

KfK 5021  
Oktober 1992

**Herstellung, Aufbau,  
Eigenschaften und  
Anwendungsverhalten von  
metastabilen Schichten aus  
dem System Ti-Si-C-N**

R. Fella  
Institut für Materialforschung

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Materialforschung

KfK 5021

Herstellung, Aufbau, Eigenschaften und  
Anwendungsverhalten von metastabilen  
Schichten aus dem System Ti-Si-C-N\*

R.Fella

\* von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe  
genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Die vorliegende Arbeit wurde durch ein dreijähriges Doktorandenstipendium des Kernforschungszentrums Karlsruhe GmbH freundlicherweise unterstützt, wofür ich mich herzlich bedanke.

## Kurzfassung

In den Systemen Ti–Si–C und Ti–Si–C–N wurden mit der Methode des nichtreaktiven Magnetronspüterns von heißgepreßten zweiphasigen TiC/SiC und TiN/SiC Targets mit 20 mol% und 50 mol% SiC unter Variation der Herstellungsparameter metastabile Schichten abgeschieden. Als Herstellungsparameter wurden variiert: Ionenbeschuß beim Abscheiden (Biassputtern), Substrattemperatur und Glühzeiten beim Tempern von amorphen TiC/SiC 50%:50% und TiN/SiC 50%:50% Schichten. Es zeigt sich, daß das Absputtern von Targets mit 20% SiC–Gehalt zu einphasigen kfz–Schichten (NaCl–Struktur) führt. Dies wurde anhand von Röntgen– und Elektronenbeugungsbildern belegt. Das Abscheiden von Targets mit 50 mol% SiC führte beim direkten Abscheiden zu amorphen Schichten. Eine Steigerung des Ionenbeschusses beim Aufwachsen, sowie ein Anheben der Substrattemperatur und das Glühen amorpher TiC/SiC 50:50 und TiN/SiC 50:50 (direkt abgeschiedener Schichten) führte zum Auskristallisieren von TiC bzw. TiN Nanokristalliten, die in eine amorphe SiC–Matrix eingebettet sind. Der Nachweis dieser Kristallite gelang sowohl durch Röntgen– und Elektronenbeugung wie auch durch XPS–Untersuchungen. Die XPS–Messungen an kristallinen TiC und amorphen SiC–Referenzschichten weisen neuartige Kohlenstoffgrenzflächenphasen ("Pseudocarbidschichten") um TiC bzw. amorphe SiC Bereiche nach, die sich günstig auf die mechanischen Eigenschaften der Schichten auswirken. Die Schichthärte läßt sich mit dem Grad an Kristallisation und Textur korrelieren. Schichthaftung und Schichtzähigkeit bei den SiC–haltigen Schichten sind schlechter als bei PVD TiC bzw. TiN–Schichten. Das Anwendungsverhalten der Schichten wurde durch Modellverschleißuntersuchungen mittels eines Pin/Disk Tribometers gegen 100Cr6 beurteilt. N–haltige Schichten besitzen dabei einen deutlich höheren Reibwert und Verschleiß als N–freie Schichten. Der Grund dafür sind bei den N–haltigen Schichten lose Oxidpartikel in der Reibzone, wogegen die N–freien Schichten guthaftende Oxidschichten auf der Reibfläche des Gegenkörpers bilden. Zum Zerspanen von GG30 sind die Schichten nicht geeignet. Röntgenographische Untersuchungen an geglühten kristallinen Schichten zeigen, daß diese sich bei 1000°C bis zu 32h Glühdauer nicht verändern.

## Abstract

### Preparation, Properties, and Application Characteristics of Metastable Layers of the Ti-Si-C-N System

In the Ti-Si-C and Ti-Si-C-N systems, metastable layers were precipitated by means of non-reactive magnetron sputtering of hot-pressed two-phase TiC/SiC and TiN/SiC targets with 20 mole% and 50 mole% SiC. The preparation parameters were varied as follows: ion bombardment during precipitation (bias sputtering), substrate temperature, and annealing times when annealing amorphous 50%:50% TiC/SiC and 50%:50% TiN/SiC layers. Sputtering of targets containing 20% SiC was found to result in monophase fcc layers (NaCl structure). This was documented on the basis of X-ray and electron diffraction patterns. Direct precipitation of targets with 50 mole% SiC resulted in amorphous layers. Increasing the ion bombardment during accretion, raising the substrate temperature, and annealing amorphous 50%:50% TiC/SiC and 50%:50% TiN/SiC (layers precipitated directly) resulted in the crystallization of TiC and TiN nanocrystallites, respectively, imbedded in an amorphous SiC matrix. These crystallites were detected both by X-ray and by electron diffractions and by XPS studies. The XPS measurements of crystalline TiC and amorphous SiC reference layers demonstrated the existence of new kinds of carbon interface phases ("pseudocarbide layers") around TiC and amorphous SiC regions, respectively, which have a positive impact on the mechanical properties of the layers. The hardness of the layers can be correlated with the degrees of crystallization and texture. Adhesion and toughness are worse in SiC-bearing layers than in PVD TiC and TiN layers, respectively. The application characteristics of the layers were determined by model wear tests relative to 100Cr6 by means of a pin/disk tribometer. N-bearing layers were found to have clearly higher friction coefficients and greater wear than layers without N. The reason for this behavior is the existence, in N-bearing layers, of loose oxide particles in the friction zone, whereas the layers containing no N produce highly adhesive oxide layers on the friction surface of the opposed tribological structure. The layers are not suitable for cutting GG30. Radiographic examination of annealed crystalline layers shows that these do not change at up to 32 h of annealing at 1000 °C.

## Gliederung

1.	Einführung	3
2.	Problemstellung	5
3.	Literaturübersicht	10
3.1	<b>Werkstoffe im metastabilen Zustand</b>	10
3.1.1	<b>Kompakte Werkstoffe</b>	10
3.1.1.1	Metastabile kompakte kristalline Werkstoffe	10
3.1.1.2	Metastabile kompakte amorphe Werkstoffe	14
3.1.2	<b>Metastabile Schichten</b>	16
3.1.2.1	Nichtkristalline Schichten	16
3.1.2.2	Metastabile kristalline Schichten	17
3.2	<b>Eigenschaften und Anwendungen von SiC, TiN und TiC</b>	23
3.3	<b>Einfluß von Prozeßparametern auf Struktur und Stöchiometrie von PVD-Schichten</b>	27
3.3.1	Sputterleistung	27
3.3.2	Inertgasdruck	28
3.3.3	Abscheidetemperatur	30
3.3.4	Substratvorspannung (Biaspotential)	32
4.	<b>Experimentelles</b>	36
4.1	<b>Beschichtungstechnik</b>	36
4.1.1	Allgemeines	36
4.1.2	Möglichkeiten zur Einstellung metastabiler Phasen	37
4.2	<b>Targetmaterialien</b>	40
4.3	<b>Substrate und Substratvorbereitung</b>	41

4.4	<b>Methoden zur Schichtcharakterisierung</b>	43
4.4.1	Charakterisierung der Schichtkonstitution	43
4.4.2	Untersuchungen der Schichteigenschaften	47
4.4.3	Untersuchungen zum Verschleißverhalten	49
5.	<b>Ergebnisse</b>	50
5.1	<b>Schichtkonstitution</b>	50
5.1.1	Schichtdicke	50
5.1.2	Zusammensetzung	51
5.1.3	Bruchmorphologie	56
5.1.4	Gitterstrukturen und Texturen	62
5.1.4.1	Röntgenfeinstrukturanalyse	62
5.1.4.2	Elektronenbeugungsuntersuchungen	75
5.1.5	Bindungszustände	84
5.2	<b>Schichteigenschaften</b>	101
5.2.1	Härte	101
5.2.1.1	Mikrohärte bei Raumtemperatur	101
5.2.1.2	Mikrohärte bei Temperaturen bis 1000 <sup>0</sup> C	108
5.2.2	Zähigkeit	116
5.2.3	Haftung	116
5.2.4	Eigenspannungen	120
5.2.5	Elektrische Leitfähigkeit	124
5.3	<b>Anwendungsverhalten</b>	128
5.3.1	Verschleißuntersuchungen am Tribometer gegen 100Cr6	128
5.3.2	Verschleiß beim Zerspanen von Grauguß	143
5.3.3	Stabilität der Schichten bei Wärmebehandlung	145
6.	<b>Diskussion</b>	147
7.	<b>Zusammenfassung</b>	161
8.	<b>Ausblick</b>	161
9.	<b>Literatur</b>	163

## 1. Einführung

Die auferlegten Einschränkungen bei der Materialherstellung durch die chemische Gleichgewichtsthermodynamik können durch den Einsatz moderner Techniken (z.B. Hochtemperatur- und Hochdrucksynthesen oder Bedampfung mit hohen Abschreckraten) in zunehmendem Maße umgangen werden und kann zu Materialien im metastabilen Zustand führen /1/. Diese Materialien befinden sich also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. sie haben die Tendenz, ihren Zustand z.B. durch Kristallisation, Entmischung oder durch Bildung chemischer Verbindungen zu ändern, wenn sie dazu Gelegenheit haben /6/.

Es können nun verschiedene Arten von Gleichgewichten definiert werden:

Mechanisches Gleichgewicht ist dann gegeben, wenn sich alle Teile im mechanischen System in Ruhe befinden. In Abb.1 ist dies für Kugel 1 gegeben, die in diesem System die niedrigste Lage einnimmt. Ihre potentielle Energie ist demzufolge am niedrigsten.

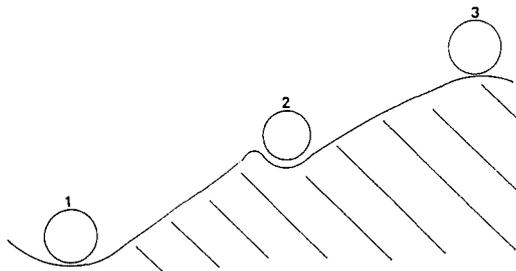


Abb.1: Beispiele für mechanisch stabile, metastabile und instabile Zustände

Auch Kugel 2 ist in Ruhe und erfüllt damit die Bedingung für ein mechanisches Gleichgewicht, jedoch kann ihre Energie durch eine Aktivierung noch erniedrigt werden. Es handelt sich hier um ein metastabiles Gleichgewicht. Kugel 3 wird nach einer infinitesimalen Energiezufuhr unter Energieabgabe, eventuell unter Durchlaufen verschiedener metastabiler Zustände (z.B. Verharren in Pos.2) ein niedrigeres Energieniveau erreichen. Ihr Zustand wird als labil oder instabil bezeichnet.

Thermisches Gleichgewicht herrscht in einem Stoff, in dem keine Temperaturgradienten auftreten. Bei einem Stoff, der sich im chemischen Gleichgewicht befindet, laufen keine chemischen Reaktionen ab.

Das thermodynamische Gleichgewicht ist schließlich der Zustand, bei dem sich der Stoff

im mechanischen, chemischen und thermischen Gleichgewicht befindet. Seine Eigenschaften wie z.B. Temperatur, Volumen, Stöchiometrie und Gitterstrukturen ändern sich mit der Zeit nicht. Das thermodynamische Gleichgewicht kennzeichnet den Zustand, den ein Stoff unter gegebenen äußeren Bedingungen einnimmt. Es ist definiert als das Minimum der freien Energie oder freien Enthalpie. Bei konstantem Druck gilt:

$$G = H - TS$$

G: Gibb'sche Energie

H: Wärmeinhalt oder Enthalpie

S: Entropie

T: Temperatur

Thermodynamisch metastabil wäre ein "Zustand", der sich bei gegebener Temperatur zwar nicht ändert, der aber z.B. durch Überschreiten einer Energiebarriere in einem niederenergetischen Zustand überginge. Viele Werkstoffe werden während ihrer Herstellung von hohen Temperaturen auf Temperaturen abgeschreckt, die weit unterhalb ihres Schmelzpunktes liegen, so daß die Diffusionsgeschwindigkeiten gering sind. Wenn die Gleichgewichtsstrukturen zwischen der Ausgangsphase (hohe Temperatur) und der Endphase (niedrige Temperatur) im Hinblick auf z.B. Zusammensetzung oder Gitterstruktur verschieden sind, können so die Strukturen oder Zusammensetzungen, die bei höheren Temperaturen im Gleichgewicht sind, "eingefroren" werden. Diese eingefrorenen Strukturen werden als metastabil bezeichnet, weil sie zwar durch die geringen Diffusionsgeschwindigkeiten sehr lange existent sein können, aber dennoch die Tendenz haben, in die stabile Phase überzugehen.

Mit steigender Unterkühlung unter die Gleichgewichtstemperatur der Ausgangsphase nimmt die Anzahl der möglichen metastabilen Phasen zu. Nach der "Ostwaldschen Stufenregel" /13/ geht ein physikalisch – chemisches System, das in mehreren energetischen Zuständen vorkommen kann, vom Zustand höchster Energie im allgemeinen nicht unmittelbar in den Zustand niedrigster Energie über, sondern durchläuft stufenweise Zustände mittlerer Energie (metastabile Zustände) /7/.

Viele technische Werkstoffe befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und haben oft sogar größere Bedeutung als die stabilen Modifikationen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien, wie auch die Fülle von weiteren in der Zukunft synthetisierbaren metastabilen Materialien, können große Bedeutung als Verschleißschutzmaterial wie auch als Material für Sensoren oder in der Mikroelektronik und der Halbleiterindustrie erlangen.

## 2. Problemstellung

Aufbauend auf den Erkenntnissen, die durch die Berechnung von PVD-Phasendiagrammen über die Berechnung freier Bindungsenthalpien gewonnen wurden [1, 40] und die in den letzten Jahren in den Systemen Ti-Al-N, Zr-Al-N und Hf-Al-N ihre Bestätigung gefunden haben [2//42//43//44//45//46//47//49//71/ (vgl. Kap. 1.1.2.2.)] sollen in dieser Arbeit metastabile einphasige kubischflächenzentrierte TiC/SiC und TiN/SiC Schichten abgeschieden werden. Das Phasendiagramm Ti-Si-C (Abb. 2) zeigt die möglichen Phasen in diesem System im thermodynamischen Gleichgewicht. Dieses thermodynamische Gleichgewicht ist vorgegeben und kann nicht beeinflusst werden. Beeinflusst werden kann jedoch die Kinetik bei einer Abkühlung oder einer Abscheidung aus der Gasphase. Da in diesem System TiC mit SiC im Gleichgewicht steht, ist das System geeignet, durch Abscheiden aus der Gasphase gemäß Abb. 3, amorphe bzw. metastabile, kristalline Strukturen zu erzeugen. In Abb. 3 werden die Bereiche in denen amorphe, einphasig kristalline bzw. zweiphasige Gefüge, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Abscheidungsparameter bei einer Abscheidung aus der Gasphase gezeigt. Abb. 4 zeigt die freien Bildungsenthalpien für metastabile Zustände im System TiC-SiC. Es zeigt sich, daß in weiten Bereichen die fcc-Struktur (NaCl-Typ) die geringsten freien Bildungsenthalpien, abgesehen von den stabilen Phasen, besitzt und demzufolge bei einer Abschreckung aus der Gasphase sehr wahrscheinlich ist. Für eine solche Abscheidung aus der Gasphase sind PVD-Verfahren besonders geeignet, zumal wenn es sich um die Abscheidung hochschmelzender keramischer Schichten handelt. Bei der Abscheidung von mehrkomponentigen Materialien kondensieren die Atome in einer statistischen Anordnung, vergleichbar mit der Verteilung in Gasen. Um nun stabile Anordnungen zu erreichen, die durch ein Minimum in den freien Bildungsenthalpien beschrieben werden, müssen die Atome gewisse Distanzen zurücklegen. Da diese Distanzen oft aufgrund zu geringer Adatombeweglichkeit nicht zurückgelegt werden können, besteht die Möglichkeit zur Einstellung von Ungleichgewichtsphasen. Die auf diesem Weg hergestellten neuartigen Schichten sollen die guten Eigenschaften der metallischen Hartstoffe (Abb. 5 zeigt verschiedene Hartstoffgruppen und ihren Bindungscharakter), wie hohe Zähigkeit und gute Haftfestigkeit auf metallischen

Substraten mit der auch bei hohen Temperaturen hohen Härte der kovalenten Stoffe kombinieren. Dabei sollen die für kovalente Stoffe typischen Nachteile wie Sprödigkeit, niedriger thermischer Ausdehnungskoeffizient und die schlechte Eignung für Mehrlagenschichten vermieden werden. /1//3//4/

Die Berechnung der freien Bildungsenthalpien erlaubt wie z.B. bei (Ti,Al)N (Abb.12) den Schluß, daß durch Abschrecken aus der Gasphase die kubischflächenzentrierte TiC Phase SiC in einem weiten Bereich metastabil lösen kann, bevor das Gitter in das hexagonale Gitter des SiC umklappt. Solche metastabilen Schichten sollten dann bis  $0,3 T_m$  ( $T_m$ : Schmelztemperatur) einsetzbar sein /2/. Da diese Hartstoffe Schmelztemperaturen von  $2500^{\circ}\text{C}$ – $3000^{\circ}\text{C}$  besitzen dürften praxisrelevante Einsatztemperaturen bis  $1000^{\circ}\text{C}$  möglich sein.

Da es für viele andere Stoffsysteme metastabile, kristalline Mischphasen geben müßte, können durch Abschrecken aus der Gasphase noch eine Vielzahl an neuen Materialien für die vielfältigsten Aufgaben synthetisiert werden.

Aufgabe ist es nun, aus zweiphasigen Targets (TiC + SiC und TiN + SiC) neuartige metastabile Schichten abzuscheiden (vgl. Abb.6). Es soll die Abhängigkeit der einstellbaren Phasen von den Zusammensetzungsbereichen und Herstellungsparametern diskutiert werden. Im weiteren sind diese Schichten hinsichtlich ihrer Mikrostruktur, ihres chemischen Aufbaus, ihrer mechanischen Eigenschaften sowie ihres Anwendungsverhaltens zu charakterisieren.

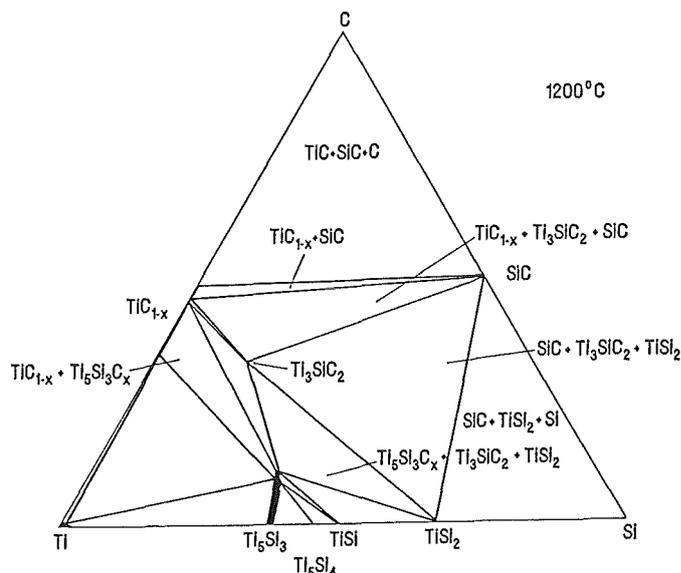


Abb.2: Isothermer Schnitt im System Ti–Si–C bei  $1200^{\circ}\text{C}$  /1, 76/

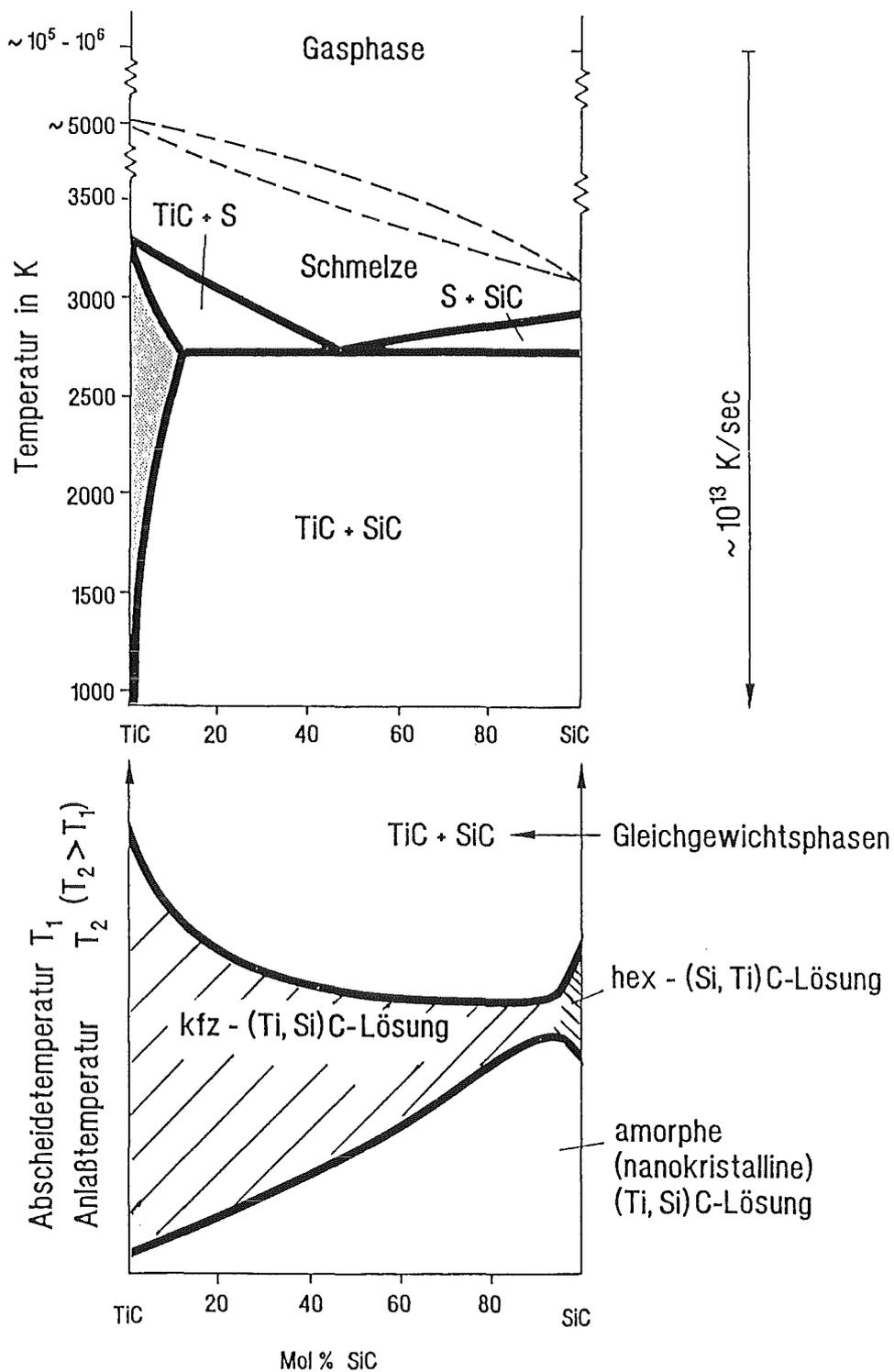


Abb.3: Schnitt TiC–SiC im System Ti–Si–C und Phasen, die nach Abschreckung aus der Gasphase aufgrund der errechneten freien Bildungsenthalpien (Abb.4) wahrscheinlich sind (PVD–Phasenfelder)/5/.

