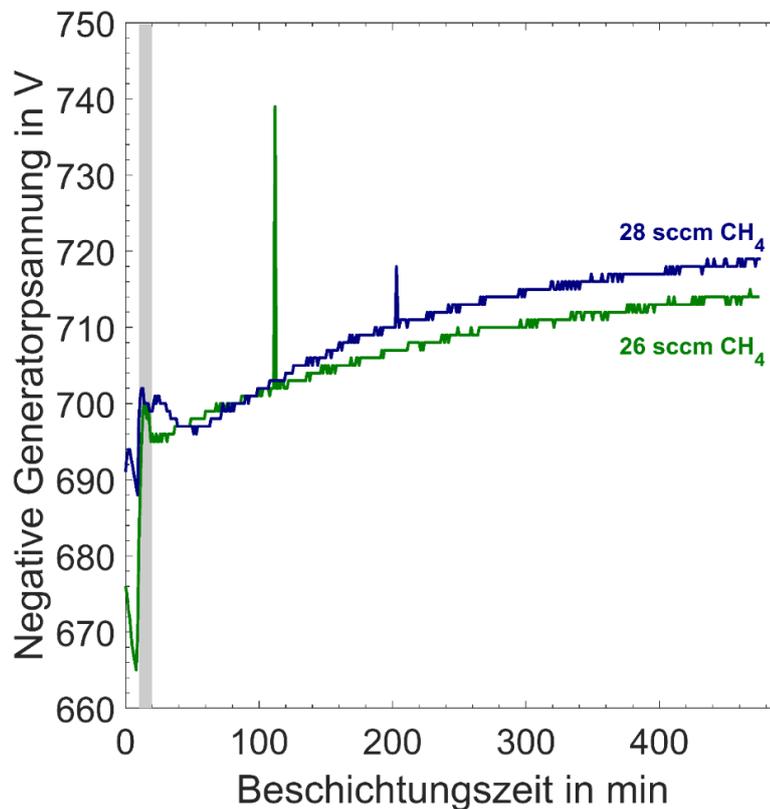


Abbildung 46: Verlauf der negativen Generatorspannung der Beschichtungsversuche mit 200 sccm Ar-Gasfluss und 26 sccm und 28 sccm Methan-Gasfluss. Mit einer grauen Fläche wurde der Zeitraum der abgeschiedenen Gradienten-Schicht gekennzeichnet. Vor dieser Gradienten-Schicht wird die Ti-Zr-Metallschicht im reinen Ar-Plasma synthetisiert. Es lassen sich in beiden Beschichtungsprozessen jeweils eine Spannungsspitze etwa in der Mitte des Prozesses feststellen.

## 4.5.1. Chemische Zusammensetzung

Die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Schichten im System Ti-Zr-C-H wird mit einer Kombination verschiedener Analysemethoden erreicht. Die Konzentration der Elemente: Wasserstoff, Kohlenstoff und Titan wurde, wie im Abschnitt 4.3.1 dargestellt mittels ERD gemessen. Der Zirkoniumgehalt kann durch diese Methode nicht eindeutig bestimmt werden. Ersichtlich wird dies aus der Betrachtung des  $\Delta E$ -E-Histogramms in Abbildung 47, das exemplarisch und repräsentativ für alle Messungen die Analyse einer Schicht aus dem Beschichtungsversuch mit 24 sccm Methan und 200 sccm Argon in Probenposition 4 zeigt. Hierin sind die Zweige der Elemente: Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Titan erkennbar und beschriftet. Darüber, bei höheren Energien, ist der Zweig des Zirkoniums zu finden. Dieser ist allerdings von zurückgestreuten Iod-Ionen des Primärstrahls überlagert. Somit ist der Zirkoniumgehalt nicht eindeutig bestimmbar.

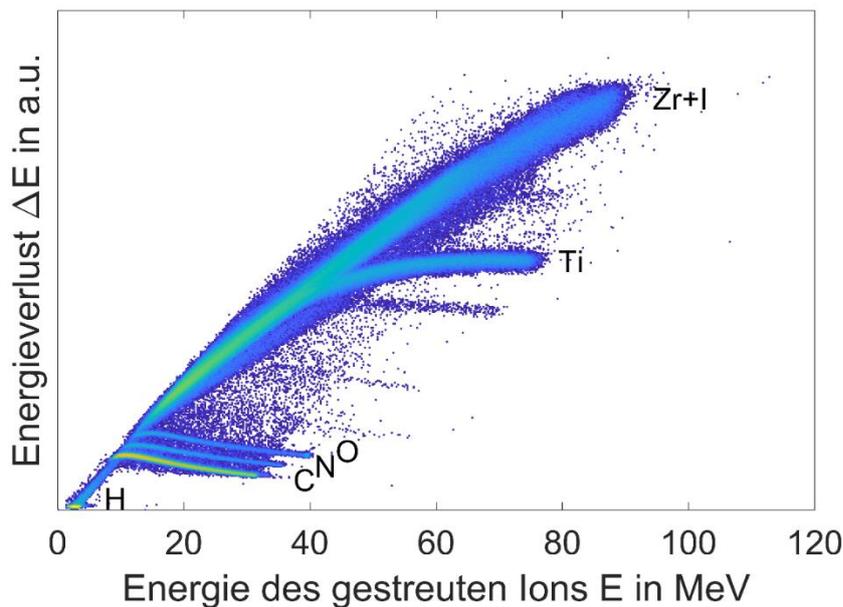


Abbildung 47:  $\Delta E$ -E-Histogramm der ERD-Messung einer Ti-Zr-C-H-Schicht in Probenposition 4, hergestellt bei einem Reaktivgasfluss von 24 sccm Methan mit 200 sccm Argon. Die unterschiedlichen Äste der Elemente aus der Probe sind gekennzeichnet. Der Zirkonium-Ast ist mit Iod des primären Ionenstrahls überlagert. Veröffentlicht in [135].

Deshalb wurde ergänzend eine weitere Methode zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Schichten verwendet, die Elektronenstrahlmikroanalyse (EPMA). Diese kann neben den beiden in der Probe vorhandenen Metallen Titan und Zirkonium auch den Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgehalt bestimmen. Da Wasserstoff prinzipiell keine charakteristische Röntgenstrahlung nach Beschuss mit Elektronen aussenden kann, kann mittels EPMA der Wasserstoffgehalt in der Schicht nicht bestimmt werden.

In Tabelle 6 sind die grundsätzlichen Möglichkeiten der verwendeten Messverfahren zur Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Schichten im System Ti-Zr-C-H elementspezifisch aufgeführt. Es zeigt sich, dass beide Methoden komplementär einsetzbar

sind. Dabei wird in dieser Arbeit der Wasserstoffgehalt der Schichten mittels ERD bestimmt und die Zirkoniumkonzentration aus dem Titan zu Zirkonium Verhältnis gemessen mittels EPMA. Anschließend werden beide Messergebnisse miteinander konsistent verknüpft. Aus den Verhältnissen der anderen Elemente, welche von beiden Verfahren gemessen werden können, lassen sich weitere Schlussfolgerungen ziehen. So zeigt insbesondere der mit beiden Methoden ermittelte Sauerstoffgehalt der Schichten deutliche Abweichungen. Dies kann damit erklärt werden, dass der Sauerstoff insbesondere in einer Oxidschicht an der Oberfläche der Schichten zu finden ist (vergleiche 4.5.1). EPMA ist sensitiver an der Oberfläche und somit wird der mittlere Sauerstoffgehalt in der gesamten Schicht überschätzt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 48 und Abbildung 49 dargestellt. Abbildung 48 zeigt die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung aller Schichten eines Beschichtungsprozesses mit 24 sccm Methan und 200 sccm Argon bei einer HiPIMS-Targetleistung von 2 kW in Abhängigkeit der Substratpositionen der Proben vor dem segmentierten Target. Deutlich zu erkennen sind die gegenläufigen Konzentrationen an Titan und Zirkonium. An Probenposition 1 (in der Beschichtungskammer oben) ist der Titananteil am höchsten und der Zirkoniumanteil gering. Zu Probenposition 13 (in der Beschichtungskammer unten) hin sinkt der Titananteil näherungsweise linear ab und der Zirkoniumanteil steigt entsprechend. Dies korreliert exakt mit dem Aufbau des segmentierten Targets und dessen Einbau in die Beschichtungskammer in der Art, dass oben das Titan-Segment und unten das Zirkonium-Segment angeordnet ist. Der Kohlenstoffanteil ist geringfügig höher in den titanreichen Schichten und variiert zwischen 50,4 At.-% für die Zr-reichste Schicht und 54,5 At.-% für die Ti-reichste Schicht. Der Wasserstoffgehalt ist für alle Schichten näherungsweise konstant bei etwa 10,4 At.-%. Abbildung 49 zeigt die Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung der Schichten in Abhängigkeit des Reaktivgasflusses. Die Schichten wurden an den Probenpositionen 3 (20 sccm, 22 sccm und 24 sccm Methan) und 4 (26 sccm und 28 sccm Methan) abgeschieden und haben somit etwa den gleichen Gehalt an Titan und Zirkonium. Der Kohlenstoffgehalt in den Schichten steigt mit zunehmenden Reaktivgasfluss und der Metallgehalt (Ti+Zr) fällt. Das Kohlenstoff zu Metall Verhältnis ist zunächst unter 1, bei 22 sccm etwa 1 und darüber liegt mehr Kohlenstoff als Metall in den Schichten vor. Der Wasserstoffgehalt der Schichten steigt mit zunehmenden Reaktivgasfluss von 6,6 At.-% auf 17,0 At.-% an. Beim Vergleich der beiden Messmethoden, aufgetragen bei 24 sccm, zeigt sich, dass der gemessene Kohlenstoffgehalt identisch ist. Die Summe der gemessenen Metalle (Ti+Zr) mittels EPMA entspricht dem Resultat der ERD-Messung mit gemessenen Titan- und abgeleitetem Zirkoniumgehalt. In allen Schichten sind geringe Mengen an Sauerstoff und Stickstoff (< 2 At.-%) vorhanden.

Tabelle 6: Übersicht der Messbarkeit, der in den Schichten erwarteten Elemente mittels EPMA und ERD

Element	EPMA / AES	ERD
Wasserstoff	Aus physikalischen Gründen prinzipiell nicht messbar	Messbar
Kohlenstoff	Messbar	Messbar
Titan	Messbar	Messbar
Zirkonium	Messbar	Messbar, aber Signalüberlagerung mit Iod des Primärstrahls
Sauerstoff	Messbar	Messbar
Stickstoff	Messbar, teilweise Signalüberlagerung mit Titan	Messbar

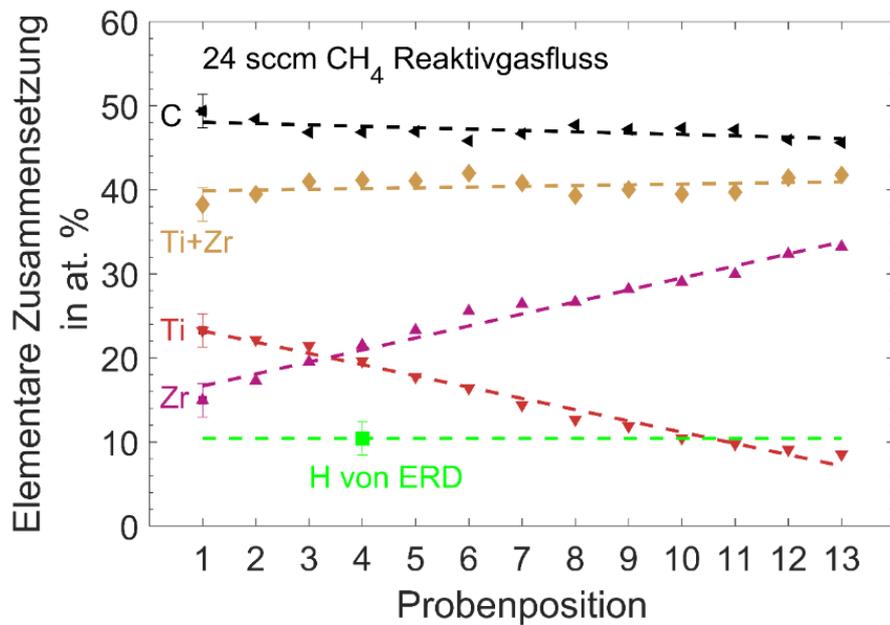


Abbildung 48: Chemische Zusammensetzung der Ti-Zr-C-H HiPIMS-Schichten, hergestellt bei einem Argon-Gasfluss von 200 sccm und einem Reaktivgasfluss von 24 sccm Methan in Abhängigkeit der Probenpositionen vor dem segmentierten Ti/Zr-Target. Der Wasserstoffgehalt wurde mittels ERD bestimmt. Veröffentlicht in [135]. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 24 sccm CH<sub>4</sub>, 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 1-13)

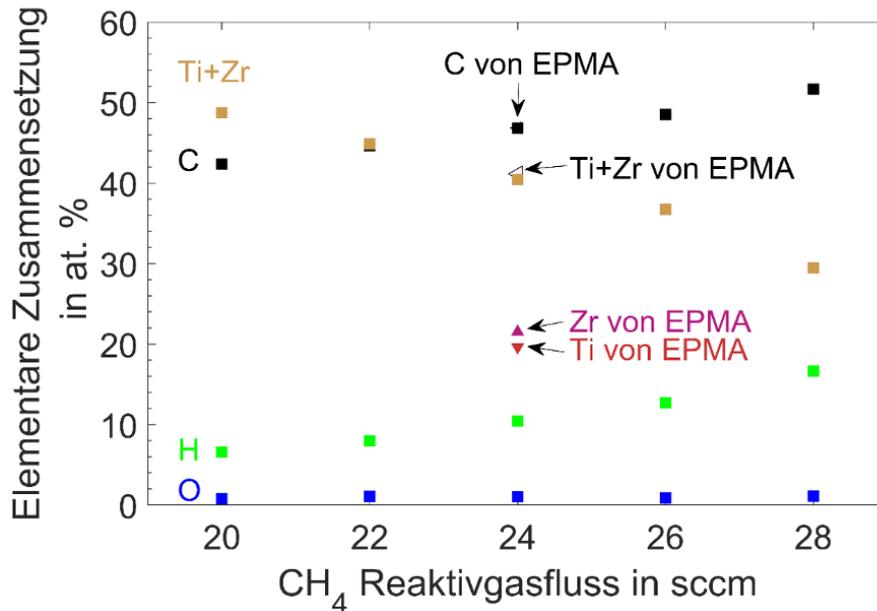


Abbildung 49: Chemische Zusammensetzung der Ti-Zr-C-H HiPIMS-Schichten in Abhängigkeit des Reaktivgasflusses für Schichten von Substratposition 4 vor dem segmentierten Ti/Zr-Target. (Die Daten der Schicht bei 28 sccm stammen von Substratposition 3.) Veröffentlicht in [135]. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm bis 28 sccm CH<sub>4</sub>, 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 3 und 4)

Die Ergebnisse aller ERD-Messungen der Schichten sind in Tabelle 7 zu finden. Der Kohlenstoffgehalt der Schichten nimmt mit steigendem Reaktivgasfluss zu. Beim Vergleich der Wasserstoffgehalte von Schichten eines einzigen Beschichtungsversuchs mit 28 sccm zeigt sich, dass der Wasserstoffgehalt einer Schicht von Probenposition 3 (Titan zu Zirkonium Verhältnis etwa 1) mit 16,7 At.-% um 0,3 At.-% niedriger liegt als bei einer Schicht an Probenposition 11 (zirkoniumreich). Die Abweichung ist dabei allerdings nicht signifikant. Zwei benachbarte Proben des Beschichtungsversuchs mit 26 sccm weisen eine Abweichung von 0,6 At.-% auf. Dies spricht dafür, dass der Messfehler in dieser Größe zu finden ist und es kann somit davon ausgegangen werden, dass der Wasserstoffgehalt innerhalb eines Beschichtungsversuchs innerhalb der Messgenauigkeit in allen Schichten etwa gleich ist.

*Tabelle 7: In dieser Tabelle finden sich die Ergebnisse der Kombination der ERD- und EPMA-Messungen. Die Summe aller gemessenen Elemente beträgt methodenbedingt immer 100 At.-%. Veröffentlicht in [135].*

Proben-Position	Methan Reaktiv- gasfluss	Elementare Zusammensetzung (in At.-%)						
		H	C	Ti	Zr	Ti + Zr	N	O
4	20	6,6	42,4	23,2	25,5	48,7	1,5	0,8
4	22	8,0	44,7	21,4	23,5	44,9	1,4	1,1
4	24	10,4	46,8	19,3	21,2	40,5	1,3	1,0
4	26	12,7	48,5	17,5	19,2	36,7	1,2	0,9
3	28	16,7	51,7	15,4	14,0	29,4	1,1	1,1
3	26	13,3	48,5	18,9	17,2	36,1	1,1	0,9
11	28	17,0	50,0	7,4	22,9	30,3	1,3	1,3

Mittels ERD kann auch ein Tiefenprofil der Elementkonzentration bestimmt werden. Ein solches Tiefenprofil ist in Abbildung 50 für eine Ti-Zr-C-H Schicht gezeigt, die bei einem Reaktivgasfluss von 28 sccm Methan an der Probenposition 11 vor dem segmentierten Target abgeschieden wurde. Die Tiefe ist dabei als Atome pro Fläche angegeben. Sie wird über den Energieverlust des gestreuten Ions bestimmt. Über die (lokale) Dichte kann sie in eine Länge überführt werden. Das gezeigte Tiefenprofil entspricht einer Tiefe von etwa 100 nm. An der Oberfläche ist eine deutlich erhöhte Sauerstoffkonzentration zu erkennen. Anschließend fällt die Sauerstoffkonzentration schnell auf Werte von etwa 1,3 At.-% ab. Diese Konzentration ist mit Ausnahme der Oberfläche in der gesamten Schicht konstant. Es lässt sich daraus schließen, dass die Oxidation der Oberfläche erst nach dem Beschichtungsprozess stattfindet.

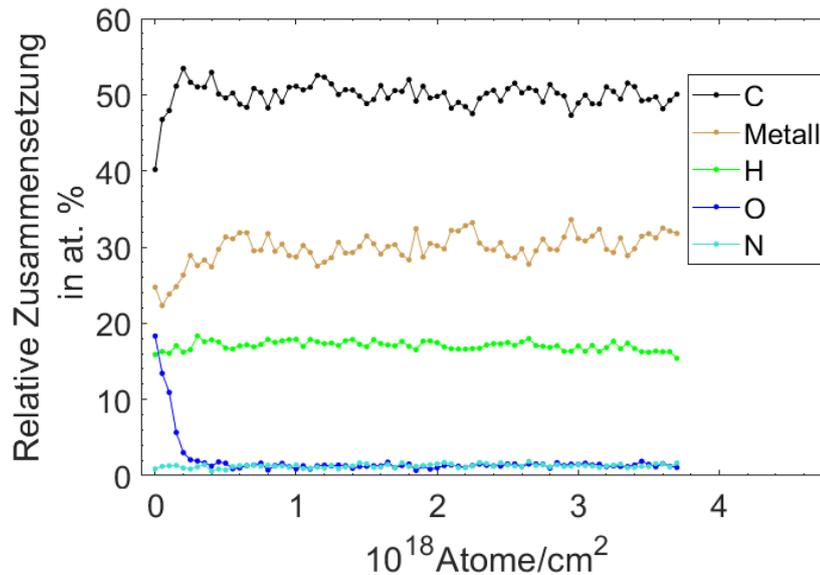


Abbildung 50: ERD-Tiefenprofil der Messung an einer Ti-Zr-C-H-Schicht, hergestellt mit 200 sccm Ar und 28 sccm Methan in Probenposition 11. Die Erhöhung der Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche der Schicht (links) ist deutlich erkennbar. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{HIPIMS} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{On} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{Off} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 28 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{Sub} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 11)

Da man mittels ERD insbesondere die obersten 500 nm einer Schichtoberfläche untersuchen kann, wurde zusätzlich eine AES-Untersuchung verwendet, um die chemische Zusammensetzung einer Schicht bezüglich ausgewählter Elemente bis zum Substrat zu analysieren. Die Information der Auger-Elektronen kommt bei dieser Messung aus einer Tiefe von 2 nm bis 3 nm. Um ein Tiefenprofil zu erstellen, wurde nun mittels Zerstäubung die Schicht schrittweise abgetragen und eine AES-Messung angefertigt. Das resultierende AES-Tiefenprofil einer Schicht des Beschichtungsversuchs bei 28 sccm Methan und 200 sccm Ar ist in Abbildung 51 gezeigt. Nach einer langen Zerstäubungszeit ist die Schicht komplett abgetragen und das Substrat wird vermessen. Da nur das Substrat Wolfram enthält, ist die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht nach einer Zerstäubungszeit von über 380 min zu erkennen. Dort ist die Sauerstoffkonzentration besonders hoch. Dies lässt darauf schließen, dass der Ätzvorgang entweder nicht ausreichend war oder dass die Einstellung der Beschichtungsparameter zu lange dauerte. In dieser Zeit war kein Plasma vorhanden und die Substratoberfläche konnte sich mit Restsauerstoff belegen. Es folgt die metallische Schicht mit erhöhten Titan- und Zirkoniumanteilen. In der Gradienten-Schicht steigt der Kohlenstoffgehalt mit steigendem Methan-Reaktivgasfluss und die Konzentration der Metalle nimmt ab. Über den gesamten Schichtquerschnitt sind dann die Konzentration der Elemente Titan, Zirkonium und Kohlenstoff konstant. Der Sauerstoffgehalt fällt in Substratnähe schnell ab, ist innerhalb der Schichten dann konstant. Direkt an der Oberfläche steigt die Sauerstoffkonzentration stark. Dies ist in Übereinstimmung mit den ERD-Messungen.

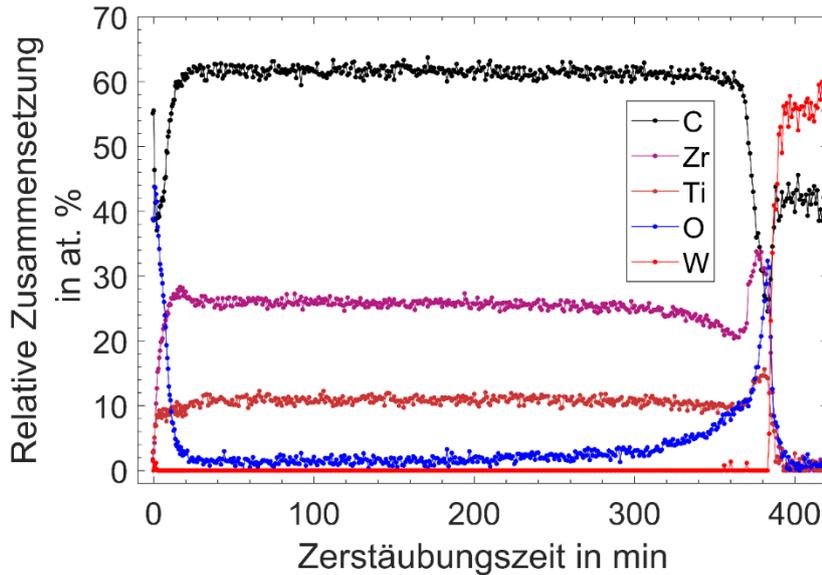


Abbildung 51: AES-Tiefenprofil der Elementkonzentration einer Ti-Zr-C-H-HiPIMS-Schicht, die bei 200 sccm Ar und 28 sccm Methan in Probenposition 11 vor dem segmentierten Ti/Zr-Target abgeschieden wurde. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 28 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 11)

## 4.5.2. Raman-Spektroskopie

Mit der Raman-Spektroskopie können Schwingungszustände im Festkörper, die auf Bindungsverhältnisse zurückführbar sind, in den Schichten analysiert werden. Die Messergebnisse von HiPIMS-Schichten im System Ti-Zr-C-H werden im Folgenden diskutiert. Die verschiedenen Spektren haben unterschiedliche Charakteristika. Exemplarisch sind die Raman-Spektren der Messung einer Schicht mit niedrigstem Reaktivgasfluss von 20 sccm bei niedrigstem Titan zu Zirkonium Verhältnis (Ti: 9,9 At.-%, Zr: 38,8 At.-%, C: 42,4 At.-%) und der Messung einer Schicht mit höchstem Reaktivgasfluss von 28 sccm bei höchstem Titan zu Zirkonium Verhältnis (Ti: 18,5 At.-%, Zr: 11,9 At.-%, C: 50,0 At.-%) in Abbildung 52 gezeigt. In allen Messungen waren die Signale der Schwingungen, die auf Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen zurückführbar sind, sowie Schwingungen, die von Metall-Kohlenstoff-Bindungen zurückführbar sind, feststellbar. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Schwingungen zeigten sich im sogenannten D- und G-Band. Beide Bänder ließen sich erfolgreich mittels einer Gaußkurve annähern. Die Mittelpunkte liegen dabei bei Werten um  $1357 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ ) (D-Band) und bei  $1555 \text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 50 \text{ cm}^{-1}$ ) (G-Band). Über die unterschiedlichen Titan zu Zirkonium Verhältnisse und bezüglich unterschiedlicher Reaktivgasflüsse lassen sich keine Tendenzen bezüglich Position oder Breite der D- und G-Bänder feststellen. Lediglich die Intensität der Banden in Schichten, die bei höheren Reaktivgasflüssen abgeschieden wurden, waren etwas höher. Dies liegt am höheren Kohlenstoffgehalt und dem deutlich ausgeprägteren amorphen Kohlenstoffnetzwerk. Die

Form entspricht dabei der Form, die bereits in Abschnitt 4.3.2 im System Ti-C-H identifiziert wurde. Es ist somit davon auszugehen, dass das amorphe Kohlenstoffnetzwerk sehr ähnlich ist. Einschränkend ist an dieser Stelle anzumerken, dass die Intensität der Schwingungen von Metall-Kohlenstoff-Bindungen auch bei steigenden Reaktivgasflüssen steigt, obwohl der absolute Metallanteil der Proben abnimmt. Die Intensitätssteigerungen könnten also auch auf eine unterschiedliche Ausbreitung des Laserlichts in der Probe (Veränderung von Absorption und Reflektivität) hinweisen.

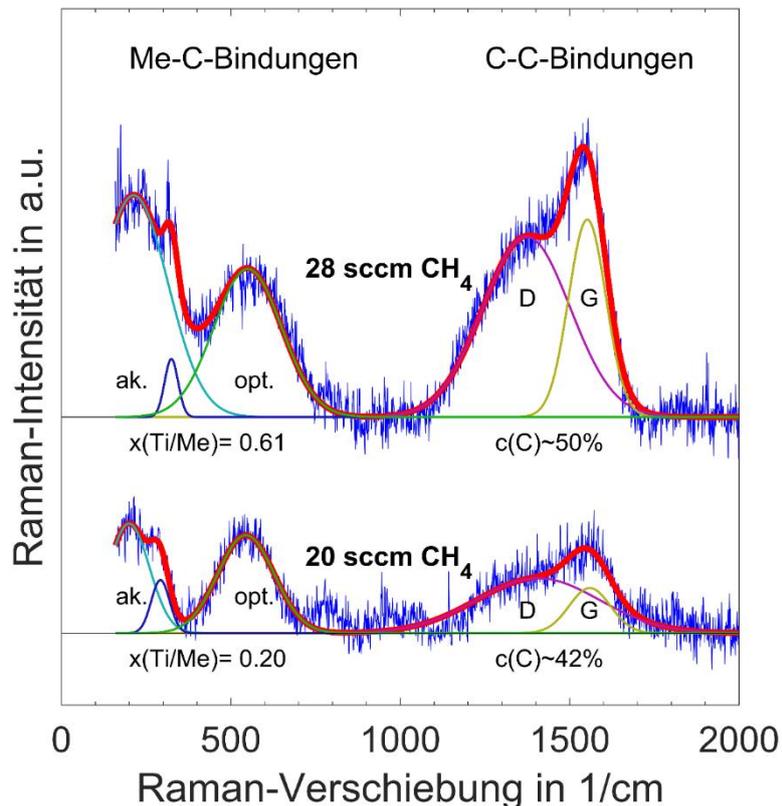


Abbildung 52: Raman-Spektren zweier HiPIMS-Schichten im System Ti-Zr-C-H: Das untere Spektrum stammt von einer Schicht hergestellt bei 200 sccm Ar und einem Reaktivgasfluss von 20 sccm Methan. (Ti: 9,9 At.-%, Zr: 38,8 At.-%, C: 42,4 At.-%) Der Reaktivgasfluss bei der Herstellung der Schicht, deren Spektrum darüber zu sehen ist, lag bei 28 sccm Methan (200 sccm Ar). (Ti: 18,5 At.-%, Zr: 11,9 At.-%, C: 50,0 At.-%). Veröffentlicht in [135]. (Herstellungsparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm und 28 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 1 und 13)

Die Schwingungen, die zu Metall-Kohlenstoff-Banden gehören, sind bei geringen Wellenzahlen des Raman-Spektrums zu finden. Die Positionen liegen dabei zwischen jenen, welche für Zirkoniumcarbid und Titancarbid in der Literatur zu finden sind. Siehe dazu auch Tabelle 8.