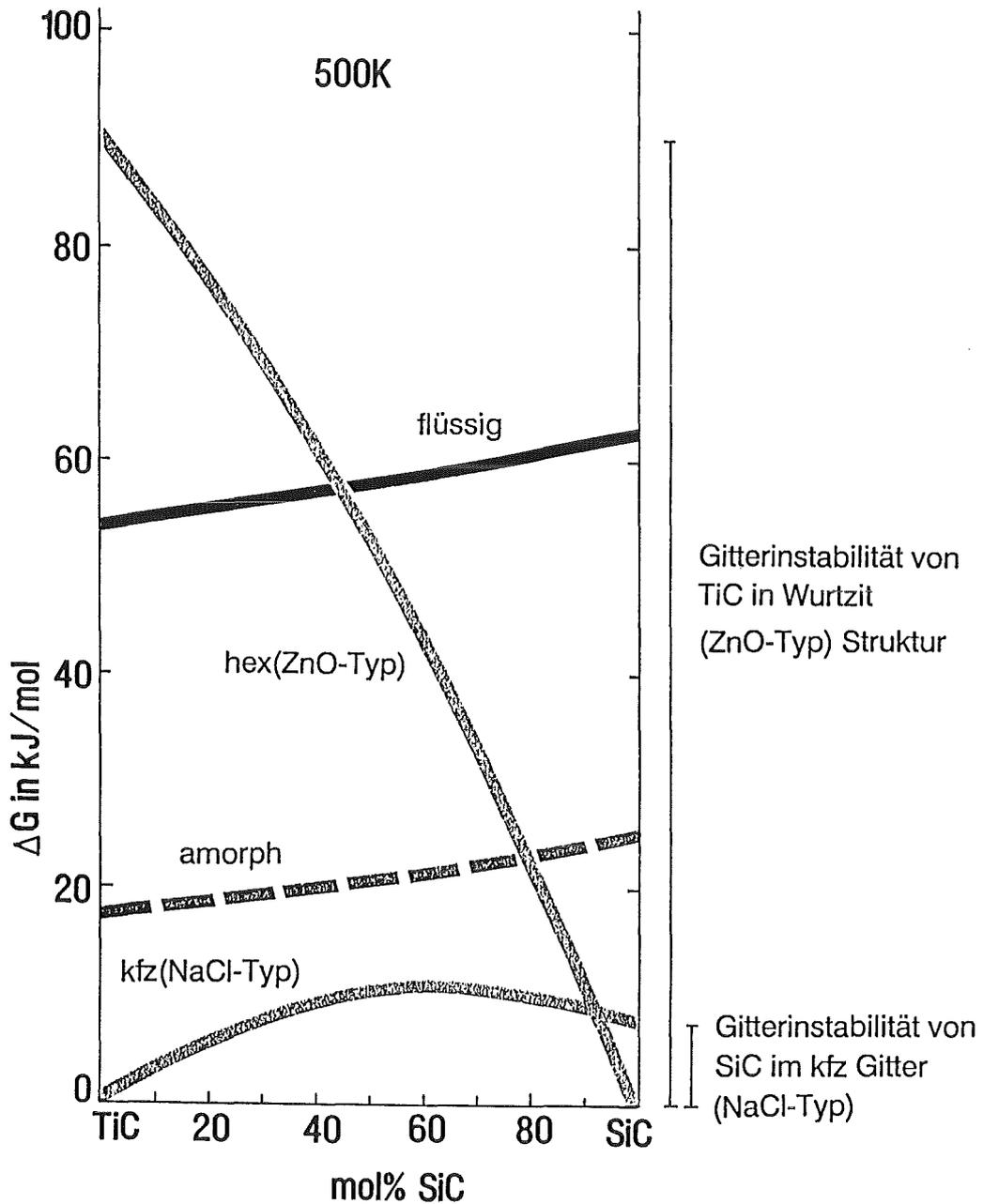


Abb.4: Errechnete freie Bildungsenthalpien für nichtstabile Lösungen (Ti,Si)C im NaCl Typ, im ZnO Typ, amorph und flüssig (normalisiert zu  $\Delta G=0$ kJ/mol für die stabilen Gleichgewichtsphasen /1/.

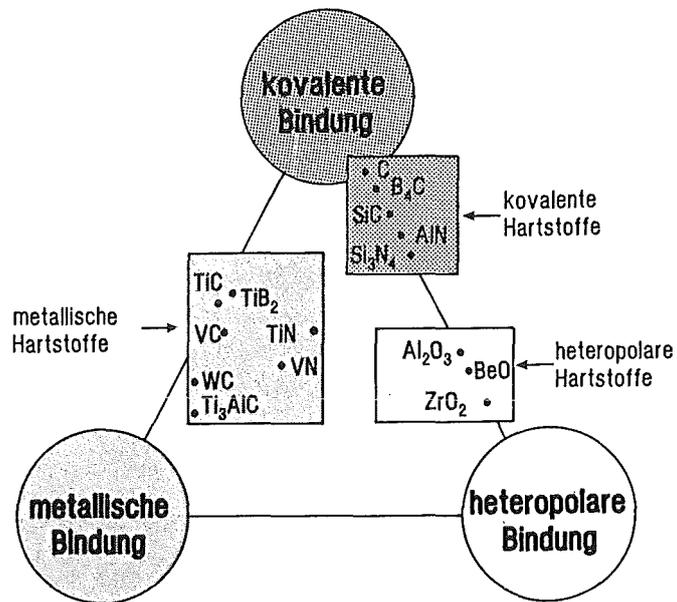


Abb.5: Einteilung der Hartstoffe in drei Gruppen entsprechend ihres unterschiedlichen chemischen Bindungscharakters /1/.

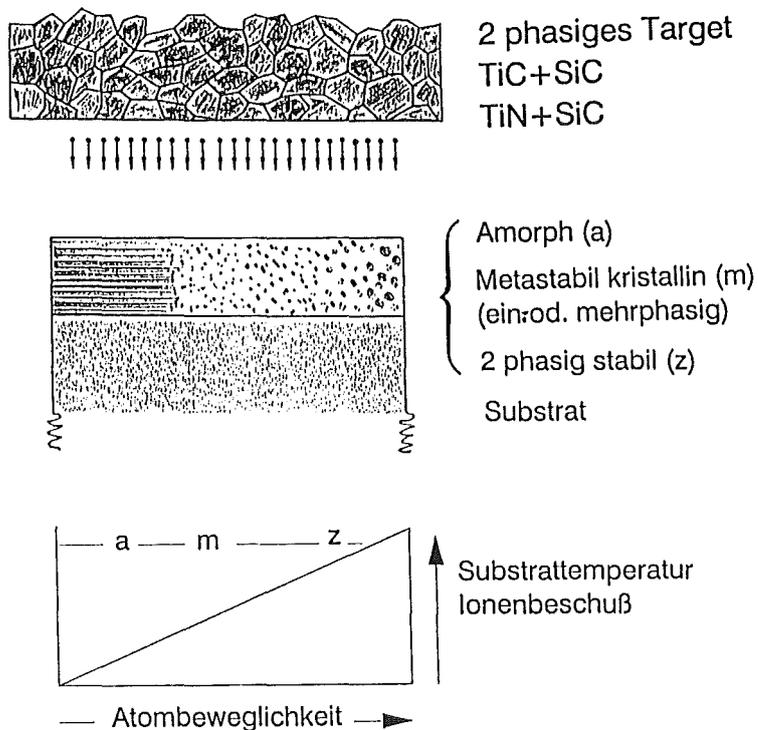


Abb.6: Zur Konstitution von neuartigen metastabilen Schichten gesputtert von einem mehrphasigen Target (frei nach /1/).

### 3. Literaturübersicht

#### 3.1 Werkstoffe im metastabilen Zustand

In den folgenden Abschnitten werden einige technisch relevante Werkstoffe vorgestellt, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Über die Betrachtung ihrer Herstellung können Mechanismen erkannt werden die metastabile Zustände begünstigen.

##### 3.1.1 Kompakte Werkstoffe

###### 3.1.1.1 Metastabile kompakte kristalline Werkstoffe

– *Stahl*

Der in der Technik wohl bedeutsamste metastabile Werkstoff dürfte Stahl sein. Stähle sind Eisen – Kohlenstofflegierungen, die nach dem metastabilen Zustandsdiagramm Eisen (Fe) – Eisenkarbid ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) erstarrt sind. Im Gegensatz dazu erstarren Gußeisenwerkstoffe nach dem stabilen Fe – C Zustandsdiagramm und besitzen mehr als 2 Masse% Kohlenstoff. Abb.7 zeigt das metastabile System  $\text{Fe}_3\text{C}$ , Abb.8 das stabile System Fe – C.

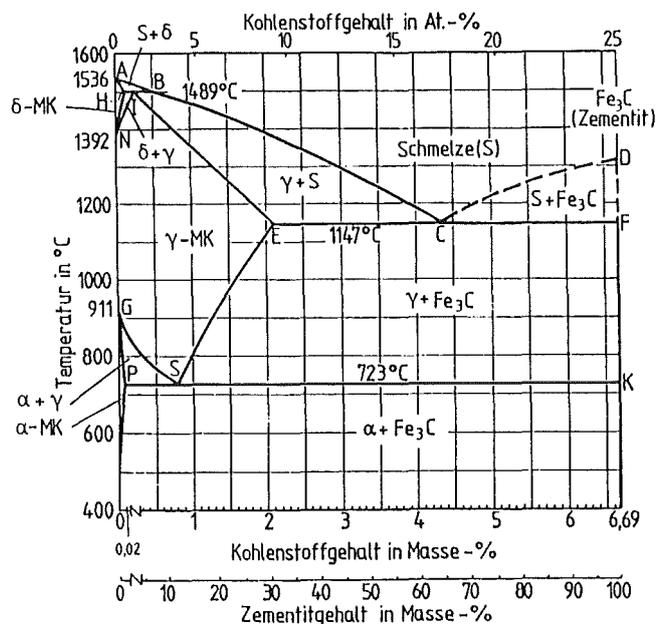


Abb.7: Metastabiles Zustandsdiagramm Fe –  $\text{Fe}_3\text{C}$  /21/.

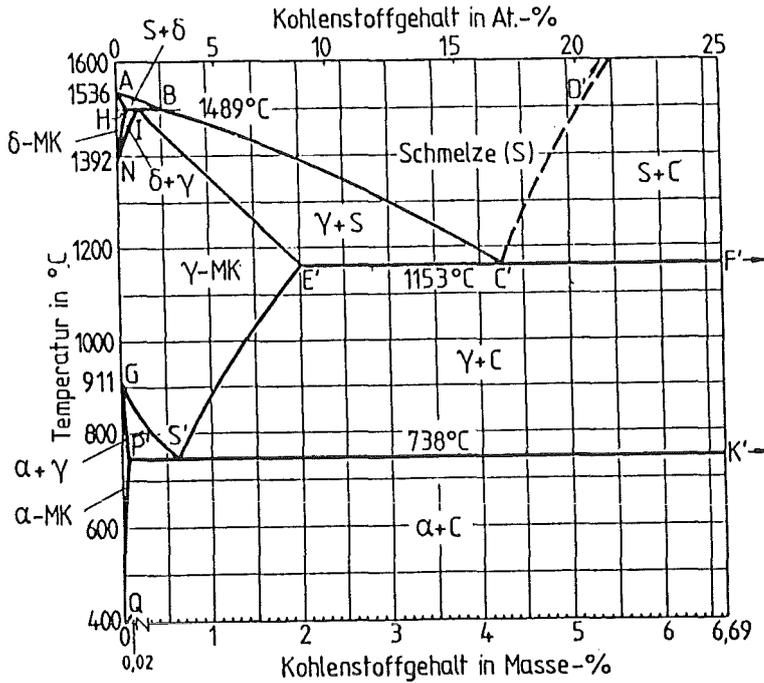


Abb.8: Stables Zustandsdiagramm Fe – C /21/.

Im stabilen System Fe – C existiert neben den  $\alpha$ -,  $\gamma$ -, und  $\delta$ -Mischkristallen nur noch Graphit als feste Phase, wobei bei 4,3 % C ein Eutektikum gebildet wird. Aus eisenreichen Schmelzen ohne Silizium, wie sie technisch Verwendung finden, kristallisiert unter üblichen Abkühlgeschwindigkeiten kein Graphit sondern  $\text{Fe}_3\text{C}$  aus, das als Gefügebestandteil Zementit genannt wird. Diese metastabile Verbindung hat eine größere Ähnlichkeit mit dem atomaren Aufbau eisenreicher Schmelzen als der Graphit, weswegen leichter Zementitkeime entstehen können. Da die normalen Abkühlgeschwindigkeiten zu groß sind, kann der stabile Zweiphasenzustand Fe und C nicht erreicht werden /7/. Phasenmäßig besteht Stahl also bei Raumtemperatur aus  $\alpha$ -Fe und  $\text{Fe}_3\text{C}$ , wogegen Gußeisen aus  $\alpha$ -Fe und C besteht. Über die gefügemäßigen Besonderheiten gibt z.B. Macherauch /21/ detaillierte Auskünfte.

Eine bei der Stahlveredelung wichtige metastabile Phase ist der Martensit. Voraussetzung für die Martensitbildung ist die größere Löslichkeit von Kohlenstoff im kfz  $\gamma$ -Mischkristall im Vergleich zum  $\alpha$ -Mk. Beim Unterschreiten von  $723^\circ\text{C}$  wandelt der  $\gamma$ -Mischkristall unter Abgabe von C ins  $\alpha$ -Gitter um. Es entsteht ein streifenförmiges Gefüge aus  $\text{Fe}_3\text{C}$ - und Ferrit-Lamellen, das Perlit genannt wird.

Da dieser Vorgang diffusionsgesteuert ist, hängt die Breite der Lamellen von der Unterkühlung ab. Die Lamellenbreite verhält sich umgekehrt proportional der Unterkühlung. Bei sehr großen Abkühlgeschwindigkeiten (Abschrecken in Wasser oder Öl) wird das Ausdiffundieren des Kohlenstoffs unterbunden und das kubisch – flächenzentrierte Austenitgitter wandelt sich in ein tetragonal – raumzentriertes Martensitgitter um. Dies geht mit einer deutlichen Härtesteigerung einher. Die Martensitbildung ist ein in mannigfacher Variation genutzter Härtungsprozeß. Für die meisten technischen Anwendungen muß der Martensit noch angelassen werden, d.h. es erfolgt eine zweite Temperaturbehandlung zwischen  $100^{\circ}\text{C}$  –  $550^{\circ}\text{C}$  bei der meist eine Zähigkeitssteigerung erreicht werden soll. In Ausnahmefällen bei großen Gehalten an V, Mo, Cr, u.W können auch Härtesteigerungen durch die Bildung von Sonderkarbiden erreicht werden. Die Martensitbildung ist nicht auf Stähle beschränkt, findet aber, da sie nicht überall zu Härtesteigerungen führt, besonders bei Stählen Anwendung /8/.

– *Diamant*

Die unter Normalbedingungen metastabile Modifikation des Kohlenstoffs, der Diamant ist der härteste bekannte Stoff, abgesehen von theoretischen Überlegungen einer 6-atomigen Elementarzelle aus Kohlenstoff mit sog. H-6-Struktur, die nur aus kovalenten  $sp^2$ -Bindungen, die kürzer und fester sind als die  $sp^2$  Kohlenstoff – Kohlenstoffbindungen des Diamanten, gebildet wird /14/.

Diamant ist ein natürliches unter kosmischen Bedingungen (höchste Drücke und Temperaturen) entstandenes Mineral. Seine Synthese durch Kristallisation aus unter hohem Druck stehenden Metallschmelzen ist Mitte der 50er Jahre erstmalig gelungen /15/.

Es ist heute möglich Diamanten herzustellen, die größer als 1 Karat (0,2g) sind.

Kommerziell werden aber nur 0,01 Karat und Durchmesser bis 1mm hergestellt. Der Volumenunterschied zwischen Graphit und Diamant beträgt 43% /12/. Seine Struktur ist tetraedrisch mit kovalenten Bindungen zwischen jedem Kohlenstoffatom und seinen vier Nachbarn. Das Phasendiagramm Abb.9 macht deutlich, daß die Bedingungen, unter denen Diamant stabil ist, sehr hohe Anforderungen an die Realisation in technischen Anlagen stellen.

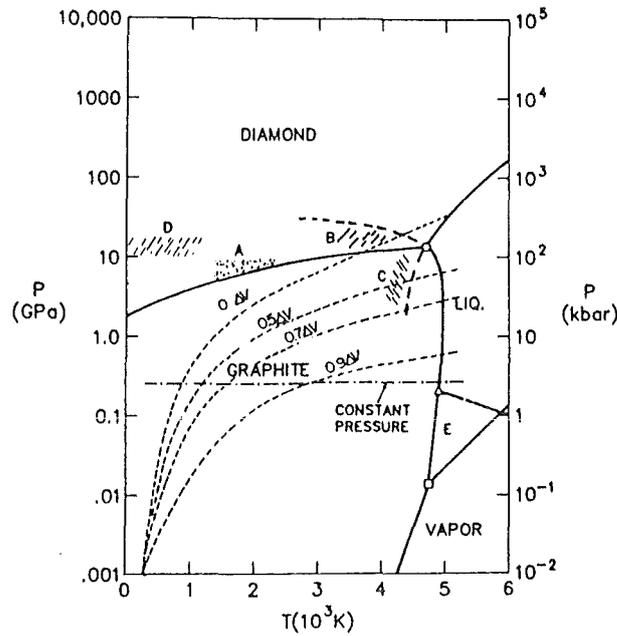


Abb.9: Druck-Temperatur-Phasendiagramm von Kohlenstoff /11/

Drucke von 50 – 150 kbar und Temperaturen über  $2000^{\circ}\text{C}$  bei Haltezeiten von mehreren Tagen /16/ können nur unter Schwierigkeiten realisiert werden /17/. Betrachtet man nur die Energiedifferenz von 0,016 eV zwischen Diamant und Graphit, ist es eigentlich erstaunlich, daß Diamant so selten ist. Der Grund dafür liegt in der Kinetik. Graphitkeime wachsen wesentlich schneller als Diamantkeime und setzen sich gegenüber Diamant durch. Ein weiterer Grund ist die sehr hohe Aktivierungsenergie zwischen Diamant und Graphit /18/. Die technische Synthese gelingt in Hochdruck-Hochtemperatur-Drucksinterpressen (Abb.10).

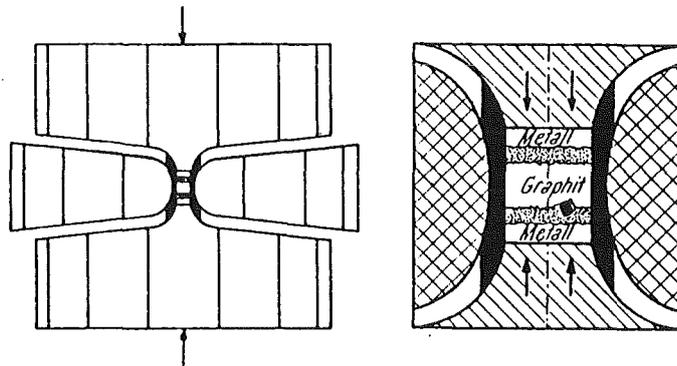


Abb.10: Hochtemperatur-Drucksinterpresse /19/

In der Matrize können Drücke bis 100 kbar und Temperaturen von 1200<sup>0</sup>C–2400<sup>0</sup>C eingestellt werden. Auch wurde versucht, Graphit direkt in Diamant umzusetzen. Neben der Umsetzung von Lithiumkarbonat mit Lithium, der Dissoziation von Lithiumkarbid und Calciumkarbid, war die Umsetzung von eisenangereichertem Eisensulfid oder kohlenstoffangereichertem Nickel erfolgreich. Die Diamantkörner bilden sich nicht in der Schmelze, sondern meist an der Zweiphasengrenze Hartstoff–Graphit–kohlenstoffhaltige Schmelze bei einem bestimmten Temperaturgradienten /19/. Nähere Einzelheiten über die Bedingungen der Synthese kann man bei Kieffer und Benesovsky /19/ und über die Eigenschaften des Diamant bei Field /20/ nachlesen. Diamant wird z.B. für die Bearbeitung von Wolframkarbiden, Glas, Keramik, Kunststoffen, Steinen, Beton sowie für die Bearbeitung von Eisen.– und Nichteisenmetallen genutzt /22/. Diamant ist, obwohl er bei seinen Einsatzbedingungen nicht die stabilste Modifikation ist, stabil genug, um als Werkzeugmaterial auch bei hohen Temperaturen eingesetzt zu werden.

### 3.1.1.2 Metastabile kompakte amorphe Werkstoffe

#### – *Nichtmetallische Gläser*

Den Glaszustand erhält man durch nicht zu langsames Abkühlen von Silikat– und Borat–schmelzen. Entscheidend ist, daß infolge der Vernetzung der Flüssigkeitsstruktur eine Umordnung der Atome zu Kristallkeimen schwierig ist. Nach Abkühlen unter Schmelztemperatur entsteht eine unterkühlte Flüssigkeit, deren Struktur dem Gleichgewichtszustand der Flüssigkeit entspricht, jedoch metastabil ist. Bei weiterer Abkühlung unter die Glastemperatur friert die Struktur ein. Abb.6 zeigt die Bedingungen zur Bildung von Glasstrukturen und die Volumenänderung bei Abkühlung mit und ohne Kristallisation /6/.

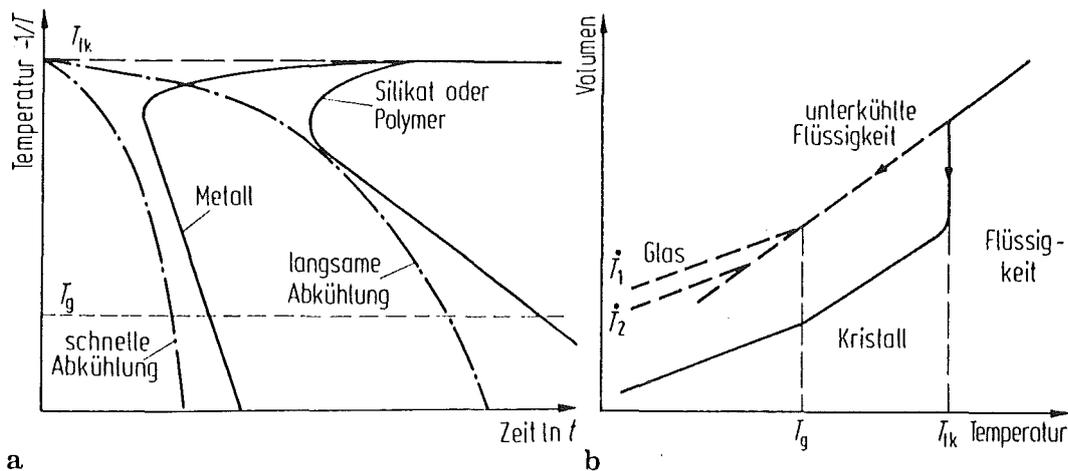


Abb.11 a) Bedingungen zur Bildung von Glasstrukturen  
 b) Volumenänderung bei Abkühlung mit und ohne Kristallisation/6/

Der Glasübergang ist also im allgemeinen keine Phasenumwandlung, sondern ein Einfriervorgang der Flüssigkeitsstruktur. Ein einfaches Glas erhält man durch schnelles Abkühlen einer  $\text{SiO}_2$ -Schmelze. Das entstehende Kieselglas besteht aus einem unregelmäßigen Netzwerk von  $(\text{SiO}_4)$ -Tetraedern /6/.

Gläser verhalten sich bei tiefen Temperaturen wie spröde Festkörper, bei hohen Temperaturen wie Newton'sche Flüssigkeiten. Sie werden jedoch im allgemeinen nicht wegen ihrer mechanischen Eigenschaften eingesetzt, sondern wegen ihrer chemischen Resistenz und ihrer optischen Eigenschaften. Gläser sind für sichtbares Licht durchlässig, können eingefärbt werden, und ihre Fähigkeit, Licht zu brechen macht Gläser zu Werkstoffen für optische Linsen.

#### – Metallische Gläser

Metallische Gläser sind Festkörper mit den elektrischen Eigenschaften von Metallen, aber ohne periodische Atomanordnung. Nichtkristallin bzw amorph sind hier synonym gebrauchte Begriffe für die Beschreibung der atomaren Struktur. Amorphe Festkörper wurden bisher immer als metastabil gefunden. Die Tendenz, thermodynamisch stabilere Zustände zu erreichen, findet kinetische Barrieren entweder in der Unterdrückung von kristallinen Keimen oder deren Wachstum /26/. Cohen et al./29/ postulieren, daß aus jeder flüssigen Phase durch hinreichende Abkühlgeschwindigkeit ein metastabiler amorpher Festkörper erzeugt werden kann.

Viele der metallischen Gläser haben eine Zusammensetzung von  $T_{80}M_{20}$ , wobei T ein Übergangsmetall oder Edelmetall ist und M ein Metalloid wie z.B. B, C, Si, Ge, und P. Die metallischen Gläser sind unterkühlte oder eingefrorene Schmelzen. Ein gutes Glasbildungsvermögen ist immer verknüpft mit einer geringen Kristallisationsgeschwindigkeit. Nicht möglich ist es, reine Metalle mit Glasstruktur herzustellen, da diese sehr schnell und schon bei Raumtemperatur kristallisieren /6/. Günstig ist es, von Schmelzen mit tiefer Erstarrungstemperatur auszugehen, wie sie in sog. tiefen Eutektika vorliegen. Das ist dann der Fall, wenn in der Schmelze schon eine Nahordnung chemisch verschiedener Nachbarn vorliegt. Metallische Gläser besitzen hohe Festigkeiten (Streckgrenze in der Nähe der theoretischen Grenze /6/) ohne jedoch spröde zu sein. Legierungen auf Eisen–Nickel– und Kobaltbasis sind weichmagnetisch und besitzen deswegen geringe Verluste bei der Ummagnetisierung. Legierungen mit wenigen Prozent Chrom sind korrosionsbeständiger als rostfreier Stahl. Geplante Anwendungen sind billige und verlustarme Transformatorenbleche für Tonabnehmerköpfe, magnetische Abschirmgeflechte, Widerstandsthermometer, Heizleiter, Rasierklingen sowie Supraleiter. Nähere Einzelheiten über den Aufbau und die Struktur von metallischen Gläsern finden sich in /23/ /24/ /25/ und /26/.

### 3.1.2 Metastabile Schichten

In diesem Abschnitt sollen einige wichtige metastabile Schichten erwähnt werden, die durch Kondensation aus der Gasphase erzeugt werden.

#### 3.1.2.1 Nichtkristalline Schichten

Sinha et al. /28/ haben 28 metallische Elemente aufgelistet, die im amorphen Zustand durch Abscheidung aus der Gasphase erzeugbar sind. Substrattemperaturen waren dabei 77K bis 300K. Solch niedrige Temperaturen sind nötig, da Metalle gewöhnlich hohe Oberflächendiffusionsraten besitzen, die ein Wachsen von Kristallisationskeimen begünstigen. Bei Sinha et al. /28/ sind auch eine Reihe von Legierungen aufgelistet, die amorph abgeschieden wurden. Es zeigt sich, daß dabei die Abscheidung aus der Gasphase die Methode mit der höchsten Abschreckrate ist und demzufolge die günstigste um amorphe Zustände zu erreichen.