Nach [137] handelt es sich dabei um  $A_{1g} + 4/3 E_g$  - Schwingung. Die Position unterscheidet sich systematisch in den Proben. Dies wird in Abbildung 53 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Signal-Position insbesondere von den Metallverhältnissen (Titan/Titan+Zirkonium) abhängt. Mit steigendem Titananteil verschiebt sich die Position des ersten, transversal

akustischen Signals von  $255\text{ cm}^{-1}$  nach  $201\text{ cm}^{-1}$  (jeweils Probenposition für Schichten in Probenposition 1). Die in schwarz dargestellte Gerade zwischen den Literaturwerten von Titancarbid und Zirkoniumcarbid ergibt sich aus der Linearkombination. Die gemessenen Werte der Proben, hergestellt mit einem Reaktivgasfluss von 20 sccm Methan und 200 sccm Ar, liegen dieser Linearkombination am nächsten. Mit steigendem Reaktivgasfluss und somit steigendem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt der Proben ist die Abweichung größer. Einen Einfluss auf diese Verschiebung könnte auch die unterschiedliche Korngröße, unterschiedliche Defekte oder die Schwierigkeiten der Hintergrundbestimmung am unteren Ende des Spektrums haben. Das Messgerät kann bauteilbedingt erst ab  $160\text{ cm}^{-1}$  das Spektrum aufzeichnen. Da dort allerdings schon die untere Flanke des ersten Metall-Kohlenstoff-Signals (transversal akustisch) zu finden ist, lässt sich der Hintergrund nicht klar bestimmen und wird daher als linear angenommen.

*Tabelle 8: Literaturwerte der Raman-Banden in Titancarbid und Zirkoniumcarbid. Die experimentellen Literaturwerte stammen aus [136] und sind in Übereinstimmung mit weiteren Messungen an Titancarbid in [137] und Zirkoniumcarbid in [138]. Die zum Vergleich angegebenen gemessenen Werte aus dieser Arbeit stammen von einer Ti-Zr-C-H-Schicht des HiPIMS-Beschichtungsversuchs bei 20 sccm CH<sub>4</sub> und 200 sccm Ar in Probenposition 13.*

Bandenbezeichnung		Titancarbid	Zirkonium-carbid	Gemessene Bande
akustisch	transversal	$288\text{ cm}^{-1}$ [136]	$204\text{ cm}^{-1}$ [136]	$200\text{ cm}^{-1}$
	longitudinal	$386\text{ cm}^{-1}$ [136]	$275\text{ cm}^{-1}$ [136]	$293\text{ cm}^{-1}$
optisch	transversal	$580\text{ cm}^{-1}$ [136]	$515\text{ cm}^{-1}$ [136]	$545\text{ cm}^{-1}$
	longitudinal	$670\text{ cm}^{-1}$ [136]	$600\text{ cm}^{-1}$ [136]	

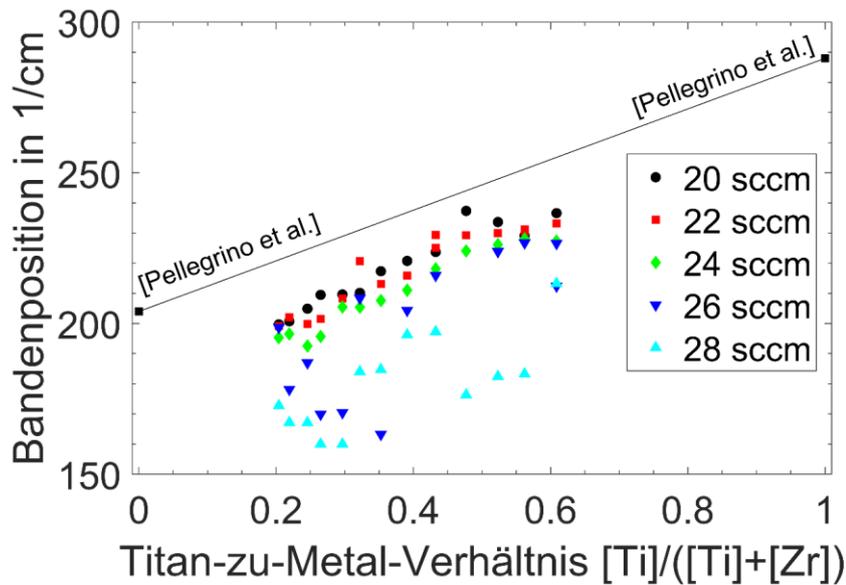


Abbildung 53: Vergleich der für die Ti-Zr-C-H-Schichten gemessenen Positionen der transversal akustischen Schwingungsbanden in den Raman-Spektren der Schichten mit Literaturwerten des Titancarbids und Zirkoniumcarbids [136]. Die gemessenen Werte folgen der Linearkombination (schwarze Linie) zwischen Titan- und Zirkoniumcarbids mit einer konstanten Abweichung. Die Abweichung nimmt mit steigendem Reaktivgasfluss zu. Veröffentlicht in [135]. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HIPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm bis 28 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 1-13)

### 4.5.3. Röntgendiffraktometrie

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen in Abhängigkeit der Metallverhältnisse (Titan zu Zirkonium) diskutiert, bevor anschließend die Abhängigkeit zum Kohlenstoffgehalt betrachtet wird. Es werden also zunächst Schichten eines Beschichtungsversuchs mit 13 unterschiedlichen Titan zu Zirkonium Verhältnissen erläutert, bevor anschließend der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Beschichtungsversuchen bzw. Reaktivgasflüssen bei einem festen Titan zu Zirkonium Verhältnis gezogen wird.

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsuntersuchungen des Beschichtungsversuchs bei 20 sccm Methan und 200 sccm Ar sind in Abbildung 54 zu sehen. Da die verschiedenen Schichten eine Dicke von etwa 3  $\mu\text{m}$  bis 5  $\mu\text{m}$  haben und somit von der Röntgenstrahlung durchdrungen werden können, sind die 2 Positionen der Reflexe der kristallinen Phasen WC des Hartmetallsubstrats (WC-Co) mit der größten Intensität mit gepunkteten Linien gekennzeichnet. Die farbigen, senkrechten Linien markieren die Positionen der Reflexe des Titancarbids und des Zirkoniumcarbids aus der Literatur [50] [51]. Die gemessenen Daten sind im Winkelbereich von  $30^\circ$  bis  $42,5^\circ$  ( $2\theta$ ) ohne Hintergrundabzug, Rachinger-Korrektur und Glättung als Rohdaten aufgezeigt. Mit der unterschiedlichen Färbung der individuellen Daten werden die individuell unterschiedlichen Zusammensetzungen der Schichten (blau:

titanreich, rot: zirkoniumreich) und die Position der jeweiligen Probe in Relation zum segmentierten Target verdeutlicht. In allen 13 Messungen sind XRD-Signale bei  $31,5^\circ$  und  $35,6^\circ$  zu erkennen. Diese entsprechen den (001) und (100) Reflexen des hexagonalen Wolframcarbids Substrats. Neben diesen Substratsignalen lassen sich in allen Messkurven zwei weitere Signale identifizieren, die eindeutig den jeweiligen Schichten zugeordnet werden können. Diese Schichten enthalten somit alle kristallinen Phasen. In der Abbildung sind die Maxima der Beugungsreflexe mittels gestrichelter Linien verbunden. Die Signale sind deutlich breiter als die XRD-Signale des Substrats, was auf eine deutlich kleinere Korngröße der Kristallite der Schichten schließen lässt. Das Verhältnis von  $d_{111}$  und  $d_{200}$  entspricht einem kfz-Kristall. Beide Signale jeder Schicht passen somit zu einer kubisch flächenzentrierten Phase. Es lässt sich in jeder Probe ausschließlich eine kristalline Phase finden, d.h. es ist in den Schichten keine Phasenseparation feststellbar. Es handelt sich somit um einen Titan-Zirkonium-Carbid Mischkristall. Die Position dieser Signale bzw. die Netzebenenabstände in der Probe sind abhängig vom Titan zu Zirkonium Verhältnis. Eine Analyse dieser Netzebenenabstände bzw. der daraus resultierenden Gitterkonstanten im Vergleich mit der Vegard'schen Regel erfolgt in Kapitel 5.4.

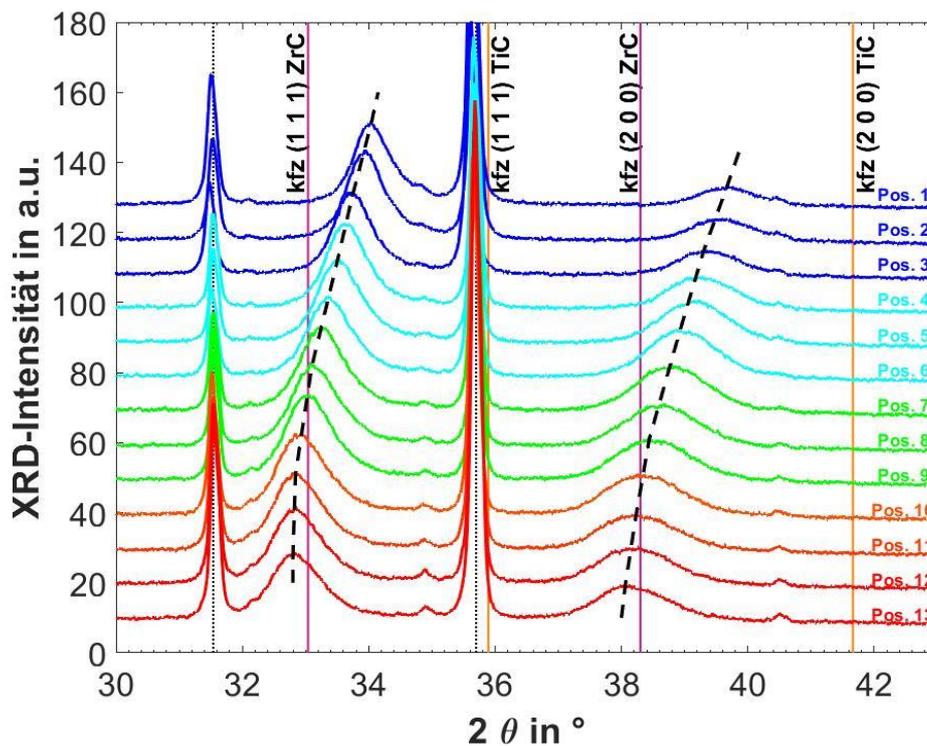


Abbildung 54: XRD-Diffraktogramme von Ti-Zr-C-H HiPIMS-Schichten hergestellt mit einem Argon Gasfluss von 200 sccm und einem  $\text{CH}_4$ -Reaktivgasfluss von 20 sccm. Neben Reflexen des Substrats (gepunktete Linien) sind die Literaturpositionen der Reflexe des Titan- und Zirkoniumcarbids farblich eingezeichnet [51] [50] (Linien in violetter und oranger Farbe). Die Positionen der Maxima der Beugungsreflexe der Schichten sind mittels gestrichelter Linien markiert. Die Reflexposition korreliert mit der Probenposition. Veröffentlicht in [135]. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 1-13)

Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsmessungen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt der Schichten, also zwischen verschiedenen Beschichtungsversuchen mit unterschiedlichen Reaktivgasflüssen ist in Abbildung 55 zu sehen. Wiederum sind die Positionen der Reflexe der kristallinen Phasen des Substrats mit einer gepunkteten Linie markiert. Zusätzlich sind die Literaturwerte der Carbide (TiC und ZrC) gezeigt. Die gezeigten Diffraktogramme stammen von Schichten, die auf Probenposition 4 hergestellt wurden. Demnach haben sie alle ein Titan zu Zirkonium Verhältnis von etwa 1 zu 1 und unterscheiden sich somit insbesondere im Kohlenstoffgehalt der Schichten. Das Diffraktogramm einer Schicht mit dem geringsten  $\text{CH}_4$ -Reaktivgasfluss (20 sccm) und einem Kohlenstoffgehalt von 42,4 At.-% ist als unterstes aufgezeigt. Mit steigendem Reaktivgasfluss nimmt der Kohlenstoffgehalt bis auf 51,7 At.-% bei 28 sccm zu. Das Diffraktogramm dieser Schicht ist als oberstes zu finden. Die zwei Reflexe der Schicht sind bei einem  $\text{CH}_4$ -Gasfluss von 20 sccm deutlich ausgeprägt. Auch Schichten mit höherem Kohlenstoffgehalt zeigen diese Reflexe. Die Position ist dabei identisch mit der Position der Reflexe bei 20 sccm  $\text{CH}_4$ . Es handelt sich wiederum auch hier um einen kfz-(Ti,Zr)C-Mischkristall. Mit steigendem Reaktivgasfluss sind die Reflexe weniger ausgeprägt und insbesondere die Halbwertsbreite nimmt deutlich zu.

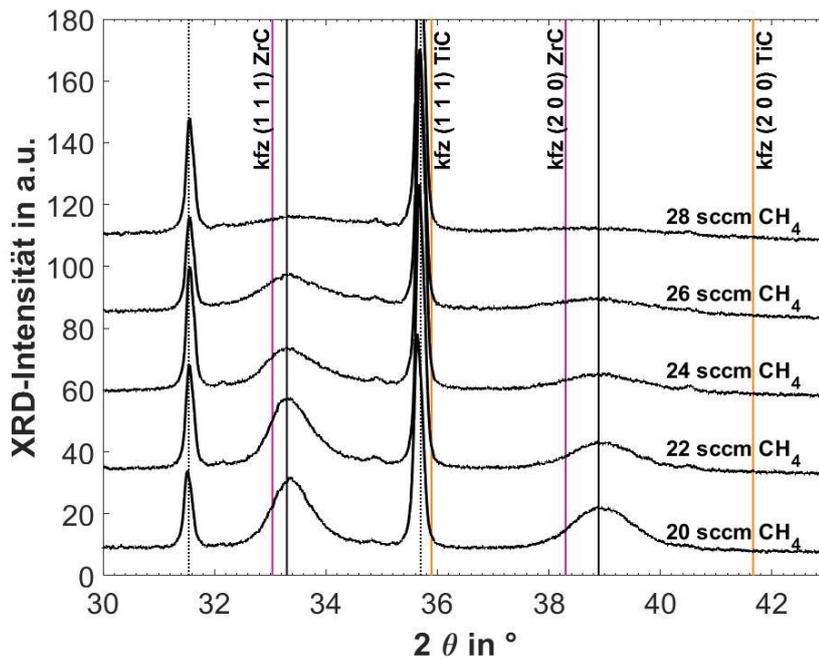


Abbildung 55: XRD-Diffraktogramme von Ti-Zr-C-HiPIMS-Schichten, hergestellt bei unterschiedlichen  $\text{CH}_4$ -Reaktivgasflüssen und einem konstanten Ar-Gasfluss von 200 sccm. Alle Diffraktogramme stammen von Schichten, welche an Probenposition 4 hergestellt wurden. Wie zuvor sind Substratreflexe (gepunktete, schwarze Linie) und Literaturwerte (farblich, violett und orange) gekennzeichnet [51] [50]. Die Maxima der zwei Beugungsreflexe pro Schicht sind mittels durchgezogener, schwarzer Linie markiert. Die Reflexposition ist unabhängig vom Reaktivgasfluss während der Beschichtung. Die Halbwertsbreite nimmt mit steigendem Reaktivgasfluss zu. Veröffentlicht in [135]. (Herstellungsparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{on}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm bis 28 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

Bei einem Reaktivgasfluss von 28 sccm ist eine Identifikation dieser beiden Reflexe deutlich erschwert. Diese Schichten können somit als röntgenamorph bezeichnet werden. Die Untersuchung mittels TEM in Kapitel 3.4.3 dient zur weiteren Aufklärung der Mikrostruktur. Die Halbwertsbreite der gemessenen Beugungsreflexe der Schichten korreliert mit der Korngröße der Kristallite innerhalb der Schicht. Mit der Scherer Formel lässt sich die minimale Kristallitgröße aus der Breite der Reflexe abschätzen. Die Bearbeitungsschritte dazu waren: Hintergrundabzug, Rachinger-Korrektur und Glättung. Anschließend konnten die Halbwertsbreiten bestimmt werden. Unter Berücksichtigung der Geräteverbreiterung, welche mittels eines Silizium-Einkristall bestimmt wurde, [139] ergeben sich minimale Korngrößen von etwa 10 nm für Schichten, hergestellt mit einem CH<sub>4</sub>-Reaktivgasfluss von 20 sccm und 200 sccm Ar. Bei höheren Reaktivgasflüssen nimmt die minimale Korngröße bis auf etwa 3 nm ab. Die Bestimmung der minimalen Korngröße ist dabei insbesondere bei hohen Reaktivgasflüssen aufgrund des nicht eindeutigen Hintergrundabzugs erschwert und muss somit mit Vorsicht betrachtet werden.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass in allen Schichten XRD-Signale einer einphasigen, kubisch flächenzentrierten Phase zu finden sind. Es handelt sich um (Ti,Zr)C<sub>1-δ</sub>-Mischkristalle. Die XRD-Signalposition ist dabei nur abhängig vom Titan zu Zirkonium Verhältnis und unabhängig vom Kohlenstoffgehalt der Schicht. Die Korngröße der Kristallite der Schicht ist hingegen unabhängig vom Titan zu Zirkonium Verhältnis und korreliert mit dem Kohlenstoffgehalt der Schichten in der Art, dass mit steigendem Kohlenstoffgehalt die Korngröße abnimmt.

#### 4.5.4. Elektronenmikroskopie

Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie können hochaufgelöste Bilder der Schichten der Proben bis in den Nanometerbereich aufgenommen werden. Insbesondere mit der hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopie lassen sich somit Aussagen zur Mikrostruktur insbesondere der kristallinen Phasen treffen.

Da die Vorbereitung der Proben für eine Aufnahme im Transmissionselektronenmikroskop sehr aufwändig ist, wurden nur ausgewählte Proben mit dieser Methode untersucht. Um wiederum die beiden Indikatoren der chemischen Zusammensetzung (Titan zu Zirkonium Verhältnis und Metall zu Kohlenstoff) betrachten zu können, wurden drei Proben mit gleichem Titan zu Zirkonium Verhältnis und unterschiedlichem Kohlenstoffgehalten und zusätzlich eine Probe mit verändertem Titan zu Zirkonium Verhältnis (und gleichen Kohlenstoffgehalt) ausgewählt. An Probenposition 4 ist der Titan- und Zirkoniumgehalt der Schichten etwa gleich. Da dort eine Phasenseparation thermodynamisch eher wahrscheinlich ist (siehe 2.5), wurden die Proben dieser Position für die TEM-Messung ausgewählt. Als Vergleich, insbesondere bezüglich des Wachstums bei unterschiedlichem Titan zu Zirkonium Verhältnis, wurde zusätzlich eine Probe der Position 12 (hoher Zirkoniumgehalt) untersucht.

In Abbildung 56 und Abbildung 57 sind TEM-Aufnahmen einer Schicht des Beschichtungsversuchs bei 20 sccm Methan (und 200 sccm Argon) von Probenposition 4 zu finden. Die chemische Zusammensetzung dieser Schicht ist folgende: Wasserstoff 6,6 At.-%; Kohlenstoff 42,4 At.-%; Titan 23,2 At.-%; Zirkonium 25,5 At.-%. In Abbildung 56 ist die Hellfeldaufnahme auf der linken Seite mit der entsprechenden Dunkelfeldaufnahme des gleichen Probenausschnitts auf der rechten Seite kombiniert. Die Schicht ist homogen und zeigt eine dichte Struktur. Durch die Kombination beider Aufnahmen aus der Probenmitte lassen sich säulenförmige Kristallkörner vermuten, welche eine Länge senkrecht zur Oberfläche von  $> 250$  nm und Breiten von 20 nm bis 30 nm zeigen. Dies wird durch die in Abbildung 57 gezeigten Aufnahmen bestätigt. Auf der linken Seite der Abbildung ist eine HR-TEM Aufnahme und auf der rechten Seite ein TEM-Beugungsbild zu finden. Auch hier sind beide Aufnahmen von der Mitte der Schicht angefertigt.

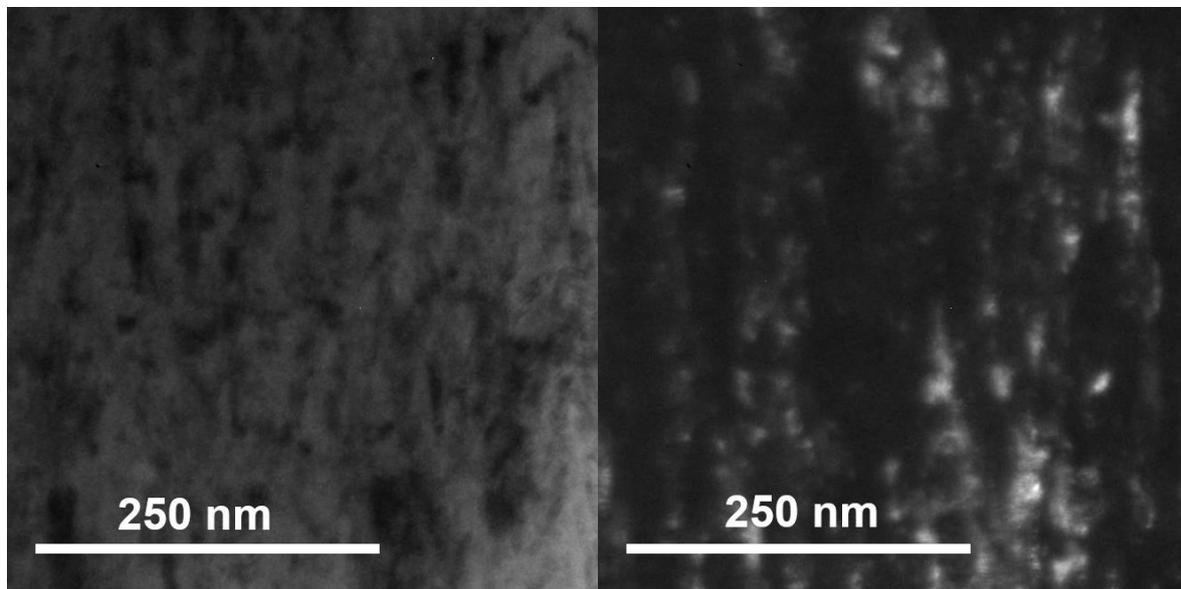


Abbildung 56: TEM-Aufnahmen einer Schicht mit 42,4 At.-% Kohlenstoff (Ti: 23,2 At.-%, Zr: 25,5 At.-%). Die Hellfeldaufnahme (links) und die Dunkelfeldaufnahme (rechts) zeigen den gleichen Ausschnitt der Schicht. Es sind längliche Strukturen senkrecht zur Schichtoberfläche (oberhalb des Bildes) erkennbar. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HIPIMS}} = 2$  kW,  $T_{\text{On}} = 50$   $\mu$ s,  $T_{\text{Off}} = 1450$   $\mu$ s, 200 sccm Ar, 20 sccm CH<sub>4</sub>, 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150$  °C, ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

Die Durchmesser der ersten drei Ringe liegt bei  $7,28$  nm<sup>-1</sup> (1.Ring),  $8,394$  nm<sup>-1</sup> (2.Ring) und  $11,88$  nm<sup>-1</sup> (3.Ring). Die Berechnung der Quotienten ergibt Werte von 1,153 (Verhältnis 2. Zum 1. Ring) und 1,633 (Verhältnis 3. Zum 1. Ring). Diese entsprechen nahezu exakt den theoretischen Werten für ein kubisch flächenzentriertes Gitter von 1,155 und 1,63. Es lässt sich somit folgern, dass die Untersuchung mittels TEM für diese Schicht eine einphasige, kubisch-flächenzentrierte Struktur zeigt. Die Intensitätsschwankungen auf den Ringen lassen auf eine Vorzugsrichtung und somit eine Textur der Körner schließen. Die Beugungsringe höherer Ordnung haben geringere Intensitäten, lassen sich aber dennoch erkennen. Mittels TEM-Beugung lässt sich eine Gitterkonstante bestimmen. Diese hat

allerdings methodenbedingt größere Unsicherheiten als die Gitterkonstantenbestimmung mittels XRD. Die aus den Ringen bestimmte Gitterkonstante liegt mit 0,476 nm im Rahmen der Messunsicherheit im Bereich derer, welche mittels XRD zu 0,46 nm bestimmt wurde.

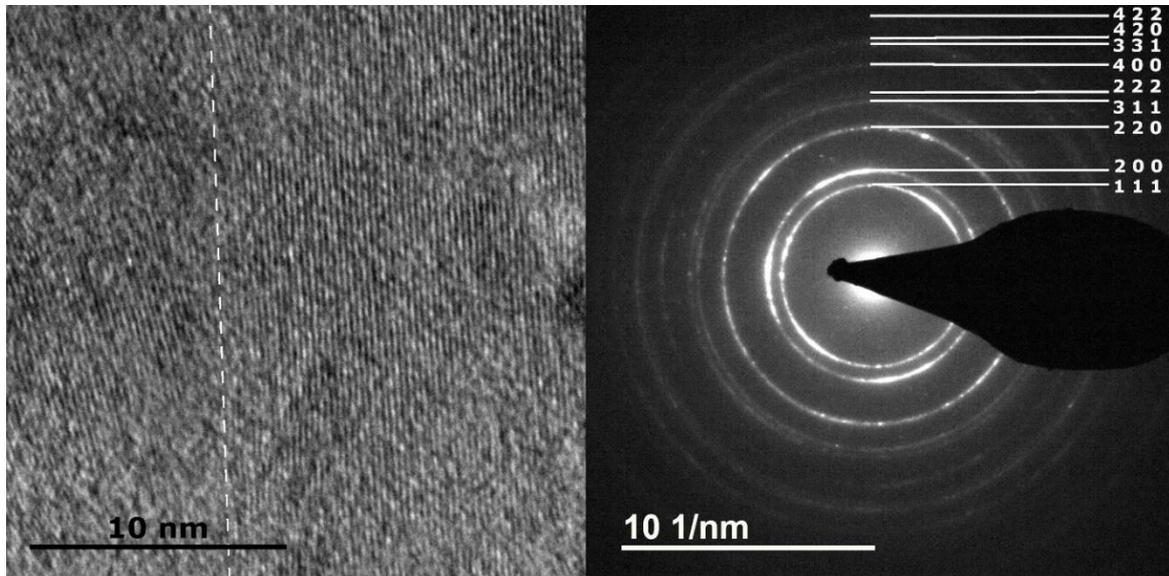


Abbildung 57: TEM-Aufnahmen einer Schicht mit 42,4 At.-% Kohlenstoff (Ti: 23,2 At.-%, Zr: 25,5 At.-%). Auf der linken Seite ist ein HR-TEM-Bild gezeigt. Eine Korngrenze wurde mittels gestrichelter Linie gekennzeichnet. Das Beugungsbild rechts zeigt ausgeprägte, kontinuierliche Ringe einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur zugeordnet werden können. Die Ringe weisen ungleichmäßige Intensitätsverteilungen auf, was auf eine Textur schließen lässt. Veröffentlicht in [135]. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HIPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ ,  $200 \text{ sccm Ar}$ ,  $20 \text{ sccm CH}_4$ ,  $0,4 \text{ Pa}$ ,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

Das HR-TEM Bild zeigt nur kristalline Bereiche. In der Aufnahme sind zwei Körner an den unterschiedlichen Richtungen zu erkennen. Die Korngrenze ist mittels gestrichelter Linie markiert. Die Körner der Probe haben Breiten von etwa 20 nm - 30 nm (siehe Dunkel- bzw. Hellfeldaufnahme, Abbildung 56). Mit dieser Größe liegen sie im Bereich der Breite, welche vom Elektronenstrahl passiert werden kann. Es ist somit unwahrscheinlich, dass in einer teilkristallinen Probe die Körner immer entsprechend passend orientiert sind, um im HR-TEM sichtbar zu sein. Somit lässt sich aus der Tatsache, dass im TEM-Bild nur kristalline Bereiche erkennbar sind und das Beugungsbild keine diffusen Ringe, welche auf amorphe Bereiche schließen lassen würden, schließen, dass die untersuchte Schicht voll kristallin ist.

Die Grenzfläche zum Substrat ist in Abbildung 58 gezeigt. Hellfeld- (links) und Dunkelfeldaufnahme (rechts) wurden an der gleichen Position der TEM-Probe aufgenommen. Im Hellfeldbild ist über dem dunklen Substrat (unterer Bildrand) eine helle Schicht von etwa 10 nm bis 15 nm Dicke erkennbar. In dieser Schicht lassen sich keine Strukturen erkennen. Es sollte sich um eine amorphe Schicht handeln, da im Dunkelfeldbild keine hellen Bereiche erkennbar sind. Diese Schicht ist dicht und zeigt keine Delamination. Sowohl am Übergang vom Substrat zur amorphen Schicht als auch von dieser zur

eigentlichen Schicht ist ein Saum erkennbar, der präparationsbedingt sein kann. Über der amorphen Schicht (10 nm bis 15 nm) findet sich anschließend für die darauffolgenden 3,1  $\mu\text{m}$  im Vergleich zu dieser Zwischenschicht eine leicht dunklere Schicht. In dieser lassen sich die oben besprochenen länglichen Strukturen erkennen, welche dort eindeutig als Körner identifiziert wurden.