Erstaunlich ist nach Sinha, daß unter den Legierungselementen, die amorphe Legierungen bilden, viele Edelmetalle sind und einige Nichtübergangsmetalle, die selbst keine amorphen Phasen bilden.

Nach Mader /27/ ist es im Hinblick auf eine amorphe koverdampfte Legierung günstig, wenn die Atomradien um mehr als 10% verschieden sind und es kein ausgedehntes Mischkristallgebiet gibt. Obwohl nach Mader /27/ bei Au – Si amorphe Phasen zu erwarten wären, stellt Krutenat /37/ bei durch Sputtern abgeschiedenen Schichten kristalline Phasen fest. Da die metallischen Atomradien sich nur um ca. 5% unterscheiden spricht dies für die Erkenntnis, daß die Atomradien einen wichtigen Einfluß auf die Kristallisation haben.

Von besonderem technischen Interesse dürften amorphe Kohlenstoffschichten /36/ und für Anwendungen in der Halbleiterindustrie amorphe Si – Schichten z.B. für Solarzellen und Photorezeptoren /30/ /31/ sein. Nach Bustarret /32/ ist in amorphen Si-Schichten ein Si-Atom mit vier anderen kovalent gebunden, wobei keine Fernordnung herrscht. Erstaunlicherweise zeigen kristalline Schichten mit Korngrößen unter 10nm viele Eigenschaften, die identisch sind mit denen von amorphen Schichten. Daraus wird geschlossen, daß amorphes Si aus kornartigen Inseln in einer amorphen Matrix besteht. Ross untersucht in /33/ den Einfluß von Ionenbeschuß auf die elektronischen Eigenschaften und vergleicht Schichten, die durch Sputtern aus polykristallinen Si-Targets erzeugt wurden mit Schichten, die durch die Zersetzung von SiH<sub>4</sub> erzeugt wurden. Wiederum im wesentlichen für die Anwendung als Solarzellen werden amorphe SiC-Schichten von Carbone et al. /35/ und Rahman et al. /34/ untersucht. An kogesputterten amorphen TiC/TiB<sub>2</sub> Hartstoffschichten wurden von Lahres /168/ Eigenschafts- und Strukturuntersuchungen durchgeführt. Feinstrukturanalysen über diese und diverse andere amorphe Hartstoffschichten werden von Hilz /167/ durchgeführt.

### 3.1.2.2 Metastabile kristalline Schichten

Von eher akademischen Interesse dürften die metastabilen kristallinen Schichten sein, die nur aus einem Element aufgebaut sind. Ausführliche Informationen gibt Sinha et al./28/. Von größerer technischer Bedeutung sind die metastabilen kristallinen Verbindungsphasen. Savvides /180/ gibt einen guten Überblick über die ionenstrahlgestützte Plasmaabscheideverfahren (IAD) und die Abscheidung von metastabilen Strukturen. Da die Abschreckraten bei IAD-Prozessen bei 10<sup>12</sup>–10<sup>14</sup> K/s liegen und eine hohe Energie pro Beschichtungatom auftritt, sind diese Verfahren sehr geeignet, metastabile Strukturen zu erzeugen. Noch im Jahr 1980 schreibt Barbee /38/, daß wenige Arbeiten über metastabile feste Lösungen erschienen seien, obwohl die Sputterdeposition eine sehr günstige Technik für die Synthese solcher Legierungen sei.

Bis dahin gab es lediglich Arbeiten über Cu–Zr, Nb–Ni, Mo–Ge sowie Nb–Cu und Nb<sub>3</sub>Ge /39/. In der Zeit danach sind einige Veröffentlichungen über halbleitende metastabile (Ga, Sb)Ge–Filme /170/, metastabile Schichten aus dem System Ni–C /171/ und über GaAs /172/ erschienen, das wegen seiner elektronischen Eigenschaften Beachtung findet. Bei Untersuchungen von Rizzo /173/ im binären System Pu mit Si, Al, V, Fe, Co, Pd, Ta, Re, Os und Ir wurde nur bei Pu – Ta ein metastabiler Mischkristall mit ausgedehnter Mischbarkeit in fester Lösung gefunden. Bei den anderen gab es entweder keine kristalline feste Lösung oder sie war nur in einem engen Stöchiometriebereich möglich, wogegen amorphe Phasen in den untersuchten Konzentrationsbereichen von ca. 10% – 70% möglich waren. Es wurde geschlossen, daß nicht so sehr die unterdrückte Kristallisation als vielmehr die höhere Stabilität der amorphen Phase im Vergleich zur möglichen stabilen oder metastabilen kristallinen Phase Grund für dieses Verhalten war. Ab ca. 1985 rückte eine neue Klasse von metastabilen Hartstoffschichten auf Basis des TiN ins Blickfeld breiteren Interesses, wobei Ti hauptsächlich durch Al und V substituiert wird und als (Ti, Al, V)N–Schichten auf Werkzeugen abgeschieden wird. Betrachtet man den Schnitt TiN–AlN (Abb.12) zeigt sich, daß über weite Stöchiometriebereiche TiN mit AlN im Gleichgewicht ist. Daraus folgt, daß eine einphasige Legierung aus diesem System metastabil ist.

Aus den errechneten freien Bildungsenthalpien (Abb.12) für verschiedene Gitter zeigt sich, daß das kfz (NaCl–Typ) Typ bis zu hohen mol% AlN die kleinste freie Bindungsenthalpie hat und somit bei homogener Elementverteilung den stabilsten Gittertyp darstellt /1/ /40/.

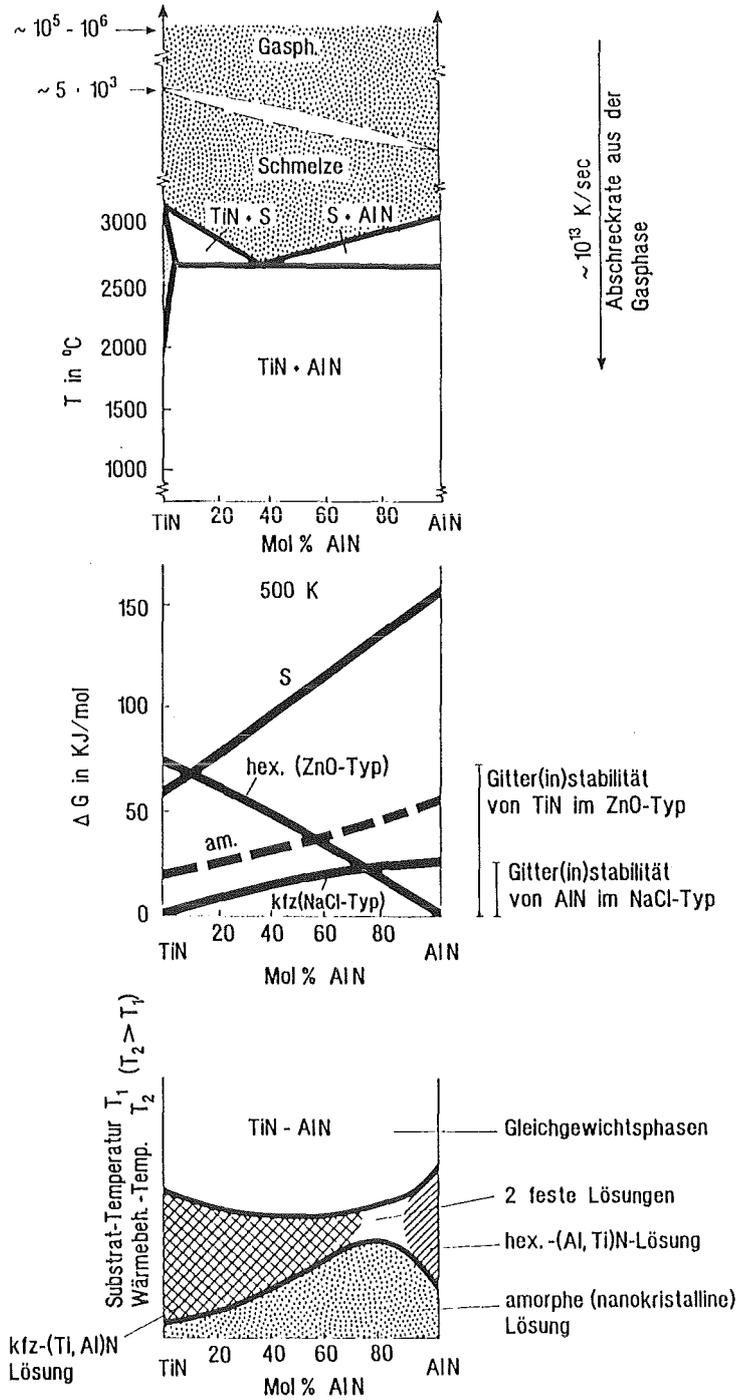


Abb.12: Errechneter Schnitt TiN – AlN im ternären System Ti–Al–N, errechnete freie Bildungsenthalpien für nichtstabile Lösungen (Ti, Al)N im NaCl–Typ, im ZnO–Typ, amorph und flüssig (normalisiert zu  $\Delta G = 0 \text{ kJ/mol}$  für die stabilen Gleichgewichtsphasen), sowie die, nach den Bildungsenthalpien bei Abschreckung aus der Gasphase, wahrscheinlichen Phasen. (PVD–Phasenfelder) /1/ /40/

Die bisher erschienenen Arbeiten über die metastabilen (Ti, Al)N Schichten verwendeten die vier im folgenden aufgelisteten PVD-Verfahren.

DC-Magnetronspütern (reaktiv)	Freller /43/, McIntyre et al./44/ Knotek /45/ /46/, Münz /47/ Jindal /48/, Hökansson /72/
HF-Magnetronspütern (reaktiv)	Jehn /41/
Arc-Verdampfen	Freller /43/, Coll /49/ Ikeda /108/, Roos /109/
Triodenionenplattieren	Molarius /42/

Die (Ti, Al)N Schichten kristallisieren in der kfz- NaCl-Struktur (wie nach den freien Bindungsenthalpien zu erwarten) mit Gitterkonstanten zwischen 0,4176nm /72/ bis 0,422nm je nach Ionenbeschuß /44/.

Die Mikrowärme erreicht Werte bis 4200 HV /44/. Beim reaktiven Magnetronspütern/43/ wurden nur in einem engen Bereich des Stickstoffflusses harte Schichten erreicht. Die Härte der Arc verdampften Schichten scheint auf Stöchiometrieunterschiede nicht empfindlich zu reagieren /43/ /45/. Eine deutliche Verbesserung im Oxidationsverhalten gegenüber TiN /44/ führt außer bei Jindal /48/ zu deutlichen Verbesserungen bei Dreh- und Bohroperationen, wofür auch die höhere Mikrowärme /43/ (Abb.13) verantwortlich sein dürfte. (Ti, Al)N Legierungen oxidieren erst oberhalb von 900°C im ggs. zu TiN, das ab 500°C zu TiO<sub>2</sub> (Rutil) oxidiert.

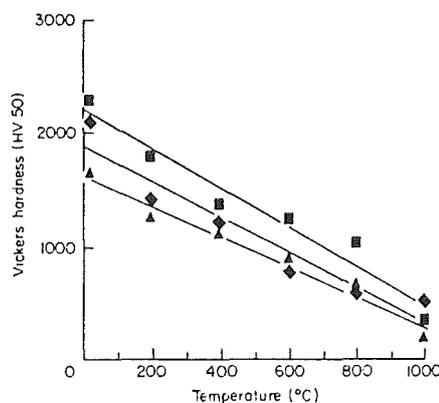


Abb.13: Mikrowärme von TiN und (Ti, Al)N Schichten /43/

Ionenbeschuß während des Abscheidvorgangs verursacht bei gesputterten Schichten kaum Stöchiometrieunterschiede, obwohl Ti und Al deutlich verschiedene relative Atommassen haben. Er führt jedoch zu einer starken Kornfeinung (100nm bei 0V Bias, 40nm bei 250V Bias) /72/. Auch werden poröse Gefüge verdichtet. Im Gegensatz dazu führt bei Arc verdampften Schichten eine angelegte Biasspannung zu einer deutlichen Abnahme an Al /43/ /49/. Der Grund dafür ist der hohe Ionisierungsgrad (Al 50%, Ti 80%) beim Arc-Verdampfen, wogegen beim Sputtern fast ausschließlich neutrale Teile abgeschieden werden /43/. Angelegte negative Spannungen beim Arc-Verfahren beschleunigen deswegen bevorzugt Ti-Ionen zum Substrat, weswegen ihr Gehalt in der Schicht im Vergleich zum Target erhöht ist. Ein Zulegieren von Vanadium führt zu größerer Stabilität der Schichten sowie einer größeren Diffusionsbeständigkeit /45/.

Knotek et al. /45/ stellen fest, daß ab einem Al-Gehalt von ca. 30% röntgenamorphes AlN in der Matrix auftritt. Bei Glühversuchen bis 1000°C wird kristallines AlN in der Matrix detektiert und ein Ansteigen des Gitterparameters beobachtet, was auf Aluminiumdiffusion hindeutet und den metastabilen Charakter der Schichten belegt. Andere Autoren /72/ stellen dieses Phänomen schon ab ca. 850°C nach 1h fest. Auch in den Systemen Ta-C-N sowie Ti-Zr-N, die zwar oberhalb von 1800°C bzw. 1700°C voll mischbar sind, darunter jedoch eine Mischungslücke aufweisen, konnten von Barimani /50/ mittels reaktiver Kathodenerstäubung metastabile kristalline einphasige Schichten abgeschieden werden. Darüberhinaus konnten durch diese Methode Ti-Al-V-N und Ti-V-N Schichten mit vielversprechenden Eigenschaften auf WC-Co Hartmetallen abgeschieden werden /45/. Es zeigt sich also, daß mit PVD Beschichtungsverfahren technisch relevante metastabile kristalline Schichten bei geeigneter Parameterwahl abgeschieden werden können. Die allgemeinen Möglichkeiten metastabile Materialien durch gleichzeitige PVD-Abscheidung von metallischen und kovalenten Hartstoffen zu synthetisieren wird in Abb.14 aufgezeigt.

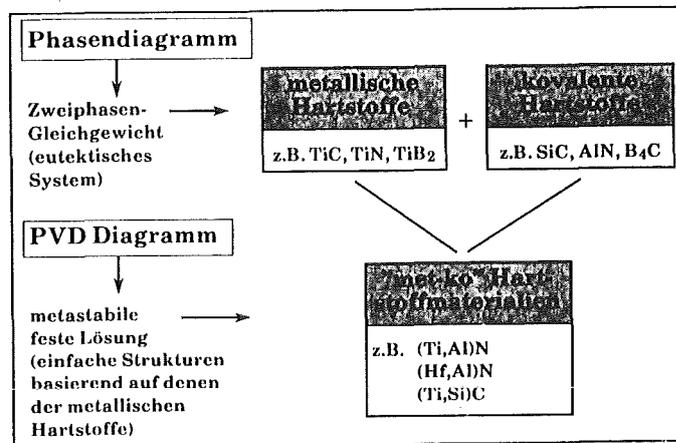


Abb.14: Schematische Darstellung der Gasphasenabscheidung unterschiedlicher Hartstoffe in einem einphasigen metastabilen Schichtmaterial.

### Ti–Si–C Mischphasen

Es finden sich nur drei experimentelle Arbeiten über Ti–Si–C Mischphasen. Aivazov et.al. /199/ berichten über die Abscheidung von Schichten in NaCl–Struktur durch Reaktion von Ti–und Si–Chlorid unter Anwesenheit von CCl<sub>4</sub> bei 1100°C bis 1700°C. Kristalline Schichten werden nur bis etwa 20% Si abgeschieden. Aivazov et al. /199/ geben für eine kristalline Ti<sub>0,84</sub>Si<sub>0,15</sub>C–Schicht eine Gitterkonstante von 432,3pm an. Dies entspricht dem Wert für kompaktes TiC (432,7pm). Aus diesem Grund kann angenommen werden, daß bei Aivazov TiC–Körner vorliegen, wobei diese vermutlich in eine amorphe Si–haltige Matrix eingebettet sind. Weitere Auskünfte über Struktur und Eigenschaften dieser Schichten werden nicht gegeben. Jones et al. /200/ berichten von einer tetragonalen Ti–Si–C Grenzflächenphase zwischen SiC–Fasern und einer Ti6Al4V–Matrix, die aber nicht näher beschrieben wird. Wakelkamp /113/ untersucht das System Ti–Si–C. Er findet folgende Gleichgewichtsphasen Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>C<sub>x</sub> (x max.11%) und Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> (Si max 17%). Kristalline Phasen mit einer Zusammensetzung, die dem des Monocarbids entspricht ((Ti+Si):C=1:1) wurden nicht gefunden. Kleykamp /112/ findet bei ersten Versuchen, daß sich amorphe TiC/SiC 50% : 50% Schichten beim Glühen oberhalb von 1400°C in eine kfz– TiC–sowie eine kfz– SiC–Phase entmischt.

### 3.2 Eigenschaften und Anwendungen von SiC, TiN und TiC

SiC besitzt eine hohe Härte, eine gute Oxidationsbeständigkeit, eine gute Säurebeständigkeit, sowie ausgezeichnete elektrische Eigenschaften /182,183/. Bei SiC findet man ca. 170 Polytypen, wobei nur eine kubische Modifikation existiert, der Zinkblende-Typ. Dieses  $\beta$ -SiC besitzt mit 2,39eV die geringste Bandlücke seiner Modifikationen /184/. Es wird erwartet, daß SiC Si als Halbleiter auf breiter Front ablösen wird, da Si nur bis 200°C einsetzbar ist /185/.

Aufgrund seiner Eigenschaften besitzt SiC weitgefächerte Anwendungsgebiete. Als kompaktes Material reichen sie von der Anwendung als Schleifmittel, als feuerfester Werkstoff im Ofenbau über Verschleißteile /186/ in der Industrie bis zu oxidationsbeständigen Heizelementen für höhere Temperaturen /182/ oder als Material für die erste Wand bei Fusionsreaktoren, da SiC aufgrund seiner kleinen Massenzahl geringere Bremstrahlung besitzt als metallische Materialien für die erste Wand /187/. Mit SiC-Schichten werden Graphitteile als Unterlagsplatten für Diffusionsprozesse in der Halbleiterfertigung und zusammen mit Pyrokohlenstoffschichten als Hülle für Kernbrennstoffteilchen zur Absorption von Spaltprodukten benutzt /188/. Weitere Anwendungen können SiC beschichtete Lagerwerkstoffe sein oder die Beschichtung von Kohlewerkstoffen zur Festigkeitssteigerung oder zur Steigerung der Oxidationsbeständigkeit. /182/. Darüberhinaus gibt es allgemeine Anwendungen im Korrosionsschutz und bei tribologischen Anwendungen /183,189,190/.

Aufgrund seiner elektrischen Eigenschaften kommt in der Elektronik fast nur  $\beta$ -SiC zur Anwendung /191/. Wegen der opto-elektronischen Eigenschaften werden meist  $\alpha$ -SiC oder  $\alpha$ -SiC:H-Filme verwendet /191/. SiC-Filme werden aus der Gasphase nur auf Si bzw. SiC Substrate abgeschieden, jedoch eignet sich für gute Halbleiter nur SiC als Substratmaterial /185/.

Kommerzielle Anwendungen von SiC-Halbleitern sind: blaue und violette Dioden (LEDs), Hochtemperatur-(bis 500°C) und Hochgeschwindigkeitsdioden. Der Vorteil von SiC-Dioden sind ihre hohe Beständigkeit gegen Überlastungen und hochenergetische Strahlung und ihre guten Hochspannungs- und Hochtemperatureigenschaften. Weitere Anwendungen sind SiC-Metall-Halbleiter-Feldeffekt-Transistoren (MESFETs) und Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekt-Transistoren (MOSFETs), die sogar bei Rotglut gute Kennlinien besitzen. Um die Hochtemperatureigenschaften von SiC-Halbleitern voll ausnutzen zu können, müssen aber noch elektrische Kontakte entwickelt werden, die bis 600°C oder 700°C einsetzbar sind /185/.

SiC-Schichten werden hauptsächlich durch verschiedene CVD-Verfahren oder durch Magnetronspütern abgeschieden /191/.

Bei den CVD-Verfahren werden folgende Varianten eingesetzt:

-Die Pyrolyse von Methyltrichlorsilan bei Temperaturen von 900°C – 1200°C auf Graphit und Hartmetall, wobei  $\beta$ -SiC-Schichten entstehen, die bei 900°C sehr feinkörnig sind /182/.

-Reaktion von SiH<sub>4</sub> und CH<sub>4</sub> in einem R.F.-Plasma, wobei bei den typischen Temperaturen von unter 600°C nur aktivierte Gaspartikel reagieren und auf (100) Si-Waferplättchen amorphe Filme bilden /192/.

Auf amorphen Substraten liefert dieses Verfahren schon ab 300°C  $\alpha$ -SiC-Schichten.

-Ein CNTD (Controlled Nucleation Thermochemical Deposition) genanntes CVD-Verfahren liefert feinkörnige SiC-Schichten, die besonders für tribologische Anwendungen geeignet sind /186/.

-PAMOCVD (Plasma Activated Metal Organic Vapour Deposition) /189/ liefert amorphe SiC-Schichten zwischen 400°C und 800°C.

Bei den PVD-Verfahren werden z.B. SiC-Targets mit DC und RF abgesputtert, wobei DC-Sputtern höhere Aufwachsrate erlaubt /193/. Bei bis zu 1000V Biasspannung entstehen amorphe Schichten, deren Nahordnung mit der von  $\alpha$ -SiC vergleichbar ist in einer stöchiometrischen Zusammensetzung /193/. Amorphe SiC-Filme, die durch RF-Sputtern abgeschieden wurden wandeln bei 800°C in kristalline  $\beta$ -SiC Schichten um, die amorphe Graphitbereiche besitzen /194/. Weitere Verfahren zur Deposition von  $\beta$ -SiC Schichten sind Ion Beam Deposition /184/ sowie gepulste Excimer Laser Ablation /195/.

Über die mechanischen Eigenschaften liefert die vorhandene Literatur nur wenig Aussagen. Es wird von Härten bis zu 6000HV gesprochen /183/. Für Schichten nach dem CNTD-Verfahren liegen die Härten zwischen 2500HV und 4800 HV/186/.

Die Anwendung von SiC-Schichten birgt aber auch einige Probleme in sich. So besitzen SiC-Schichten, vermutlich aufgrund ihres hohen kovalenten Bindungsanteils schlechte Haftung auf ihren Substraten /100,167,183/. Gute Haftung wird nur bei sehr hohen Abscheidetemperaturen erreicht /183/. SiC besitzt außerdem eine hohe Sprödigkeit /196,197/. Die Abscheidung auf Co-haltige Substrate durch CVD-Verfahren bereitet Schwierigkeiten, da eine hohe Neigung vorhanden ist bei den Abscheidetemperaturen Co-Silizide zu bilden, die die Schicht zersetzen /183/. Zum Zerspanen von Grauguß sind reine SiC-Schichten nicht geeignet, da diese durch Bildung von Eisensiliziden zersetzt werden /182/. Sehr gute Halbleiterschichten können bisher nur auf SiC-Substraten abgeschieden werden/185/. Ein weiterer großer Nachteil ist, daß SiC und SiC-Schichten

nur schlecht benetzt werden, weshalb das Anbringen von el. Kontakten z.B. durch Punktschweißen schwierig ist. /198/.

TiN zeichnet sich besonders durch seine goldene Farbe und seine hohe Reaktionsbeständigkeit aufgrund seines hohen heteropolaren Bindungsanteils aus. TiN wird deswegen häufig für optische Anwendungen in der Schmuckindustrie und als Verschleißschutzschicht zum Drehen und Fräsen eingesetzt. Wichtige Hinweise, die sich mit der Anwendung und der Struktur von TiN-Schichten befassen werden in /19, 42, 51, 54, 66, 69, 74, 80/ gegeben.

TiC-Schichten werden seit den 60er Jahren als Verschleißschutzschichten auf Hartmetallen eingesetzt /202/. Sie werden aber auch als Erste-Wand-Materialien für Fusionsreaktoren /203/ und für elektronische Bauteile eingesetzt. Stöchiometrisches TiC besitzt aufgrund seines für metallische Hartstoffe hohen kovalenten Bindungsanteils Härten bis zu 2800HV /204/. Der Einfluß der Mikrostruktur auf die Eigenschaften von TiC-Schichten beschreiben Sundgren et al. /204, 205/. Weitere Hinweise zum Aufbau und den Eigenschaften von TiC-Schichten finden sich in /206–209/.

### *Resumé*

Die Literaturrecherche über metastabile Materialien zeigt, daß abgesehen vom Diamanten, der eine Hochdruckphase darstellt, viele andere metastabilen Materialien durch schnelles Abkühlen erzeugt werden. Diese schnelle Abkühlung schränkt Diffusionsvorgänge stark ein. Dies führt zu Materialien, deren Zusammensetzung oder Struktur nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sind. Es zeigt sich, daß die Abschreckung sowohl aus der festen, der flüssigen wie auch aus der gasförmigen Phase erfolgen kann, wobei für keramische Materialien die Abscheidung aus der Flüssigphase aufgrund ihres hohen Schmelzpunktes ausscheidet. Die vielseitigsten Verfahren zur Darstellung metastabiler Materialien, sind die PVD-Verfahren, bei denen jedoch die Abscheideparameter einen großen Einfluß auf die Konstitution der abgeschiedenen Phasen ausüben.

Die Literaturrecherche zeigt weiterhin, daß, abgesehen vom System (Ti,Al)N, kaum Untersuchungen zu metastabilen Schichtmaterialien durchgeführt wurden, besonders wenige Untersuchungen in den Systemen Ti-Si-C und Ti-Si-C-N.

Aufgrund des hohen kovalenten Bindungsanteils und der weitreichenden Bedeutung von SiC scheint dieses Material geeignet mit Materialien, die einen hohen metallischen Bindungsanteil besitzen, legiert zu werden und so neuartige Materialien zu synthetisieren, die die Nachteile von kovalenten Materialien vermeiden. Aufgrund ihrer breiten Anwendung als Verschleißschutzmaterialien scheinen TiN und TiC geeignete Legierungspartner zu sein.

### 3.3 Einfluß von Prozeßparametern auf Struktur und Stöchiometrie von PVD – Schichten

Um gezielt Gefüge beeinflussen zu können, muß der Einfluß der wichtigsten Prozeßparameter auf den Kondensationsvorgang, der sich in folgenden drei Schritten /64/ vollzieht, bekannt sein.

1. Beim Auftreffen eines Atoms aus der Gasphase auf die Substratoberfläche lagert es sich zunächst als lose gebundenes Adatom ab, wobei kinetische Energie an das Substrat abgegeben wird.
2. Das Adatom diffundiert auf der Substratoberfläche. Es findet ein Energieaustausch mit den Gitterbausteinen statt bis das Atom schließlich einen niederenergetischen Platz einnimmt oder die Oberfläche durch Desorption oder durch einen Zerstäubungseffekt wieder verläßt.
3. Kondensierte Atome diffundieren durch das Gitter.

Im folgenden Kapitel sollen der Einfluß der wichtigsten Prozeßparameter wie Sputterleistung, Inertgasdruck und, elektrische Substratvorspannung (Biasspannung) auf die Morphologie, Eigenschaften und Stöchiometrie von Hartstoffschichten diskutiert werden.

#### 3.3.1. Sputterleistung

Die Sputterleistung ist das Produkt aus Ionenstrom und am Target anliegendem DC-Potential. Die Temperaturwechselbeständigkeit des Targets begrenzt die maximale Leistung auf 10–20 W/cm<sup>2</sup> /169/. Da nach Leyendecker /54/ die Aufstäubrate deutlich von der auf die Targetfläche bezogene Leistung abhängt (siehe Abb.15) ist die maximale Wachstumsrate beschränkt.

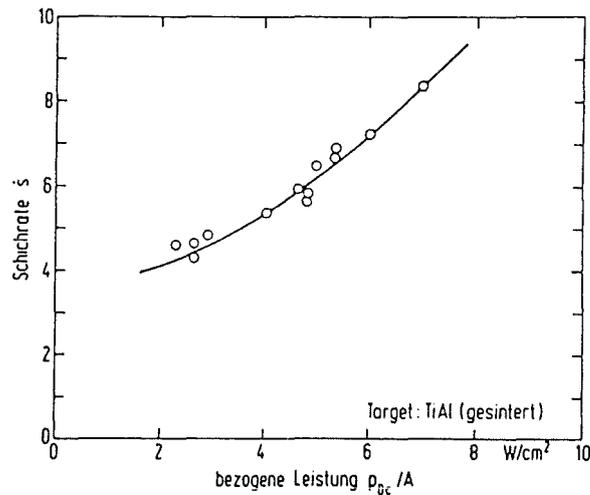


Abb.15: Abhängigkeit der Aufstäubrate von (Ti, Al)N von der angelegten Leistung /54/

Bei vorgegebener Leistung empfiehlt sich ein Sputtern bei hohem Strom und niedriger Spannung, um günstige Abscheideraten zu erzielen /52/. Beim Magnetronsputtern wird dies durch die Magnetfeldunterstützung gegenüber dem Diodensputtern angestrebt. Nach Hoffmann /53/ ist die Leistung neben Ionenbeschuß (s.u.) eine Haupteinflußgröße bezüglich auftretender Eigenspannungen. Dies deckt sich mit Messungen von Schulz /169/, der mit steigender Leistung höhere Druckeigenspannungen feststellt. Mit steigender Leistung steigen auch Härte, Reißwiderstand und kritische Lasten beim Scratchtest. Stanislaw et al./51/ finden bei TiN Schichten und Schulz /169/ bei TiC und TiN Schichten eine zunehmende Tendenz einer (200)–Texturierung mit steigender Leistung. Im Gegensatz zu Schulz findet Stanislaw et al. ein Absinken des Gitterparameters bei TiN. Höhere Leistung bedingt außerdem offensichtlich durch größere Keimbildungswahrscheinlichkeit feinere Gefüge.

### 3.3.2 Inertgasdruck

Thornton stellt in seinem Strukturzonenmodell (Abb.16) für durch Magnetronsputtern aufgestäubte Metallfilme die Abhängigkeit der Gefügestruktur vom Inertgasdruck (Argon) und der Abscheidetemperatur dar /57//61/. Es zeigt sich, daß das Gefüge der Zone T bei höheren Argondrücken bis zu höheren Substrattemperaturen beibehalten wird. Bei niedrigen Substrattemperaturen bis ca.0,3  $T_m$  treten bei hohem Argondruck stengelförmige Gefüge mit offener Porosität auf. Ursache nach Thornton sind die verringerte

Adatombeweglichkeit bzw. stärkere Abschattungseffekte. Steigende Oberflächendiffusion bei höheren Substrattemperaturen gleicht diesen Mangel aus, so daß bei Temperaturen ab ca. 0,6 Tm der Abscheidedruck auf das Gefüge keinen Einfluß hat. Schulz /169/ findet bei steigendem Argondruck in TiC-, TiN- und TiB<sub>2</sub> Schichten zunehmend die Tendenz, stengelförmige Gefügestrukturen auszubilden, so daß für metallische Hartstoffe das Zonenmodell von Thornton Gültigkeit hat. Bei hohen Drücken wachsen die untersuchten Schichten bevorzugt in (111) Texturen auf, wogegen bei niedrigen Drücken (200) Texturen bevorzugt werden. Im Gegensatz zu Schulz steigt die Haftfestigkeit von TiC-Schichten mit fallendem Argondruck bei Murkherjee /55/ und bei Pan /56/ stark an. Bei Pan /56/ verdoppelt sich die kritische Last für TiC Schichten bei Reduzierung des Ar-Druckes von 4 Pa auf 2 Pa. Der Eigenspannungszustand wird mit steigendem Argondruck zunehmend in Richtung von Zugspannungen verschoben /53/ /169/, was häufig eine Verringerung der Reißfähigkeit mit sich bringt. Murr /60/ stellt fest, daß bei steigendem Druck eine wesentlich höhere Substrattemperatur benötigt wird, um bei Palladium Schichten den gleichen Grad von Epitaxie zu erreichen. Die einzelnen Körner in Palladiumschichten, die zwischen 200°C und 500°C abgeschieden wurden, sind bei 10<sup>-8</sup> torr wesentlich größer als bei 10<sup>-5</sup> torr. Unterhalb von 200°C ist der Unterschied in den Korngrößen gering. Dies steht nicht im Einklang mit dem Zonenmodell nach Thornton /61/. Murr /60/ vermutet, daß Epitaxie und Korngröße auf den selben Mechanismus zurückgehen, nämlich Keimbildung und Keimwachstum.

Bei hohem Vakuum (10<sup>-8</sup> torr) und hoher Beschichtungsrate scheint heterogene Keimbildung stattzufinden, wogegen bei niedrigem Vakuum (10<sup>-5</sup> torr) homogene Keimbildung existieren soll. Leiste /62/ findet beim Sputtern von Y-Ba-Cu Targets in Ar im Druckbereich von 0,7 bis 2,3 Pa keinen Einfluß des Druckes auf die Stöchiometrie der Schichten. Zurückgeführt wird dies darauf, daß die freie Weglänge der Ionen nur auf 1/10 des Abstandes Target-Substrat gesunken ist. Erst oberhalb von 10 Pa würden freie Weglängen von kleiner 1mm auftreten. Es wird angenommen, daß die Ionenenergie in diesem Bereich noch größer als die Bindungsenergie der Schichtatome ist und deswegen alle Atome gleichmäßig abgesputtert werden.

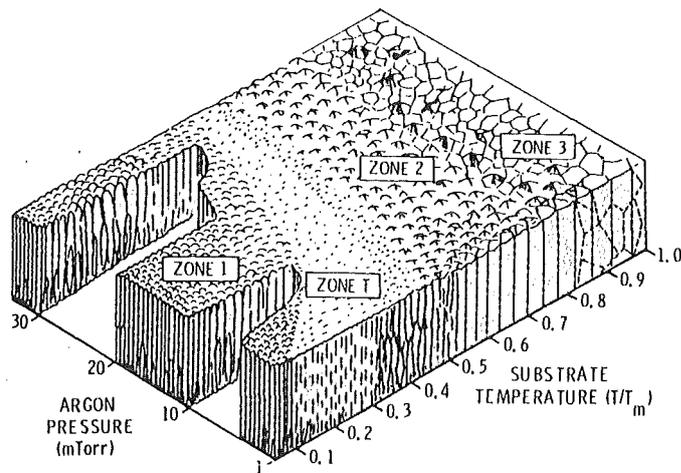


Abb.16: Mikrostrukturzonendiagramm nach Thornton /57/ für magnetrongesputterte Metallfilme

### 3.3.3 Abscheidetemperatur

Eine wichtige Einflußgröße beim Aufdampfen von Schichten stellt die auf den Schmelzpunkt bezogene Substrattemperatur ( $T/T_m$ ) dar (vgl. Abb.11). Thornton /57/ zeigt, daß mit steigender Substrattemperatur die Gefüge dichter, aber auch grobkörniger werden. Stengelförmige Kristallite, die durch einen Mangel an Adatombeweglichkeit entstehen, werden zunehmend unwahrscheinlicher, da die temperaturbeeinflusste Oberflächendiffusion deutlich zunimmt. Nach Movchan und Demchishin /63/ gibt es in Abhängigkeit von der Temperatur beim Aufwachsen der Schicht drei Strukturzonen (Abb.17).

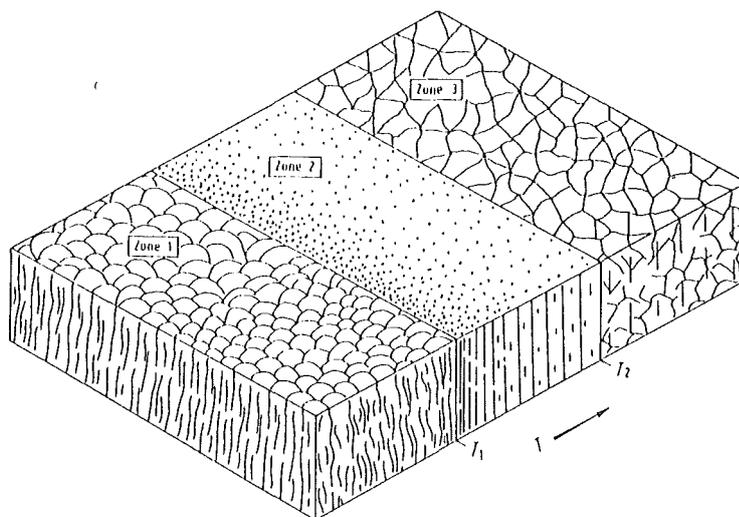


Abb.17: Dreizonenmodell nach Movchan und Demchishin /63/

**Zone 1:**  $T/T_m \leq 0,25$  bzw 0,3

Die Adatome haben eine relativ geringe Beweglichkeit, die nicht ausreicht, um Abschattungen auszugleichen. Es entstehen stengelförmige Kristallite mit kuppenförmigen Enden (sog. dendritische Strukturen), wobei sich zwischen den Kristalliten Hohlräume bilden.

**Zone 2:** 0,26 bis  $0,3 < T/T_m < 0,45$ 

Es entsteht eine sogenannte Kolumnarstruktur (stengelförmige Struktur mit großer Packungsdichte), wobei mit steigender Temperatur die Durchmesser der Stengelkristallite zunehmen.

**Zone 3:**  $T/T_m < 0,45$ 

Hier spielt die Volumendiffusion eine dominante Rolle und es entstehen rekristallisierte Gefüge mit glatten Oberflächen und hoher Dichte.

Erhöhte Substrattemperatur oder Glüh Temperatur ermöglichen es, durch Kornvergrößerung und somit Verringerung des Korngrenzenanteils unter Absenkung der Gesamtenergie einen günstigen Zustand einzustellen /65, 127/. Sundgren /74/ gibt für gesputterte TiN Schichten bei einer Beschichtungstemperatur von  $200^{\circ}\text{C}$  eine Korngröße von 35nm und bei  $400^{\circ}\text{C}$  von 70nm an.

Verschiedene Autoren beobachten einen Härtezuwachs bei steigenden Abscheidetemperaturen /54, 66, 169/. Leyendecker mißt für durch Kathodenzerstäubung aufgebraute  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Schichten eine deutliche Härtesteigerung ab ca.  $400^{\circ}\text{C}$ . Obwohl keine einsetzende Kristallisation belegt wurde, sei es nicht ausgeschlossen, daß Bereiche atomarer Nahordnung – vergleichbar mit Gläsern – vorkommen könnten. Bei Ti–Al–O Schichten ist der Einfluß steigender Substrattemperatur nicht so ausgeprägt, was auf die hohe Feldstärke von Titanionen, die auch als Keimbildner in Glaswerkstoffen verwendet werden, zurückgeführt wird. Es wird also vermutet, daß in Ti–Al–O, bereits bei niedrigen Abscheidetemperaturen Nahordnungen vorliegen, die zur relativ hohen Härte beitragen. Weitere Erhöhung der Beschichtungstemperatur bewirkt aber noch keine Fernordnung und keinen Härteanstieg. Angehobene Substrattemperaturen haben nicht nur einen günstigen Einfluß auf epitaktisches Aufwachsen /60/ sondern auch auf Vorzugsorientierungen.

So wachsen TiN Schichten, die mit "heißen" CVD Verfahren abgeschieden werden bevorzugt mit (200)–Orientierung auf, während die "kalten" PVD Verfahren eher (111)–Texturen hervorbringen /67/. Beim reaktiven Sputtern von ZnS stellen Reichelt und Jiang /68/ einen günstigen Einfluß von erhöhter Substrattemperatur auf die Stöchiometrie der Schicht fest. Unter sonst gleichen Bedingungen können erst ab  $150^{\circ}\text{C}$  stöchiometrische Schichten abgeschieden werden. Tendenziell günstig im Hinblick auf gute Haftung wirkt sich eine hohe Abscheidetemperatur aus, jedoch treten Entmischungsercheinungen durch Reaktion der Schicht mit dem Substrat schon bei niedrigen Substrattemperaturen auf. Damit ist das Risiko der Bildung spröder Phasen gegeben (z.B. Komplexcarbiddbildung bei Hartmetallsubstraten). Al–Jaroudi weist eine Substratentkohlung von gehärtetem Stahl bei der Beschichtung mit TiN schon ab Temperaturen von  $200^{\circ}\text{C}$  nach /66/.

### 3.3.4. Substratvorspannung (Biaspotential)

Jedes Substrat in einer Glimmentladung, außer es ist geerdet, wird ein elektrisches Potential einnehmen, das leicht negativ gegenüber der Erde ist. Dieses Potential nennt man "floating potential"  $V_f$ . Wird eine Biasspannung angelegt, tritt diese an die Stelle von  $V_f$ . Abb.8 zeigt eine Strom Spannungscharakteristik für ein Substrat in einem Plasma.

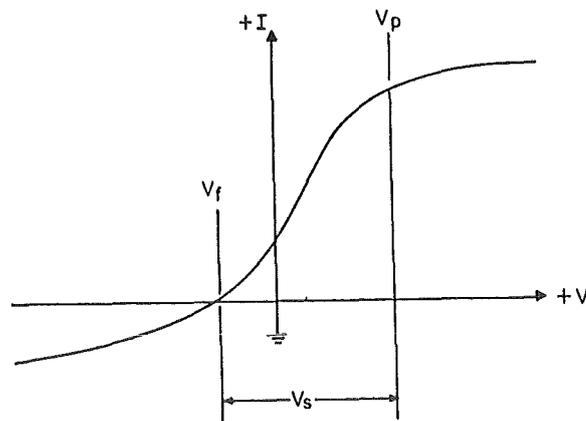


Abb.18: Strom–Spannungscharakteristik für ein Substrat in einem Plasma /75/

Dieses Potential  $V_f$  entsteht aufgrund der höheren Mobilität von Elektronen im Vergleich zu Ionen in der Entladung, so daß mehr Elektronen als Ionen die Oberfläche erreichen und diese negativ aufladen. Punkt  $V_p$  stellt das Plasmapotential dar. Unter idealen Bedingungen ließe sich  $V_p$  berechnen zu:

$$V_p = k T_i \ln 2 / q_i$$

$T_i$ : Temperatur der Ionen

$q_i$ : Ladung der Ionen

$k$ : Boltzmannkonstante

Diese Charakteristik hat drei praktische Bedeutungen:

1. Substrate besitzen immer ein negativeres Potential als das Plasma, auch wenn sie geerdet sind ( $V_f=0$ ).
2. Eigentlich sollten Proben nicht geerdet werden, da ein Isolator, falls dieser sich auf einem geerdeten Substratteller befindet, das Potential  $V_s$  einnimmt, während die Umgebung auf Potential  $V_f$  liegt. Dies führt zu einer Inhomogenität im Ionenbombardement, das zu einer Ungleichmäßigkeit in Dichte, Zusammensetzung und anderen Eigenschaften führen kann.
3. Da Targetspannung und Substratspannung (z.B. beim Biassputtern und Ionplating) gegenüber der Erde gemessen werden, die Existenz eines Plasmapotentials aber vernachlässigt wird, führt dies zu einem systematischen Fehler. Es ist deswegen auch nur sinnvoll die angelegte Biasspannung gegenüber der Erde anzugeben; jede andere Quantifizierung wäre rein spekulativ /77/.

Die obengenannten Potentiale sind durchschnittliche DC-Potentiale. Da die Ionen auf dem Weg zum Substrat inelastische Stöße mit anderen Plasmateilchen erleiden, entsteht eine Energieverteilung von  $0\text{eV}$  bis zu  $\text{eV}_s$ . In RF-Entladungen ist das Potential zeitabhängig. Dies führt dazu, daß die maximale Ionenenergie bis zu  $2\text{eV}_s$  betragen kann /75/. Viele andere Autoren haben sich ausführlich mit den Verhältnissen im Plasma beschäftigt /77/ /86/ /87/ /88/ /89/ /90/ /91/ /92/, weswegen hierauf nicht näher eingegangen wird.

In der Regel besteht der Entladungsstrom zwischen Kathode und Plasma zu mehr als 95% aus Ionen, wogegen der Strom zwischen Plasma und Anode hauptsächlich aus Elektronen gebildet wird /85/. Unter dieser Voraussetzung und unter Kenntnis des Entladungsstroms, der Biasspannung, sowie der Kathodenfläche kann man die Energie, die pro aufgestäubtes Beschichtungsatom von den Argonionen in die Schicht eingetragen wird, abschätzen. Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit von der Ionenenergie pro Atom in Abhängigkeit der angelegten Biasspannung (DC-Potential) für folgende Voraussetzungen: Beschichtungsrate  $6\mu\text{m/h}$ , Inertgasdruck  $0,2\text{Pa}$  (d.h. keine Stöße in der Kammer, da freie Weglänge kleiner als der Abstand Target-Substrat).

Biaspotential (V)	500	1000	1500
Ionenstromdichte ( $\text{mA/cm}^2$ )	1,6	2,8	4,5
Ladungsdichte (Ladungen/Atom)	5,6	3,7	2
rel.Ionenenergie ( $\text{eV/Atom}$ )	10	37	84

Tabelle.1: Berechnete Kennwerte beim Biassputtern in Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung

Allein die Ionenenergie pro aufgestäubtem Atom ist nach Musil et al. verantwortlich für die Beeinflussung von wachsenden Filmen /84/. Viele der bekannten Eigenschaftsänderungen treten nach Musil bei höheren Energien im Bereich von 5 – 25  $\text{eV/Atom}$  auf, so daß die obengenannte Abschätzung vernünftige Größenordnungen liefert.

Angelegte Substratspannungen haben deutlichen Einfluß auf die Mikrostruktur von aufgestäubten Schichten. So berichten mehrere Verfasser von einer deutlichen Abnahme der Korngrößen bei Abscheidung unter Ionenbeschuß /51, 72, 74, 82, 83/. Jehn /71/ beobachtet z.B. eine Abnahme der Korngröße für gesputterte TiAlN Schichten von 105nm ohne Ionenbeschuß auf 35nm bei  $-250\text{V}$  Biasspannung. Als Gründe hierfür werden eine höhere Defektdichte an der Oberfläche genannt, die als Kristallisationskeime dienen und so sehr feine Gefüge erzeugen. Sundgren /74/ hält ein bevorzugtes Rückspütern von Adatomen und damit eine kleinere Beweglichkeit der Oberflächenatome für den Grund kleinerer Korngrößen. Auch für Messier /79/ ist für die Konstitution der aufwachsenden Schicht die Adatombeweglichkeit verantwortlich.

Das Strukturzonenmodell nach Thornton (Abb.16) wird von ihm weiterentwickelt und berücksichtigt auch den Einfluß von Ionenbombardement (Abb.19). Mit steigendem Ionenbeschuß wird die Zone T auf Kosten von Zone 1 breiter.

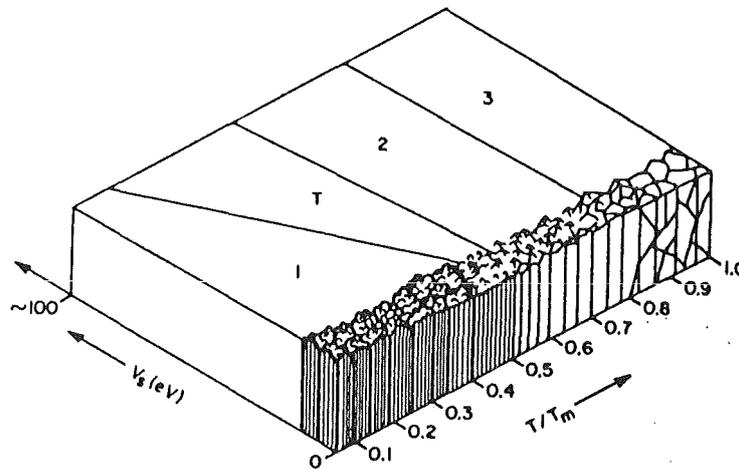


Abb.19: Strukturzonenmodell für aufgestäubte Schichten unter dem Einfluß von Ionenbeschuß und thermisch induzierter Atombeweglichkeit nach Messier /79/.

Bei Arc verdampften TiAlN Schichten wird eine starke Abnahme des Al-Gehaltes im Vergleich zur Targetzusammensetzung bei Abscheidung unter Ionenbeschuß in der Schicht beobachtet /71/ /49/. Vermutlich ist hierfür der im Vergleich zu anderen PVD Verfahren wesentlich höhere Ionisationsgrad der Beschichtungsatome verantwortlich. Für Ti wird ein Ionisierungsgrad von 90% und für Al von 50% angegeben. In diesem Fall wird bei angelegten negativen Substratvorspannungen bevorzugt Ti zur Schicht beschleunigt und dort eingebaut, was zu einer Abnahme des Al Gehaltes führt. In geringerem Maß gilt dies auch für durch Sputtern abgeschiedene Schichten /43, 73/. Stöchiometrieänderungen sind auch für andere Schichtmaterialien bekannt /78, 83, 127, 165/. So findet z.B. Bosch /127/ bei TiN Schichten eine Art Reinigungseffekt für Verunreinigungen an C und O, deren Gehalte mit steigendem Bias abnehmen. Der Ti-Gehalt bleibt unverändert, wogegen der N-Gehalt ansteigt /127/. Mit höheren Biasspannungen wird aber auch zunehmend Ar in die Schichten eingebaut /51/. Der Einfluß von unterschiedlichen Biasspannungen auf die Stöchiometrie kann auch benutzt werden, um in der Zusammensetzung gradierte Schichten abzuschneiden /49/ /81/. In vielen Veröffentlichungen wird ein günstiger Einfluß des Ionenbeschusses auf die mechanischen Eigenschaften genannt.

So steigen Druckeigenspannungen, Haftfestigkeiten und Mikrohärten an. Jehn /71/ gibt z.B. ein Ansteigen der Mikrohärte von 1000HV (0V Bias) auf 4000HV (250V Bias) für TiAlN Schichten an. Gründe hierfür können unter anderem eine Abnahme der Korngrößen aber auch Stöchiometrieänderungen, Texturen sowie einsetzende Kristallisation sein. Als eher negativer Einfluß des Ionenbeschusses werden Temperaturerhöhungen durch Energieübertrag auf die wachsende Schicht sowie ein Abfall des Depositionsgrades genannt /69,70,80/.