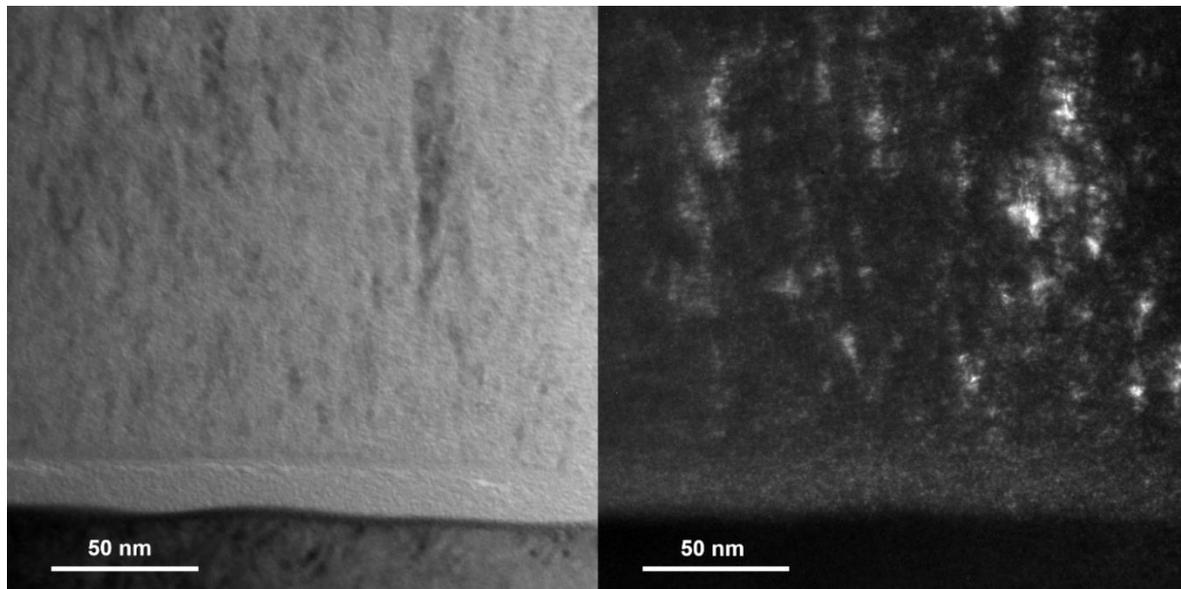


Abbildung 58: Kombinierte TEM-Aufnahme der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat einer Schicht mit 42,4 At.-% Kohlenstoff (Ti: 23,2 At.-%, Zr: 25,5 At.-%). Die Hellfeld- (links) und Dunkelfeldaufnahmen (rechts) wurden von derselben Stelle angefertigt. Eine amorphe Zwischenschicht ist deutlich erkennbar. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HIPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

Als nächstes werden die Untersuchungen der Schicht, die mit einem Reaktivgasfluss von 24 sccm Methan, bei einem gleichbleibenden Argon-Gasfluss von 200 sccm abgeschieden wurde, vorgestellt. Damit das Titan zu Zirkonium Verhältnis identisch zur zuvor vorgestellten Probe ist, wurde die Schicht von Probenposition 4 ausgewählt. Diese Schicht hatte folgende elementare Zusammensetzung: Wasserstoff 8,0 At.-%; Kohlenstoff 44,7 At.-%; Titan 21,4 At.-%; Zirkonium 23,5 At.-%.

In Abbildung 59 ist eine TEM-Hell- (links) und Dunkelfeldaufnahme (rechts) gezeigt. Die Schicht ist homogen und dicht. Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Aufnahmen der Probe sind die Kristallkörner hier deutlich kleiner. Des Weiteren ist es schwer nur mit den TEM-Aufnahmen das Wachstum zu bewerten. Besser geeignet sind Bilder mittels Rasterelektronenmikroskop, aufgenommen an einer Bruchkante. REM-Bilder der Bruchkante einer solchen Schicht sind in Abbildung 60 gezeigt. Hier ist der säulenförmige Charakter der Körner erkennbar.

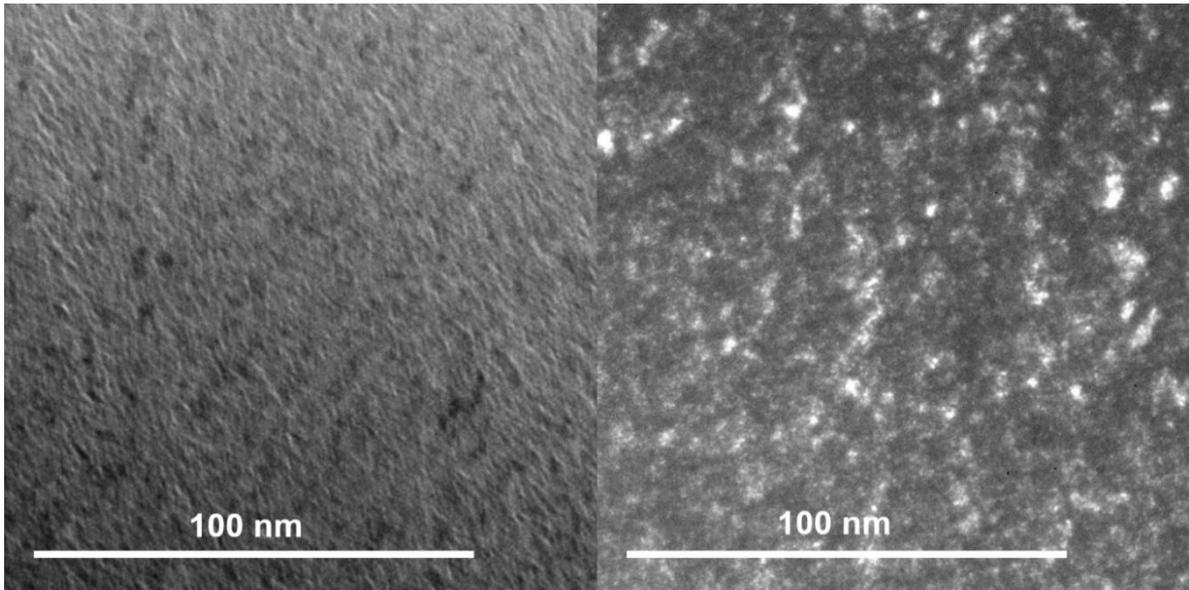


Abbildung 59: TEM-Bilder der Probe mit 46,8 At.-% Kohlenstoff (Ti: 19,3 At.-%, Zr: 21,2 At.-%). Das Hellfeldbild (links) und das Dunkelfeldbild (rechts) zeigen feinere Strukturen als in der Probe mit 42,4 At.-% Kohlenstoff. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HIPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 24 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

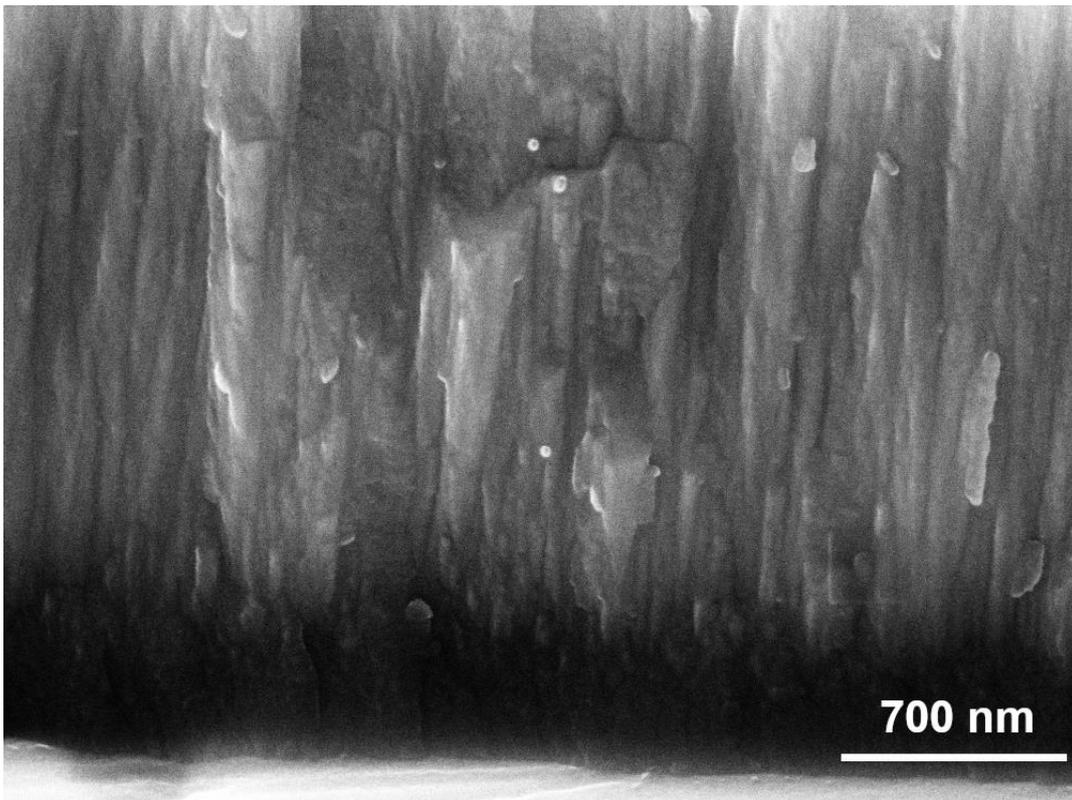


Abbildung 60: REM-Aufnahme einer Bruchkante einer HiPIMS-Schicht im System Ti-Zr-C-H mit 46,8 At.-% Kohlenstoff (Ti: 19,3 At.-%, Zr: 21,2 At.-%). Die REM-Aufnahme verdeutlicht das säulenförmige Wachstum der Körner. Veröffentlicht in [135]. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HIPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 24 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

In Abbildung 61 ist die Hellfeldaufnahme (links) der Substrat-Schicht-Grenzfläche mit einer Grenzschicht erkennbar. Diese sollte aus der kurzen Unterbrechung im Prozess zwischen Ätzvorgang und Plasmazündung zur Schichtabscheidung resultieren. In der Dunkelfeldaufnahme dieser Probe, ebenfalls gezeigt in Abbildung 61 (rechts) ist die Grenzschicht amorph. Des Weiteren lässt sich erkennen, dass die Korngröße in der im vorherigen Abschnitt besprochenen Ti-Zr-C-H-Schicht in Richtung Substrat deutlich kleiner ist (zu Beginn <2 nm). Die Korngröße nimmt anschließend mit zunehmender Schichtdicke zu.

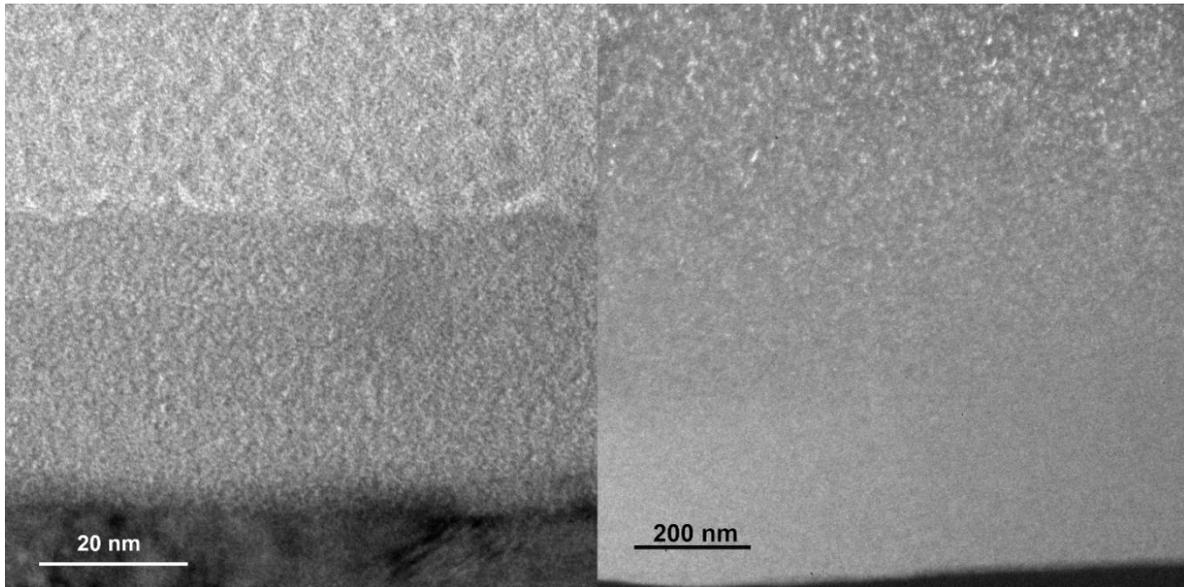


Abbildung 61: Hell- (links) und Dunkelfeldaufnahme (rechts) der Grenze zum Substrat einer Schicht mit 44,7 At.-% Kohlenstoff (Ti: 19,3 At.-%, Zr: 21,2 At.-%). Auch hier ist wiederum eine amorphe Grenzschicht erkennbar. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HIPIMS}} = 2\text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50\text{ }\mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450\text{ }\mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 24 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150\text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

Die in Abbildung 62 gezeigten Beugungs- und hochaufgelösten TEM-Aufnahmen erlauben die weitere Analyse. Die Beugung zeigt wiederum die kubisch-flächenzentrierte Kristallstruktur mit den gleichen Netzebenenabständen. Die Intensität ist bei allen Beugungsringen gleichmäßig verteilt, sodass keine Textur erkennbar ist. Aufgrund der kleineren Körner sind die Beugungsringe breiter. Das HR-TEM Bild zeigt verschiedene Körner, welche deutlich kleiner als in der Schicht zuvor sind. Mittels TEM lässt sich feststellen, dass ein großer Teil der Schicht kristallin ist. Ein kleiner Anteil könnte amorph sein.

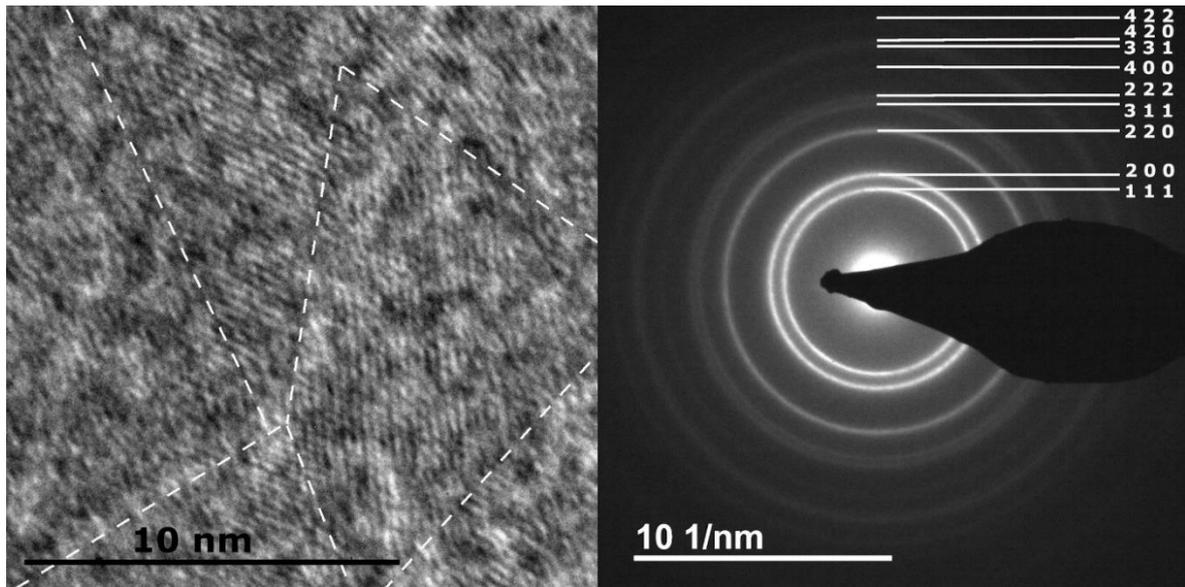


Abbildung 62: TEM-Bilder einer HIPIMS-Schicht im System Ti-Zr-C-H mit 44,7 At.-% Kohlenstoff (Ti: 19,3 At.-%, Zr: 21,2 At.-%). Im HR-TEM Bild links sind die Korngrenzen mittels gestrichelter Linie markiert. Das Beugungsbild rechts zeigt eine kubisch-flächenzentrierte kristalline Phase. Veröffentlicht in [135]. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{HIPIMS} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{On} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{Off} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 24 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{Sub} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

TEM-Aufnahmen einer Schicht, die mit dem höchsten Reaktivgasfluss von 28 sccm Methan und 200 sccm Argon abgeschieden wurde und das gleiche Titan zu Zirkonium Verhältnis aufweist, sind in Abbildung 63 zu sehen. Die Schicht hat eine elementare Zusammensetzung von: Wasserstoff 16,7 At.-%; Kohlenstoff 51,7 At.-%; Titan 14,1 At.-%; Zirkonium 15,4 At.-%. Auf der linken Seite ist dabei das HR-TEM Bild, in Kombination mit dem Beugungsbild auf der rechten Seite. Im Beugungsbild sind wiederum Beugungsringe, die einer kubisch-flächenzentrierten Struktur zugeordnet werden können, zu finden. Die Bestimmung der Gitterkonstanten ist aufgrund des deutlich schlechteren Signal zu Rausch Verhältnisses erschwert, aber im Rahmen des Fehlers entspricht sie der Gitterkonstante der Proben mit geringeren Reaktivgasflüssen. Eine Erklärung für das schlechte Signal zu Rausch Verhältnis ist in den hochaufgelösten Aufnahmen zu sehen. Die Körner sind nochmals deutlich kleiner als zuvor. Mit etwa 3 nm Korngröße sind sie außerdem deutlich kleiner als die Dicke, welche der Elektronenstrahl durchleuchten kann. In einer vollkristallinen Schicht würden sich somit mehrere Körner hintereinander befinden. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass es zu den Interferenzen in der HR-TEM-Aufnahme kommt. In der Aufnahme in Abbildung 63 sind Bereiche ohne kristalline Struktur zu erkennen. Ein signifikanter Anteil der Schicht ist somit amorph. Dies ist in Übereinstimmung mit dem schlechteren Signal zu Rauschen Verhältnis des Beugungsbildes.

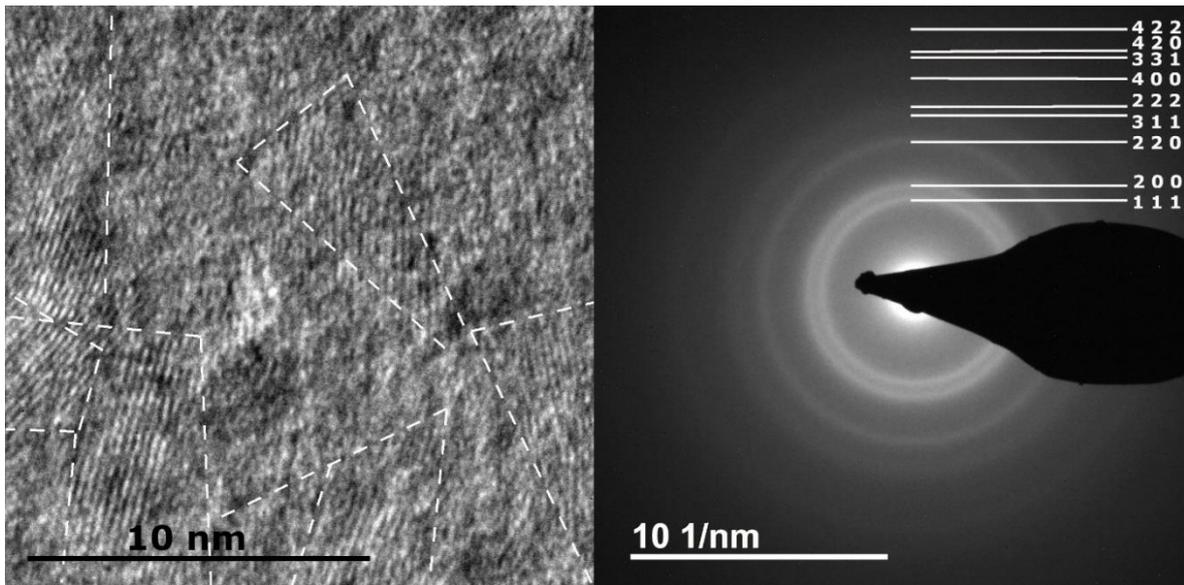


Abbildung 63: TEM-Aufnahmen einer HiPIMS-Schicht im System Ti-Zr-C-H mit 51,7 At.-% Kohlenstoff (Ti:14,1 At.-%, Zr: 15,4 At.-%). Im HR-TEM Bild sind Körner mittels gestrichelter Linie abgegrenzt. Das entsprechende Beugungsbild ist rechts zu sehen. Veröffentlicht in [135]. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 28 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

Die Zusammenstellung von Hellfeld- und Dunkelfeldaufnahme der Grenzfläche zum Substrat einer Schicht, hergestellt bei einem Reaktivgasfluss von 28 sccm, sind in Abbildung 64 zu finden. Um die Haftung der Schicht zu verbessern, wurde zunächst ohne  $\text{CH}_4$ -Reaktivgas beschichtet. Anschließend wurde der Reaktivgasfluss gleichmäßig auf 28 sccm gesteigert und dort bis zum Ende des Beschichtungsversuchs gehalten. Als Resultat wurde ein Schichtaufbau von Substrat/Metall/Gradienten-Schicht/Ti-Zr-C-H-Nanokomposit erwartet. In den in Abbildung 64 gezeigten TEM-Aufnahmen ist über dem Substrat zunächst eine amorphe Schicht, welche im Hellfeld heller zu sehen ist. Es folgt die dunklere Metallschicht, bevor es über die Gradienten-Schicht zum Nanokompositen kommt. Die Korngröße nimmt innerhalb der Gradienten-Schicht zu. Dies ist in der Dunkelfeldaufnahme erkennbar und war, da der Reaktivgasfluss dort geringer ist, auch zu erwarten. Die Korngröße ist im Nanokomposit kleiner. Alle Beschichtungsversuche wurden mit einer Rotation der Substrate durchgeführt. Diese Rotation ist insbesondere in der metallischen Schicht in den TEM-Aufnahmen erkennbar.

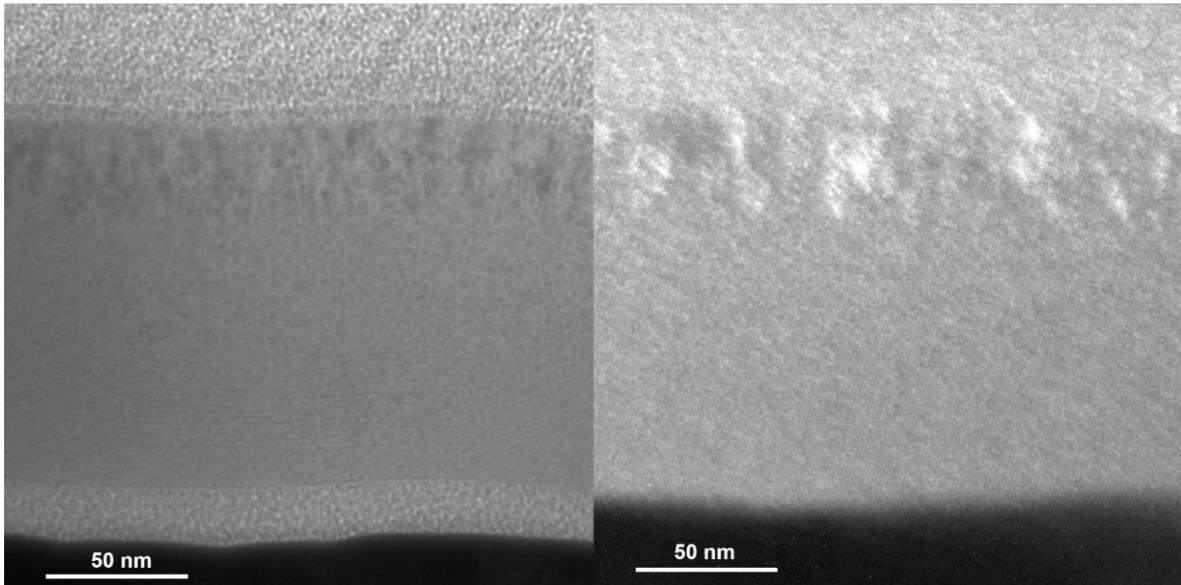


Abbildung 64: Hell- (links) und Dunkelfeldaufnahme (rechts) der Grenzfläche zum Substrat einer HiPIMS-Schicht im System Ti-Zr-C-H des Beschichtungsversuchs bei 28 sccm mit 51,7 At.-% Kohlenstoff (Ti: 14,1 At.-%, Zr: 15,4 At.-%). Als Haftvermittler wurden hier eine zusätzliche Metall- und eine Gradienten-Schicht verwendet. In der Hellfeldaufnahme ist wiederum eine amorphe Grenzschicht zum Substrat erkennbar. Dann zum Ende der Gradienten-Schicht hin ein Maximum der Korngröße hat, bevor sie im Nanokomposit wieder abnimmt. (Herstellungsparameter: TiZr-Target,  $P_{HiPIMS} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{On} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{Off} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 28 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{Sub} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

Um den Einfluss des Titan zu Zirkonium Verhältnisses auf den Schichtaufbau einzuschätzen, wurde eine TEM-Untersuchung an einer Schicht mit einem anderen Titan zu Zirkonium Verhältnis vorgenommen. Für diese Untersuchung wurde eine Probe des Beschichtungsversuchs bei 28 sccm Methan und 200 sccm Ar ausgewählt. Das Titan zu Zirkonium Verhältnis der Probe von Probenposition 12 unterscheidet sich deutlich und es sind keine Abschattungseffekte im Beschichtungsversuch zu erwarten. Die untersuchte Schicht hatte eine elementare Zusammensetzung von: Wasserstoff 17,0 At.-%; Kohlenstoff 50,0 At.-%; Titan 6,6 At.-%; Zirkonium 23,7 At.-%.

In Abbildung 65 ist die HR-TEM Aufnahme (links) mit dem Beugungsbild (rechts) kombiniert. Die Aufnahmen ähneln denen der zuvor untersuchten Schicht stark. Auch hier hat das Beugungsbild ein vergleichsweise schlechtes Signal zu Rausch Verhältnis. Wie zuvor liegt dies wahrscheinlich an den kleinen Körnern, welche wiederum etwa 3 nm Korngröße haben. Da in der Aufnahme wiederum nichtkristalline Bereiche sichtbar sind und die Korngröße klein gegenüber der vom Elektronenstrahl durchleuchtbaren Dicke ist, kann auf amorphe Schichtanteile geschlossen werden. Die Gitterkonstante ist nicht identisch mit jener, die in der Schicht von Probenposition 4 zu finden ist. Bei verändertem Titan zu Zirkonium Verhältnis ist dies in Übereinstimmung mit den Röntgenbeugungsuntersuchungen (siehe Diskussion 5.4).