## 4. Experimentelles

### 4.1 Beschichtungstechnik

#### 4.1.1 Allgemeines

Als Beschichtungsanlage diente eine kommerzielle Laborsputteranlage vom Typ Leybold Z 550. Der Rezipient der Anlage wird mittels Drehschieberpumpe und Turbomolekularpumpe auf  $10^{-5}$  mbar Restgasdruck ausgepumpt. Über eine Drosselklappe kann die Saugfläche auf 10% ihres Wertes verringert werden und so wird ein konstanter Inertgasdruck trotz geringem Argonverbrauch im Durchlaufbetrieb eingestellt. Es wurde bei folgenden Argondrücken gearbeitet:

Target	Argondruck
50% TiC 50% SiC	0,2Pa
50% TiN 50% SiC	0,2Pa
80% TiC 20% SiC	1Pa
80% TiN 20% SiC	4Pa
100% TiC, TiN, SiC	0,2Pa

Es konnte nicht bei jedem Target mit 0,2Pa gearbeitet werden, da Risse im Targetmaterial bzw. unterschiedliche Dicken der Targetscheiben für unterschiedliche elektrische Widerstände im Target selbst und somit für die Gesamtimpedanz von Target und Plasma sorgten. Veränderte Argondrücke gleichen dies aus und so konnte in jedem Fall ein stabiles DC-Plasma eingestellt werden. Die Sputterleistung wurde unter Berücksichtigung von Ergebnissen an der gleichen Versuchsanlage /169/ auf 500W ( $11,3\text{W}/\text{cm}^2$ ) festgesetzt.

Die Beschichtung erfolgte ausschließlich durch eine angelegte DC-Spannung, da Vorversuche mit HF-Spannungen sehr poröse Schichten ergaben, obwohl der benötigte Argondruck für ein stabiles Plasma z.T. erheblich niedriger war und dies nach Kapitel 3 günstigen Einfluß auf die Qualität der Schichten haben müßte. Die angestrebte Schichtdicke war für jede Probe  $5\mu\text{m}$ .

#### 4.1.2 Möglichkeiten zur Einstellung metastabiler Phasen

In vielen technischen Anwendungen werden metastabile Strukturen durch schnelles Abkühlen mit Blockierung von diffusionsgesteuerten Entmischungen (siehe Einführung) erreicht. Der Vorgang der Schichtabscheidung beim Sputtern zeichnet sich durch eine extrem hohe Abschreckgeschwindigkeit aus. Er bietet also in idealer Weise die Voraussetzung zur Erstellung von Ungleichgewichtsphasen. Für günstige Eigenschaften (z.B. hohe Härte) hat es sich als günstig erwiesen, wenn das abgeschiedene Material in kristalliner Form vorliegt (eigene unveröffentlichte Untersuchungen). Da nun die Abschreckgeschwindigkeit beim Sputtern für viele Stoffe zu hoch ist, um eine Restatombeweglichkeit zu gestatten, die notwendig ist um Kristalle zu bilden, muß durch zusätzlichen Energieeintrag in die Schicht entweder während des Schichtwachstums oder im Anschluß an eine Beschichtung eine geeignete, jedoch um stabile Gleichgewichtsphasen (zweiphasiges Gefüge) zu vermeiden, begrenzte Atombeweglichkeit angestrebt werden. Im Rahmen dieser Arbeit gibt es folgende Möglichkeiten eine gezielte Atombeweglichkeit einzustellen.

##### – direkte Beschichtung

Unter direkter Beschichtung soll hier das nichtreaktive Magnetronsputtern verstanden werden, wobei keinerlei Zusatzbehandlung der Proben erfolgt. Diese Methode führt z.B. für TiC und TiN /169/ sowie, allerdings im reaktiven Betrieb, für metastabile (Ti,Al)N-Schichten zu kristallinen Materialien /41/ /43/ /45/. Eigene Untersuchungen zeigten, daß dies für (Ti,Al)N Schichten auch im nichtreaktiven Betrieb möglich ist.

– Beschichtung bei erhöhten Substrattemperaturen

Holleck zeigt in /40/ eine in kfz-Struktur kristallisierte  $(\text{Hf}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{N}$ -Schicht mit kleiner Korngröße, die bei  $500^{\circ}\text{C}$  abgeschieden wurde. Eine weitere Erhöhung der Substrattemperatur würde die Abschreckrate verringern und aufgestäubten Atomen weitere Diffusionswege erlauben. Dies kann zum Einen bei zu amorphen Strukturen neigenden Schichtmaterialien zu einer Kristallisation während des Aufwachsens führen. Zum Anderen können durch eine Variation der Substrattemperatur die Korngrößen von kristallin aufwachsenden Schichten variiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Substratheizung entwickelt (siehe Abb.20), die es ermöglichte ein WC-Co Hartmetallplättchen bis auf  $1000^{\circ}\text{C}$  zu erhitzen und anschließend bei konstanter Temperatur zu beschichten. Die Proben lagen unter der Targetmitte, die Sputterleistung und die Argondrücke entsprachen den Werten für die direkte Beschichtung.

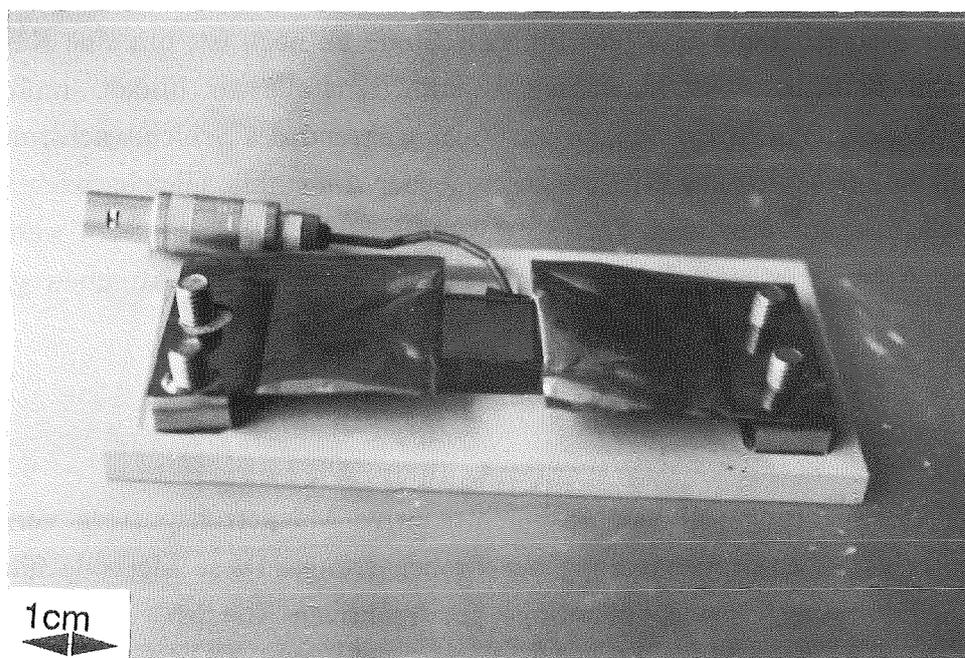


Abb.20 : Substratheizung zur Beschichtung bei erhöhten Temperaturen

–Ionenbeschuß

Die Sputteranlage Z 550 von Leybold besitzt die Möglichkeit, über eine HF–Versorgung ein DC–Potential an den Substratteller anzulegen. Da es sich herausstellte, daß das mögliche DC–Potential von ca. 800V nicht ausreichte, kristalline Schichten bei Targetzusammensetzungen von TiC:SiC und TiN:SiC von 50% : 50% zu erzielen, wurde, aus dem Wissen heraus, daß sich das einstellende DC–Potential umgekehrt proportional der Tellerfläche verhält, ein neuer Substratteller mit wesentlich verkleinerter Fläche angefertigt, der es erlaubte Biasspannungen bis 1800V (DC–Potential) anzulegen (siehe Abb.21).

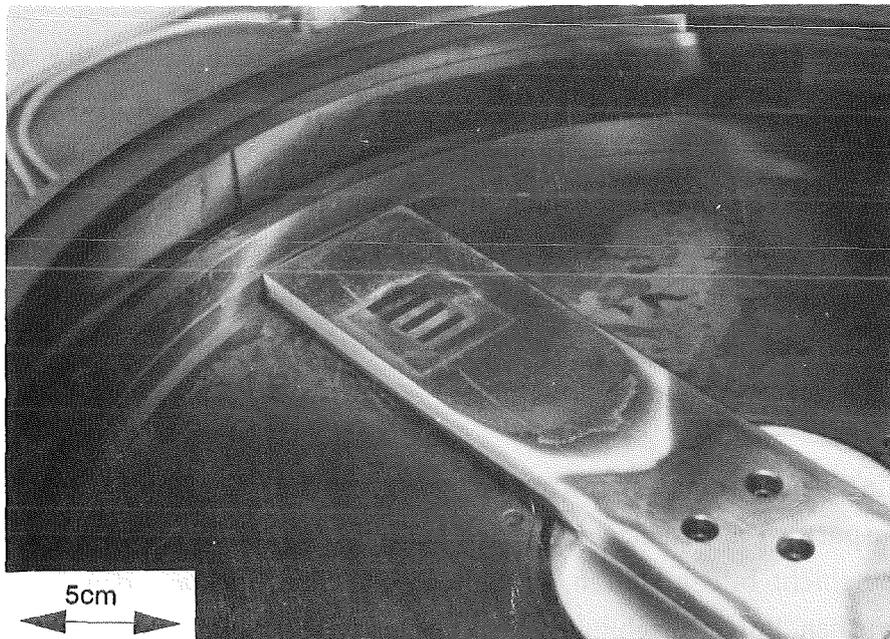


Abb.21: Substratteller mit verkleinerter Fläche (auf dem Substratteller befinden sich 5 Ti–Streifen zur Eigenspannungsmessung)

Der sich durch die angelegte Biasspannung einstellende Ionenbeschuß führt dazu, daß die bereits aufgestäubten Atome ständig durch Argonionen beschossen werden. Der Impulsübertrag führt zu einer erhöhten Beweglichkeit der Oberflächenatome. Diese können so weitere Wege zurücklegen und energetisch günstigere Gitterplätze finden. Außerdem dienen die durch den Ionenbeschuß entstehenden Gitterfehler als Kristallisationskeime. Es wird so zunehmend wahrscheinlicher, daß aus einem eigentlich zu amorpher Struktur neigenden Material eine einphasig, metastabil, kristalline Schicht aufgestäubt wird, wenn dies energetisch möglich ist (d.h.wenn die kristalline Phase eine kleinere freie Bindungsenthalpie besitzt als die amorphe). Eine Temperaturerhöhung durch den Ionenbeschuß wurde nicht gemessen; die sich einstellende Beschichtungs–

temperatur ohne Ionenbeschuß lag bei 140°C.

– *Wärmebehandlung direkt beschichteter Proben*

Amorphe Schichten auf WC-Co- und Si-Substraten wurden in einem Rohrofen bei  $10^{-6}$ mbar zwischen 800°C und 1200°C unter Anwesenheit von Zr-Spänen als Gettermaterial bis zu 64h wärmebehandelt. Es wurde davon ausgegangen, daß amorphe Schichten gemäß der Ostwaldschen Stufenregel /13/ und Erkenntnissen von Lahres /168/ auf dem Weg zum thermodynamischen Gleichgewicht eventuell mehrere metastabile Zwischenphasen durchlaufen können.

Si-Einkristallplättchen wurden verwendet, nachdem sich herausstellte, daß beim Glühen eine starke Co-Diffusion aus den WC-Co Hartmetallsubstraten in die Schichten auftrat. Die gewählten Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeiten von 15°C/min waren so gewählt, daß es nicht zu Schichtabplatzungen kommen konnte.

Bei gleichen Anlaßbedingungen wurden auch durch Biassputtern hergestellte Proben wärmebehandelt, um ihre thermische Stabilität abschätzen zu können.

#### 4.2 Targetmaterialien

Da die in der Arbeit angestrebten metastabilen Schichten durch nichtreaktives Magnetronputtern abgeschieden werden sollten, mußten die Targets alle Elemente, die später die Schicht bilden sollten, enthalten. Um Schichten aus dem System Ti-Si-C zu erhalten wurden Pulvermischungen aus TiC und SiC Pulvern angesetzt. Für das System Ti-Si-C-N dienten Pulvermischungen aus TiN und SiC. Daraus wurden Scheiben von 80mm Durchmesser heißgepresst, aus denen Scheiben von 75mm herausgearbeitet wurden, die mechanisch planparallel geschliffen wurden. Dies war günstig um die durch die Graphitmatrizen verursachten aufgeköhlten Bereiche zu entfernen. Diese Scheiben wurden dann mit Silbernitratkleber auf Cu-Targethalter (PK 75) von Leybold aufgebondet. Die Tabellen 2 und 3 zeigen die nominelle Zusammensetzung der Targets und der Pulver sowie die angestrebten Schichtzusammensetzungen. Die Zusammensetzung der Targets stimmt also gut mit denen der Ausgangspulver überein.

nominelle Zusammensetzung (in mol%)	gemessene Zusammensetzung (in At.%)			
	Ti	Si	C	O
<b>Pulver</b>				
TiN–SiC 80:20	66,1	11,1	22,0	0,80
TiC–SiC 80:20	39,8	10,3	48,9	0,99
TiC–SiC 50:50	22,9	25,9	49,4	1,52
<b>Target</b>				
TiN–SiC 80:20	69,7	10,2	19,0	0,9
TiC–SiC 80:20	40,3	10,0	48,9	0,70
TiC–SiC 50:50	25,9	22,3	51,1	0,15

Tabelle 2: Gemessene Zusammensetzung der Targets und der Pulver

Zusammensetzung der Targets (nominell)	angestrebte Schichtzusammensetzung (nominell)
TiN:SiC 80:20	$(\text{Ti}_{0,8}, \text{Si}_{0,2})(\text{C}, \text{N})$
TiN:SiC 50:50	$(\text{Ti}_{0,5}, \text{Si}_{0,5})(\text{C}, \text{N})$
TiC:SiC 80:20	$(\text{Ti}_{0,8}, \text{Si}_{0,2})\text{C}$
TiC:SiC 50:50	$(\text{Ti}_{0,5}, \text{Si}_{0,5})\text{C}$

Tabelle 3: Angestrebte Schichtzusammensetzung und dazu verwendete Targets

### 4.3 Substrate und Substratvorbereitung

Als Substratmaterial dienten Hartmetallwendeschneidplatten der Geometrie SNUN 120408. Aus der Fülle der möglichen Zusammensetzungen wurden zwei Zusammensetzungen aufgrund ihrer unterschiedlichen Eignung für bestimmte Untersuchungen ausgewählt. Für die Messung der mechanischen Eigenschaften wie für röntgenographische Untersuchungen wurden WC94Co6 ausgewählt, da hier keine Übereinstimmung der erwarteten Röntgenreflexe der Schichten mit denen des Substrats auftreten. Für Zerspanoperationen im kontinuierlichen Schnitt von GG30 wurden WC81(Ti,Ta,Nb)C12Co7 verwendet, da nur mit TiC-, TaC-, NbC-stabilisiertem WC Stahlbearbeitung möglich ist. Ansonsten wird WC entkohlt und es entstehen spröde Komplexcarbide ( $\eta$ -Phase).

Darüberhinaus wurden polierte (100)-orientierte Si-Einkristallplättchen verwendet, um bei Glühversuchen keine Co-Diffusion wie bei WC-Co zu bekommen. Außerdem wurden SiC-, B<sub>4</sub>C- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Proben beschichtet, aber da auf diesen durch Ionenbeschuß keine kristallinen Schichten zu erzielen waren, wurden diese Versuche wieder abgebrochen. Die WC94Co6 Hartmetallwendeschneidplatten wurden vor dem Beschichten wie folgt behandelt:

- Vorschleifen auf 30µm und 15µm Diamantscheibe
- Polieren auf hartem Tuch mit 7µm und 1µm Diamantpaste

An allen Proben, die für Zerspantests vorgesehen waren, sind Frei- und Spanfläche wenige Sekunden mit 1µm Diamantpaste poliert worden. Nach jedem Wechsel der Diamantkörnung wurden die Proben unter Leitungswasser und Alkohol abgespült. Vor der Bestückung des Rezipienten wurden die Proben 15 min. in Aceton in einem Ultraschallbad gereinigt.

Nach Erreichen des gewünschten Vakuums und dem Fluten des Rezipienten mit Argon wurden die Proben bei ca. 800V und einem Argondruck von 0,4 Pa 10min. lang ionengeätzt. Die polierten Si-Proben wurden wie angeliefert in den Rezipienten eingeführt und anschließend mit denselben Parametern wie die WC-Co Proben ionengeätzt. Das Ionenätzen war nur für Proben möglich, die in direktem Kontakt mit dem Substratteller waren. Für Proben, die auf der Heizung montiert waren konnte keine Ätzwirkung festgestellt werden, da die elektrischen Zuleitungen der Heizung die gesamte Plasmaenergie abführten.

## 4.4 Methoden zur Schichtcharakterisierung

### 4.4.1 Charakterisierung der Schichtkonstitution

#### –Röntgenfeinstrukturanalyse–

Wenn Röntgenstrahlen der Wellenlänge  $\lambda$  auf ein Gitter mit dem Netzebenenabstand  $D$  fallen, werden diese ab gebeugt und es können unter dem Winkel  $2\theta$  ab gebeugte Strahlen  $n$ -ter Ordnung gemessen werden, wenn die Braggsche Gleichung

$$2D\sin\theta = n\lambda$$

erfüllt ist. Diese Strahlung kann detektiert werden und somit können aus obiger Formel die Netzebenenabstände der bestrahlten Kristallite berechnet werden. In dieser Arbeit wurde ein Pulverdiffraktometer vom Typ Seiffert PAD II verwendet, das mit  $\text{Cu K}\alpha$ -Strahlung und nachgeschaltetem Monochromator arbeitet. Beim Vergleich der gemessenen Netzebenenabstände mit Datensammlungen (hier ASTM-Kartei) können Phasen und Vorzugsorientierungen im Material bestimmt werden. Ferner können auch Korngrößen abgeschätzt werden, da eine Peakverbreiterung mit abnehmender Korngröße auftritt /93/.

#### –Photoelektronenspektroskopie (ESCA oder XPS)–

Unter ESCA (Elektron Spectroscopy for Chemical Analysis) oder XPS (X-ray induced Photoelectron Spectroscopy) versteht man die Energieanalyse von Photoelektronen, die durch Anregung einer Probe mit monoenergetischen Röntgenstrahlen emittiert werden. Die Energie der emittierten Photoelektronen wird in folgender Formel beschrieben.

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_{\text{b}} - \Phi_{\text{A}}$$

$h\nu$ : Photoenergie aus der Röntgenzelle

$E_{\text{b}}$ : Bindungsenergie der Elektronen (Ionisierungsenergie)

$\Phi_{\text{A}}$ : Austrittsarbeit

Abb.21 zeigt das Physikalische Prinzip der Photoelektronen-Spektroskopie im Energietermschema.

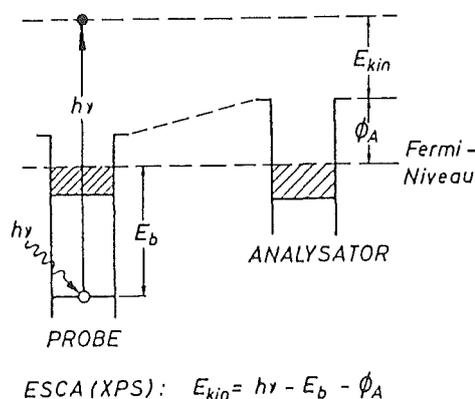


Abb.21: Physikalisches Prinzip der Photoelektronenspektroskopie im Energietermschema /94/

Da die Bindungsenergie eines Atoms durch seine Umgebung (über lokale Elektronendichteänderungen) beeinflusst wird, gibt die Photoelektronenenergie aus den beobachteten "chemischen Verschiebungen" ("chemical shifts") direkt Auskunft über Bindungszustände. Die mittlere freie Weglänge der austretenden Elektronen bestimmt die mittlere Austrittstiefe (=Informationstiefe). Sie liegt im Bereich von 5nm. XPS liefert also besonders einen oberflächenselektiven Informationsgehalt. Da nun oberflächennahe Bereiche (meist belegt mit z.B. Adsorbat- oder Oxidschichten) einen Großteil der Informationstiefe ausmachen, ist es schwierig, Aussagen über die eigentliche Struktur des darunter liegenden Festkörpers zu machen. Durch Drehen der Probe können Photoelektronen, die unter verschiedenen Winkeln zur Probennormalen ausgetreten sind, gemessen werden. Somit kann die Informationstiefe variiert werden und es kann entschieden werden, aus welchem Bereich des Materials Informationen stammen.

Auch können auf diese Art Aufbau und Dicke einer Deckschicht bestimmt werden. Diese Vorgehensweise nennt man Angle Resolved XPS (ARXPS) /94/ /95/ /96/ /97/ /98/. Es gelingt auf diese Weise, die Bindungsverhältnisse an der Oberfläche von denen im Innern einer Probe zu trennen. In dieser Arbeit wurden die Spektren an einem AEI ES 200 ESCA Spektrometer mit Al-K $\alpha$ -Röntgenlinien gemessen und die erhaltenen Peaks über einen Commodore PC 4040 Computer gefittet, so daß den Elementpeaks die einzelnen Verbindungen zugeordnet werden können. Die zu messenden Schichten wurden in einer Dicke von 0,5  $\mu\text{m}$  auf elektropolierte Si-Einkristalle abgeschieden, um möglichst glatte Oberflächen zu erhalten.

–Augerelektronenspektroskopie (AES)–

Nach Ionisierung einer inneren Schale eines Atoms durch Wechselwirkung mit Elektronen oder Photonen kann ein Elektron definierter Energie emittiert werden (Auger-Effekt). Abb.22 zeigt das physikalische Prinzip der AES im Energietermschema.

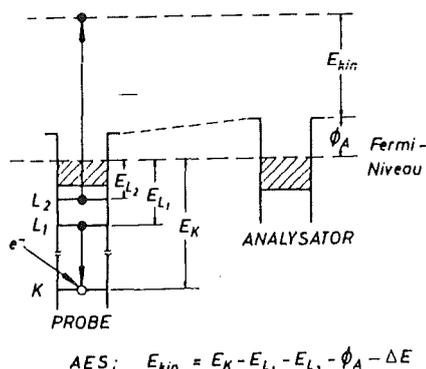


Abb.22: Physikalisches Prinzip der AES im Energietermschema

Aufgrund der sehr geringen Informationstiefe wurde dieses Verfahren hauptsächlich benutzt um Oberflächenreaktionen bei Tribometer- und Drehversuchen zu ermitteln. Die Untersuchungen wurden in einem hochauflösenden Scanning-Augermikroskop vom Typ Perkin Elmer 600 durchgeführt.

–Elektronenmikroanalyse (EPMA)–

Die Zusammensetzung der Schichten in Abhängigkeit der Herstellungsparameter wurde mittels einer Elektronenmikrosonde (Cameca Microbeam) gemessen. Die Proben werden mit einem primären Elektronenstrahl beschossen und erzeugen Röntgenstrahlen mit einem dem Schichtmaterial entsprechenden charakteristischen Röntgenspektrum. Die Röntgenstrahlen werden über Spektrometer detektiert und identifiziert /198/. Das Gerät besitzt ein laterales Auflösungsvermögen von ca.  $1\mu\text{m}$ , wobei die Informationstiefe etwa  $>1-2\mu\text{m}$  ist. Für quantitative Punktanalysen wird der Elektronenstrahl auf einen ausgewählten Punkt der Oberfläche fokussiert und die gemessene Röntgenintensität  $I_A$  mit der Intensität  $I(A)$  eines Standards verglichen. Das Verhältnis:

$$K_a = I_A / I(A)$$

stellt noch nicht die Elementkonzentration  $CA$  dar, die erst über Korrekturfaktoren gerechnet wird. Es gilt:

$$KA = (ZAF)CA$$

wobei        Z: Atomnummernkorrektur  
               A: Korrekturfaktor für Absorbtion  
               F: Korrekturfaktor für Fluoreszenz

Die heißgesputterten Proben mußten vor der Messung leicht anpoliert werden, da sie leicht oxidiert waren, wogegen alle anderen ohne Nachbehandlung gemessen werden konnten.

–*Rasterelektronenmikroskopie (REM)*–

Es wurden Bruchproben mittels der Rasterelektronenmikroskopie untersucht, um die Bruchmorphologie qualitativ zu bewerten. Es sollten Aussagen über Kristallisation, Korngrößen und Wachstumstexturen getroffen werden. Auch konnte Reißbildung an Scratchtests untersucht werden. Die rastermikroskopischen Aufnahmen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ JSM 840 bei Vergrößerungen bis 12000 aufgenommen.