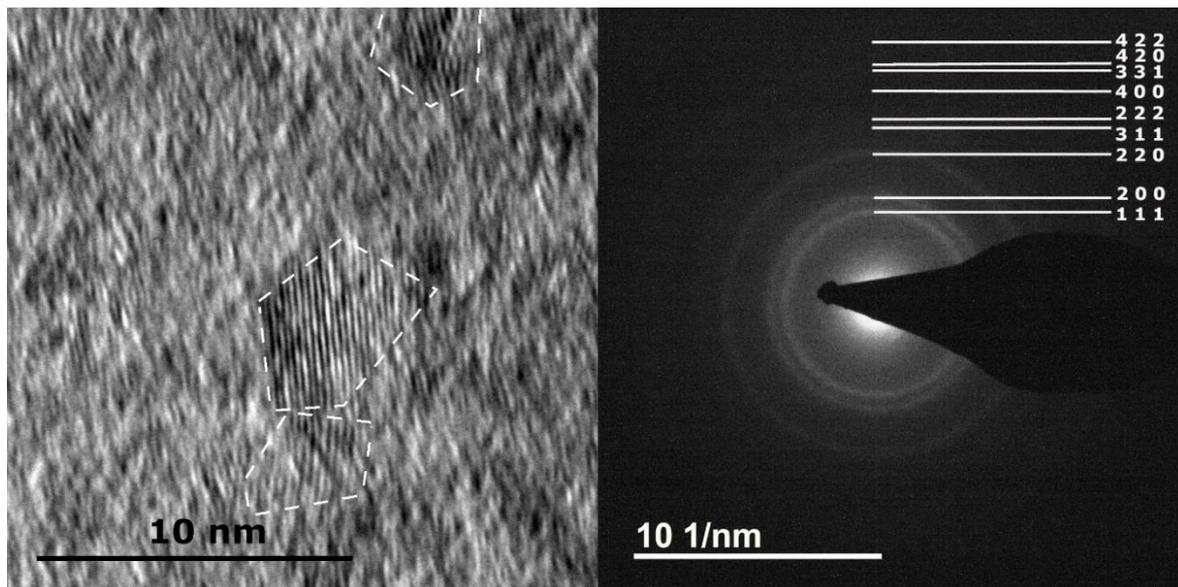


Abbildung 65: TEM-Aufnahmen einer Ti-Zr-C-H HiPIMS-Schicht mit 50,0 At.-% Kohlenstoff (Ti: 6,6 At.-%; Zr: 23,7 At.-%). Im Vergleich zu den anderen gezeigten TEM-Aufnahmen ist hier das Titan zu Zirkonium Verhältnis 0,28. Die Schicht ist also deutlich zirkoniumreicher. Das HR-TEM-Bild (links) wurde mit der TEM-Beugung (rechts) kombiniert. Veröffentlicht in [135]. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 28 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 12)

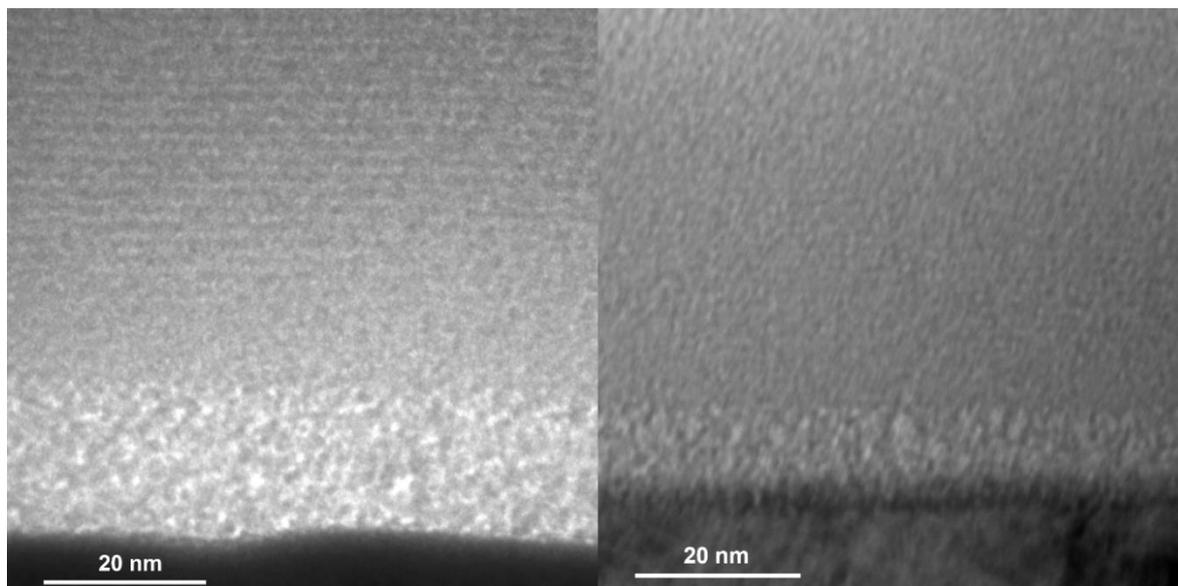


Abbildung 66: Hellfeldaufnahmen der Grenzfläche zum Substrat zweier HiPIMS-Schichten des Beschichtungsversuchs bei 28 sccm  $\text{CH}_4$  und 200 sccm Ar. Es handelt sich dabei um die Substratposition 4 und Substratposition 12 (zirkoniumreich). Die amorphe Grenzschicht ist bei Probenposition 12 deutlich dünner. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 28 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Probenposition 12)

Der Vergleich der Schichtsubstratgrenzschicht zwischen Schichten mit gleichem Kohlenstoffgehalt aber unterschiedlichen Titan zu Zirkonium Verhältnis ist in Abbildung 66 zu finden. Hier wird insbesondere deutlich, dass die amorphe Zwischenschicht bei einer

Schicht der Probenposition 12 dünner ist als die bei einer Schicht der Probenposition 4. Das Verhältnis entspricht dabei in etwa dem Verhältnis der Gesamtschichtdicken beider Schichten (siehe 4.5.5). Dies ist ein Indiz dafür, dass diese amorphe Schicht von zerstäubten Targetatomen gebildet wird, die sich in der Zeit ohne Plasma als Verunreinigungen angelagert haben.

In allen Ti-Zr-C-H Schichten lassen sich Schichtdefekte feststellen. Eine Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop, zu finden in Abbildung 67, zeigt Schichtdefekte an der Oberfläche. Eine erfolgreiche TEM-Probenpräparation an einer Schicht von Position 4 in einem Beschichtungsversuch mit 20 sccm CH<sub>4</sub> und 200 sccm Ar zeigt einen Längsschnitt einiger solcher Defekte. Die entsprechende Dunkelfeld-TEM-Aufnahme ist in Abbildung 68 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die µm großen Defekte zu unterschiedlichen Zeitpunkten während des Beschichtungsprozesses beginnen. Abbildung 69 zeigt eine Hellfeldaufnahme eines Defekts. Es lässt sich keine besondere Änderung zu Defektbeginn feststellen. Insbesondere ist dort kein reiner Metalltropfen erkennbar.

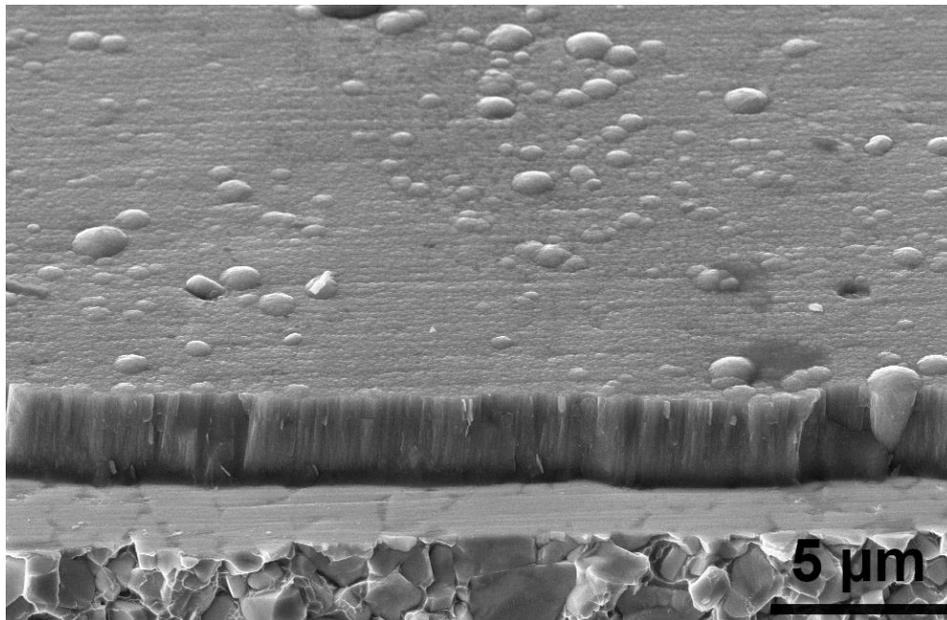


Abbildung 67: REM-Aufnahme einer Bruchfläche einer HiPIMS-Schicht im System Ti-Zr-C-H des Beschichtungsversuchs bei 24 sccm CH<sub>4</sub> und 200 sccm Ar von Probenposition 4. Im oberen Teil der Aufnahme ist die Schichtoberfläche mit ihren µm großen Defekten erkennbar. Darunter folgen: Bruchfläche der Schicht, polierte Substratoberfläche und Bruchfläche im Substrat. (Herstellungparameter: TiZr-Target, P<sub>HiPIMS</sub> = 2 kW, T<sub>On</sub> = 50 µs, T<sub>Off</sub> = 1450 µs, 200 sccm Ar, 24 sccm CH<sub>4</sub>, 0,4 Pa, T<sub>Sub</sub> ≤ 150 °C, ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

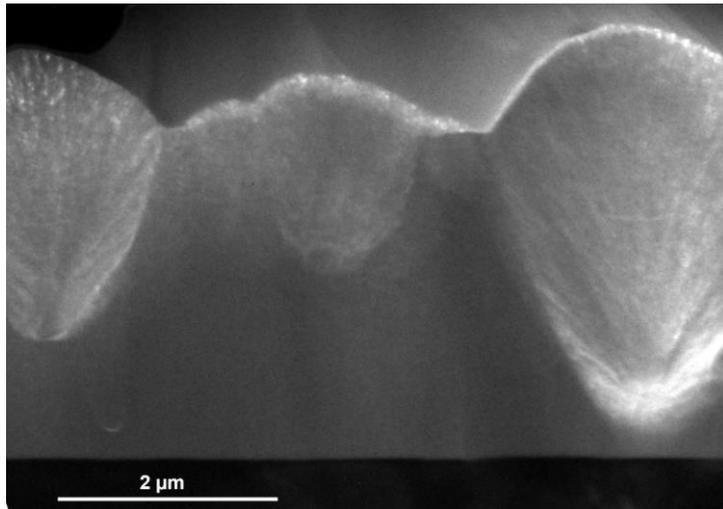


Abbildung 68: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme von  $\mu\text{m}$  großen Defekten einer Schicht hergestellt mit 20 sccm  $\text{CH}_4$  und 200 sccm Argon. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HIPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)



Abbildung 69: Hellfeld-TEM-Aufnahme eines  $\mu\text{m}$  großen Schichtdefekts. Es handelt sich um die gleiche Schicht, welche in Abbildung 68 untersucht wurde. Die dunklen Bereiche der Aufnahme sind die Schicht. Am oberen Rand ist der von der TEM-Probenpräparation stammende, verbliebene Kleber zu sehen. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HIPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 4)

### 4.5.5. Schichtdicke

Die Schichtdicken wurden mit dem Kalottenschliff-Verfahren an ausgesuchten Proben bestimmt.

Die Schichtdickenverteilung von Schichten eines Beschichtungsversuchs ist in Abbildung 70 gezeigt. Es ist ein deutliches Maximum in der Schichtdicke bei Schichten aus der Mitte der Versuchsanordnung zu erkennen. Die Mitte des Targets ist in Höhe von Probenposition 6, und mit 362 mm ist der Substrathalter etwas kürzer als das Target mit 400 mm, so dass sich die untere Kante des Targets geringfügig unter Substratposition 13 zu finden ist und die obere Kante des Targets etwa 4 cm oberhalb der Höhe von Substratposition 1. Trotz der langen Beschichtungszeit von 7 h sind die Schichtdicken vergleichsweise gering. Dies liegt an der geringeren Gesamtleistung von 2 kW und der Verwendung der Substratrotation. Des Weiteren sind die metallischen Abscheidengeschwindigkeiten bei Verwendung des HiPIMS-Verfahrens im Vergleich zum Gleichstrom-Kathodenerstäuben auch nach Literatur (siehe Abschnitt 2.7.3.) geringer.

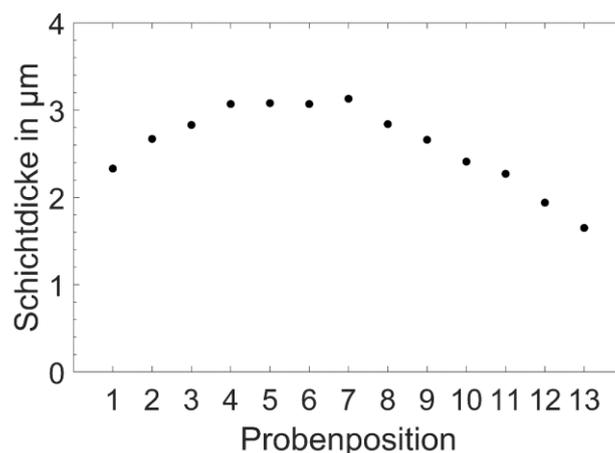


Abbildung 70: Dickenverteilung der HiPIMS-Schichten im System Ti-Zr-C-H in Abhängigkeit der Substratposition (Position 1 titanreich, Position 13 zirkoniumreich). Die Schichtdicke auf Substraten vor der Mitte des Targets ist größer. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HiPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \text{ µs}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \text{ µs}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150 \text{ °C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 1-13)

In Abbildung 71 ist exemplarisch die Schichtdicke von drei Probenpositionen bei unterschiedlichen Reaktivgasflüssen gezeigt. Die Zunahme der Schichtdicke in den beiden Beschichtungsversuchen mit höchstem Reaktivgasfluss ist mit dem angepassten Schichtaufbau durch zusätzliche Verwendung einer Metall- und Gradienten-Schicht zur Haftungssteigerung und der längeren Gesamtbeschichtungszeit von 8 h zu erklären.

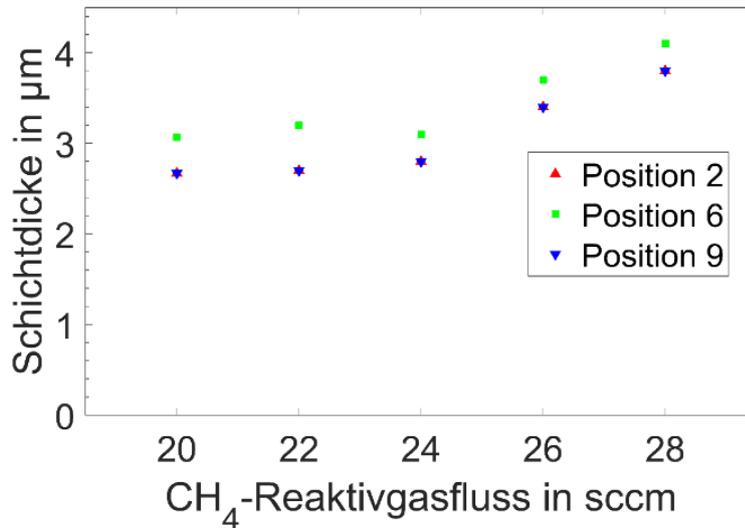


Abbildung 71: Dickenverteilung der HiPIMS-Schichten im System Ti-Zr-C-H über Beschichtungsversuche mit unterschiedlichen Reaktivgasflüssen. (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{HiPIMS} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{On} = 50 \text{ } \mu\text{s}$ ,  $T_{Off} = 1450 \text{ } \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm bis 28 sccm CH<sub>4</sub>, 0,4 Pa,  $T_{Sub} \leq 150 \text{ } ^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 2+6+9)

#### 4.5.6. Vickers Härte der Schichten

Die Härte der Schichten wurde mittels Härtemessung nach Vickers bei einer Last von 0,491 N (entspricht 50 g) ermittelt.

In Abbildung 72 ist die gemessene Vickers Härte der Schichten aufgetragen. Es lässt sich ein Maximum in der Schichthärte bezüglich der Probenposition feststellen. Dieses Maximum liegt etwa bei Probenposition 5 und 6. Des Weiteren ist die Härte der HiPIMS-Schichten im System Ti-Zr-C-H vom Kohlenstoffgehalt abhängig. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Schichthärte ab. Schichten des Beschichtungsversuchs bei 28 sccm CH<sub>4</sub> und 200 sccm Ar haben kein ausgeprägtes Maximum in der Schichthärte bezüglich der Probenposition und damit des Titan zu Zirkonium Verhältnisses. Tatsächlich ist die Schichthärte bei allen Proben dieses Beschichtungsversuchs im Bereich der Härte des Hartmetallsubstrats von etwa 1300 HV<sub>0,05</sub>. Bei der Härtemessung nach Vickers ist auf eine ausreichend große Schichtdicke im Verhältnis zur Tiefe des Eindrucks zu achten. Dies war bei den Versuchen bei einer Last von 50 g hier nicht der Fall. Eine genauere Diskussion der gemessenen Schichthärten auch bezüglich Schichtdicke und Titan zu Zirkonium Verhältnis ist in Kapitel 5.3 zu finden.

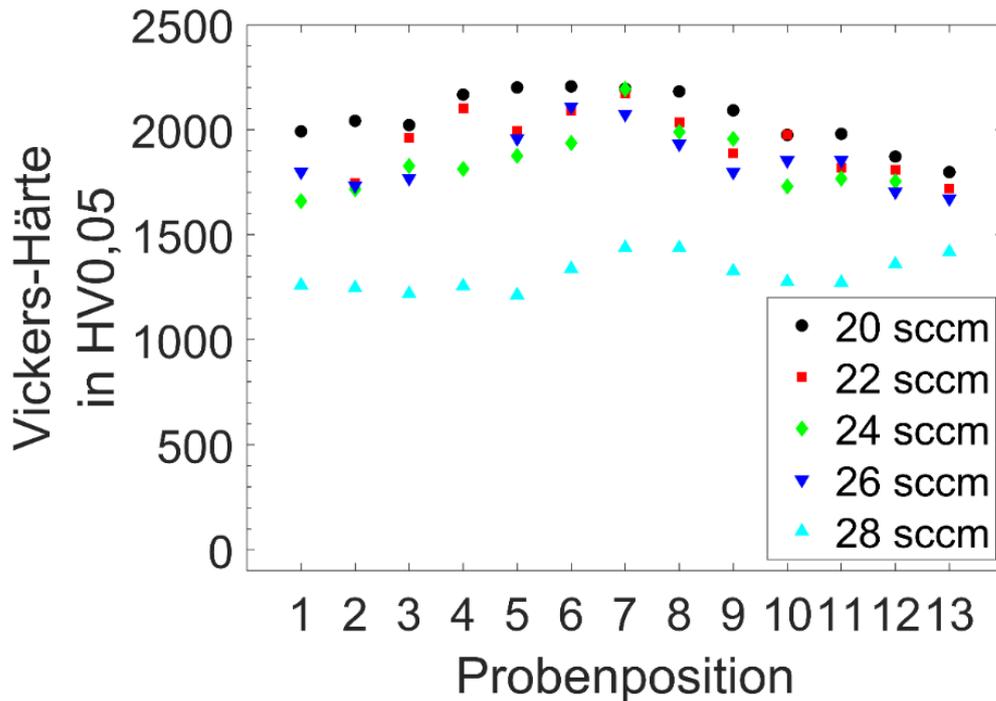


Abbildung 72: Vickers Härte der HiPIMS-Schichten im System Ti-Zr-C-H der Beschichtungsversuche mit CH<sub>4</sub>-Reaktivgasflüssen von 20 sccm bis 28 sccm bei einem konstanten Ar-Gasfluss von 200 sccm. (Herstellungparameter: TiZr-Target, P<sub>HiPIMS</sub> = 2 kW, T<sub>On</sub> = 50 μs, T<sub>Off</sub> = 1450 μs, 200 sccm Ar, 20 sccm bis 28 sccm CH<sub>4</sub>, 0,4 Pa, T<sub>Sub</sub> ≤ 150 °C, ohne Substratvorspannung, Substratposition 1-13)

#### 4.6. Abscheidung von Ti-Zr-C-H Schichten bei 400 °C

Aus der Literatur ist die Mischungslücke auf dem quasibinären Schnitt TiC-ZrC bekannt (siehe 2.5). Wenn also eine ausreichende Diffusion der Metallatome möglich ist, muss die Entmischung auftreten.

Die Beschichtungsversuche wurden in der Hauzer HTC625 Anlage durchgeführt. Eine externe Substratheizung erhöht die Temperatur auf etwa 400 °C. Da das segmentierte Target bei diesen Temperaturen nicht einsetzbar ist wurden zwei metallische Targets verwendet. Beide haben jeweils die gleiche Geometrie und bestehen einmal aus Titan und einmal aus Zirkonium. In der Anlage werden sie gegenüber voneinander montiert. Das Substrat wurde auf eine mittige Position zwischen beiden Targets platziert und während des Beschichtungsversuchs rotiert. Ein Target wurde dabei im klassischen Gleichstrom-Kathodenerstäubungs-Prozess und eines im HiPIMS-Prozess betrieben. Es handelt sich also auch um einen Hybrid-Beschichtungsprozess, der im nächsten Kapitel vorgestellt wird. In Tabelle 9 sind die Prozessparameter der Versuche zusammengefasst. Es wurden sowohl die Leistungen der Targets als auch der Reaktivgasfluss variiert.

Tabelle 9: Variable Parameter der Hybridversuche.

Versuchs-Nr	Prozess-gas	Reaktiv-gas	Gleichstrom-Kathodenzerstäuben		HiPIMS	
			Target	Leistung	Target	Leistung
1	300 sccm Ar	26 sccm CH <sub>4</sub>	Zr	2 kW	Ti	2 kW
2	300 sccm Ar	26 sccm CH <sub>4</sub>	Ti	2 kW	Zr	2 kW
3	300 sccm Ar	26 sccm CH <sub>4</sub>	Zr	5 kW	Ti	2 kW
4	300 sccm Ar	26 sccm CH <sub>4</sub>	Ti	5 kW	Zr	2 kW
5	300 sccm Ar	30 sccm CH <sub>4</sub>	Zr	5 kW	Ti	2 kW
6	300 sccm Ar	30 sccm CH <sub>4</sub>	Ti	5 kW	Zr	2 kW

Die Schichten wurden mittels EPMA, Raman-Spektroskopie, XRD und der Härtemessung nach Vickers analysiert. In Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Titan-Zirkonium-Verhältnisse immer auf Seiten des Metalls des Targets liegen, welches im Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs-Prozess betrieben wurde. Dies kann mit dem Modell der Redeposition im HiPIMS-Prozess erklärt werden, bei welchem Metallionen, welche in der Nähe des Targets ionisiert werden auf dieses zurückbeschleunigt werden (siehe auch 2.7.3.). Die Schichten zeigen Kohlenstoffgehalte zwischen 41,4 At.-% und 51,0 At.-% und Metallgehalte zwischen 35,0 At.-% und 54,5 At.-%. In den Versuchen mit dem niedrigsten Metallgehalt ist der Sauerstoffgehalt der Schichten besonders hoch mit Werten bis zu 16,2 At.-%.

Die Raman-Spektren sind in Abbildung 73 abgebildet. Es zeigen sich deutliche Unterschiede in den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bandenhöhen. Dies spricht für unterschiedliche Kohlenstoffgehalte. Insbesondere die Schichten der Versuche 1 und 2, welche mit geringer Leistung abgeschieden wurden, sind sehr kohlenstoffreich.

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung der Ti-Zr-C-H Schichten der Hybridbeschichtungsversuche mit einem Titan- und einem Zirkonium-Target.

Versuchs-Nr.	Chemische Zusammensetzung in At.-%				C/Me-Verhältnis
	Ti	Zr	C	O	C/(Ti+Zr)
1	10,3	24,7	48,7	16,2	1,39
2	23,5	13,7	51,0	11,7	1,37
3	6,5	48,0	41,4	4,1	0,76
4	45,7	8,7	42,7	2,9	0,78
5	6,3	45,3	46,0	2,3	0,89
6	40,4	7,5	47,2	4,8	0,99

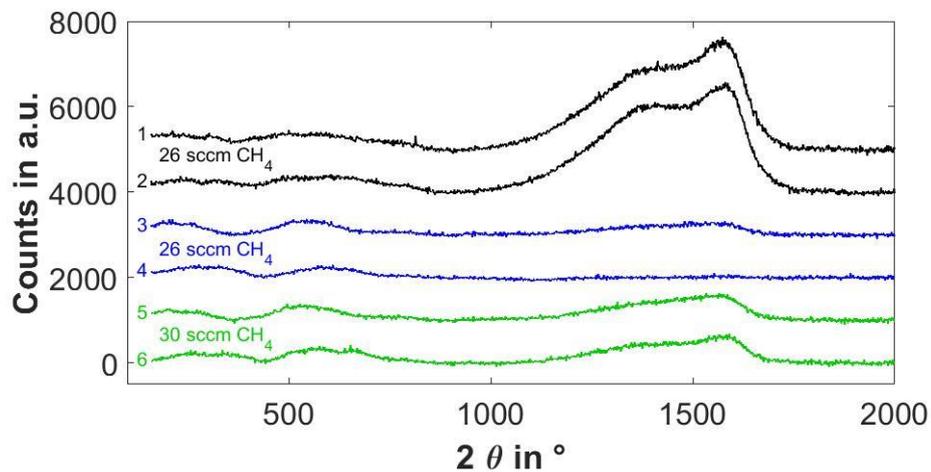


Abbildung 73: Raman-Spektren der Ti-Zr-C-H-Schichten der Hybridbeschichtungen. Es zeigen sich deutliche Unterschiede in den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bandenhöhen. Dies spricht für unterschiedliche Kohlenstoffgehalte. Insbesondere die Schichten der Versuche 1 und 2, welche mit geringer Leistung abgeschieden wurden, sind sehr kohlenstoffreich.

Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 74 zu finden. Aufgrund der unterschiedlichen Leistungen der Targets sind unterschiedliche Titan zu Zirkonium Verhältnisse zu erwarten. Dementsprechend verschiebt sich die Reflexposition, was die Messungen auch zeigen. Die Halbwertsbreite ist sehr unterschiedlich, was auf unterschiedliche Korngrößen schließen lässt. Tabelle 11 fasst die Schlüsse über die somit bestimmte Mikrostruktur zusammen. Die Vickers Härte der Schichten variiert zwischen 1226 HV0,05 und 1987 HV0,05, welche in der Tabelle 11 über die Mikrostruktur hinzugefügt worden sind. Die unterschiedlichen Vickers Härtewerte sollten Folge der unterschiedlichen Kohlenstoffgehalte und somit des unterschiedlichen Schichtaufbaus und der Mikrostruktur sein.

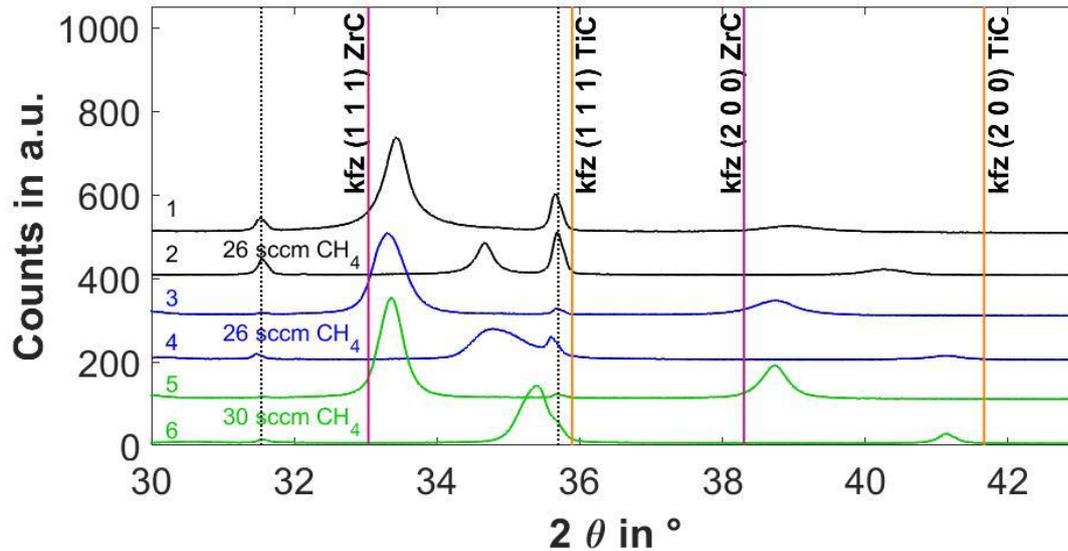


Abbildung 74: XRD-Diffraktogramme der Ti-Zr-C-H Schichten der Hybridbeschichtungen. Die Versuchsparameter der Versuche sind in Tabelle 9 zusammengestellt. Es ist festzustellen, dass weiterhin nur Reflexe einer einzigen kfc-Phase pro Schicht zu finden sind.

Tabelle 11: Zusammenfassung der ermittelten Mikrostruktur und die Härte nach Vickers der Schichten des Hybridbeschichtungsversuchs zur Phasensegregation.

Versuchs-Nr.	Metallverhältnis	Mikrostruktur	Härte nach Vickers
1	Zr-reich	(Ti,Zr)C/a-C:H-Nanokomposit	1226 HV0,05
2	Ti-reich	(Ti,Zr)C/a-C:H-Nanokomposit	1350 HV0,05
3	Zr-reich	Unterstöchiometisches (Ti,Zr) $C_{1-x}$	1371 HV0,05
4	Ti-reich	Unterstöchiometisches (Ti,Zr) $C_{1-x}$	1941 HV0,05
5	Zr-reich	(Ti,Zr) $C_{1-\delta}$	1476 HV0,05
6	Ti-reich	(Ti,Zr) $C_{1-\delta}$	~1987 HV0,05

Es bleibt festzuhalten, dass die Schichten trotz der höheren Prozess- und Substrattemperatur von ungefähr 400 °C weiterhin einphasige (Ti/Zr) $C_{1-x}$  Carbidkörner enthalten. Bei hohen Kohlenstoffgehalten kommt es zur Bildung eines Nanokomposits bestehend aus (Ti/Zr) $C_{1-x}$  Carbidkörnern und einem amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffnetzwerk.

## 4.7. Prozessstabilität der Hybrid-Beschichtungen

Im letzten Kapitel wurde bereits ein erster Hybrid-Beschichtungsversuch vorgestellt. Dort wurde erfolgreich gleichzeitig ein Target im Gleichstrom-Kathodenerstäuben und ein anderes im HiPIMS-Modus betrieben. Der Fokus lag auf der Untersuchung des Schichtaufbaus. Die Versuche in diesem Kapitel sollen nun die Möglichkeit evaluieren, wie die geringen Abscheideraten von HiPIMS Prozessen durch Hybridbeschichtungsverfahren gesteigert werden können. Eine Skizze der verschiedenen Hybridbeschichtungsprozesse dieser Arbeit ist in Abbildung 75 zu finden.

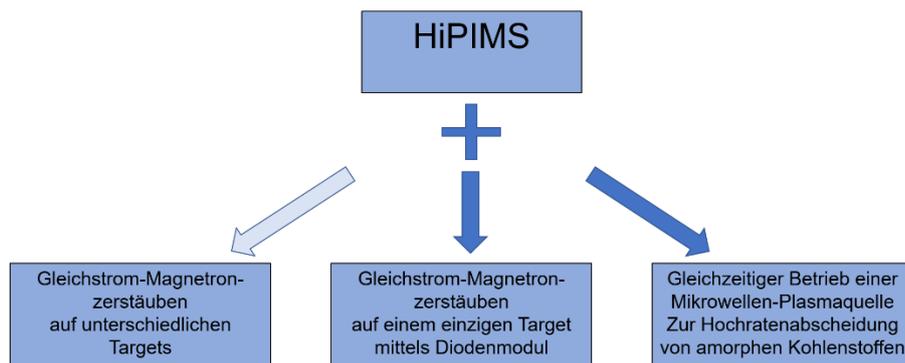


Abbildung 75: Skizze der Hybridbeschichtungsprozesse, die in dieser Arbeit realisiert wurden. Die Ergebnisse des ersten Hybridversuchs (heller Pfeil) sind in Abschnitt 4.6 zu finden. Die Ergebnisse der weiteren Hybridversuche sind im aktuellen Abschnitt gezeigt.

Generell weisen HiPIMS-Prozesse nur geringe Abscheideraten aus. Eine Erhöhung der Abscheideraten ist insbesondere für ein ökonomisches Beschichten wünschenswert. Die erste Versuchsreihe dieses Abschnitts kombiniert dazu den HiPIMS-Prozess mit einem klassischen Gleichstrom-Kathodenerstäubungs-Prozess. Dieser Hybrid-Beschichtungsprozess wird mittels eines Diodenmoduls auf einem einzigen Titantarget durchgeführt. Da insbesondere die Metallionen auf das Target zurückbeschleunigt werden und somit zum Schichtaufbau nicht beitragen, wird in dieser Versuchsreihe die Abscheiderate von Titan im Hybrid-Beschichtungsprozess untersucht.

HiPIMS erlaubt die stabile, erfolgreiche Abscheidung auch bei hohen Reaktivgasflüssen. In Abbildung 76 ist der zeitlich gemittelte Strom des Targets im HiPIMS-, Gleichstrom-Kathodenerstäubungs- und Hybridprozess bei unterschiedlichen Reaktivgasflüssen gezeigt. Während der Gleichstrom-Kathodenerstäubungs-Prozess bereits nach 80 sccm Ethin zum Erliegen kommt, lässt sich mit HiPIMS trotz der erwarteten geringeren Abscheiderate noch bei 100 sccm Ethin ein Prozess führen. Auch der Hybridbeschichtungsprozess war bei hohen Reaktivgasflüssen möglich. Eine Vergiftung des Targets hat sich bereits vor dem Erliegen des Prozesses durch unerwünschte Entladungen vor dem Target gezeigt.

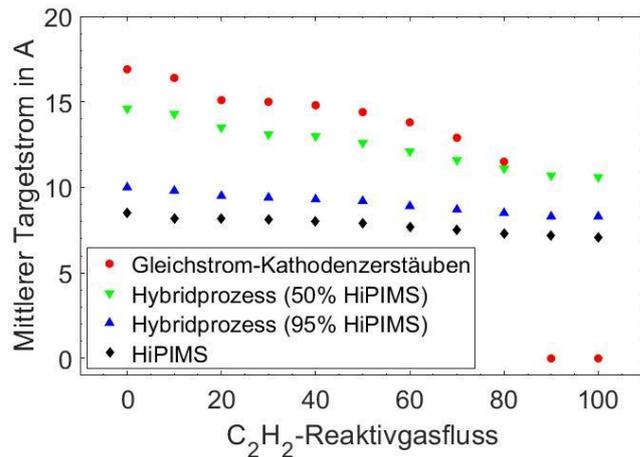


Abbildung 76: Mittlerer Targetstrom bei unterschiedlichen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-Reaktivgasflüssen in HiPIMS-, Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs- und Hybridprozessen. Es wurden ein konstanter Argonfluss von 300 sccm und eine mittlere Leistung von 5 kW verwendet.

Alternativ kann die Prozessstabilität ebenfalls durch die Verwendung von Methan als Reaktivgas verbessert werden. In Abbildung 77 sind die zeitlich gemittelten Targetströme der Prozesse gezeigt. Eine Prozessführung war hier auch im Fall des Gleichstrom-Kathodenzerstäubens bei hohen Reaktivgasflüssen möglich.

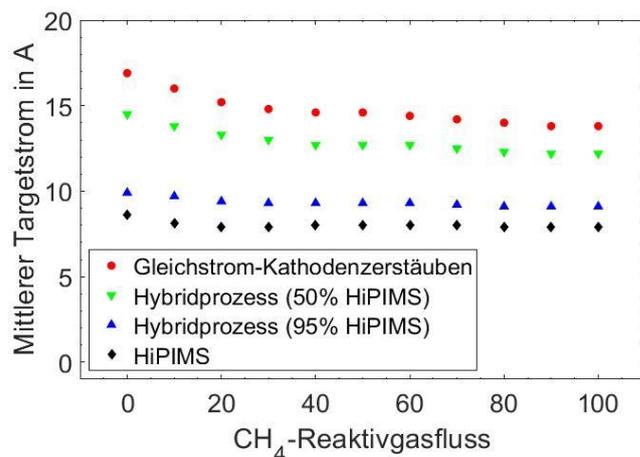


Abbildung 77: Mittlerer Targetstrom bei unterschiedlichen CH<sub>4</sub>-Reaktivgasflüssen in HiPIMS-, Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs- und Hybridprozessen. Es wurden ein konstanter Argonfluss von 300 sccm und eine mittlere Leistung von 5 kW verwendet.

Die Ergebnisse der Versuche zur metallischen Abscheiderate des HiPIMS-, Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs- und Hybridprozesses sind in Abbildung 78 gezeigt. Hier ist die deutlich niedrigere Abscheiderate des reinen HiPIMS-Prozesses im Vergleich zum Gleichstrom-Kathodenzerstäuben erkennbar. Insbesondere zeigt sich, dass bereits ein Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs-Anteil von 5% ausreicht, um die Abscheiderate im Vergleich zum reinen HiPIMS-Prozess deutlich zu erhöhen.

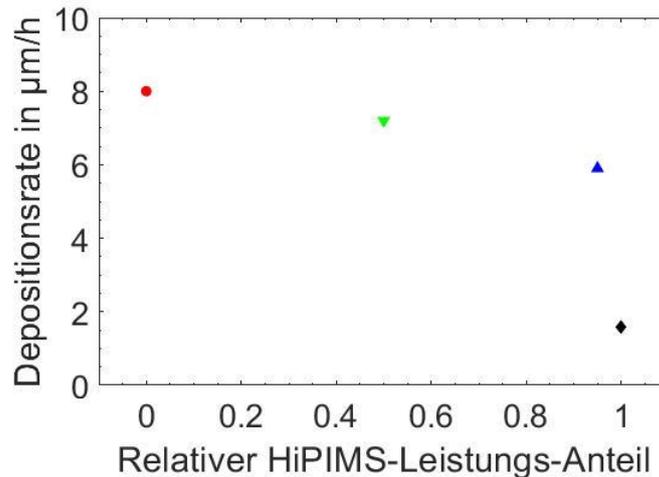


Abbildung 78: Abscheiderate der Hybrid-Beschichtungsversuche (grün, blau). Zum Vergleich sind die Abscheideraten im reinen HiPIMS-Prozess (schwarz) und im reinen Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs-Prozess (rot) gezeigt. Es wurde ein Titan-Target, eine mittlere Generator-Leistung von 5 kW und ein Argon Gasfluss von 300 sccm (ohne weiteres Reativgas) verwendet.

Ein weiterer innovativer Hybrid-Beschichtungsprozess ist die Kombination von HiPIMS mit der mikrowellenunterstützten PE-CVD Schichtabscheidung. Mit einer Hochleistungsmikrowellenplasmaquelle lassen sich sehr hohe Abscheideraten von amorphen Kohlenstoffschichten erzielen (bis zu  $35,8 \mu\text{m/h}$  [140]) [141]. Insbesondere bei einer kohlenstoffreichen Abscheidung kann diese hohe Abscheiderate zu einer Vergiftung eines eventuell zusätzlich parallel zur Zerstäubung eingesetzten metallischen Targets führen.

Im zweiten Schritt wurde die erwartete hohe Stabilität des HiPIMS-Prozesses mit einer vom Karlsruher Institut für Technologie-patentierten Mikrowellenplasmaquelle kombiniert. Die Mikrowellenplasmaquelle besteht aus zwei Parabolspiegeln, in deren Brennpunkt sich jeweils das Ende der Mikrowellen-Einkopplung befindet. Dadurch wird die Mikrowellenstrahlung relativ gleichmäßig in die Beschichtungskammer abgestrahlt. Entsprechende Simulationen und Versuche zeigten jeweils kleinere Maxima genau vor den Parabolspiegeln. Im Hybridbeschichtungsversuch war die Mikrowellenplasmaquelle anlagenbedingt genau gegenüber dem Titan-Target eingebaut. Im anschließenden Versuch wurde der HiPIMS-Prozess mit den typischen Parametern (siehe Beschichtungsversuche in Kapitel 4.3 und 4.5) mit einem Mikrowellenleistung von  $2 \times 1 \text{ kW}$  kombiniert.

Die Zündung des Plasmas war sowohl auf der Seite des Targets, als auch des Mikrowellenprozesses auf Plasmaquellenseite erfolgreich. Es wurden keine negativen elektronischen Kopplungen sowohl auf Seiten der Mikrowellenquellen als auch auf Seiten des Targets und der angeschlossenen Generatoren festgestellt. Insbesondere war auch keine austretende Mikrowellenstrahlung messbar. Somit ist eine Beschichtung in diesem Hybridprozess möglich, solange der Quarzglasbecher der Mikrowellenplasmaquelle nicht oder kaum beschichtet wird. Mögliche Lösungsansätze zur Minimierung der Beschichtung

des Quarzglasbechers und somit für eine erhöhte Prozessstabilität werden in Abschnitt 5.5 aufgezeigt.

Für die Hybridbeschichtungsversuche in diesem und dem davor liegenden Abschnitt lässt sich festhalten: Die Hybridbeschichtungsversuche mit zwei unterschiedlichen Targets, von denen eins im Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs- und eines im HiPIMS-Prozess betrieben wurden, konnten Schichten des Ti-Zr-C-H Systems erfolgreich synthetisieren. Die Hybridversuche mit einem einzelnen Target, welches sowohl im Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs- und im HiPIMS-Modus betrieben wurde, konnten die metallischen Abscheideraten (verglichen mit reinem HiPIMS) deutlich steigern. Im Hybridversuch mit Mikrowelle- und HiPIMS kann der stabile HiPIMS-Prozess mit den hohen Aufwachsrate von amorphen Kohlenstoff-Schichten mittels Mikrowellenplasmaquelle kombiniert werden.

## 5. Diskussion

### 5.1. Schichtaufbau in den Systemen Ti-C-H und Ti-Zr-C-H

Die Untersuchungen der Schichten in den Stoffsystemen Ti-C-H und Ti-Zr-C-H zeigten, dass der Aufbau und das Wachstum der Schichten insbesondere von der chemischen Zusammensetzung abhängig waren. Je nach Kohlenstoffgehalt wurden, nach steigendem Kohlenstoffgehalt geordnet, Schichten abgeschieden, die:

1. aus einem stark unterstöchiometrischen, nanokristallinen, kubisch flächenzentrierten Titan- bzw. Titanzirkoniumcarbide,
2. einem nahezu stöchiometrischen, nanokristallinen, kubisch flächenzentrierten Titan- bzw. Titanzirkoniumcarbide,
3. einem nahezu stöchiometrischen, nanokristallinen, kubisch flächenzentrierten Titan- bzw. Titanzirkoniumcarbide mit amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffausscheidungen an den Korngrenzen
4. oder einem Nanokomposit aus nahezu stöchiometrischen, nanokristallinen, kubisch flächenzentrierten Titan- bzw. Titanzirkoniumcarbide und einem amorphen, wasserstoffhaltigen Kohlenstoffnetzwerk

bestehen.

Die Korngröße der Carbide zeigt dabei ein Maximum bei Kohlenstoffkonzentrationen leicht unter den Kohlenstoffkonzentrationen, die einem stöchiometrischen Carbide entsprechen. Die Korngröße nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt vom einphasigen, leicht unterstöchiometrischen, kubisch flächenzentrierten Carbide zum Nanokomposit beständig ab.

Der mittels ERD-gemessene Wasserstoffgehalt zeigt ein Minimum im Bereich des unterstöchiometrischen Carbids ohne Kohlenstoffmatrix. Im Falle des unterstöchiometrischen Carbids sind Leerstellen im Kohlenstoffgitter vorhanden. Die Anzahl dieser Leerstellen ist groß bei hoher Unterstöchiometrie. Der untersättigte Mischkristall bietet insbesondere auf den Leerstellen des Kohlenstoffgitters Platz für Wasserstoff. Entsprechend nimmt der Wasserstoffgehalt mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunächst ab. Bei weiter steigenden Kohlenstoffgehalten dominiert zunächst der Wasserstoff in den Korngrenzen. Das Minimum des Wasserstoffgehalts ist also bei einer Schicht mit großen Körnern und geringer Unterstöchiometrie zu finden. In der vorliegenden Arbeit lag das Minimum des Wasserstoffgehalts bei Schichten des Systems Ti-C-H, welche ohne Substratheizung synthetisiert worden sind, bei einer Schichtzusammensetzung von 51,3 At.-% Titan, 42,6 At.-% Kohlenstoff und 3,5 At.-% Wasserstoff (Rest: 1,7 At.-% Stickstoff und 0,9 At.-% Sauerstoff). Anschließend nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt zunächst die Korngröße ab. Dadurch steigt der mögliche Wasserstoffgehalt, da mehr Korngrenzen vorhanden sind. Wenn der Kohlenstoffgehalt noch weiter ansteigt, bilden sich Kohlenstoffausscheidungen an den Korngrenzen. Mit diesen Kohlenstoffausscheidungen bzw. dem amorphen Kohlenstoffnetzwerk steigt der Wasserstoffgehalt weiter. Es lässt sich

also schließen, dass in Kohlenstoffausscheidungen bzw. im Kohlenstoffnetzwerk mehr Wasserstoff zu finden ist. Eine nanometergenaue Messung des Wasserstoffgehalts ist mit den in dieser Arbeit verwendeten Analysemethoden nicht möglich. Eine Möglichkeit den Wasserstoffgehalt hochortsaufgelöst zu messen wäre die Atomsonde. Diese Messtechnik sollte jedoch in diesem Materialsystem aufgrund der harten Schichten eine besondere Herausforderung sein.

Die Messungen, mit ihren Trends und Schlüssen zeigen bei den erarbeiteten Prozessparametern eine große Vergleichbarkeit des Titan-Zirkonium-Kohlenstoff-Wasserstoff-Systems mit dem Titan-Kohlenstoff-Wasserstoff-System. Die Wasserstoffgehalte in den mit 5 kW Leistung abgeschiedenen Titan-Kohlenstoff-Wasserstoffschichten sind etwas geringer als die mit 2 kW abgeschiedenen Titan-Zirkonium-Kohlenstoff-Wasserstoffschichten. Dies ist auf die, aufgrund der Prozessleistung, unterschiedlichen Temperaturen zurückzuführen. Die Messungen der chemischen Zusammensetzung der mittels HiPIMS-hergestellten Schichten des Titan-Kohlenstoff-Wasserstoff-Systems lassen sich mit der chemischen Zusammensetzung von Wang et al. [109] vergleichen. Auch hier wurde mittels ERD die chemische Zusammensetzung inklusive Wasserstoff an Schichten dieses Systems gemessen. Die in [109] untersuchten Schichten wurden mittels Hochfrequenz-Kathodenzerstäuben abgeschieden und zeigen Wasserstoffgehalte von 10 At.-% bis 15 At.-%, wobei der Wasserstoffgehalt mit dem Kohlenstoffanteil zunimmt. Der niedrigste Wasserstoffgehalt von 10 At.-% wurde in Schichten mit einem Titan zu Kohlenstoff Verhältnis von etwa 1 zu 1 gemessen. Auch in der vorliegenden Arbeit steigt der Wasserstoffgehalt mit steigendem Kohlenstoffgehalt nach dem Minimum von 3,5 At.-% bei einem Titan zu Kohlenstoff Verhältnis von 1,2 zu 1. Bei einem Titan zu Kohlenstoff-Verhältnis von etwa 1 zu 1 wurde in der vorliegenden Arbeit ein Wasserstoffgehalt von etwa 6 At.-% gemessen. Zu beachten sind die deutlich geringeren Schwankungen der Ergebnisse der chemischen Zusammensetzung in der hier vorliegenden Arbeit verglichen mit der Literatur. Es bleibt festzuhalten, dass der gemessene Wasserstoffgehalt der beiden unterschiedlichen Abscheidemethoden in beiden Fällen mit steigendem Kohlenstoffgehalt ansteigen. Bei gleichem Titan zu Kohlenstoff Verhältnis ist der Wasserstoffgehalt der HiPIMS-Schichten dieser Arbeit jedoch etwa 4 At.-% niedriger.

Die zusätzliche Verwendung der Substratheizung während des Beschichtungsprozesses hat einen deutlichen Einfluss auf die Schicht und den Wasserstoffgehalt. Die Substratheizung heizt die Beschichtungskammer auf 400 °C auf. Der Quotient aus Beschichtungs- zur Schmelztemperatur liegt mit Substratheizung bei 0,2 und ohne Substratheizung bei 0,1. Im Strukturzonenmodell ist dies in Zone 1 bzw. bei der Beschichtung mit Substratheizung im Bereich zwischen Zone 1 und Zone T. Die Strukturzonenmodelle wurden allerdings für reine Metalle entwickelt. Bei den hier vorliegenden carbidischen Schichten bzw. Nanokompositen kann allerdings auch der in diesen Zonen erwartete Schichtaufbau nachgewiesen werden. Die Schichten bestehen insbesondere aus Körnern, die senkrecht zum Substrat wachsen. Aufgrund der höheren Temperatur mit zusätzlicher Substratheizung ist hier die Diffusionslänge des Wasserstoffs deutlich erhöht. Es kann sich also insbesondere leichter H<sub>2</sub> bilden, den Schichtverbund als

Gas verlassen und somit ist der verbleibende Wasserstoffgehalt geringer. Insbesondere im Fall der Titancarbidsschicht, hergestellt mit einem  $\text{CH}_4$ -Reaktivgasfluss von 24 sccm mit externer Substratheizung, ist der Wasserstoffgehalt mit 1,4 At.-% besonders niedrig. Der Titangehalt dieser Schicht lag bei 49,0 At.-% und der Kohlenstoffgehalt bei 46,9 At.-% (mit 1,4 At.-% Stickstoff und 1,3 At.-% Sauerstoff).

In Abbildung 79 ist schematisch der Wasserstoffgehalt in den Schichten skizziert. Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nähert man sich dem leicht unterstöchiometrischen Metallcarbid an. Infolgedessen sind weniger Fehlstellen im Kristall vorhanden und es kann weniger Wasserstoff eingelagert werden. Die Korngröße der Carbide nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab, d.h. der Anteil an Grenzflächen steigt. In diesen kann auch Wasserstoff eingelagert werden. Das Minimum im Wasserstoffgehalt ist dann erreicht, wenn sich diese beiden Effekte ausgleichen. Bei höheren Kohlenstoffgehalten überwiegt der Einfluss der Korngrenzen. Der Wasserstoffgehalt in den Schichten steigt. Ist der Kohlenstoffgehalt der Schicht noch höher, bildet sich zusätzlich zum Metallcarbidkorn ein amorphes Kohlenstoffnetzwerk. In diesem kann mehr Wasserstoff als im Metallcarbid eingelagert werden. Der Wasserstoffgehalt der Schicht erhöht sich somit bei einer Zunahme des Anteils an amorphem Kohlenstoff weiter.

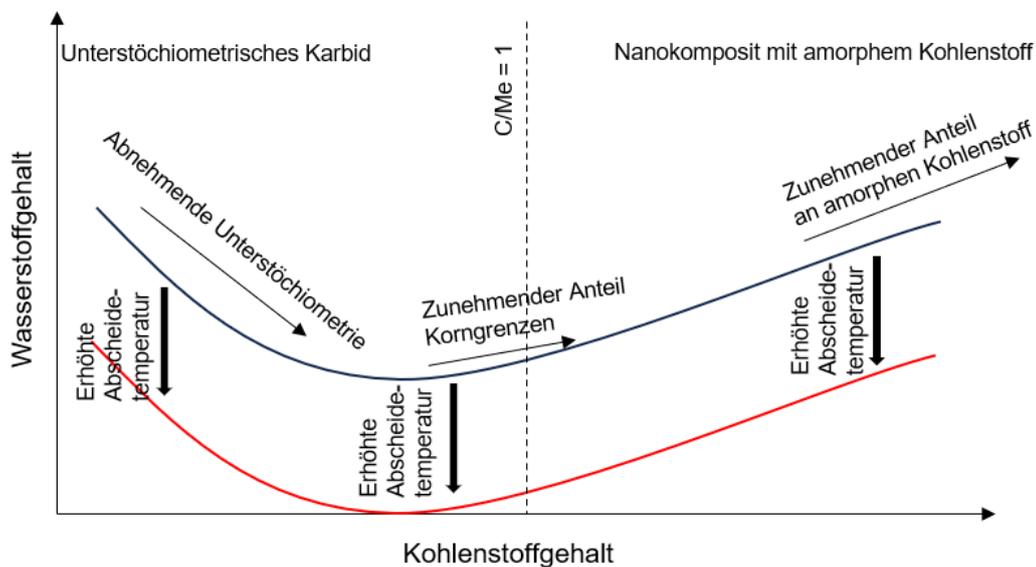


Abbildung 79: Zusammenfassende, schematische Darstellung des Wasserstoffgehalts in Schichten.

## 5.2. Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde zur Untersuchung sowohl der Kohlenstoffausscheidungen bzw. des Kohlenstoffnetzwerks als auch für die Metallcarbid-Körner verwendet. Adamopoulos et al. hat die Bestimmung des Wasserstoffgehalts aus der Abschätzung des Untergrunds des Raman-Signals für Schichten mit Wasserstoffgehalten größer 23 At.-% beschrieben und verifiziert [142]. Die erwartete und in der Literatur gemessene [143] Steigung des Untergrunds zu hohen Wellenzahlen, aufgrund einer Wasserstofffluoreszenz, konnte nicht mit dem gemessenen Wasserstoff in den Schichten in der vorliegenden Arbeit korreliert werden, denn das Modell ist mit den in der vorliegenden Arbeit gemessenen Wasserstoffgehalten kleiner als 20 At.-% nicht anwendbar. Die Messergebnisse in der hier vorliegenden Arbeit bestätigen somit die untere Grenze des Modells. Um den Hintergrund des Raman-Spektrums zu eliminieren, wurden 3 Möglichkeiten in Betracht gezogen: einen konstanten Hintergrund oder einen linear ansteigenden Hintergrund oder/und den Ausläufer einer Gauß-Kurve mit einer Position des Maximums bei über  $4000\text{ cm}^{-1}$  vom Raman-Spektrum abzuziehen. Die Kombination aus konstantem Hintergrund und Gauß-Kurve hat sich bei den Anpassungen an das gemessene Raman-Spektrum als am besten geeignet herausgestellt.

Im Folgenden werden zunächst hier nun die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Banden analysiert. Die Anpassung der Kurven erfolgte mit einer selbstgeschriebenen MATLAB-Software. Somit war es möglich, alle untergrundbereinigten Raman-Spektren gleichförmig auszuwerten und verschiedene Anpassungskurven zu vergleichen. Die verbleibenden Raman-Signale wurden zunächst mit 4 verschiedenen Kurven angepasst:

- Gauß-Kurve
- Lorentz-Kurve
- Voigt-Kurve (entspricht einer Faltung einer Gauß- mit einer Lorentz-Kurve)
- und einer asymmetrischen Breit-Wigner-Fano-Kurve, wie sie beispielsweise von Ferrari [41] vorgeschlagen wurde.

Es zeigte sich, dass sich die Qualität der Anpassung nur in sehr geringem Maße bei der Verwendung der Voigt- und Breit-Wigner-Fano-Kurve steigern lässt. Da diesen allerdings zusätzliche Anpassungsparameter zur Verfügung stehen, wäre eine deutliche Steigerung zu erwarten gewesen, wenn sie die Realität besser abbilden würden. Aus diesem Grund wurden alle Anpassungen, deren Ergebnisse in dieser Arbeit gezeigt werden, mittels Gauß-Kurven durchgeführt. Die Anpassungen können die gemessenen Spektren sehr gut wiedergeben, wie bereits in den Kapiteln 4.3.2 und 4.5.2 gezeigt. Der Quotient aus Mittelwert der Residuen nach dem Fit mit den Residuen im Bereich der Hintergrundbestimmung lag typischerweise bei Werten von 0,7 bis 1,2. Wenn die Residuen nach der Anpassung im Bereich der natürlichen Streuung sind, ist das zugrunde liegende physikalische Modell geeignet, die Messdaten zu beschreiben. Unter der Annahme, dass im Bereich der Hintergrundbestimmung keine Signale und somit dort die natürliche Streuung der Messwerte vorliegt bedeutet dies, dass die Anpassung der Spektren in dieser

Arbeit und somit das physikalische Modell sehr gut den Messdaten entsprechen. Des Weiteren sind alle Fit-Parameter physikalisch begründet und in allen Spektren gleichmäßig angewandt worden.

Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Banden in der vorliegenden Arbeit wurden typischerweise bei  $1300\text{ cm}^{-1}$  bis  $1400\text{ cm}^{-1}$  und bei  $1550\text{ cm}^{-1}$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Sie entsprechen somit den aus der Literatur bekannten D- und G-Signalen. Die Form und Intensität dieser Banden erlauben die Identifizierung von amorphem Kohlenstoff in den Schichten.

Trends oder Korrelationen von Signalposition und -höhe mit den Eigenschaften der Schichten konnten in Messungen des Ti-Zr-C-H-Systems in der hier vorliegenden Arbeit nicht gefunden werden. Dies ist ein Indiz, dass das amorphe Netzwerk in diesen Beschichtungsversuchen ähnlich synthetisiert worden ist. Daraus lässt sich folgern, dass die Eigenschaften der Schichten von den Carbid-Körnern bzw. dem Verhältnis von Metallcarbide zu Kohlenstoffnetzwerk bestimmt werden. Veränderungen der Schichten sind somit nicht auf Veränderungen im Kohlenstoffnetzwerk zurückzuführen.

Neben den Kohlenstoff-Kohlenstoff-Banden konnten auch Metall-Kohlenstoff-Banden gemessen werden. Auch diese wurden mittels Gauß-Kurve sehr gut an das Raman-Spektrum angepasst. Sie waren in allen Schichten wie erwartet messbar. Interessant ist der in Abschnitt 4.5.2 gezeigte Zusammenhang der Signalposition mit dem Titan zu Zirkonium Verhältnis der Schicht. Die Linearkombination der Signalpositionen zwischen Titan-Kohlenstoff-Bande und Zirkonium-Kohlenstoff-Bande entspricht einer linearen Energiezunahme der Phononenenergie. Sie lässt auf einen Titanzirkoniumcarbide-Mischkristall schließen, der in Anwendungen mittels unterschiedlicher Titan zu Zirkonium Verhältnisse angepasst werden kann. Bei Verwendung der Substrateheizung und somit höheren Abscheidetemperaturen sind die Banden deutlicher. Somit ist es möglich, zwischen akustischen und optischen Zweigen zu unterscheiden. Dies spricht für eine Zunahme der Nahordnung und eine mögliche Abnahme von Defekten. Die Auswirkungen der erhöhten Abscheidetemperaturen für Ti-C-H und Ti-Zr-C-H HiPIMS-Schichten entsprechen somit den Modellen zum Schichtwachstum.