–*Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)*–

Elektronen werden an einem Gitter mit geeigneten Netzebenenabständen gebeugt und es kommt zu Interferenzerscheinungen, die auf einem Negativ abgebildet werden können. Über die Bragg'sche Gleichung lassen sich die Netzebenenabstände berechnen und über die Breite der Ringe sowie über Dunkelfeldabbildungen können Aussagen über die Kristallinität der Probe getroffen werden. Ringe mit Knotenbildung deuten auf Texturen hin, wogegen punktförmige Beugungerscheinungen auf Einkristalle hindeuten. Die Untersuchungen wurden an durchstrahlbaren Proben durchgeführt, die nach dem sogenannten "Cross Section Sample Preparation" Verfahren hergestellt wurden. Dieses

Verfahren wird ausführlich in /166//167/ beschrieben. Das verwendete Mikroskop war ein Jeol 200 FX mit einer Beschleunigungsspannung von 200kV.

#### 4.4.2 Untersuchung der Schichteigenschaften

##### *–Schichtdicke und Beschichtungsrate–*

In die zu messende Schicht wurde mit einer sich drehenden und mit Diamantpaste bestrichenen Kugel eine Kugelkalotte eingeschliffen bis die Schicht durchgerieben war. Der dazu verwendete Apparat war ein Calotest der Firma Laboratoire Suisse de Recherche Horlogères (LSRH).

Die eingeschliffene Kugelkalotte kann in der Draufsicht unter einem Mikroskop (hier Metalloplan, Fa. Leitz mit angeschlossenem Digitalisiertableau und Rechner (Zenith EIA-416)) vermessen und die Schichtdicke berechnet werden. Der Quotient aus Schichtdicke und Beschichtungszeit stellt die Beschichtungsrate dar.

##### *–Haftfestigkeit–*

Die Untersuchungen zur Haftfestigkeit der Schichten auf ihren Substraten erfolgte mit einem Scratchtester vom Typ Revetest der Firma CSEM. Ein Rockwelldiamant mit 0,2mm Spitzenradius wird mit kontinuierlich steigender Last (100N/min) bei konstanter Vorschubgeschwindigkeit (5mm/min) über die Schicht bewegt. Bei Versagen der Schicht (Rißbildung oder Abplatzungen) treten akustische Emissionen auf, die über einen Akustikdetektor aufgenommen werden. Die Last  $L_c$ , bei der erste Schädigungen der Schicht auftreten, wird als kritische Last bezeichnet. Es muß zu jeder kritischen Last der Versagensmechanismus angegeben werden, da sonst das Verhalten der Schicht nur unzulänglich beschrieben ist.

##### *–Eigenspannungen–*

Zur Eigenspannungsmessung gesputterter Schichten wurden Ti-Folien (siehe Abb.21) der Dimension 25mm × 5mm × 0,1mm beschichtet. Vor der Beschichtung wurden die Ti-Folien ca. 1h bei 700°C im Vakuum spannungsarm gegläht. Die Folien wurden mit einer Schicht von 1µm Dicke beschichtet; so war sichergestellt, daß der Einfluß von unterschiedlichem E-Modul von Schicht und Substrat auf die Durchbiegung des beschichteten Substrates gering war. Die entstehenden Spannungen in der Schicht führen zu einer

Durchbiegung der Folien (bei Druckspannungen konvex von der Schichtseite aus betrachtet). Nach Hoffman /129/ gilt der Zusammenhang:

$$\Lambda = \frac{d \cdot E_s \cdot D^2}{3(1-\nu_s)(172)^2 l} \quad (\text{N/mm})$$

worin:  $\Lambda$ : Durchbiegung in Folienmitte (in mm)  
 $E_s$ : E-Modul der Substratfolie (hier 110000N/mm<sup>2</sup>)  
 $D$ : Dicke der Folie (in mm)  
 $\nu_s$ : Querkontraktionszahl ( $\nu_s=0,33$ )  
 $d$ : Schichtdicke (in  $\mu\text{m}$ )  
 $l$ : Länge der Folie (in mm)

–Härte–

Zur Messung der Schichthärte wurden ausschließlich Vickersdiamanten verwendet. Die Messungen bei Raumtemperatur erfolgten mit dem Mikrohärtegerät Leitz IC bei Prüflasten von 0,5N. Die Warmhärtemessungen erfolgten in einem Hochtemperatur Mikrowarmhärteprüfgerät Nikon QM bei Lasten von 50g und Temperaturen bis 1000°C. Die Auswertung der Eindrücke erfolgte bei Raumtemperatur mit dem Mikroskop Metalloplan der Firma Leitz.

–Zähigkeit–

Die Beurteilung der Schichtzähigkeit wurde nach dem Palmqvistverfahren und der Methode der Hertzchen Pressung durchgeführt. Bei der Palmqvist Methode /99/ werden Vickerseindrücke mit hohen Lasten aufgebracht, so daß an den Eindrückecken Risse (Palmqvistrisse) entstehen, deren Längen addiert werden und über den Prüflasten aufgetragen werden. Der Kehrwert der Steigung der entstehenden Geraden stellt den Reißwiderstand  $W$  dar, der ein Maß für die Zähigkeit ist. Bei der Hertzchen Pressung werden Rockwelldiamanten in die Schicht gedrückt. Bei Überschreiten der kritischen Last  $L_c$  entstehen geschlossene kreisförmige Risse um den Eindruck.

#### 4.4.3 Untersuchungen zum Verschleißverhalten

##### –Tribometeruntersuchungen–

Mit einem Stift–Scheibe Versuch an einem kommerziellen Pin–on–Disc Tribometer der Firma CSEM wurden Modellverschleißuntersuchungen der metastabilen Schichten (Scheibe) gegen 100Cr6 Kugeln (nicht rotierend, Stift) durchgeführt. Es sollten hier Erkenntnisse über das Reib– und Verschleißverhalten der neuartigen Schichten in Abhängigkeit von den Abscheideparametern und im Vergleich zu anderen Schichten gewonnen werden. Der im Ergebnisteil angegebene Reibwert ist der Durchschnitt aus 10 Werten über die gesamte Laufstrecke, wobei der erste Wert nach ca. 50m genommen wurde, da hier Einlaufvorgänge abgeschlossen waren. Der Verschleiß der beiden Reibpartner wurde getrennt als volumetrischer Verschleiß gemessen. Die Verschleißerscheinungsformen wurden mit REM und AES ausgewertet.

Die Parameter wurden in Anlehnung an vorangegangene Arbeiten von Lahres /168/ und von Hintermann /105/ gewählt und sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Testbedingungen:	Last:	5N
	Umgebungsmedium:	Laborluft
	Kugelradius:	3mm
	Kugelmaterial:	100Cr6
	Temperatur:	20–25°C
	rel.Feuchte:	40–50%
	Schmierung:	trocken
	Weg:	1km
	Geschwindigkeit:	1cm/s

##### –Zerspanversuche–

Es wurden Drehversuche durchgeführt, wobei GG30 im kontinuierlichen Schnitt zerspant wurde. Die beschichteten Wendeschneidplatten besaßen die Geometrie SNUN 120408. Als Verschleiß wurde die Kolkentiefe und die Verschleißmarke nach 10min Drehen gemessen. Die Verschleißmarkenbreite wurde lichtmikroskopisch ausgemessen, wogegen die Kolkentiefe mit einem Tastschnittgerät vom Typ Perthen Sp6 ausgemessen wurde. Die Schnittbedingungen im Test waren wie folgt: Schnittgeschwindigkeit 125m/min, Vorschub 0,2mm/U, Schnitttiefe 2mm.

## 5. Ergebnisse

### 5.1. Schichtkonstitution

#### 5.1.1. Schichtdicke

Eine wichtige Größe, um alle untersuchten Schichten bei gleichen Schichtdicken messen zu können, ist die Beschichtungsrate in Abhängigkeit von den Parametern. Für nachträglich geglähte Schichten stellt die Einstellung der Schichtdicke kein Problem dar, da alle Schichten bei gleichen Parametern abgeschieden wurden. Bei den heißgesputterten Schichten traten bei Temperaturen bis  $900^{\circ}\text{C}$  nur Unterschiede auf, die im Meßfehlerbereich liegen. Die Versuche bei  $1000^{\circ}\text{C}$  lieferten etwa 50% der Beschichtungsraten bei niedrigeren Temperaturen. Bei den Proben, die unter einer Variation der Substratvorspannung hergestellt wurden, war aufgrund des Absputtereffekts eine deutliche Abnahme der Sputterrate zu erwarten. Dies findet z.B. Mawella et al. in /70/. Die hier gemessenen Beschichtungsraten fallen zu großen Biasspannungen hin sehr deutlich ab (Abb.23), jedoch findet sich ein leichtes Ansteigen der Beschichtungsrate bis 200V. Dies könnte eventuell durch die größere Ionenausbeute durch die zusätzliche Biasspannung im Plasmaraum bzw. durch den Einbau von Argonionen in das Gitter bedingt sein. Der Effekt der größeren Abscheideraten wird oberhalb von 500V durch den Rücksputtereffekt kompensiert, so daß die Beschichtungsraten ab dieser Biasspannung unter den Raten für das Wachstum ohne Ionenbeschuß liegen.

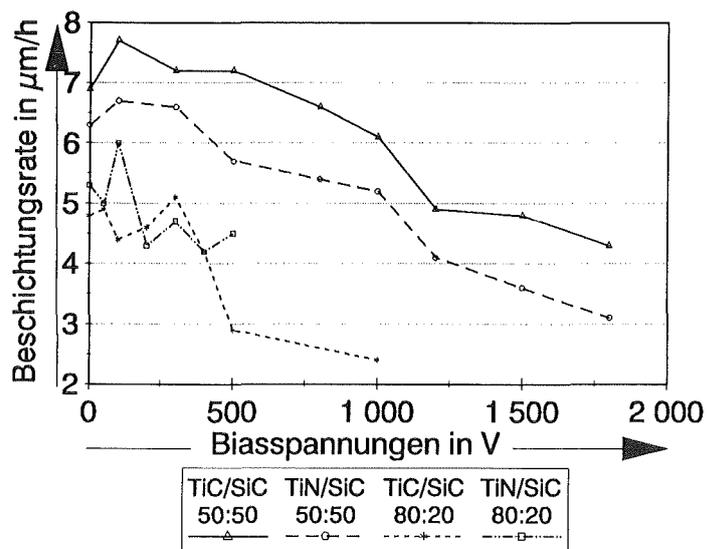


Abb.23: Beschichtungsraten in Abhängigkeit der angelegten Biasspannung für verschiedene metastabile Schichten

### 5.1.2. Zusammensetzung

Die mit der Elektronenstrahlmikrosonde gemessenen Zusammensetzungen (Abb.24 u.25) zeigen, daß die Substrattemperaturen bis  $900^{\circ}\text{C}$  kaum einen Einfluß auf die Zusammensetzung der untersuchten Schichten haben. Bei  $1000^{\circ}\text{C}$  findet eine starke Abnahme des Si-Gehaltes und eine Zunahme des Co-Gehaltes statt. Diese Änderungen in der Zusammensetzung sind in der Bildung von Kobaltsilizid in der Schicht wie auch im Substrat begründet. Dies belegen Augermessungen längs von Schrägschliffen.

Der Einfluß der Biasspannung auf die Zusammensetzung von Schichten der nominellen Zusammensetzung TiC/SiC 80:20 ist sehr gering (Abb.26). Für Schichten der nominellen Zusammensetzung TiN/SiC 80:20 (Abb.27) fällt eine deutliche Abnahme des Si-Gehalts von 6,3% auf 3% auf, sowie eine Reduktion des Sauerstoffgehalts von 14,9% auf 6,9%. Der Grund für den sehr hohen Sauerstoffgehalt dürfte im hohen Abscheidedruck von 4Pa (Verunreinigungen des Inertgases werden verstärkt in den Rezipienten gebracht und von der sehr aktiven im statu nascendi befindenden Schicht gegettert) liegen. An den durch den hohen Abscheidedruck bedingten Stengeln, die z.T. bis zur Oberfläche keine geschlossene Schicht bilden, können sich weiterhin O-Atome anlagern. In Abb.28 u.29 sind die Zusammensetzung von TiC/SiC und TiN/SiC 50%:50% dargestellt. Wie aus diesen Abbildungen ersichtlich ist fallen die atomaren Gehalte an Si ab und die Gehalte an Ti steigen an. Dieser Effekt wird als Vorzugssputtern (hier Vorzugsrückspattern) bezeichnet und findet sich z.B. auch in /49//62/.

Dieser Effekt hat eine deutliche Auswirkung auf Elementverhältnisse speziell der Metallkomponenten zueinander. Für TiC/SiC 50:50 bedeutet dies eine Änderung des Verhältnisses von Ti:Si von 0,9 (0V Bias) auf 1,7 für 1500V Bias. Das Verhältnis (Ti+Si):C strebt dem Wert 1:1 zu, also dem des stöchiometrischen Monocarbids (Abb.30). Für N-haltige Schichten kann ein ähnliches Verhalten beobachtet werden nämlich eine starke Änderung im Verhältnis der Metallkomponenten, eine große Schwankung bei den Metalloidatomen, aber wiederum ein Verhältnis von 1:1 beim Verhältnis Metall zu Metalloid (Abb.31). Bei allen untersuchten Proben wurde ein deutlicher Anstieg im Ar-Gehalt beobachtet. Trägt man nun den Ar-Gehalt aller Proben über der Biasspannung auf stellt man fest, daß ein Sättigungswert von etwa 5% Ar existiert (Abb.32). Diese Sättigung steht im Einklang mit Ergebnissen anderer Autoren /103//104/.

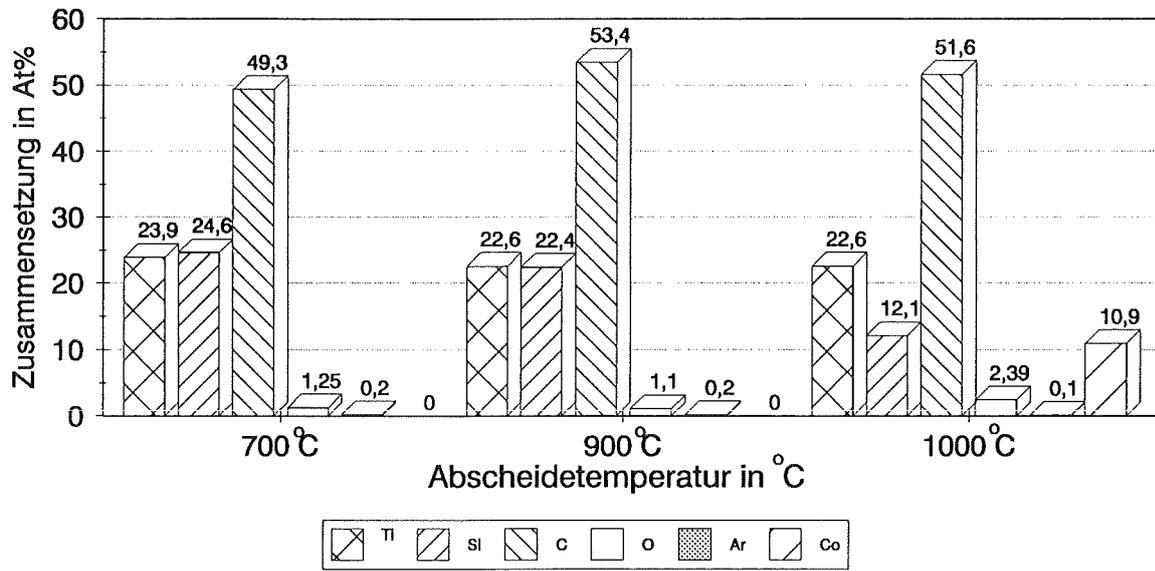


Abb.24: Zusammensetzung von TiC/SiC 50:50 Schichten für verschiedene Beschichtungstemperaturen (0V Bias).

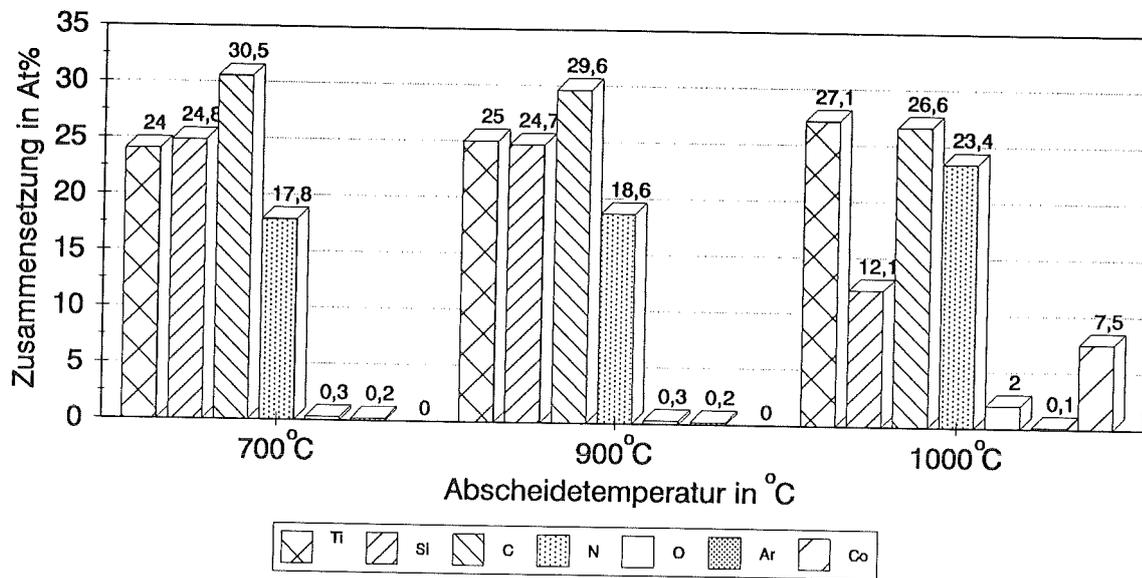


Abb.25: Zusammensetzung von TiN/SiC 50:50 Schichten für verschiedene Beschichtungstemperaturen (0V Bias).

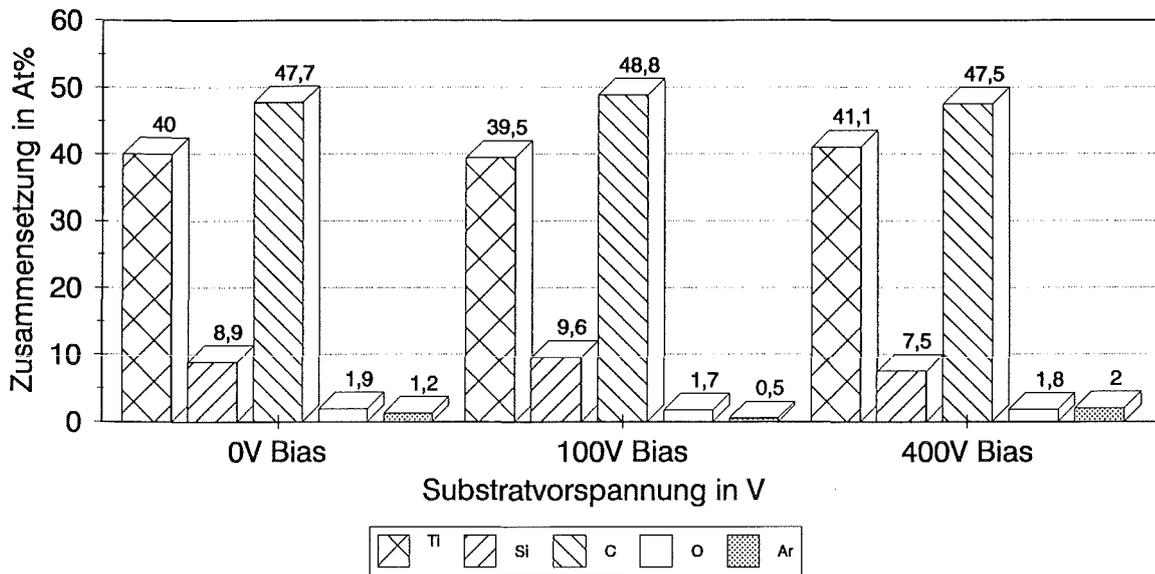


Abb.26: Zusammensetzung von TiC/SiC 80:20 Schichten für verschiedene Biasspannungen (Beschichtungstemperaturen wurden nicht gemessen).

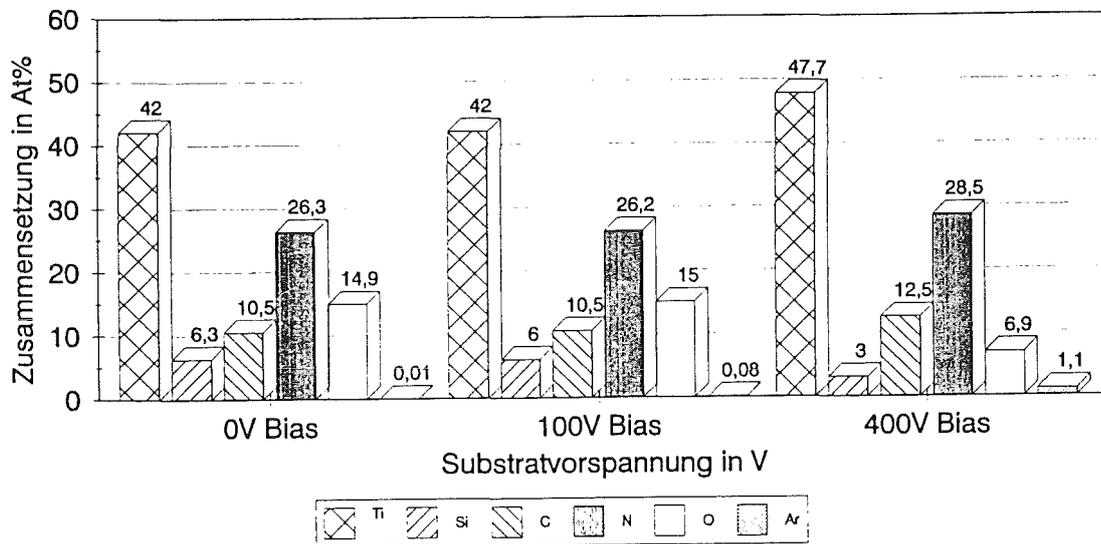


Abb.27: Zusammensetzung von TiN/SiC 80:20 Schichten für verschiedene Biasspannungen (Beschichtungstemperaturen wurden nicht gemessen).

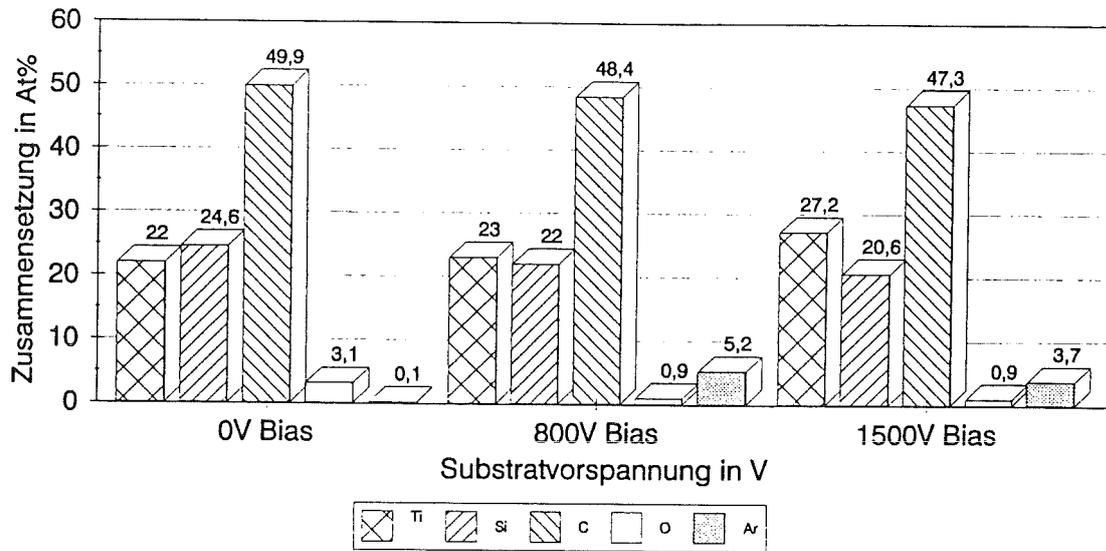


Abb.28: Zusammensetzung von TiC/SiC 50:50 Schichten für verschiedene Biasspannungen (Beschichtungstemperaturen wurden nicht gemessen).