### 5.3. Verhältnis von Vickers Härte und Schichtdicke

In verschiedenen Studien konnte gezeigt werden, dass es eine Korrelation zwischen der Schichtdicke und der gemessenen Härte gibt. [144] [145] Insbesondere ist die Schichthärte von der Härte bzw. des Härteunterschieds zwischen Schicht und Substrat abhängig. Cai et al. [144] konnten für ein System aus Aluminiumdünnschicht und Siliziumsubstrat zeigen, dass auch eine Eindringtiefe von 30% der Schichtdicke einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Härtemessung hat. Die Prüfnorm für die Härteprüfung nach Vickers besagt, dass die Eindringtiefe maximal 10% der Schichtdicke betragen soll. Die Wahl der Prüflast fiel auf 0,491 N, da hier in allen Messungen auf allen Schichten ein gut sichtbarer und auswertbarer Eindruck verblieb. Da die Eindringtiefe, je nach Härte der Schicht somit zum Teil über 10%

der Schichtdicke lag, erfolgt an dieser Stelle die Auswertung der Korrelation zwischen Schichtdicke und gemessener Vickers Härte.

In Abbildung 80 sind sowohl Härte der Schichten als auch die Schichtdicken von Schichten aus dem System Ti-Zr-C-H aus Abschnitt 4.5 über die Probenposition aufgetragen. Diese 13 Schichten wurden im gleichen Beschichtungsvorgang mit Hilfe des materialkombinatorischen Ansatzes hergestellt und sind somit sehr gut vergleichbar.

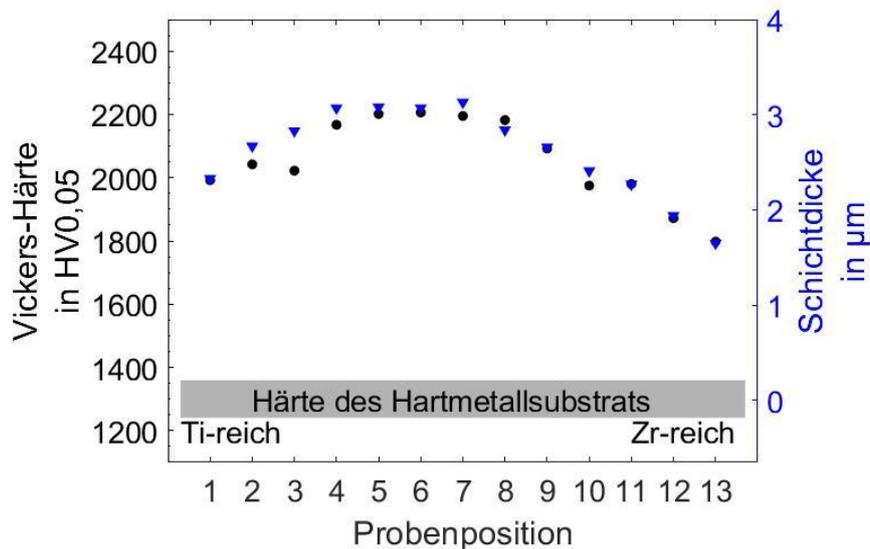


Abbildung 80: Gemessene Härte (dargestellt in schwarzen Kreisen) und gemessene Schichtdicke (dargestellt durch blaue Dreiecke) über die Probenposition im Beschichtungsversuch des Ti-Zr-C-H-Systems. Diese Schichten wurden mit einem  $\text{CH}_4$ -Reaktivgasfluss von 20 sccm hergestellt und sind in Abschnitt 4.5 charakterisiert. (Herstellungsparameter: TiZr-Target,  $P_{\text{HIPIMS}} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{\text{On}} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{\text{Off}} = 1450 \mu\text{s}$ , 200 sccm Ar, 20 sccm  $\text{CH}_4$ , 0,4 Pa,  $T_{\text{Sub}} \leq 150^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 1-13)

Die Abbildung zeigt sehr deutlich, dass die gemessene Härte stark mit der Schichtdicke korreliert. Dies war erwartet, da die Eindringtiefe bei 1900 HV0,05 etwa  $1 \mu\text{m}$  beträgt und somit deutlich über 10% der Schichtdicke liegt (hier wären das etwa  $0,2 \mu\text{m}$  bis  $0,3 \mu\text{m}$ ). Die Härte sollte somit systematisch durch die Substrathärte beeinflusst werden, und zwar an den Rändern des Substrathalters stärker als in dessen Mitte. Da das Substrat weicher als die Schichten ist, sollte die tatsächliche Härte der Schichten höher sein. Für Schichten im Ti-Zr-C-H-System können folgende Betrachtungen angestellt werden:

Abhängig von der Probenposition änderte sich in den Beschichtungsversuchen dieses Systems die chemische Zusammensetzung der Schichten mit der Probenposition. Dabei war auf Position 1 eine titanreiche und auf Position 13 eine zirkoniumreiche Schicht. Die hohe Korrelation zwischen Härte und Schichtdicke in den Messungen des Ti-Zr-C-H-Systems (siehe wiederum Abbildung 80) lässt den Schluss zu, dass die Härte primär von der Schichtdicke bestimmt ist. Ein Einfluss der chemischen Zusammensetzung kann im hier gemessenen Bereich nicht eindeutig nachgewiesen werden.

In der Literatur werden die Eigenschaften von Titanzirkoniumcarbid mittels Ab-initio-Rechnungen berechnet. Ab-initio-Rechnungen nutzen Grundannahmen über physikalische Wechselwirkungen z.B. die Coulomb-Wechselwirkung und verbinden diese mit dem Aufbau

der Atome, insbesondere der Elektronenhülle. Damit können sie ohne zusätzliche Parameter physikalische Eigenschaften von Materie, z.B. Schmelzpunkte oder Gitterkonstanten bestimmen. Es werden für die Rechnungen z.T. hunderte Iterationen benötigt. Entsprechend ist die Anzahl der Atome in der Rechnung ein Parameter, welcher die Rechenzeit beeinflusst. Auch Näherungen oder Ausgleichsfaktoren können die Ergebnisse von Ab-initio-Rechnungen beeinflussen.

Für das Ti-Zr-C System sagen die Berechnungen von Ivashchenko et al. [146] dabei für Konzentrationen, die denen in der vorliegenden Arbeit entsprechen, nur geringe Veränderungen der mechanischen Eigenschaften voraus. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse mit denen von Ivashchenko et al. ist allerdings schwierig, da in [146] keine Härte bestimmt wurde. Ab-initio-Rechnungen wurden außerdem von Ramasubramanian et al. [147] und Pogrebnyak et al. [148] angefertigt. In beiden wurde die Härte aus den Ab-initio-Rechnungen abgeleitet. Ramasubramanian et al. haben Härten von 10 GPa bis 16 GPa und Pogrebnyak et al. von 24 GPa bis 26 GPa ermittelt. Bei Ramasubramanian et al. nimmt die Härte vom Titancarbid zum Zirkoniumcarbid gleichmäßig ab. Die Berechnungen von Pogrebnyak et al. zeigen hingegen eine etwas geringere Härte für die Titanzirkoniumcarbide verglichen mit reinem Titancarbid und Zirkoniumcarbid. Die in der vorliegenden Arbeit gemessenen, schichtdickenabhängigen Härten nach Vickers von ~1800 HV<sub>0,05</sub> bis ~2200 HV<sub>0,05</sub> stimmen gut mit den Werten von Pogrebnyak et al. [148] überein.

## 5.4. Röntgendiffraktometrie und Gitterkonstante

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie diskutiert werden. Bereits im Grundlagenteil wurde ausführlich auf die Breite der Reflexe und somit die Korngrößen der kristallinen Metallcarbidgekörner eingegangen. Diese Ergebnisse entsprechen den Ergebnissen der TEM-Untersuchungen. Des Weiteren zeigen beide Untersuchungsmethoden, dass es sich um einphasige kfz Metallcarbide handelt. Dies gilt sowohl im Titan-Kohlenstoff-Wasserstoff-System als auch im Titan-Zirkonium-Kohlenstoff-Wasserstoff-System. Nach dem Phasendiagramm ist eine lückenlose Löslichkeit auf dem quasibinären Titancarbid-Zirkoniumcarbid-Schnitt ab etwa 2300 °C zu erwarten. Die Abscheidetemperatur der Schichten im Titan-Zirkonium-Kohlenstoff-Wasserstoff-System liegt bei ungefähr 150 °C. Somit ist thermodynamisch eine Entmischung in den Schichten in zwei Phasen also Titancarbid und Zirkoniumcarbid zu erwarten. Die hohen Abschreckraten bei der Schichtsynthese ( $>10^{13}$  K/s [149]) erlauben in den kurzen Zeiten und somit kurzen Diffusionswegen keine Entmischung. Es können somit metastabile Titanzirkoniumcarbid- und Nanokomposite mit Titanzirkoniumcarbid und amorphem Kohlenstoff hergestellt werden.

Im Folgenden soll die Gitterkonstante der Metallcarbidgekörner im Titan-Zirkonium-Kohlenstoff-Wasserstoff-System diskutiert werden, da hier aufgrund der XRD-Reflexposition keine Überlagerung mit Substratreflexen zu finden war. Die Vegardsche Regel beschreibt den Zusammenhang zwischen Gitterkonstante eines Mischkristalls und

dessen chemischer Zusammensetzung und entspricht einer Linearkombination der beiden Reinkristalle. In Abbildung 81 ist diese Linearkombination als Gerade zwischen den Punkten des Titancarbids und des Zirkoniumcarbids aus der Literatur vermerkt. Die gemessene Gitterkonstante ist über den Zirkonium/(Titan+Zirkonium)-Gehalt der Schichten aufgetragen. Es zeigt sich eine gleichmäßige Abweichung von der Vegardschen Regel. In den zirkoniumreichen Schichten liegt die Gitterkonstante sogar über der Literatur-Gitterkonstante des Zirkoniumcarbids.

Ein Erklärungsansatz für die Abweichung der Gitterkonstanten wird von Lewin et al. [50] für das wasserstofffreie Titan-Kohlenstoff-System gegeben: Im Titancarbid liegt das Fermi-Niveau, also das Niveau, bis zu dem Zustände bei 0 K von Elektronen besetzt werden, so, dass bindende Zustände besetzt werden. Über dem Fermi-Niveau sind anti-bindende Zustände zu finden. In einem Nanokomposit wird das carbidische Korn von einem Kohlenstoffnetzwerk umgeben. Aufgrund der höheren Elektronegativität des Kohlenstoffs kommt es zu einer Verschiebung des Fermi-Niveaus im Titancarbid-Korn. Dieser partielle Elektronentransfer tritt insbesondere an der Grenzfläche zwischen Korn und Matrix auf. Im Korn sind somit weniger bindende Zustände besetzt und die resultierende Gitterkonstante ist größer. Dieses Modell von Lewin beruht auf ab-initio dichtefunktional-theoretischen Simulationen, die für Metallcarbide vom NaCl-Typus mit vier Valenzelektronen gelten.

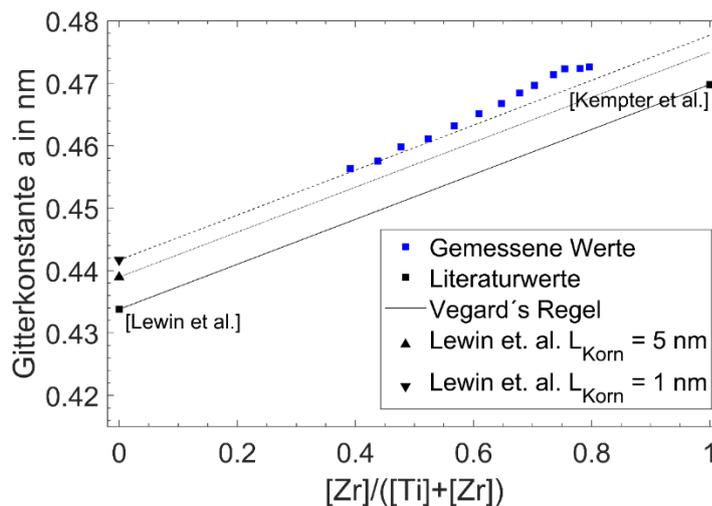


Abbildung 81: Vergleich der gemessenen Werte der Gitterkonstante mit der Vegardschen Regel. Lewin et al. erklären die Abweichung von der Gleichgewichtsgitterkonstanten über eine Veränderung des Fermi-Niveaus im Metallcarbidekorn. [50] [51] (Herstellungparameter: TiZr-Target,  $P_{HIPIMS} = 2 \text{ kW}$ ,  $T_{On} = 50 \mu\text{s}$ ,  $T_{Off} = 1450 \mu\text{s}$ ,  $200 \text{ sccm Ar}$ ,  $20 \text{ sccm CH}_4$ ,  $0,4 \text{ Pa}$ ,  $T_{Sub} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ohne Substratvorspannung, Substratposition 1-13)

Beim Vergleich dieser theoretischen Überlegungen mit den Ergebnissen der hier vorliegenden Arbeit zeigt sich, dass die gemessenen Abweichungen von der Vegardschen Regel mit Korngrößen von 1 nm erklärbar wären (siehe Abbildung 81). Die tatsächlich insbesondere mittels TEM gemessenen Korngrößen sind etwas größer. Auch hätte die hier gemessene Veränderung der Korngröße einen Einfluss auf die Gitterkonstante. Die mittels XRD-gemessene Gitterkonstante ist jedoch nur abhängig vom Titan zu Zirkonium Verhältnis, also der Substratposition während des Beschichtungsversuchs. Lewins Modell

gilt nur für wasserstofffreie Schichten. Trotzdem kann die Abweichung von der Vegardschen Regel im Titan-Zirkonium-Kohlenstoff-Wasserstoff-System durch die Wasserstoffeinlagerung nicht vollständig erklärt werden. Die Abweichung kann stattdessen auch von Zwischengitteratomen, Versetzungen, Defekten oder Eigenspannungen hervorgerufen werden. Es zeigt sich, dass die Gitterkonstanten nach einem Auslagerungsversuch kleiner sind als dies nach Vegard's Regel der Fall ist. Laut chemischer Analyse sind diese Schichten unterstöchiometrisch bezüglich des Kohlenstoffgehalts. Von einer kleineren Gitterkonstante wurde bereits in der Literatur für unterstöchiometrische Carbide berichtet [150], [151] nach [50]. Die kleinere Gitterkonstante wird dort mit Leerstellen im Kohlenstoffgitter begründet und dies sollte auch für die Schichten der vorliegenden Arbeit der Fall sein.

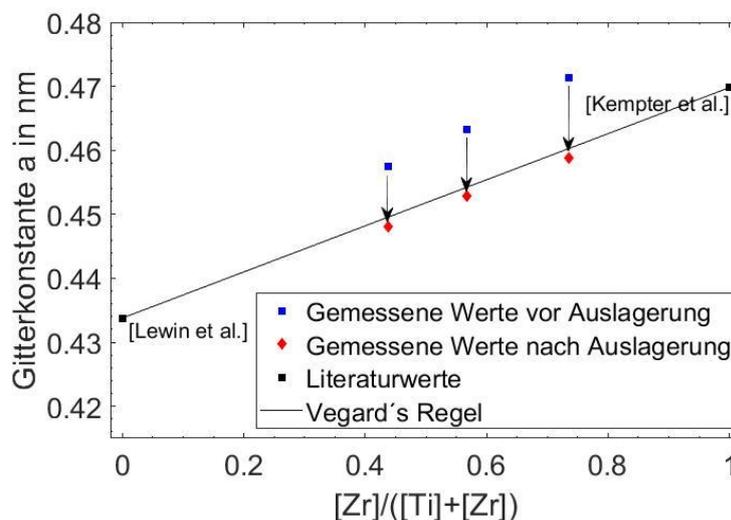


Abbildung 82: Veränderung der Gitterkonstante durch Auslagerung der Schichten (Pfeile). Es handelt sich hierbei um Schichten aus Abschnitt 4.5, hergestellt mit 20 sccm  $CH_4$ . Über die Auslagerung bei 850 °C für 64 h wird in 4.6 berichtet. [50] [51] (Herstellungsparameter: TiZr-Target,  $P_{HIPIMS} = 2$  kW,  $T_{On} = 50$   $\mu$ s,  $T_{Off} = 1450$   $\mu$ s, 200 sccm Ar, 20 sccm  $CH_4$ , 0,4 Pa,  $T_{Sub} \leq 150$  °C, ohne Substratvorspannung, Substratposition 2+5+10)

Insbesondere interstitiell-gelagerter Wasserstoff im Metallcarbidgebiet könnte möglicherweise vor der Auslagerung für die vergrößerte Gitterkonstante verantwortlich sein. Nach der Auslagerung ist dieser aus der Schicht entwichen und die Unterstöchiometrie im Kohlenstoff sorgt für eine leicht kleinere als nach Vegard's Regel vermutete Gitterkonstante.

## 5.5. Prozesskontrolle und -innovationen

Es konnte in den Experimenten zu den Hybrid-Beschichtungsprozessen gezeigt werden, dass durch die Verwendung eines Diodenmoduls ein Gleichstrom-Kathodenzerstäuben/HiPIMS-Hybridbeschichtungsprozess auf einem Target eine deutliche Steigerung der Abscheiderate, verglichen mit reinem HiPIMS erlaubt. In den letzten Jahren

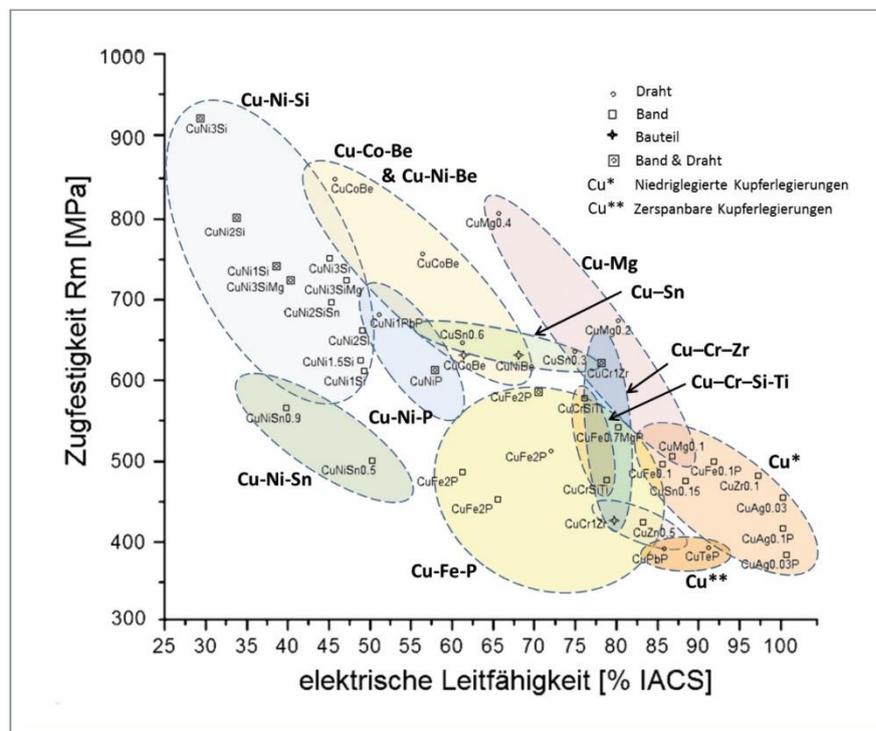
wurden z.B. von Chang et al. bereits ein Hybridbeschichtungsprozess von HiPIMS und Mittelfrequenz-Zerstäubung zur Steigerung der Aufwachsrate genutzt [118]. Aktuelle Forschungen in anderen Arbeitsgruppen beschreiben die Abscheiderate und verändern die Schichteigenschaften durch Verwendung eines bipolaren Pulsmusters. Santiago et al. [152] konnten für Kohlenstoffschichten zeigen, dass mit der Verwendung einer positiven Spannung von 100 V bis 500 V Schichten mit besseren mechanischen Eigenschaften synthetisierbar waren. Dabei wird nach dem eigentlichen, negativen HiPIMS-Puls eine geringere, positive Spannung an das Target angelegt. In der Folge dessen werden die Ionen im Plasma in Richtung Substrat beschleunigt. Die zusätzlichen Parameter, Höhe der positiven Spannung, Dauer des Spannungspulses und Abstand zum HiPIMS-Puls sind Gegenstand aktueller Forschung [153]. Der in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Ansatz bietet den Vorteil, dass auch ein unipolarer Generator zum Einsatz kommen kann. Mit Hilfe eines Diodenmoduls der Firma Melec lässt sich möglicherweise durch eine Kombination beider Ansätze die Abscheiderate weiter erhöhen. Dabei könnte der in der vorliegenden Arbeit verwendete Ansatz insbesondere zu Beginn des HiPIMS-Pulses Auswirkungen haben. Versuche mit Mehrfachpulsen z.B. von Soucek zeigen die sich somit ergebenden erweiterten Beschichtungsparameter [154]. Ein genaues Prozess-Verständnis ist dabei Gegenstand aktueller Forschung. So konnten Fekete et al. [155] das Hysterese-Verhalten in einem reaktiven HiPIMS-Prozess mit Sauerstoff mittels eines modifizierten Bergmodells, welches um die Zurückbeschleunigung von Ionen auf das Target erweitert wurden, beschreiben. Die Hysterese nimmt dabei deutlich ab [155]. Kubart et al. [156] haben dieses Modell wiederum erweitert. Die Erweiterung ist eine zusätzliche Beschreibung und Berücksichtigung einer weiteren Schicht unter der Targetoberfläche, in die auch ein Teil der zurückbeschleunigten Ionen gelangen. Der Einfluss auf die Hysterese ist mit diesem Modell geringer [156].

Der reaktive HiPIMS-Prozess mit Verwendung von Methan als Reaktivgas zeichnet sich im Vergleich zum Gleichstrom-Kathodenzerstäubungs-Prozess durch ein deutlich verbessertes Hystereseverhalten aus. Insbesondere die zunehmende Vergiftung des Targets ist, verglichen mit Gleichstrom-Kathodenzerstäuben, langsamer und gleichmäßiger. Dies erlaubt die verfeinerte Wahl des Arbeitspunkts bei höherer Prozessstabilität und wurde in den bis zu 5  $\mu\text{m}$  dicken Schichten genutzt, um eine gleichmäßige Kohlenstoffkonzentration im oberen Schichtbereich zu erzielen.

Die Verwendung eines segmentierten Ti/Zr-Targets in einem reaktiven HiPIMS-Prozess ermöglichte die erfolgreiche Materialkombinatorik. Das verbesserte Hystereseverhalten des Prozesses erlaubt es, dass Schichten mit vergleichbaren Kohlenstoffgehalten, sowohl auf der Titan- als auch auf der zirkoniumreichen Seite hergestellt werden. Dadurch war ein direkter Vergleich des Übergangs vom etwa stöchiometrischen Metallcarbid zum Nanokomposit möglich.

Das Target selbst konnte optimiert werden. Die Titan- bzw. Zirkoniumplatten wurden auf einer Rückplatte aus Kupfer befestigt. Bei hohen Leistungen im zeitlichen Mittel des Prozesses zeigte sich, dass sich ein Spalt zwischen Titan/Zirkonium und Rückplatte bildete. Als mögliche Ursache wurde eine leichte Verformung der Rückplatte identifiziert. Der

Prozess wurde durch die Verwendung einer Rückplatte bestehend aus einer Kupferlegierung (CuCrZr) mit hoher Festigkeit und Wärmeleitfähigkeit verbessert. In Abbildung 83 ist ein Diagramm der Festigkeit und elektrischen Leitfähigkeit von Kupfer und niedriglegierten Kupferlegierungen zu finden. Nach dem Gesetz von Wiedemann-Franz [157] ist die elektrische Leitfähigkeit proportional zur Wärmeleitfähigkeit. Die höhere Festigkeit erlaubt bei gleichen Dicken der Rückplatte eine CuCrZr-Rückplatte mit deutlich höherer Festigkeit bei etwas reduzierter Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zu reinem Kupfer. Alternativ kann auch eine dünnere CuCrZr-Rückplatte mit gleicher Festigkeit verwendet werden. Aufgrund der geringeren Dicke erlaubt eine solche Rückplatte somit einen besseren Wärmetransport zur Wasserkühlung. Zukünftig ist somit eine mittlere Prozessleistung von 4 kW möglich, was einer Verdopplung der vorher verwendeten 2 kW entspricht.



Eigenschaftsprofil niedriglegierter Kupferwerkstoffklassen, DKI 4501

Abbildung 83: Zugfestigkeit und elektrische Leitfähigkeit verschiedener Kupferlegierungen. Übernommen aus [158].

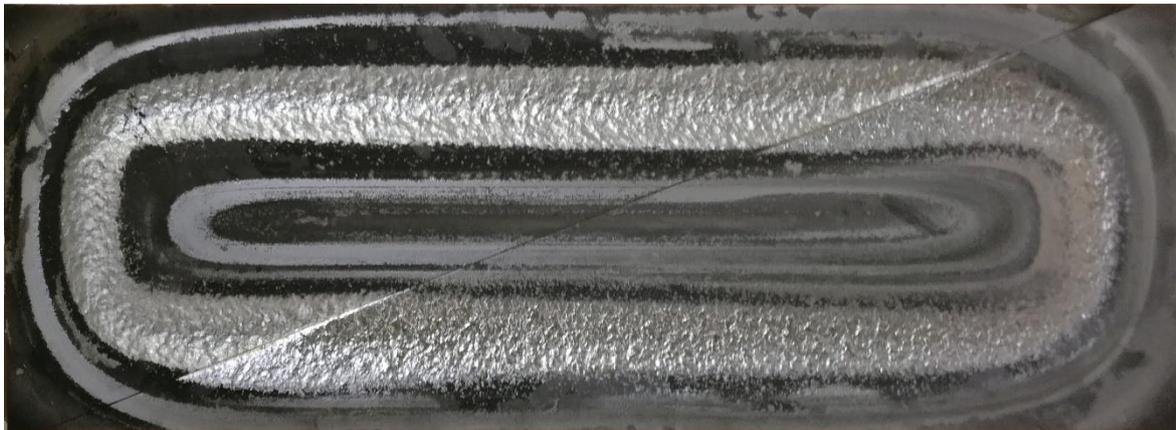
Auch der prinzipielle Funktionsnachweis der Hybridbeschichtung mittels HiPIMS und Mikrowellenplasmaquelle konnte durchgeführt werden. Als zukünftige Verbesserung dieses Prozesses wird empfohlen, die Mikrowellenplasmaquelle vor einer leitenden Beschichtung zu schützen. Zum Schutz vor einer metallischen Schicht, welche insbesondere vom Target kommt, wird ein Sichtschutz empfohlen, d.h., dass die schichtbildenden Teilchen vom Target keinen direkten Weg zur Mikrowellenplasmaquelle haben. Dies könnte z.B. durch einen Beschichtungsschutz, eine Vollbestückung oder Veränderungen in der Anordnung z.B. 90° zwischen Mikrowellenplasmaquelle und Magnetron realisiert werden. Wenn sich

alternativ eine leitende Kohlenstoffschicht bildet, kann diese z.B. mittels eines Sauerstoffplasmas wieder entfernt werden. Die Hybridbeschichtung mittels HiPIMS und Mikrowellenplasmaquelle zeigte keinerlei gegenseitige Störung durch elektromagnetische Strahlung.

## 5.6. Prozessstabilität

Um die Möglichkeiten des HiPIMS-Prozesses in einem industriellen Umfeld zu nutzen, ist es nötig, dass die Prozesse reproduzierbar und stabil sind.

Die Untersuchungen der Hysterese im HiPIMS-Prozess zeigten eine deutliche Abhängigkeit von der Haltezeit. Für eine wissenschaftliche Untersuchung ist die Festlegung auf eine Haltezeit nötig. Die Zeit bis ein konstanter Zustand im Prozess eingestellt ist, ist jedoch je nach Gasfluss bzw. Hystereseposition (vergiftet oder nicht) unterschiedlich. Wird eine zu kurze Zeit gewählt ist der Zustand nicht konstant. Bei einer zu langen Zeit kann sich insbesondere im vergifteten Abschnitt eine undefinierte Kohlenstoff Schicht, im Folgenden Ablagerung genannt, auf dem Target bilden. Diese Ablagerung kann dabei lokal sehr unterschiedlich sein. Dies ist in Abbildung 84 bei einem segmentierten Ti/Zr-Target zu sehen. Bei der Abscheidung der Ti-Zr-C-H HiPIMS-Schichten mit einem segmentierten Target zeigte sich, dass der Teil des Targets mit größter Abtragsrate (der so genannte Racetrack) metallisch und somit mit wenig Ablagerung belegt ist. Außerhalb dieses Bereiches sind deutliche Ablagerungen sichtbar.



*Abbildung 84: Segmentiertes Ti/Zr-Target nach einem Beschichtungsversuch. Deutlich zu erkennen sind die Ablagerungen. Bereiche mit hoher Abtragsrate (Zirkonium, linke Seite) erscheinen metallisch glänzend.*

In den Untersuchungen zur Hysterese konnte trotz ihrer begrenzten Haltezeit der Effekt der Veränderung der Pulszeit und die Verbesserung durch die Verwendung von HiPIMS, verglichen mit Gleichstrom-Kathodenzerstäubung oder einer gepulsten Gleichstrom-Kathodenzerstäubung gezeigt werden. Dies wird durch die erfolgreiche Schichtsynthese

bestätigt. Bei der Abscheidung der Ti-Zr-C-H HiPIMS-Schichten veränderte sich die Targetspannung bis zum Ende der Abscheidung leicht. Trotz diesem scheinbar nicht konstanten Prozess zeigte sich aber bei der Untersuchung der Schichten, dass die chemische Zusammensetzung konstant über den Verlauf der Schichtdicke ist. Die Veränderung der Spannung ist mit  $< 5\text{V/h}$  allerdings gering. Es lässt sich schließen, dass kurze Untersuchungen zur Hysterese sinnvoller Ansatzpunkt zur Beurteilung dieser geben. Eine Untersuchung über längere Zeiträume und insbesondere der abgeschiedenen Schichten ist dennoch alternativlos. Aufgrund des viel höheren Aufwands sollte sich diese jedoch auf kritische Bereiche oder die gewünschten Zusammensetzungen der Schichten beschränken. Diese wurden in der vorliegenden Arbeit abgeschieden und zeigen, dass es mittels reaktivem HiPIMS stabil möglich ist, Nanokomposite mit einem hohen Anteil an amorphem Kohlenstoff abzuscheiden.

Dem Gasfluss kommt dabei eine Schaltfunktion zu. Nur mit einer Veränderung des Gasflusses, bei gleichzeitiger Beibehaltung aller anderen Prozessparameter, lässt sich die Mikrostruktur der abgeschiedenen Schichten von unterstöchiometrischen Metallcarbide zum Nanokomposit verändern.

Bei der Abscheidung von Schichten kann außerdem die Anzahl und Bildung von Fehlstellen untersucht werden. In den Schichten dieser Arbeit wurden Fehlstellen in Form von kuppelförmigen Defekten in den Schichten untersucht. Die Anzahl dieser Defekte ist jedoch moderat und deutlich niedriger als bei Schichten, die mit der Lichtbogenverdampfung hergestellt wurden. Es sollte möglich sein mit einer weiteren Optimierung der Prozessparameter, welche aufgrund der Vielzahl an Parametern des HiPIMS-Prozesses möglich ist, die Anzahl der Defekte weiter zu reduzieren.

## 5.7. Materialkombinatorik

Mit einem segmentierten Target wurden erfolgreich Ti-Zr-C-H Schichten abgeschieden. Die Phasendiagramme des Ti-Zr-C zeigen eine temperaturabhängige und zusammensetzungsabhängige Mischungslücke. Alle abgeschiedenen Schichten zeigten einen  $(\text{Ti}_y, \text{Zr}_z)\text{C}_{1-\delta}$ -Mischkristall mit unterschiedlicher kohlenstoffabhängiger Unterstöchiometrie. Eine Entmischung konnte auch bei unterschiedlichen Titan- und Zirkoniumgehalten nicht beobachtet werden. Prinzipiell lassen sich somit in einem breiten Bereich einphasige Metallcarbide und Nanokomposite mit einphasigem Metallcarbide abscheiden. Eine Entmischung im Abscheidprozess könnte durch höhere Abscheidetemperaturen ermöglicht werden. Alternativ könnte der prinzipielle Vorteil des HiPIMS-Prozesses dafür genutzt werden: Durch die hohe Ionisierung der Metallionen könnte zusätzliche Energie durch eine negative Substratvorspannung zur Verfügung gestellt werden, welche die Diffusionslänge erhöht und somit zur Entmischung beitragen kann. Solche entmischten Materialien könnten die Effekte der unterschiedlichen Korngrenzen nutzen, um ihre mechanischen Eigenschaften zu verbessern.

Die Abscheidung mit segmentierten Targets hat den Vorteil, dass in einem Beschichtungsversuch viele Schichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung abgeschieden werden können. Bei einem industriellen Einsatz ist eine gleichmäßige Zusammensetzung von allen Schichten auf unterschiedlichen Substraten in unterschiedlichen Positionen in der Beschichtungskammer das Ziel. Dies kann durch eine Abscheidung von mehreren metallischen Targets erfolgen. Die Anzahl der Targets des jeweiligen Elements in Kombination mit den unterschiedlichen Targetleistungen ergibt dann folglich das Titan/Zirkonium Verhältnis der gewünschten Schicht. Der Kohlenstoffgehalt kann dann durch den Reaktivgasfluss eingestellt und durch die zusätzliche Verwendung einer Mikrowellenplasmaquelle gesteigert werden. Ein HiPIMS-Prozess ist auch bei hohen Reaktivgasflüssen oder einer großen Menge an Ablagerungen am Target aufgrund der Mikrowellenplasmaquelle stabil. Mit einer gepulsten Substratvorspannung ist dann der bewusste Beschuss des Substrats mit Ionen eines Elements zur Verbesserung der Schichteigenschaften möglich.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, Erkenntnisse zur effizienten Abscheidung auf industriellem Niveau von kohlenstoffbasierten Nanokompositschichten und zum Aufbau dieser Nanokompositschichten auf der  $\mu\text{m}$ - und  $\text{nm}$ -Skala am Beispiel der Stoffsysteme Ti-C-H und Ti-Zr-C-H zu gewinnen.

Zur übersichtlichen Zusammenfassung werden die Ergebnisse von Prozess, Abscheidung und Aufbau abschließend nacheinander vorgestellt. Als Schichtsysteme wurden Ti-C-H und Ti-Zr-C-H ausgewählt. Aufgrund ihrer Eigenschaften, wie hohe Härte und hoher Schmelzpunkt, haben Schichten dieses Systems interessante Anwendungen als Verschleißschichten oder solare Absorber [47] [48] [117] [56]. Materialwissenschaftlich besonders interessant ist die hohe Mischungslücke zwischen Titancarbid und Zirkoniumcarbid von etwa 2300 K [1]. Diese kann für eine Phasensegregation zum Beispiel durch Auslagerung genutzt werden. Es ergibt sich somit ein besonders feines Gefüge mit angepassten Eigenschaften, insbesondere einer Härtesteigerung [58] [117].

Für die Abscheidung von Schichten im System Ti-Zr-C-H wurde das HiPIMS-Verfahren ausgewählt. Der HiPIMS-Prozess wurde in dieser Arbeit untersucht und die Pulszeit  $T_{\text{On}}$  als relevanter Parameter identifiziert. Eine Pulszeit  $T_{\text{On}}$  von 50  $\mu\text{s}$  sorgt dabei für eine hohe Ionisierung der zerstäubten Metallatome, wie es auch in der Literatur beschrieben wird. Diese Pulszeit ist auch für die Prozessstabilität hilfreich. Mit den Untersuchungen zum Hystereseverhalten in reaktiven Prozessen konnte gezeigt werden, dass der HiPIMS-Prozess eine geringere Hysterese als ein vergleichbarer Gleichstrom-Kathodenzerstäubungsprozess hat. Durch eine Anpassung der Pulszeiten konnte der Charakter des Prozesses zwischen reinem Gleichstrom-Kathodenzerstäuben und einem HiPIMS-Prozess variiert werden. Zudem wurde der Prozesscharakter auch direkt durch Verwendung eines Diodenmoduls zwischen HiPIMS und Gleichstrom-Kathodenzerstäuben verändert. Bei der Untersuchung des segmentierten Targets für die Beschichtungsversuche im System Ti-Zr-C-H zeigte sich, dass die Hysterese bei einem solchen segmentierten Target ausgeprägter ist. Als Reaktivgas ist Methan im Vergleich zu Ethin für spätere Beschichtungsversuche besonders geeignet.

Um die Abscheiderate der HiPIMS-Prozesse zu erhöhen, wurden in dieser Arbeit verschiedene Ansätze vorgeschlagen und untersucht. Ein Ansatz um die metallische Abscheiderate zu erhöhen, ist die Verwendung eines Hybridbeschichtungsprozesses. Der vorgeschlagene und mittels Diodenmodul realisierte Hybridbeschichtungsprozess verbindet das Gleichstrom-Kathodenzerstäuben und HiPIMS auf einem gemeinsamen Target. Die Abscheiderate ließ sich in einem reinen Ti-Prozess mit einem geringen Gleichstromanteil von nur 5% (mit Argon als Prozessgas) von 1,6  $\mu\text{m}/\text{h}$  (100% HiPIMS) auf 5,9  $\mu\text{m}/\text{h}$  (95% HiPIMS) steigern. Insbesondere bei hohen Reaktivgasflüssen, welche zu einer Vergiftung des Targets führen können, ist HiPIMS deutlich stabiler als das Gleichstrom-Kathodenzerstäuben. Dies kann durch eine Kombination von HiPIMS mit einer Mikrowellenplasmaquelle in einem Hybridbeschichtungsprozess ausgenutzt werden. Der Funktionsnachweis eines solchen Hybridbeschichtungsprozesses wurde in dieser Arbeit

erbracht und zukünftige Verbesserungsansätze zur Erhöhung der Stabilität auf der Mikrowellenplasmaquellenseite des Prozesses aufgezeigt. Gerade ein solcher Hybridbeschichtungsprozess würde eine besonders effiziente Abscheidung hochkohlenstoffreicher Schichten ermöglichen.

Als weiteres Ergebnis der Untersuchungen des Prozesses wurden optimierte Beschichtungsparameter festgelegt. Ziel war es, Nanokomposit-Schichten im System Ti-Zr-C-H zu untersuchen. Die Herstellung der Schichten erfolgte mit einem HiPIMS-Prozess mit einer Pulszeit von 50  $\mu\text{s}$ , welcher wie bereits zuvor dargelegt eine hohe Ionisierung und Prozessstabilität aufweist. Zunächst wurden Schichten im Teilsystem Ti-C-H untersucht, bevor das Materialsystem mittels eines materialkombinatorischen Ansatzes um Zirkonium erweitert wurde. Die Verwendung eines Targets ohne Kupferrückplatte erlaubte sowohl eine höhere HiPIMS-Leistung als auch die Verwendung einer zusätzlichen Substrateheizung. Die höhere Prozessleistung verbesserte die Schichteigenschaften. Mit der höheren Prozessleistung waren Schichten mit einem Maximum bezüglich der Härte von  $\sim 3000$  HV<sub>0.05</sub> ohne zusätzliche Substratvorspannung abscheidbar. In einer Versuchsreihe mit steigendem Reaktivgasfluss konnte gezeigt werden, wie sich der Aufbau der Dünnschichten vom unterstöchiometrischen Metallcarbide über ein annähernd stöchiometrisches Metallcarbide zum kohlenstoffbasierten Nanokomposit verändert. Dies beeinflusste auch Härte, Wasserstoffgehalt und Korngröße. Dabei ist das Minimum bezüglich des Wasserstoffgehaltes bei Metallcarbide-Schichten feststellbar, welche eine möglichst geringe Kohlenstoffunterstöchiometrie in Verbindung mit möglichst großen Körnern aufweisen. Es lässt sich schlussfolgern: Der Wasserstoff ist bei annähernd stöchiometrischen Schichten insbesondere in der Korngrenze zu finden. Bei unterstöchiometrischen Schichten ist ein Teil des Wasserstoffs auch im Korn selbst zu finden. Leerstellen auf den Kohlenstoffgitterplätzen ermöglichen also zusätzlichen Wasserstoffeinbau in die Schicht. Ein Maximum bezüglich der Härte ist bei Schichten mit leicht höheren Reaktivgasflüssen zu finden. Die Korngröße könnte hier geringer sein und somit sowohl mehr Wasserstoff in der Schicht erlauben als auch über eine Kornfeinung für eine Härtesteigerung sorgen. Bei noch höheren Kohlenstoffgehalten nimmt die Härte aufgrund des signifikanten Anteils an entstehendem weicherem Kohlenstoffnetzwerk ab. Dieses Netzwerk hat außerdem einen höheren Wasserstoffgehalt, womit das Minimum im Wasserstoffgehalt in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt erklärt werden kann.

Die zusätzliche Substrateheizung ermöglicht es, Schichten bei höherer Temperatur abzuscheiden. Es konnte gezeigt werden, dass diese Temperaturerhöhung auf 400 °C das Wachstum der Schichten beeinflusst. Die Korngröße der Metallcarbidekörner nimmt zu. Die Kristallinität im Sinne einer Nahordnung nimmt ebenfalls zu.

Die gewünschte Erweiterung des Systems im materialkombinatorischen Ansatz um Zirkonium wurde mittels eines segmentierten Targets realisiert. Die vorherige Erarbeitung der Prozessparameter (siehe oben) erlaubte es, trotz des unterschiedlichen Hystereseverhaltens der beiden unterschiedlichen Metalloberflächen, einen stabilen Prozess zu führen. Bei der Abscheidung konnte außerdem festgestellt werden, dass der Kohlenstoffgehalt der Schichten in einem Beschichtungsversuch unabhängig von der Substratposition

bzw. dem Titan zu Zirkonium Verhältnis ist. Der Übergang von der Metallcarbidge-Schicht zur kohlenstoffbasierten Nanokomposit-Schicht wurde detailliert untersucht. Dazu wurden 65 Schichten mit 5 Reaktivgasflüssen und somit Kohlenstoffgehalten von 42,4 At.-% bis 51,7 At.-% und 13 unterschiedlichen Titan zu Zirkonium Verhältnissen synthetisiert. Die chemische Zusammensetzung wurde mit einer Kombination von ERD (kann Wasserstoff messen, hat aber eine Signalüberlagerung bei Zirkonium) und EPMA (kann Zirkonium messen, hat aber physikalisch keine Möglichkeit Wasserstoff zu messen) bestimmt. Der Übergang vom Metallcarbidge zum kohlenstoffbasierten Nanokomposit wurde genau untersucht und es lässt sich feststellen, dass er abhängig vom Kohlenstoffgehalt und unabhängig vom Titan zu Zirkonium Verhältnis ist. In allen synthetisierten Schichten lassen sich Metallcarbidgekörner finden. Bei diesen handelt es sich um einphasige, metastabile, kubisch-flächenzentrierte Titanzirkoniumcarbidge ( $(\text{Ti,Zr})\text{C}$ -Körner, welche außerdem Wasserstoff enthalten können. Der einphasige Titanzirkoniumcarbidge-Mischkristall wurde mittels Raman-Spektroskopie, XRD und HR-TEM nachgewiesen. Nach Experimenten und thermodynamischen Berechnungen der Literatur ist eine hohe Mischungslücke bekannt [1]. Der hier nachgewiesene Mischkristall ist in der hohen Mischungslücke von 2300 K zu finden. Auch bei einer Temperaturerhöhung im Rahmen von sechs Hybridbeschichtungsversuchen mit einer Kombination eines Titan- und eines Zirkoniumtargets und einer Substrattemperatur von 400 °C konnten einphasige ( $(\text{Ti,Zr})\text{C}$ -Schichten bzw. Nanokomposite mit einphasigen ( $(\text{Ti,Zr})\text{C}$ -Körnern abgeschieden werden. Die Härte der Schichten ist insbesondere vom Kohlenstoffgehalt abhängig und hat Werte von 1300 HV0.05 bis 2200 HV0.05. Unter Berücksichtigung der Schichtdicke zeigte sich, dass das Titan zu Zirkonium Verhältnis in den in dieser Arbeit untersuchten Schichten nur einen geringen Einfluss auf die Härte hat, wie es auch in der Literatur durch Berechnungen gezeigt wurde [146].

Wird für eine Anwendung auf eine besonders hohe Härte [117] Wert gelegt, sollte auf eine Auslagerung zurückgegriffen oder die Beschichtung angepasst werden. Eine solche Anpassung kann durch eine erhöhte Abscheidetemperatur und somit erhöhte Oberflächendiffusion realisiert werden. Eine Alternative ist eine höhere Energie der schichtbildenden Teilchen. Insbesondere mit HiPIMS und dem höheren Ionenanteil kann den schichtbildenden Teilchen eine höhere Energie durch eine negative Substratvorspannung gegeben werden. Eine spezifische Anwendung erfordert eine entsprechende Mikrostruktur auf einem entsprechenden Substrat. Dementsprechend müssen in diesem Fall für das jeweilige Substrat und die jeweilige Anwendung angepasste Parameter festgelegt werden.

Wird für eine Anwendung z.B. als spezifischer solarer Absorber [56] ein Mischkristall bevorzugt, sollte eine Niedertemperaturabscheidung wie in der vorliegenden Arbeit genutzt werden. Es sind einphasige Mischkristalle mit unterschiedlichen Wasserstoffgehalten (in dieser Arbeit zwischen 1,4 At.-% und 17,0 At.-%) abscheidbar. Eine solche Niedertemperaturabscheidung ermöglicht auch die Synthetisierung von Dünnschichten auf temperaturempfindlichen Substraten.

Einphasige Mischkristalle des Ti-Zr-C(-H)-Systems sind auch für die Grundlagenforschung hochinteressant. So konnte im Rahmen dieser Arbeit die gleichmäßige Verschiebung der Raman-Banden bzw. Phononen-Energien abhängig vom Titan zu Zirkonium Verhältnis und dem Kohlenstoffgehalt gezeigt werden. Auch als Modellsystem um z.B. die Gitterkonstantenänderungen zwischen Nanokomposit und reinem Carbid zu verstehen, kann dieses System hilfreich sein. Die bereits vorhandenen Modelle z.B. von Lewin [50] können mit diesem Materialsystem überprüft werden. Der Vergleich mit dem Modell von Lewin, welcher die Veränderung der Gitterkonstanten mit der Korngröße und sich somit verschiebendem Fermi-niveau erklärt, ist in dieser Arbeit enthalten. Somit konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass diese (Ti,Zr)C-Schichten bzw. das Ti-Zr-C-Materialsystem genutzt werden können, um die wissenschaftlichen Modelle zu überprüfen. Dies und auch die Erweiterung der Modelle um zusätzliche Elemente, wie z.B. in den Schichten enthaltener Wasserstoff, können somit zu einem weiteren Erkenntnisgewinn beitragen. Die gewonnenen Erkenntnisse dieser Arbeit sowohl bezüglich Verbesserung der Abscheidemethodik als auch zu den für Anwendungen interessanten Schichten selbst, sind somit ein Beitrag im Forschungsfeld der ökonomischen und ökologischen Verbesserung im Sinne der aktuell geforderten Nachhaltigkeit.

## Literaturverzeichnis

- [1] A. Markström, D. Andersson und K. Frisk, „Combined ab-initio and experimental assessment of A1-XBXC mixed carbides,“ *Calphad*, Bd. 32, Nr. 4, pp. 615-623, 2008.
- [2] K. Holmberg und A. Erdemir, „The impact of tribology on energy use and CO2 emission globally and in combustion engine and electric cars,“ *Tribology International*, Bd. 135, pp. 389-396, 2019.
- [3] H. Jost, „Tribology — Origin and future,“ *Wear*, Bd. 136, Nr. 1, pp. 1-17, 1990.
- [4] H. Jost, *Lubrication (Tribology) - A report of the present position and industry's needs*, London: Department of Education and Science HMSO, 1966.
- [5] K. Holmberg und A. Erdemir, „Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions,“ *Friction*, Bd. 5, Nr. 3, pp. 263-284, 2017.
- [6] R. Carpick, A. Jackson, W. Sawyer, N. Argibay, P. Lee, A. Pachon und R. Gresham, „The tribology opportunities study: Can tribology save a quad?,“ *Tribology & Lubrication Technology*, Bd. 72, Nr. 5, p. 44, 2016.
- [7] *State of the Climate: Global Analysis for September 2015*, NOAA National Centers for Environmental Information.
- [8] H. Czichos und K.-H. Habig, *Tribologie-Handbuch*, Wiesbaden: Springer Verlag, 1992.
- [9] P. Ajayan, L. Schadler und P. Braun, *Nanocomposite Science and Technology*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2003.
- [10] P. H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman und H. Clemens, „Microstructural design of hard coatings,“ *Progress in Materials Science*, Bd. 51, pp. 1032-1114, 2006.
- [11] C. Liang, N. J. Dudney und J. Y. Howe, „Hierarchically Structured Sulfur/Carbon Nanocomposite Material for High-Energy Lithium Battery,“ *Chemistry of Materials*, Bd. 21, Nr. 19, pp. 4724-4730, 2009.
- [12] P. Soucek, J. Daniel, J. Hnilica, K. Bernatova, L. Zabransky, V. Bursikova, M. Stupavska und P. Vasina, „Superhard nanocomposite nc-TiC/a-C:H coatings: The effect of HiPIMS on coating microstructure and mechanical properties,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 311, pp. 257-267, 2017.
- [13] D. Lundin, M. Cada und Z. Hubicka, „Ionization of sputtered Ti, Al, and C coupled with plasma characterization in HiPIMS,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Bd. 24, p. 035018, 2015.
- [14] J. Vlcek, P. Kudlacek, K. Burcalova und J. Musil, „Ion flux characteristics in high-power pulsed magnetron sputtering discharges,“ *EPL (Europhysics Letters)*, Bd. 77, p. 45002, 2007.

- [15] K. Bernatova, M. Fekete, P. Klein, J. Hnilica und P. Vasina, „Ionisation fractions of sputtered titanium species at target and substrate region in HiPIMS,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Bd. 29, p. 055010, 2020.
- [16] „HiPIMS for Industrial Applications,“ *HAUZER FOR YOU*, Bd. 35, pp. 10-15, 2021.
- [17] J. Nguyen, C. Jaoul, N. Glandut und P. Lefort, „Hydrogen insertion in titanium carbide based thin films (nc-TiCx/a-C:H) - comparison with bulk TiCx,“ *Thin Solid Film*, Bd. 612, pp. 172-178, 2016.
- [18] B. Movchan und A. Demchishin, „Structure and Properties of Thick Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminum Oxides, and Zirconium Dioxide in Vacuum,“ *The Physics of Metals and Metallography*, Nr. 28, pp. 653-660, 1969.
- [19] R. F. Bunshah, „Structure/property relationships in evaporated thick films and bulk coatings,“ *Journal of Vacuum Science and Technology*, Bd. 11, pp. 633-638, 1974.
- [20] A. C. Raghuram und R. F. Bunshah, „The Effect of Substrate Temperature on the Structure of Titanium Carbide Deposited by Activated Reactive Evaporation,“ *Journal of Vacuum Science and Technology*, Bd. 9, pp. 1389-1394, 1972.
- [21] D. M. Mattox und G. J. Kominiak, „Structure Modification by Ion Bombardment during Deposition,“ *Journal of Vacuum Science and Technology*, Bd. 9, pp. 528-532, 1972.
- [22] J. Thornton, „Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings,“ *Journal of Vacuum Science and Technology*, Bd. 11, pp. 666-670, 1974.
- [23] R. Messier, A. Giri und R. Roy, „Revised structure zone model for thin film physical structure,“ *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Bd. 2, pp. 500-503, 1984.
- [24] P. Barna und M. Adamik, „Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models,“ *Thin Solid Films*, Bd. 317, pp. 27-33, 1998.
- [25] I. Petrov, P. B. Barna, L. Hultman und J. E. Greene, „Microstructural evolution during film growth,“ *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Bd. 21, pp. 117-128, 2003.
- [26] G. H. Gilmer, H. Huang, T. Diaz de la Rubia, J. D. Torre und F. Baumann, „Lattice Monte Carlo models of thin film deposition,“ *Thin Solid Films*, Bd. 365, Nr. 2, pp. 189-200, 2000.
- [27] J. F. Pocza, Proceedings of the Second Colloquium on Thin Films, Budapest: Hungarian Academy of Sciences, 1967.
- [28] M. Mausbach, „Microstructure of copper films condensed from a copper plasma with ion energies between 2 and 150 eV,“ *Surface and Coatings Technology*, Bde. %1 von %274-75, pp. 264-272, 1995.
- [29] „On the relationship between the peak target current and the morphology of chromium nitride thin films deposited by reactive high power pulsed magnetron sputtering,“ *Journal of Physics D*, Bd. 42, p. 015304, 2008.

- [30] A. Anders, „A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching,“ *Thin Solid Films*, Bd. 518, Nr. 15, pp. 4087-4090, 2010.
- [31] K. Sarakinos, „A review on morphological evolution of thin metal films on weakly-interacting substrates,“ *Thin Solid Films*, Bd. 688, p. 137312, 2019.
- [32] G. Greczynski, I. Petrov, J. Greene und L. Hultman, „Paradigm shift in thin-film growth by magnetron sputtering: From gas-ion to metal-ion irradiation of the growing film,“ *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Bd. 37, p. 060801, 2019.
- [33] E. Macherauch und H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde 12. Auflage*, Wiesbaden: Springer Fachmedien, 1970.
- [34] W. Rosenhain und D. Ewen, *Journal of the Institute of Metals*, Bd. 149, Nr. 8, 1912.
- [35] G. Rohrer, „Grain boundary energy anisotropy: a review,“ *Journal of Materials Science*, Bd. 46, pp. 5881-5895, 2011.
- [36] F. Hargreaves und R. Hills, *Journal of the Institute of Metals*, Bd. 41, 1929.
- [37] H. Holleck, „Material selection for hard coatings,“ *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Bd. 4, pp. 2661-2669, 1986.
- [38] A. Fick, „Ueber Diffusion,“ *Annalen der Physik*, Bd. 170, Nr. 1, pp. 59-86, 1855.
- [39] E. Hall, „The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results,“ *Proceedings of the Physical Society B*, Nr. 64, p. 747, 1951.
- [40] N. Petch, „The Cleavage Strength of Polycrystals,“ *Journal of the Iron and Steel Institute*, Nr. 174, pp. 25-28, 1953.
- [41] A. Ferrari und J. Robertson, „Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon,“ *Physical Review B*, Bd. 61, Nr. 20, pp. 14095-14107, 2000.
- [42] B. Schultrich, *Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I*, Berlin: Springer-Verlag GmbH, 2018.
- [43] J. Robertson, „Deposition mechanisms for promoting sp<sup>3</sup> bonding in diamond-like carbon,“ *Diamond and Related Materials*, Bd. 2, pp. 984-989, 1993.
- [44] C. Davis, „A simple model for the formation of compressive stress in thin films by ion bombardment,“ *Thin Solid Films*, Bd. 226, pp. 30-34, 1993.
- [45] Y. Lifshitz, S. Kasi und J. Rabalais, „Subplantation model for film growth from hyperthermal species: application to diamond,“ *Physical Review Letters*, Bd. 62, pp. 1290-1293, 1989.
- [46] H. Pierson, *Handbook of refractory carbides and nitrides, Properties, Characteristics, Processing and Applications*, Westwood, New Jersey, USA: Noyes Publications, 1996.
- [47] H. Holleck, *Binäre und ternäre Carbide und Nitride der Übergangsmetalle*, Stuttgart: Gebrüder Borntraeger Berlin, 1984.
- [48] A. Nino, A. Tanaka, S. Sugiyama und H. Taimatsu, „Indentation size effect for the hardness of refractory carbides,“ *Materials Transactions*, Bd. 51, Nr. 9, pp. 1621-1626, 2010.

- [49] D. Martinez-Martinez, O. Kubova und M.-P. Delplancke-Ogletree, „Structural and mechanical study of nanocomposite Ti-Zr-C-H coatings prepared by reactive magnetron sputtering,“ *Plasma Processes and Polymer*, Bd. 6, Nr. 51, pp. 5554-5559, 2009.
- [50] E. Lewin, M. Rasander, M. Klintenberg, A. Bergman, O. Eriksson und U. Jansson, „Design of the lattice parameter of embedded nanoparticles,“ *Chemical Physics Letters*, Nr. 20, pp. 95-99, 2010.
- [51] C. P. Kempter und R. J. Fries, „Crystallographic Data. 189. Zirconium Carbide,“ *Analytical Chemistry*, Nr. 32, p. 570, 1960.
- [52] S. Kovacevic, R. Pan, D. Sekulic und S. Mesarovic, „Interfacial energy as the driving force for diffusion bonding of ceramics,“ *Acta Materialia*, Bd. 186, pp. 405-414, 2020.
- [53] R. Kieffer, H. Nowotny, A. Neckel, P. Ettmayer und L. Usner, „Zur Entmischung von kubischen Mehrstoffcarbiden,“ *Monatshefte für Chemie*, Bd. 99, pp. 1020-1027, 1968.
- [54] V. Razumovskiy, A. Ruban, J. Odqvist, D. Dilner und P. Korzhavyi, „Effect of carbon vacancies on thermodynamic properties of TiC–ZrC mixed carbides,“ *Calphad*, Nr. 46, pp. 87-91, 2014.
- [55] A. Kowalskii, E. Vrzheschch und S. Bashkirov (Herausgeber), *Hard Metals Production Technology and Research in the USSR*, Pergamon Press, 1964.
- [56] X.-H. Gao, Z.-M. Guo, Q.-F. Geng, P.-J. Ma, A.-Q. Wang und G. Liu, „Structure, optical properties and thermal stability of SS/TiC–ZrC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spectrally selective solar absorber,“ *RSC Advances*, Bd. 68, pp. 63867-63873, 2016.
- [57] L. Xu, Y. Xiao, A. van Sandwijk, Q. Xu und Y. Yang, „Production of nuclear grade zirconium: A review,“ *Journal of Nuclear Materials*, Bd. 466, pp. 21-28, 2015.
- [58] O. Knotek und A. Barimani, „On spinodal decomposition in magnetron-sputtered (Ti,Zr) nitride and carbide thin films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 174, pp. 51-56, 1989.
- [59] X. Pan, Y. Niu, T. Liu, X. Zhong, C. Li, S. Minhao, X. Zheng und C. Ding, „Ablation behaviors of ZrC-TiC coatings prepared by vacuum plasma spray: Above 2000 °C,“ *Journal of the European Ceramic Society*, Bd. 39, Nr. 11, pp. 3292-3300, 2019.
- [60] V. Lavrenko, L. Glebov, A. Pomitkin, V. Chuprina und T. Protsenko, „High-temperature oxidation of titanium carbide in oxygen,“ *Oxidation of Metals volume*, Bd. 9, pp. 171-179, 1975.
- [61] R. Stewart und I. Culter, „Effect of Temperature and Oxygen Partial Pressure on the Oxidation of Titanium Carbide,“ *Journal of the American Ceramic Society*, Bd. 50, Nr. 4, pp. 176-181, 1967.
- [62] J. Fraunhofer, „Bestimmung des Brechungs- und des Farbenzerstreuungs-Vermögens verschiedener Glasarten, in Bezug auf die Vervollkommnung achromatischer Fernröhre,“ *Annalen der Physik*, Bd. 7, Nr. 57, pp. 264-313, 1817.