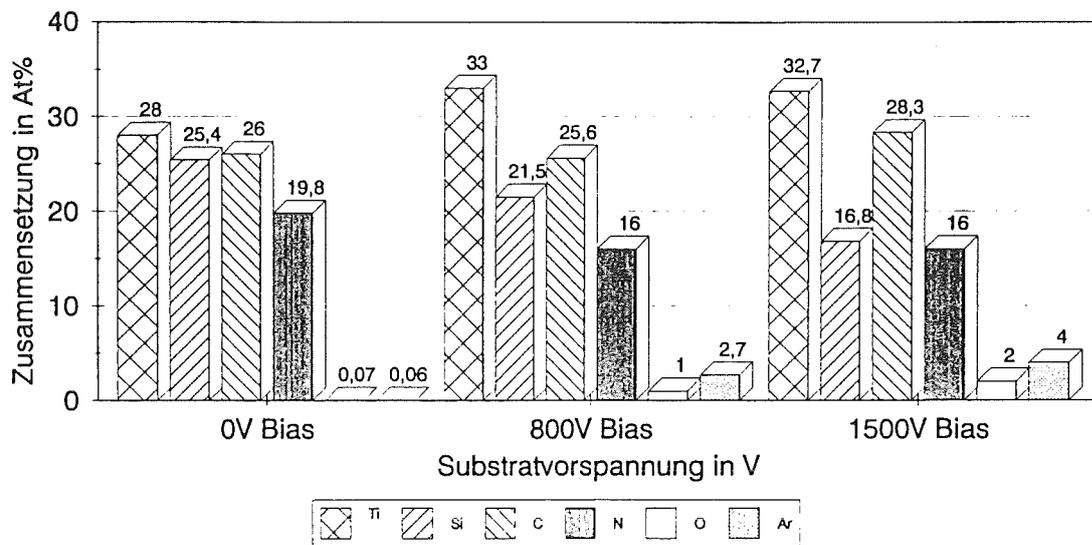


Abb.29: Zusammensetzung von TiN/SiC 50:50 Schichten für verschiedene Biasspannungen (Beschichtungstemperaturen wurden nicht gemessen).

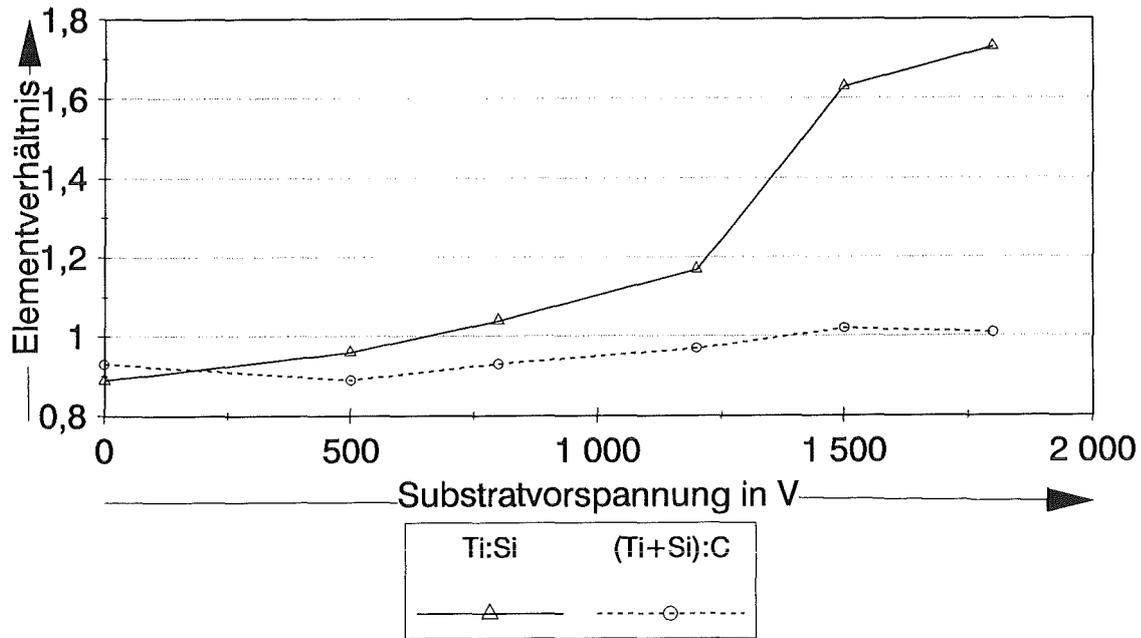


Abb.30: Elementverhältnisse bei TiC/SiC 50:50 Schichten in Abhängigkeit von der Biasspannung (Beschichtungstemperaturen wurden nicht gemessen).

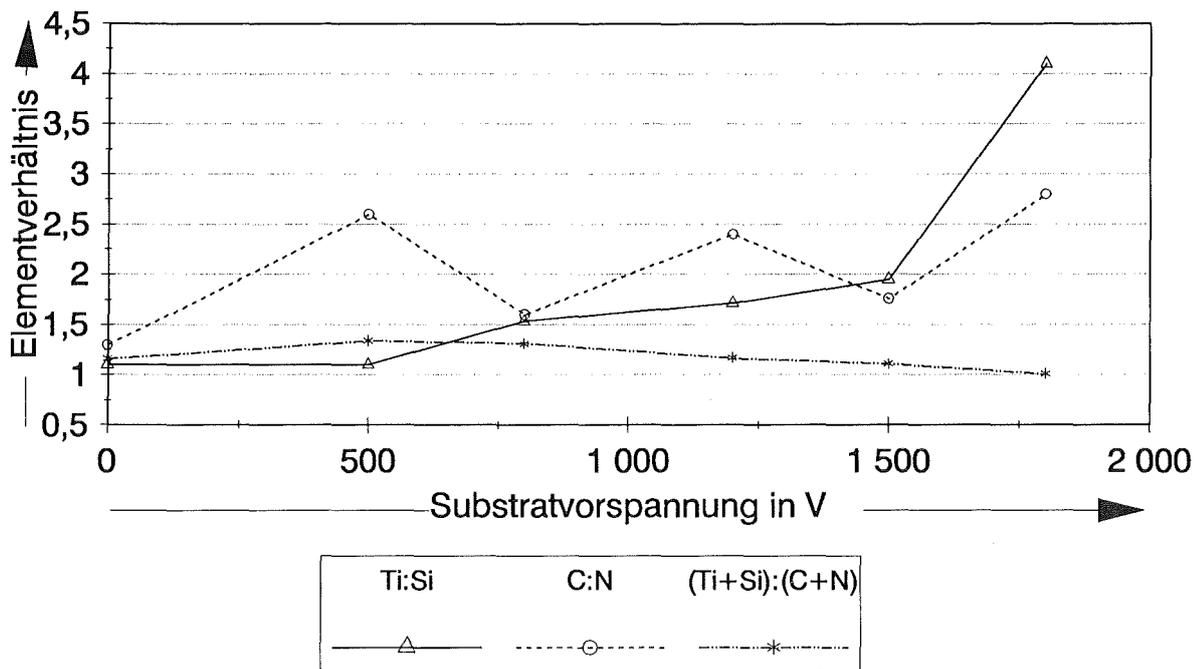


Abb.31: Elementverhältnisse bei TiN/SiC 50:50 Schichten in Abhängigkeit von der Biasspannung (Beschichtungstemperaturen wurden nicht gemessen).

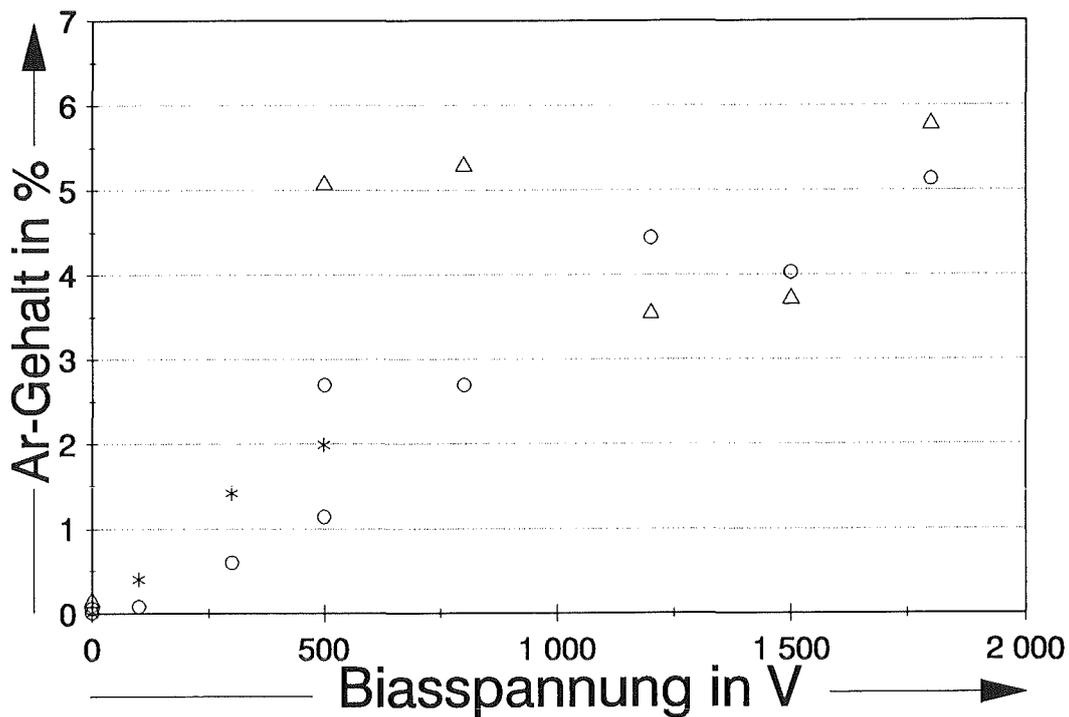


Abb.32: Ar-Gehalt in den Schichten in Abhängigkeit der Biasspannung (Beschichtungstemperaturen wurden nicht gemessen).

### 5.1.3 Bruchmorphologie

Die Morphologie der Bruchflächen von unter verschiedenen Parametern gesputterten Schichten soll erste Auskünfte über Korngrößen, Wachstumstexturen, über Schichthftung, Epitaxie und eventuell über Diffusionserscheinungen liefern. Wie Abb.34 bis 37 zeigen, kann aufgrund der zu geringen Vergrößerungen keine Aussage über die Korngrößen gemacht werden, da bei den möglichen Vergrößerungen (bis 12000fach) keine Körner aufgelöst werden. Auch die deutlich erkennbaren Stengel sind wie Dunkelfeldbilder bei Elektronenbeugungsuntersuchungen (vgl.Kap.4.1.4.2) und auch Röntgenbeugungsuntersuchungen (vgl.Kap.4.1.4.1) zeigen, keine einzelnen Körner, sondern Ansammlungen von Körnern, die ausgehend von einem Keim mit gleicher Wachstumsrichtung übereinander aufwachsen. Das Aufwachsen dieser Schicht (Abb.35 oben) hat verblüffende Ähnlichkeit mit einem von Thornton /61/ aufgestellten Aufwachmodell für den Fall extrem unterdrückter Adatombeweglichkeit (Abb.33).

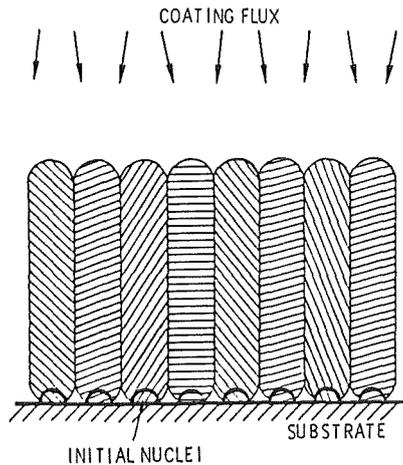


Abb.33: Zweidimensionale Wachstumsstrukturen für den Fall geringer Adatombeweglichkeit nach Thornton/61/.

Beim Aufwachsen unter Ionenbeschuß wird die Keimdichte durch Erzeugung von Gitterdefekten wesentlich erhöht, so daß die "Stengelkristallite" feiner werden. Bei den Schichten der Zusammensetzung TiC/TiN:SiC 50:50 ändert sich die Bruchmorphologie vom typisch glasförmigen (wenig strukturierten Bruch) zu strukturierten Bruchflächen, die auf kristalline Schichten hindeuten (Abb.36). Bruchflächen von Schichten, die auf beheizte Substrate abgeschieden wurden, zeigen oberhalb von 700°C zunehmend Strukturen, was auch hier wiederum auf kristalline Gefüge hindeutet (Abb.37). Auch bei den Schichten der Zusammensetzung TiC/SiC und TiN:SiC 50:50 können bei Schichten, die unter Ionenbeschuß abgeschieden wurden, wie auch bei denen, die auf beheizte Substrate (bis 1000°C) abgeschieden wurden, keine präzisen Aussagen über Korngrößen gemacht werden. Es ist lediglich die Vermutung gestattet, daß die Korngrößen im nm Bereich liegen, da sie sonst auflösbar wären. Auch über epitaktisches Aufwachsen sowie über Diffusionserscheinungen können keine Aussagen gemacht werden.

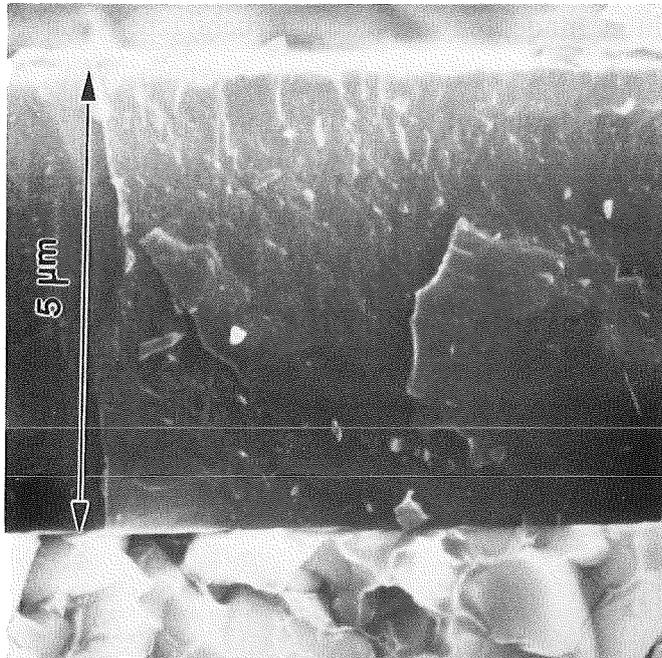
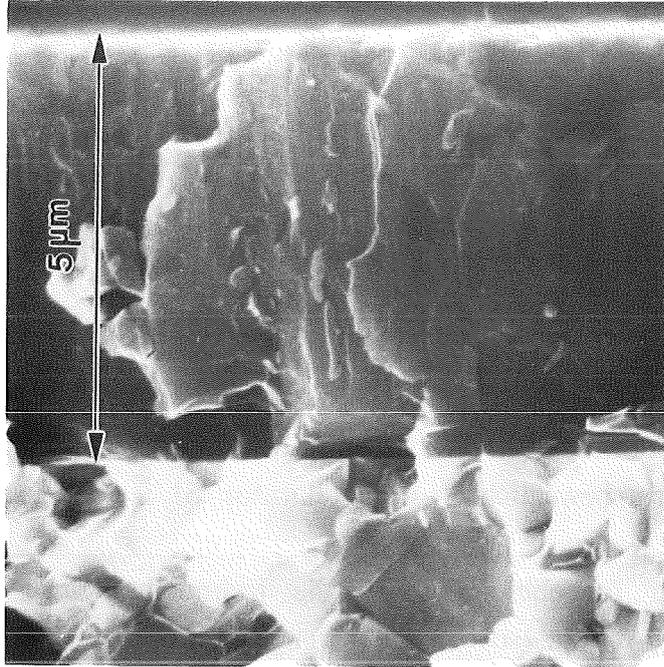


Abb.34: Bruchflächen einer TiC/SiC 80:20 Schicht abgeschieden mit und ohne Ionenbeschuss; oben 0V, unten 400V Biasspannung beim Aufwachsen.

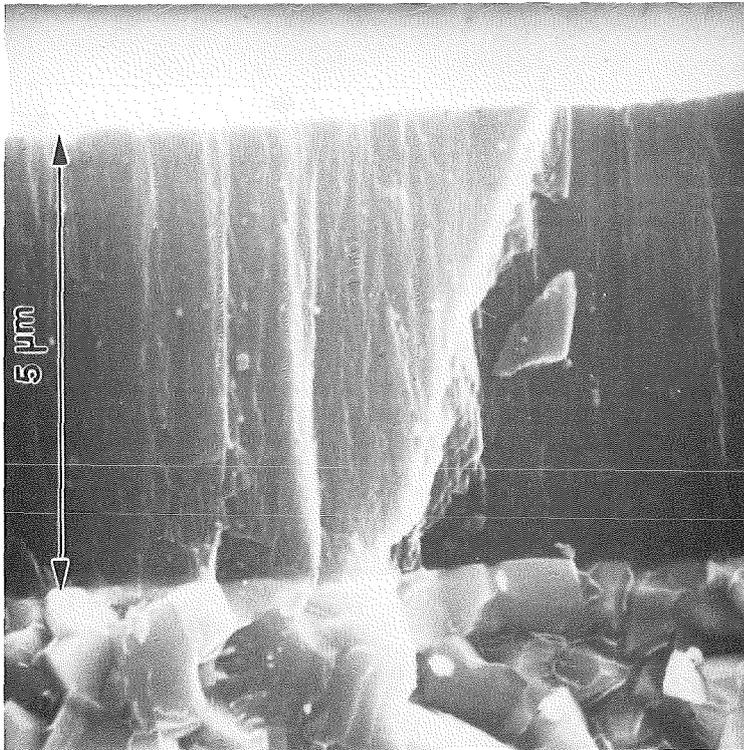
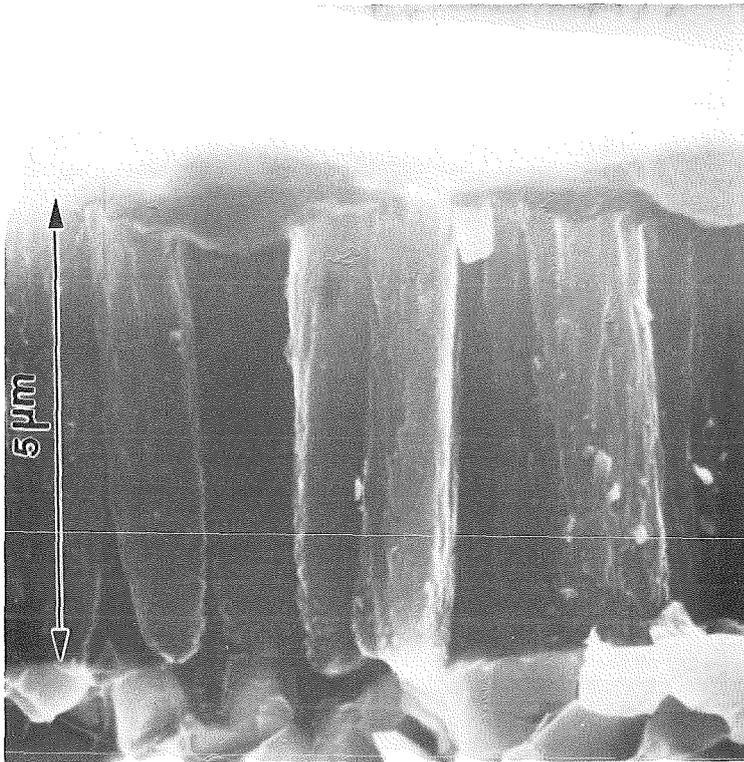


Abb.:35 Bruchflächen einer TiN/SiC 80:20 Schicht abgeschieden mit und ohne Ionenbeschuß; oben 0V, unten 400V Biasspannung.

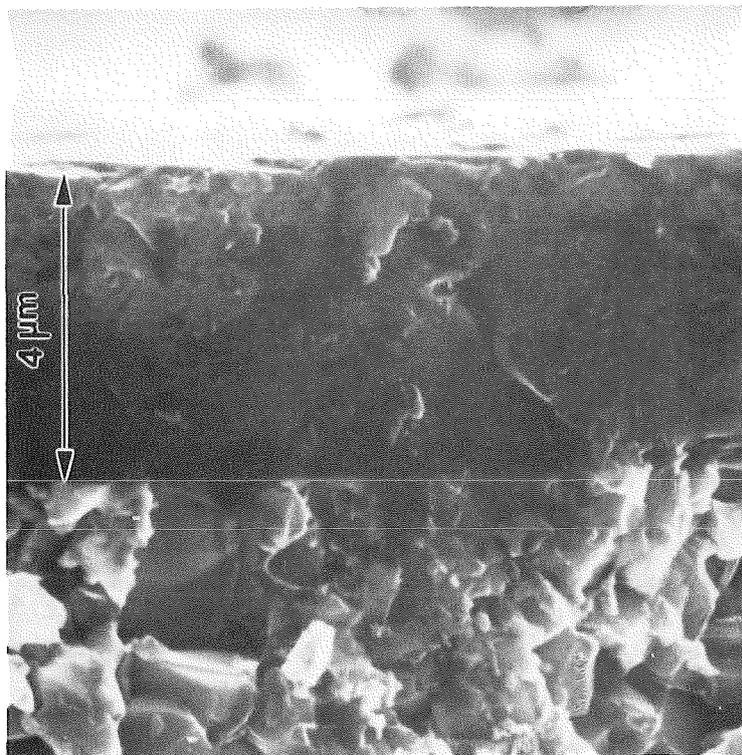
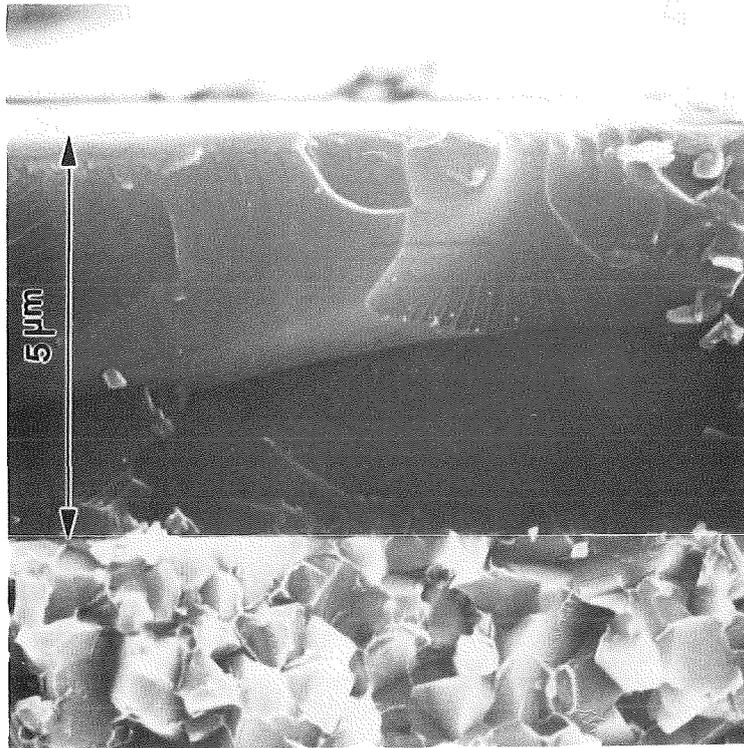


Abb.36: Bruchfläche von TiC/SiC 50:50 Schichten abgeschieden mit und ohne Ionenbeschuß; oben 0V, unten 1500V Biasspannung.

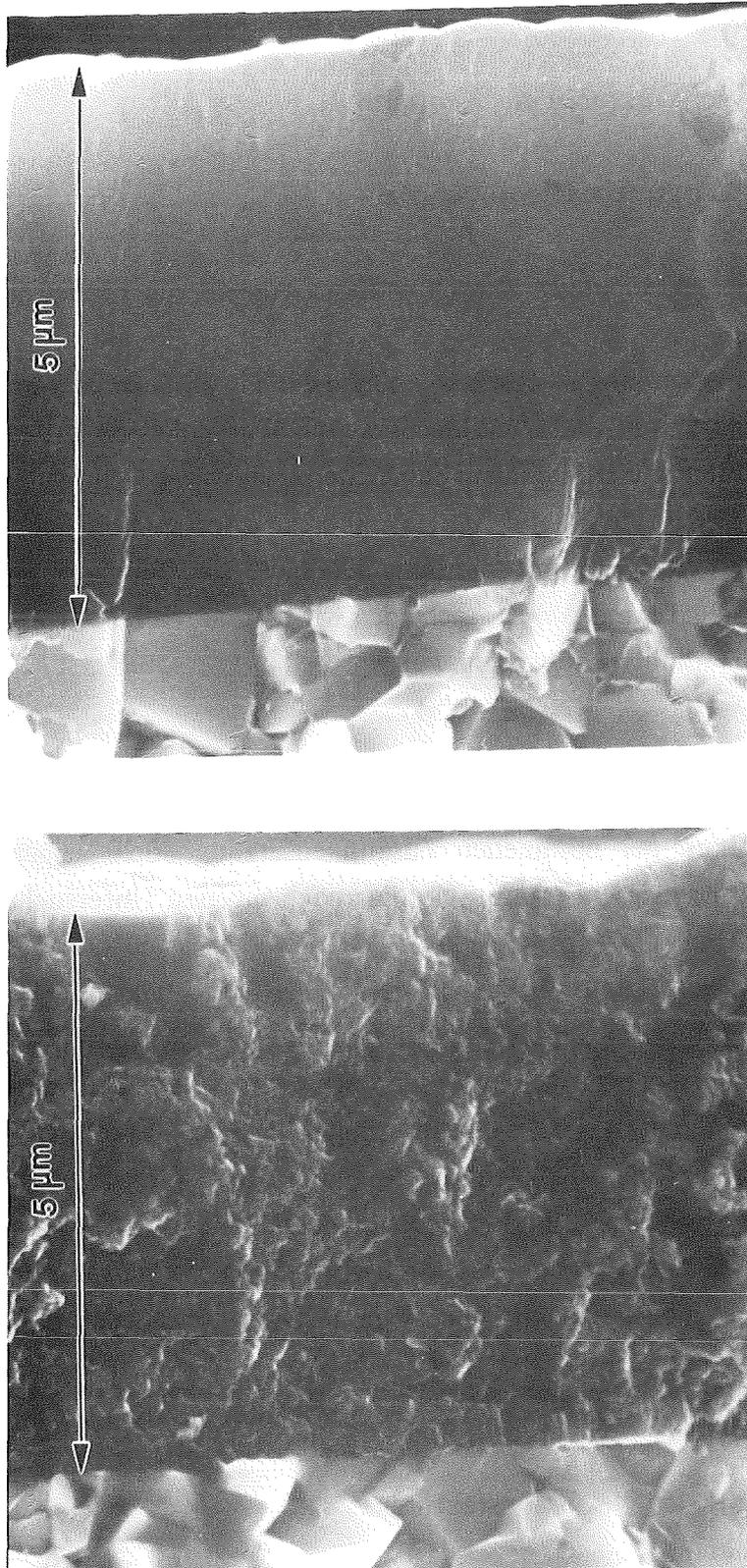


Abb.:37 Bruchfläche von TiC/SiC 50:50 Schichten, abgeschieden auf beheizte Substrate; oben 800<sup>0</sup>C, unten 1000<sup>0</sup>C (0V Bias).