- [63] G. Kirchhoff und R. Bunsen, „Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen,“ *Annalen der Physik*, Bd. 6, Nr. 110, pp. 161-189, 1860.
- [64] G. Kirchhoff und R. Bunsen, „Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen,“ *Annalen der Physik*, Bd. 7, Nr. 113, pp. 337-381, 1861.
- [65] T. Lyman, „The Spectrum of Hydrogen in the Region of Extremely Short Wave-Lengths,“ *Astrophysical Journal*, Bd. 23, pp. 181-210, 1906.
- [66] J. Balmer, „Notiz über die Spectrallinien des Wasserstoffs,“ *Annalen der Physik*, Bd. 261, Nr. 5, pp. 80-87, 1885.
- [67] F. Paschen, „Zur Kenntnis ultraroter Linienspektren,“ *Annalen der Physik*, Bd. 27, pp. 537-570, 1908.
- [68] F. Brackett, „Visible and Infra-Red Radiation of Hydrogen,“ *Astrophysical Journal*, Bd. 56, pp. 154-161, 1922.
- [69] A. Pfund, „The Emission of Nitrogen and Hydrogen in the Infrared,“ *Journal of the Optical Society of America*, Bd. 9, Nr. 3, pp. 193-196, 1924.
- [70] I. Langmuir, „Oscillations in ionized gases,“ *Physics*, Nr. 14, pp. 627-637, 1928.
- [71] J. Thomson, „On the electric and magnetic effects produced by the motion of electrified bodies,“ *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Bd. 68, Nr. 11, pp. 229-249, 1881.
- [72] O. Heaviside, „On the electromagnetic effects due to the motion of electrification through a dielectric,“ *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Bd. 167, Nr. 27, pp. 324-339, 1889.
- [73] H. Lorentz, Versuch einer Theorie der electrischen und optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, Leiden: E.J. Brill, 1895.
- [74] V. Vujnovic und W. Wiese, „A Critical Compilation of Atomic Transition Probabilities for Singly Ionized Argon,“ *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Bd. 21, pp. 919-939, 1992.
- [75] W. R. Grove, „On the electro-chemical polarity of gases,“ *Philosophical Transactions Royal Society*, Bd. 142, pp. 87-101, 1852.
- [76] E. Kay, „Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 34, Nr. 4, pp. 760-768, 1963.
- [77] W. D. Gill und E. Kay, „Efficient Low Pressure Sputtering in a Large Inverted Magnetron Suitable for Film Synthesis,“ *Review of Scientific Instruments*, Bd. 36, Nr. 3, pp. 277-282, 1965.
- [78] D. J. Christie, „Target material pathways model for high power pulsed magnetron sputtering,“ *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Nr. 23, p. 330, 2005.
- [79] J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin und U. Helmersson, „High power impulse magnetron sputtering discharge,“ *Journal of Vacuum Science and Technology*, Bd. 30, p. 030801, 2012.

- [80] C. Christou und Z. H. Barber, „Ionization of sputtered material in a planar magnetron discharge,“ *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Bd. 18, p. 043305, 2000.
- [81] J. Hopwood und F. Qian, „Mechanisms for highly ionized magnetron sputtering,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 78, p. 758, 1995.
- [82] J. T. Gudmundsson, J. Alami und U. Helmersson, „Spatial and temporal behavior of the plasma parameters in a pulsed magnetron discharge,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 161, pp. 249-256, 2002.
- [83] O. Antonin, V. Tiron, C. Costin, G. Popa und T. M. Minea, „On the HiPIMS benefits of multi-pulse operating mode,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 48, p. 015202, 2015.
- [84] P. Sigmund, „Sputtering of single and multiple component materials,“ *Journal of Vacuum Science and Technology*, Bd. 17, Nr. 1, pp. 396-399, 1980.
- [85] M. Thompson, „Energy spectrum of ejected atoms during high-energy sputtering of gold,“ *The Philosophical Magazine*, Bd. 18, p. 377–414, 1968.
- [86] O. Almen und G. Bruce, „Collection and sputtering experiments with noble gas ions,“ *Nuclear Instruments and Methods*, Bd. 11, pp. 257-278, 1961.
- [87] O. Almen und G. Bruce, „Sputtering experiments in the high energy region,“ *Nuclear Instruments and Methods*, Bd. 11, pp. 279-289, 1961.
- [88] D. Lundin, P. Larsson, E. Wallin, M. Lättemann, N. Brenning und U. Helmersson, „Cross-field ion transport during high power impulse magnetron sputtering,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Bd. 17, p. 035021, 2008.
- [89] A. Hecimovic, K. Burcalova und A. P. Ehasarian, „Origins of ion energy distribution function (IEDF) in high power impulse magnetron sputtering (HIPIMS) plasma discharge,“ *Journal of Physics D: Applied Physics*, Nr. 41, p. 095203, 2008.
- [90] G. Greczynski, J. Lu, J. Jensen, S. Bolz, W. Koelker, C. Schiffers, O. Lemmer, J. Greene und L. Hultman, „A review of metal-ion-flux-controlled growth of metastable TiAlN by HIPIMS/DCMS cosputtering,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 257, pp. 15-25, 2014.
- [91] K. Haris und A. Kramida, „Critically Evaluated Spectral Data for Neutral Carbon,“ *The Astrophysical Journal Supplement Series*, Bd. 16, Nr. 233, pp. 1-21, 2017.
- [92] B. DeKoven, P. Ward, R. Weiss, D. Christie, R. Scholl, W. Sproul, F. Tomasel und A. Anders, *Society of Vacuum Coaters 46th Annual Technical Conference Proceedings*, pp. 158-165, 2003.
- [93] M. Hala, N. Viau, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha und L. Martinu, „Dynamics of reactive high-power impulse magnetron sputtering discharge studied by time- and space-resolved optical emission spectroscopy and fast imaging,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 107, p. 043305, 2010.

- [94] J. Vlcek, P. Kudlacek, K. Burcalova und J. Musil, „High-power pulsed sputtering using a magnetron with enhanced plasma confinement,“ *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Bd. 42, Nr. 25, pp. 42-47, 2007.
- [95] J. Vlcek und K. Burcalova, „A phenomenological equilibrium model applicable to high-power pulsed magnetron sputtering,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Bd. 19, Nr. 6, p. 065010, 2010.
- [96] D. Lundin, „*The HiPIMS process*“ *Ph.D. thesis*, Linköping University Sweden, 2010.
- [97] J. Capek und S. Kadlec, „Return of target material ions leads to a reduced hysteresis in reactive high power impulse magnetron sputtering: Experiment,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 121, Nr. 17, p. 171911, 2017.
- [98] S. Kadlec und J. Capek, „Return of target material ions leads to a reduced hysteresis in reactive high power impulse magnetron sputtering: Model,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 121, Nr. 17, p. 171910, 2017.
- [99] T. Nyberg, H. Högberg, G. Greczynski und S. Berg, „A simple model for non-saturated reactive sputtering processes,“ *Thin Solid Films*, Bd. 688, p. 137413, 2019.
- [100] S. Berg und T. Nyberg, „Fundamental understanding and modeling of reactive sputtering processes,“ *Thin Solid Films*, Nr. 476, pp. 215-230, 2005.
- [101] P. Mares, M. Dubau, J. Polasek, T. Mates, T. Kozak und J. Vyskocil, „High deposition rate films prepared by reactive HiPIMS,“ *Vacuum*, Bd. 191, p. 110329, 2021.
- [102] R. Machunze, A. P. Ehasarian, F. D. Tichelaar und G. C. A. M. Janssen, „Stress and texture in HiPIMS TiN thin films,“ *Thin Solid Films*, Bd. 518, pp. 1561-1565, 2009.
- [103] W.-D. Münz, M. Schenkel, S. Kunkel, J. Paulitsch und K. Bewilogua, „Industrial applications of HiPIMS,“ *Journal of Physics: Conference Series*, Bd. 100, p. 082001, 2008.
- [104] G. Greczynski, J. Lu, J. Jensen, S. Bolz, W. Kölker, C. Schiffers, O. Lemmer, J. E. Greene und L. Hultman, „A review of metal-ion-flux-controlled growth of metastable TiAlN by HiPIMS/DCMS co-sputtering,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 257, pp. 15-25, 2014.
- [105] J.-P. Fortier, B. Baloukas, O. Zabeida, J. E. Klemberg-Sapieha und L. Martinu, „Thermochromic VO<sub>2</sub> thin films deposited by HiPIMS,“ *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Bd. 125, pp. 291-296, 2014.
- [106] T. Kubart, M. Aiempanakit, J. Andersson, T. Nyberg, S. Berg und U. Helmersson, „Studies of hysteresis effect in reactive HiPIMS deposition of oxides,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 205, pp. S303-S306, 2011.
- [107] R. Zemlicka, M. Jilek, P. Vogl, J. Sramek, P. Soucek, V. Bursikova und P. Vasina, „Principles and practice of an automatic process control for the deposition of hard nc-TiC/a-C:H coatings by hybrid PVD-PECVD under industrial conditions,“ *Surface & Coatings Technology*, Bd. 304, pp. 9-15, 2016.

- [108] K. Sarakinos, A. Braun, C. Zilkens, S. Mraz, J. Schneider, H. Zoubos und P. Patsalas, „Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 206, Nr. 10, pp. 2706-2710, 2012.
- [109] M. Wang, K. Schmidt, K. Reichelt, H. Dimigen und H. Hübsch, „The properties of titanium-containing amorphous hydrogenated carbon films,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 47, pp. 691-695, 1991.
- [110] A. Voevodin, S. Prasad und J. Zabinski, „Nanocrystalline carbide/amorphous carbon composites,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 82, p. 855, 1997.
- [111] T. Zehnder, P. Schwaller, F. Munnik, S. Mikhailov und J. Patscheider, „Nanostructural and mechanical properties of nanocomposite nc-TiC/a-C:H films deposited by reactive unbalanced magnetron sputtering,“ *Journal of Applied Physics*, Bd. 95, Nr. 8, pp. 4327-4334, 2004.
- [112] P. Soucek, T. Schmidtova, V. Bursikova, P. Vasina, Y. Pei, J. T. M. De Hosson, O. Caha, V. Perina, R. Miksova und P. Malinsky, „Tribological properties of nc-TiC/a-C:H coatings prepared by magnetron sputtering at low and high ion bombardment of the growing film,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 241, pp. 64-73, 2014.
- [113] A. Escudeiro, N. Figueiredo, T. Polcar und A. Cavaleiro, „Structural and mechanical properties of nanocrystalline Zr co-sputtered a-C(:H) amorphous films,“ *Applied Surface Science*, Bd. 325, pp. 64-72, 2015.
- [114] T. Vitu, A. Escudeiro, T. Polcar und A. Cavaleiro, „Sliding properties of Zr-DLC coatings: The effect of tribolayer formation,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 258, pp. 734-745, 2014.
- [115] K. Bobzin, T. Brögelmann, C. Kalscheuer und M. Engels, „Synthesis of a-C coatings by HPPMS using Ar, Ne and He as process gases,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 308, pp. 80-89, 2016.
- [116] K. Schiffmann, M. Fryda, G. Goerigk, R. Lauer, P. Hinze und A. Bulack, „Sizes and distances of metal clusters in Au-, Pt-, W- and Fe-containing diamond-like carbon hard coatings: a comparative study by small angle X-ray scattering, wide angle X-ray diffraction, transmission electron microscopy and scanning tunnelling microscopy,“ *Thin Solid Films*, Nr. 347, pp. 60-71, 1999.
- [117] T. Ma, P. Hedström, V. Ström, A. Masood, I. Borgh, A. Blomqvist und J. Odqvist, „Self-organizing nanostructured lamellar (Ti,Zr)C — A superhard mixed carbide,“ *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Bd. 51, pp. 25-28, 2015.
- [118] C.-L. Chang, F.-C. Yang, T.-M. Chang und J.-J. Hwang, „Effect of insert mid-frequency pulses on I–V characterisation, deposition rates and properties of nc-WC/a-C:H films prepared by superimposed HiPIMS process,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 350, pp. 977-984, 2018.
- [119] K. P. Shaba, Y. T. Pei, D. Martinez-Martinez, J. C. Sanchez-Lopez und J. T. M. De Hosson, „Effect of process parameters on mechanical and tribological performance

- of pulsed-DC sputtered TiC/a-C:H nanocomposite films," *Surface and Coatings Technology*, Bd. 205, pp. 2633-2642, 2010.
- [120] M. Stüber, U. Albers, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck, P. Barna, A. Kovacs, P. Hovsepián und I. Gee, „Multifunctional nanolaminated PVD coatings in the system Ti–Al–N–C by combination of metastable fcc phases and nanocomposite microstructures," *Surface and Coatings Technology*, Bd. 200, pp. 6162-6171, 2006.
- [121] M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck und D. Schild, „Microstructure and properties of low friction TiC–C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, Bd. 150, pp. 218-226, 2002.
- [122] V. Schier, H.-J. Michel und J. Halbritter, „ARXPS-analysis of sputtered TiC, SiC and Ti<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub>Clayers," *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Bd. 346, pp. 227-232, 1993.
- [123] E. Lewin, P. Persson, M. Lattemann, M. Stüber, M. Gorgoi, A. Sandell, C. Ziebert, F. Schäfers, W. Braun, J. Halbritter, S. Ulrich, W. Eberhardt, L. Hultman, H. Siegbahn, S. Svensson und U. Jansson, „On the origin of a third spectral component of C1s XPS-spectra for nc-TiC/a-C nanocomposite thin films," *Surface and Coatings Technology*, Bd. 202, pp. 3563-3570, 2008.
- [124] M. Magnuson, E. Lewin, L. Hultman und U. Jansson, „Electronic structure and chemical bonding of nc-TiC/a-C nanocomposites," *Physical Review B*, Bd. 80, p. 235108, 2009.
- [125] W.-D. Münz, K. Vannisselroy, R. Tietema, T. Hurkmans und G. Keiren, „An all-round performer in the physical vapour deposition laboratory," *Surface and Coatings Technology*, Bd. 58, pp. 205-212, 1993.
- [126] D.-N. Materialprüfung, *Hochleistungskeramik - Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren*, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2016.
- [127] A. Bergmaier, G. Dollinger und C. Frey, „Quantitative elastic recoil detection," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Bd. 99, pp. 488-490, 1995.
- [128] C. V. Raman, „A Change of Wave-length in Light Scattering," *Nature*, Bd. 121, pp. 465-466, 1928.
- [129] W. Bragg und W. Bragg, „The reflection of X-rays by crystals," *Proceedings of the Royal Society A*, Bd. 88, Nr. 605, pp. 428-438, 1913.
- [130] J. Brentano, „Focussing method of crystal powder analysis by X-rays," *Proceedings of the Physical Society of London*, Bd. 37, Nr. 1, pp. 184-193, 1924.
- [131] L. De Broglie, *The wave nature of the electron*, 1929.
- [132] D.-N. M. A. „... f. Metalle“, „Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers," *DIN*, 2018.
- [133] J. Ramm, A. Neels, B. Widrig, M. Döbeli, L. de Abreu Vieira, A. Dommann und H. Rudigier, „Correlation between target surface and layer nucleation in the synthesis

- of Al–Cr–O coatings deposited by reactive cathodic arc evaporation," *Surface and Coatings Technology*, Bd. 205, Nr. 5, pp. 1356-1361, 2010.
- [134] F. Rovere, D. Music, S. Ershov, M. to Baben, H.-G. Fuss, P. H. Mayrhofer und J. M. Schneider, „Experimental and computational study on the phase stability of Al-containing cubic transition metal nitrides," *Journal of Physics D: Applied Physics*, Bd. 43, p. 035302, 2010.
- [135] C. Poltorak, M. Stüber, H. Leiste, A. Bergmaier und S. Ulrich, „Study of (Ti,Zr)C:H/a-C:H nanocomposite thin film formation by low temperature reactive high power impulse magnetron sputtering," *Surface & Coatings Technology*, Bd. 398, pp. 125958 1-10, 2020.
- [136] S. Pellegrino, L. Thome, A. Debelle, S. Miro und P. Trocellier, „Radiation effects in carbides: TiC and ZrC versus SiC," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Nr. 327, pp. 103-107, 2014.
- [137] M. Klein, J. Holy und W. Williams, „Raman scattering induced by carbon vacancies in TiCx," *Physical Review B*, Nr. 17, pp. 1546-1556, 1978.
- [138] H. Wipf, W. V. Klein und W. S. Williams, „Vacancy-Induced and Two-Phonon Raman Scattering in ZrCx, NbCx, HfCx, and TaCx," *Physica Status Solidi B*, Nr. 108, pp. 489-500, 1981.
- [139] S. Spitz, Aufbau und Eigenschaften von PVD-Hartstoffschichten in den Systemen Cr-Zr-O und Cr-Zr-O-N, Dissertation, Karlsruhe, 2016.
- [140] S. Ulrich, J. Ye, M. Stüber und H. Leiste, „T-18 High performance microwave plasma source for industrial plasma surface processing," in *SVC, TechCon*, Santa Clara, 2012.
- [141] S. Ulrich, M. Stüber, H. Leiste, L. Niederberger, K. Sell, M. Lattemann und R. Loos, „Einrichtung zur Erzeugung eines örtlich variierbaren Elektron-Zyklotron-Resonanz-Mikrowellen-Niederdruckplasmas". Deutschland Patent DE10156615B4, 17 11 2001.
- [142] G. Adamopoulos, J. Robertson, N. Morrison und C. Gobet, „Hydrogen content estimation of hydrogenated amorphous carbon by visible Raman spectroscopy," *Journal of Applied Physics*, Nr. 96, pp. 6348-6352, 2004.
- [143] B. Marchon, J. Gui, K. Grannen und G. Rauch, „Photoluminescence and Raman Spectroscopy in Hydrogenated Carbon Films," *IEEE Transactions On Magnetics*, Bd. 5, Nr. 33, pp. 3148-3150, 1997.
- [144] X. Cai und H. Bangert, „Hardness measurements of thin films-determining the critical ratio of depth to thickness using FEM," *Thin Solid Films*, Bd. 264, Nr. 1, pp. 59-71, 1995.
- [145] A. Iost und R. Bigot, „Hardness of coatings," *Surface and Coatings Technology*, Bd. 80, Nr. 1-2, pp. 117-120, 1996.

- [146] V. Ivashchenko, P. Turchi und V. Shevchenko, „First-principles study of elastic and stability properties of ZrC–ZrN and ZrC–TiC alloys,“ *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 21, Nr. 39, pp. 1-8, 2009.
- [147] S. Ramasubramanian, M. Rajagoplan, R. Thangavel und J. Kumar, „Ab initio study on elastic and thermodynamical properties of Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>C,“ *European Physical Journal B*, Bd. 69, pp. 265-268, 2009.
- [148] A. Pogrebnyak, V. Ivashchenko, O. Maksakova, V. Buranich, P. Konarski, V. Bondariev, P. Zukowski, P. Skrynskyy, A. Sinelnichenko, I. Shelest, N. Erdybaeva, P. Galaszkiwicz und T. Koltunowicz, „Comparative measurements and analysis of the mechanical and electrical properties of Ti-Zr-C nanocomposite: Role of stoichiometry,“ *Measurement*, Bd. 176, p. 109223, 2021.
- [149] K. Sarakinos, D. Magnfält, V. Elofsson und B. Lü, „Atomistic view on thin film nucleation and growth by using highly ionized and pulsed vapour fluxes,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 257, pp. 326-332, 2014.
- [150] S. Inoue, Y. Wada und K. Koterazawa, „Deposition of TiC films by dual source dc magnetron sputtering,“ *Vacuum*, Bd. 59, pp. 735-741, 2000.
- [151] J. Murray, *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys*, ASM International, Metal Parks, 1989.
- [152] J. Santiago, I. Fernandez-Martinez, T. Kozak, J. Capek, A. Wennberg, J. Molina-Aldareguia, V. Bellido-Gonzalez, R. Gonzalez-Arrabal und M. Monclus, „The influence of positive pulses on HiPIMS deposition of hard DLC coatings,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 358, pp. 43-49, 2019.
- [153] H. Du, M. Zanaska, N. Brenning und U. Helmersson, „Bipolar HiPIMS: The role of capacitive coupling in achieving ion bombardment during growth of dielectric thin films,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 416, p. 127152, 2021.
- [154] P. Soucek, J. Hnilica, P. Klein, M. Fekete und P. Vasina, „Microstructure of titanium coatings controlled by pulse sequence in multipulse HiPIMS,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 423, p. 127624, 2021.
- [155] M. Fekete, K. Bernatova, P. Klein, J. Hnilica und P. Vasina, „Influence of sputtered species ionisation on the hysteresis behaviour of reactive HiPIMS with oxygen admixture,“ *Plasma Sources Science and Technology*, Bd. 29, p. 025027, 2020.
- [156] T. Kubart, D. Fernandes und T. Nyberg, „Effect of metal ion return on reactive HiPIMS,“ in *HiPIMS Today*, 2021.
- [157] G. Wiedemann und R. Franz, „Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle,“ *Annalen der Physik*, Bd. 165, Nr. 8, pp. 497-531, 1853.
- [158] D. K. B. e.V., „kupferinstitut.de,“ [Online]. Available: <https://www.kupferinstitut.de/kupferwerkstoffe/kupfer-legierungen/niedriglegierte-kupfer-legierungen/>. [Zugriff am 20 05 2022].
- [159] H. Yoon, A. Xu, G. E. Sterbinsky, D. A. Arena, Z. Wang, P. W. Stephens, Y. S. Meng und K. J. Carroll, „In situ non-aqueous nucleation and growth of next generation rare-

- earth-free permanent magnets," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Bd. 2, p. Electronic Supplementary Material, 2014.
- [160] Y. Li, W. Qiu, F. Qin, H. Fang, V. G. Hadjiev, D. Litvinov und J. Bao, „Identification of Cobalt Oxides with Raman Scattering and Fourier Transform Infrared Spectroscopy," *The Journal of Physical Chemistry*, Bd. 120, Nr. 8, pp. 4511-4516, 2016.
- [161] Z. J. Zhang, K. Narumi und H. Naramoto, „Structural change of a hydrogenated carbon film upon heating," *Journal of Physics: Condensed Matter*, Bd. 13, pp. 475-481, 2001.
- [162] N. Wang, K. Komvopoulos, F. Rose und B. Marchon, „Structural stability of hydrogenated amorphous carbon overcoats used in heat-assisted magnetic recording investigated by rapid thermal annealing," *Journal of Applied Physics*, Bd. 113, p. 083517, 2013.
- [163] A. Grill, V. Patel und B. Meyerson, „Optical and tribological properties of heat-treated diamond-like carbon," *Journal of Materials Research*, Bd. 5, pp. 2531-2537, 1990.
- [164] T. Konno und R. Sinclair, „Crystallization of Amorphous Carbon in Carbon-Cobalt Layered Thin Films," *Acta Metallurgica et Materialia*, Bd. 43, Nr. 2, pp. 471-484, 1995.
- [165] A. C. Ferrari, B. Kleinsorge, N. A. Morrison, A. Hart, V. Stolojan und J. Robertson, „Stress reduction and bond stability during thermal annealing of tetrahedral amorphous carbon," *Journal of Applied Physics*, Bd. 85, pp. 7191-7197, 1999.
- [166] S. Takabayashi, K. Okamoto, H. Sakaue, T. Takahagi, K. Shimada und T. Nakatani, „Annealing effect on the chemical structure of diamondlike carbon," *Journal of Applied Physics*, Bd. 104, p. 043512, 2008.
- [167] S. Anders, J. Diaz, J. W. Ager, R. Y. Lo und D. B. Bogy, „Thermal stability of amorphous hard carbon films produced by cathodic arc deposition," *Applied Physics Letters*, Bd. 71, p. 3367, 1997.
- [168] V. Kulikovskiy, V. Vorlicek, P. Bohac, A. Kurdyumov, A. Deyneka und L. Jastrabik, „Thermal stability of microhardness and internal stress of hard a-C films with predominantly sp<sup>2</sup> bonds," *Diamond and Related Materials*, Bd. 12, pp. 1378-1384, 2003.
- [169] A. Tembre, J. Henocque und M. Clin, „Infrared and Raman Spectroscopic Study of Carbon-Cobalt Composites," *Vibrational Spectroscopy: Structural Analysis from Molecules to Nanomaterials*, p. 186471, 2011.
- [170] F. Sun, Z. Zhang, M. Chen und H. Shen, „Fabrication and application of high quality diamond-coated tools," *Journal of Materials Processing Technology*, Bd. 129, pp. 435-440, 2002.
- [171] J. Manaud, A. Poulon, S. Gomez und Y. Petitcorps, „A comparative study of CrN, ZrN, NbN and TaN layers as cobalt diffusion barriers for CVD diamond deposition on WC-Co tools," *Surface and Coatings Technology*, Bd. 202, pp. 222-231, 2007.
- [172] J. Donnet, D. Paulmier, H. Oulanti und T. Huu, „Diffusion of cobalt in diamond films synthesized by combustion flame method," *Carbon*, Bd. 42, pp. 2215-2221, 2004.

- [173] DIN-Normenausschuss Materialprüfung und DIN-Normenausschuss Werkstofftechnologie, *Hochleistungskeramik - Bestimmung der Schichtdicke mit dem Kalottenschleifverfahren*, Berlin: Beuth Verlag GmbH, 2018.
- [174] M. Keunecke, K. Bewilogua, J. Becker, A. Gies und M. Grischke, „CrC/a-C:H coatings for highly loaded, low friction applications under formulated oil lubrication,“ *Surface and Coatings Technology*, Bd. 207, pp. 270-278, 2012.
- [175] H. Rueß, M. to Baben, S. Mraz, L. Shang, P. Polcik, S. Kolozsvari, M. Hans, D. Primetzhofer und J. M. Schneider, „HPPMS deposition from composite targets: Effect of two orders of magnitude target power density changes on the composition of sputtered Cr-Al-C thin films,“ *Vacuum*, Bd. 145, pp. 285-289, 2017.
- [176] Z. Wu, X. Tian, G. Gui, C. Gong, S. Yang und P. K. Chu, „Microstructure and surface properties of chromium-doped diamond-like carbon thin films fabricated by high power pulsed magnetron sputtering,“ *Applied Surface Science*, Bd. 276, pp. 31-36, 2013.
- [177] G. Abadias und P. Guerin, „In situ stress evolution during magnetron sputtering of transition metal nitride thin films,“ *Applied Physics Letters*, Bd. 93, p. 111908, 2008.
- [178] P. Panjan, B. Navinsek, A. Cvelbar, A. Zalar und I. Milosev, „Oxidation of TiN, ZrN, TiZrN, CrN, TiCrN and TiN/CrN multilayer hard coatings reactively sputtered at low temperature,“ *Thin Solid Films*, Bde. %1 von %2281-282, pp. 298-301, 1996.
- [179] C. Azina, B. Tunca, A. Petruhins, B. Xin, M. Yildizhan, P. O. A. Persson, J. Vleugels, K. Lambrinou, J. Rosen und P. Eklund, „Deposition of MAX phase-containing thin films from a (Ti,Zr)<sub>2</sub>AlC compound target,“ *Applied Surface Science*, Bd. 551, p. 149370, 2021.
- [180] A. Anders, „Deposition rates of high power impulse magnetron sputtering: Physics and economics,“ *Journal of Vacuum Science and Technology A*, Bd. 28, Nr. 783, 2010.
- [181] A. Peratt, „Plasma and the Universe: Large Scale Dynamics, Filamentation, and Radiation,“ *Astrophysics and Space Science*, Bd. 227, pp. 97-107, 1995.