### 5.1.4.Gitterstrukturen und Texturen

#### 5.1.4.1.Röntgenfeinstrukturanalyse

Die folgenden Untersuchungen werden an drei Gruppen von Proben durchgeführt:

1. Proben der Zusammensetzung TiN bzw. TiC/SiC 80:20 und 50:50, wobei die Schichten mit und ohne Ionenbeschuß abgeschieden wurden.
2. Schichten, die auf beheizte Substrate ohne Ionenbeschuß abgeschieden wurden.
3. Schichten der Zusammensetzung TiN bzw. TiC/SiC 50:50, die ohne Ionenbeschuß (amorph) abgeschieden wurden, anschließend aber einer Glühbehandlung unterworfen wurden.

#### *Schichten mit und ohne Ionenbeschuß*

TiC/SiC Schichten der nominellen Zusammensetzung 80:20 zeigen ohne Ionenbeschuß starke (200)–Vorzugsorientierung, wie dies nach eigenen Untersuchungen an reinen TiC Schichten der Fall ist. Im Gegensatz dazu wachsen TiN/SiC Schichten mit einer (111)–Vorzugsorientierung auf, obwohl reine TiN Schichten eher (200)–Orientierung aufweisen /100/ /107/. Bei Schulz /169/ ist die (200)–Orientierung für TiN–Schichten jedoch auf niedrige Inertgasdrücke beschränkt. Mit steigendem Ionenbeschuß tendieren beide Schichtsysteme zu (200)–Orientierungen, wobei starke Peakverbreiterungen auftreten, die bei TiC/SiC 80:20 stärker ausgeprägt sind (Abb.38). Die Peakverbreiterung dürfte eine Folge höherer Keimbildungswahrscheinlichkeit und damit der Bildung feinerer Körnern sein. Die Änderung von Texturen wird durch Vorzugsabputtern von bestimmten Wachstumsrichtungen bewirkt, so daß sich ausgewählte Ebenen durchsetzen können und so Wachstumstexturen entstehen /106/.

Es können hier also besonders zwei Effekte beobachtet werden:

- Änderung der Wachstumstexturen
- Kornfeinung

Bei weiterer Steigerung der Biasspannung über 400V werden nur noch Strukturen beobachtet, die nach herkömmlichem Verständnis als röntgenamorph bezeichnet werden, da sie nur Ansätze von Röntgenreflexen zeigen. Aus den genauen Winkellagen der Peaks konnten die Gitterkonstanten mittels der Braggschen Gleichung ermittelt werden. Das Diagramm (Abb.39) zeigt, daß die Gitterkonstanten eine Abhängigkeit von der angelegten Substratvorspannung aufweisen, wobei die Tendenz jedoch materialabhängig ist. Für TiN/SiC 80:20 finden sich deutlich kleinere Gitterkonstanten als für TiC/SiC 80:20, was auf den Einfluß der kleineren Stickstoffatome zurückzuführen ist. So weist TiN mit 424pm eine kleinere Gitterkonstante auf als TiC mit 433pm. Der Gehalt von Si in den TiN/SiC 80:20 Schichten nimmt mit steigender Biasspannung stark ab (von 6,3% bei 0V Bias auf 3% bei 400V Bias). Da diese Schichten annähernd spannungsfrei sind und ihre Gitterkonstante mit steigendem Ionenbeschuß ansteigt (Abb.39), muß davon ausgegangen werden, daß Si hier auf Ti-Plätzen in das kubischflächenzentrierte Gitter des TiN eingebaut ist.

Ein Vergleich der Gitterkonstanten einer TiC/SiC 80:20 Schicht, die mit 400V Bias abgeschieden wurde und die 7,5% Si enthält (Abb.26) mit dem Gitterparameter einer TiC-Schicht, die bei 500V Bias abgeschieden wurde (Abb.39) zeigt, daß die Si-haltige Schicht einen kleineren Gitterparameter besitzt. Da Si kleiner als Ti ist, ist dies ein Indiz, daß sich Si auf Ti-Plätzen (im NaCl-Gitter des TiC) befindet. Ob das in den Schichten enthaltene Si vollständig in das Gitter eingebaut ist oder ob ein gewisser Prozentsatz an den Grenzflächen der Kristallite vorkommt kann nicht geklärt werden. Die aus den Röntgenreflexen aus der Scherrer Formel /93/ berechneten Korngrößen fallen mit steigender Substratvorspannung (Abb.40), jedoch findet sich ein deutliches Maximum bei ca. 100V. Ein ähnliches Maximum findet auch Münz in /101/ für TiC. Hier zeigt sich offensichtlich, daß der Ionenbeschuß eine größere Atombeweglichkeit verursacht, was zu einem Ansteigen der Korngröße führt. Bei größeren Biasspannung überwiegt aber der Effekt der Keimbildung durch Erzeugung von Gitterdefekten, was zu einer Kornfeinung führt.

Für Schichten der Zusammensetzung TiC/SiC 50:50 bzw. TiN/SiC 50:50 werden ohne Ionenbeschuß (0V Bias) röntgenamorph abgeschieden. In den Röntgenbeugungsdiagrammen werden nur die WC Peaks des WC94Co6 Substrat detektiert. Mit steigendem Ionenbeschuß ab ca. 500V für TiN/SiC bzw. 800V für TiC/SiC werden erste (200)-Reflexe gemessen. Die maximalen Peakintensitäten erhält man für beide Zusammensetzungen bei ca. 1500V Biasspannung; oberhalb dieser Spannung nehmen die Intensitäten wieder ab. (Abb.41 u. 42).

Bei diesen Zusammensetzungen ist es offensichtlich ohne Ionenbeschuß nicht möglich, daß Atome in der Zeit, in der sie als Oberflächenatom relativ hohe Diffusionsraten (im Vergleich zu Festkörperatomen) haben, große Strecken zurücklegen können, wie sie nötig wären um Kristallite mit Fernordnung zu bilden. Nach Holleck kann man diese Strecken abschätzen mit der Formel:

$$x = \sqrt{2DT}$$

mit  $x$ =Diffusionsweg,  $D$ =Diffusionskoeffizient,  $T$ = Zeit bis die oberste Lage durch nachfolgende bedeckt ist /1/. Da Diffusionsweg und Zeit konstant bleiben, erhöht hier der Ionenbeschuß die Diffusionskonstante durch Impulsübertrag der Ar Ionen an die Atome der obersten Schichtlagen deutlich, so daß sich Kristallite mit Fernordnung ausbilden können. Genaue Aussagen über die Gitterkonstanten sind aufgrund der großen Halbwertsbreiten mit Unsicherheiten behaftet, obwohl sie in Abb.50 gewagt werden. Die gemessenen Peaks rühren demzufolge von TiC bzw. TiN Nanokristalliten her, da die Netzebenenabstände nicht durch engebautes Si auf Ti-Plätzen verkleinert werden. Feinröntgenbeugungsuntersuchungen (Abb.43) des (200)-Winkelbereichs (Winkelauflösung  $0,01^\circ$ , Meßzeit pro  $0,01^\circ$  180s) geben keinen Hinweis auf ein mehrphasiges Gefüge. Ein zweiphasiges Gefüge wäre auch bei den hohen Abschreckgeschwindigkeiten beim Sputtern extrem unwahrscheinlich. Aus diesen Gründen muß davon ausgegangen werden, daß die Schichten mit 50% SiC, die unter Ionenbeschuß abgeschieden wurden aus TiC bzw. TiN-Körnern in einer amorphen SiC-Matrix bestehen.

#### *Einfluß des Substratmaterials*

Durch Ionenbeschuß konnte nur auf WC-Co und Si Substraten das Auskristallisieren der o.g. TiC und TiN Körner beobachtet werden. Auf  $B_4C$ , SiC und  $Al_2O_3$  Substraten wurden die Schichten unabhängig von der angelegten Biasspannung amorph abgeschieden. Die metallischen Substrate könnten sich demnach günstig auf die Bildung von Keimen für kfz-Gitter von TiC und TiN auswirken.

### Glühungen von amorph abgeschiedenen Schichten

Amorph abgeschiedene Schichten der nominellen Zusammensetzung TiC/SiC 50:50 und TiN/SiC 50:50 wurden Glühbehandlungen bis 1200°C und 64h unterworfen. Es zeigte sich, daß bei den Schichten auf WC-Co Substraten ab 800°C starke Diffusion von Si in das Substrat auftrat bei 1100°C bestanden die Schichten nur noch aus TiC bzw TiN, wobei diese dann aber sehr hohe Härten von 3600 HV<sub>0,5</sub> aufwiesen. Diese Glühungen wurden deswegen auf Si Einkristallen ((001) orientiert) durchgeführt.

Auch auf diesen Substraten waren die Schichten ohne Biasspannung amorph. TiC/SiC-Schichten konnten bis zu 1100°C und 64h gegläht werden. Bei Glühungen von 1200°C platzten die Schichten ab. TiN/SiC Schichten wurden bis 1200°C gegläht. Es kann einsetzende (weil Zählraten sehr gering) Kristallisation bei Glühungen oberhalb von 1000°C und Zeiten von ca.8h beobachtet werden. Ausgeprägt tritt sie jedoch erst bei Temperaturen von 1100°C nach 64h bzw bei 1200°C nach 8h auf. Die Beobachtung, daß die Schichten ein langsames Ausbilden kristalliner Phasen zeigen, steht im Widerspruch mit den Ergebnissen von Mader /102/, der beobachtet, daß amorphe Filme plötzlich bei Erreichen einer charakteristischen Temperatur in kristalline Modifikationen umklappen. Dies könnte hier als Indiz dafür gelten, daß die als amorph bezeichneten Filme feinst kristallin sind und nur ein langsames Kornwachstum beobachtet wird, nicht aber ein echter Kristallisationsvorgang. Für TiC/SiC (Abb.44) finden sich keine Vorzugsrichtungen nach dem Kristallisieren, während bei TiN/SiC deutlich (200)-Orientierung auftritt (Abb.45). Für die Probe TiN/SiC, die bei 1200°C 32h gegläht wurde, kann hier eine Gitterkonstante von 426pm (Abb.49) angegeben werden. Diese Gitterkonstante ist etwa vergleichbar mit der von TiN (424pm ASTM-Kartei, 425pm PVD-TiN, 0V Bias)) und demzufolge nicht durch Einbau von Si verkleinert. Es kann daher angenommen werden, daß sich in den amorphen TiN/SiC 50:50 Schichten durch Glühen TiN Kristallite bilden, die in eine amorphe SiC-Matrix eingebettet sind. Im Weiteren geben die Gitterkonstanten keinen Hinweis darauf, daß Si in den Kristalliten Ti substituiert. Die Gitterkonstante der Probe TiC/SiC 50:50, die bei 1100°C 64h gegläht wurde, besitzt mit 432,8pm fast exakt den gleichen Gitterparameter wie kompaktes TiC (432,7pm). Da man annehmen muß, daß die geglähten Schichten spannungsfrei sind und deswegen ihr Gitterparameter nicht durch Eigenspannungen verfälscht ist, ist dies ein Indiz, daß hier analog zu den TiN-haltigen Schichten TiC-Körner in einer amorphen Matrix auskristallisiert sind.

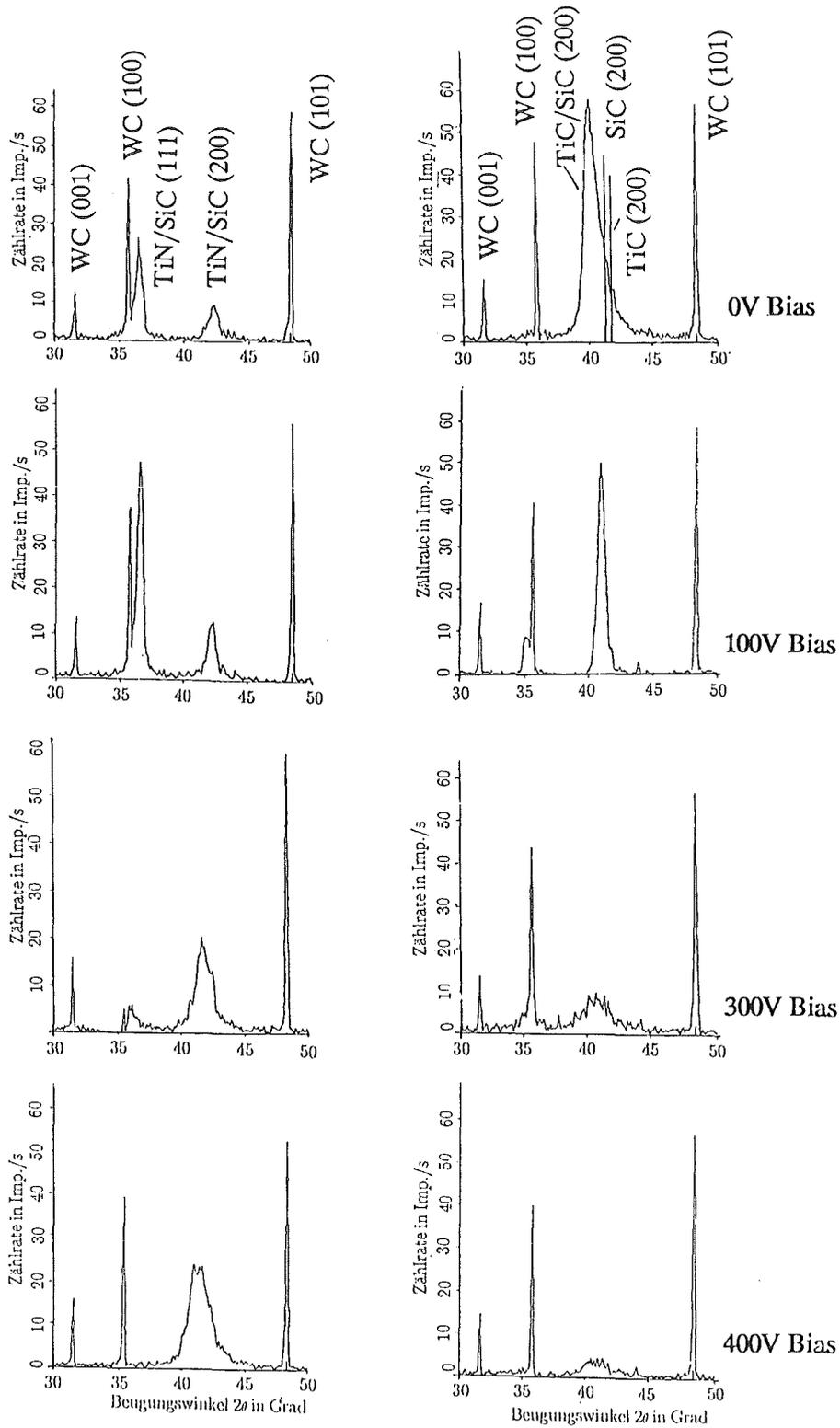


Abb.38: Röntgenbeugungsdiagramme von TiN/SiC 80:20 (links) und TiC/SiC 80:20 (rechts) Schichten für unterschiedliche Biasspannungen

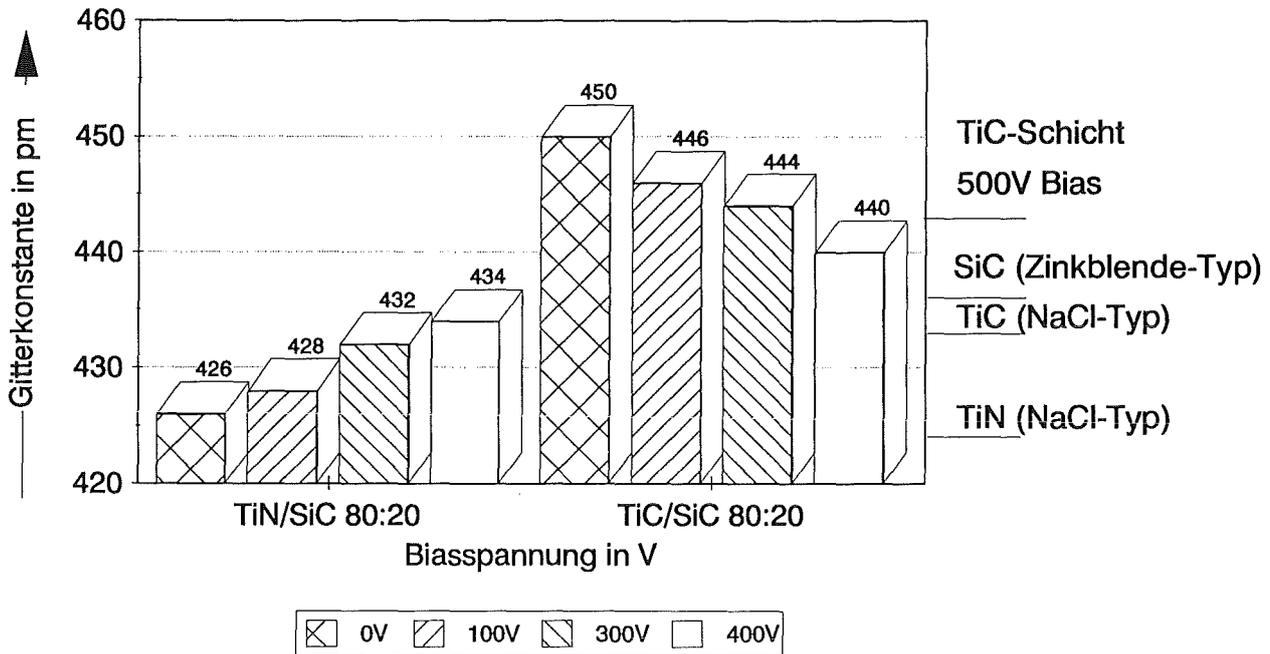


Abb.39: Gemessene Gitterkonstanten für TiN/SiC 80:20 und TiC/SiC 80:20 Schichten für verschiedene Biasspannungen

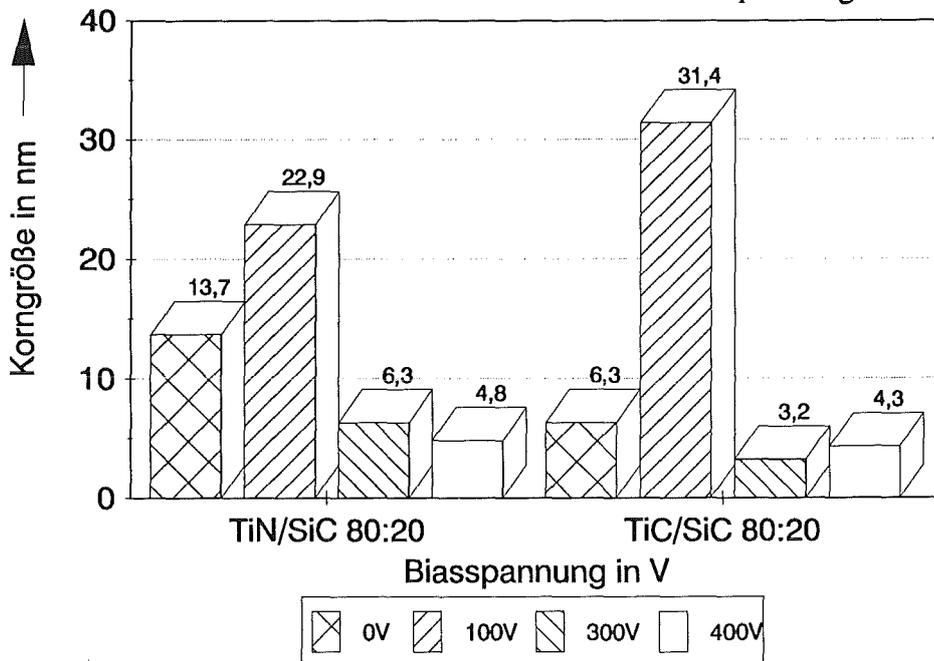


Abb.40: Mittlere Korngrößen, berechnet aus den Peakverbreiterungen der Röntgenreflexe (aus Abb.38) für TiN/SiC 80:20 und TiC/SiC 80:20 Schichten für verschiedene Biasspannungen

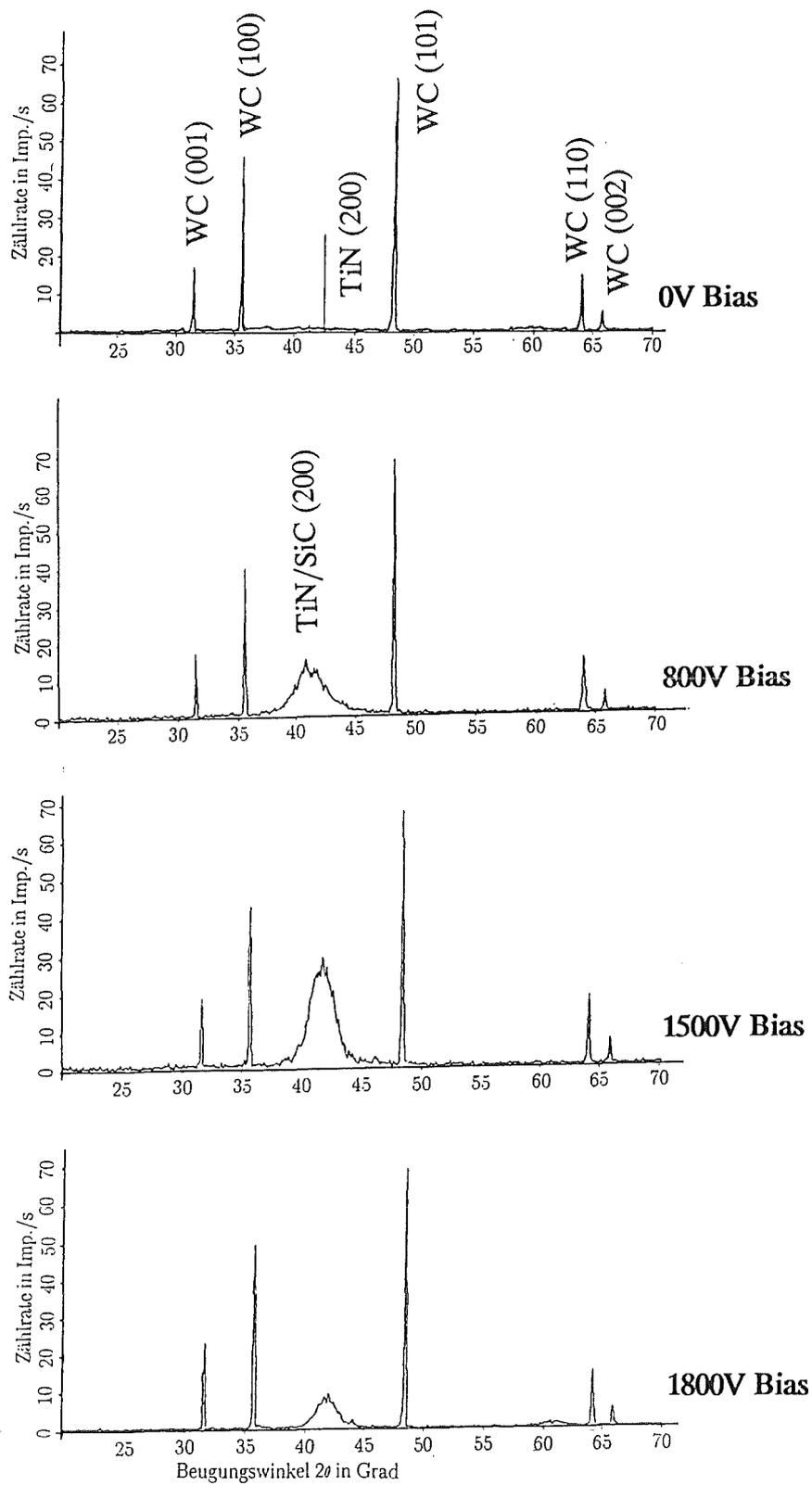


Abb.41: Röntgenbeugungsdiagramme für TiN/SiC 50:50 Schichten für verschiedene Biasspannungen

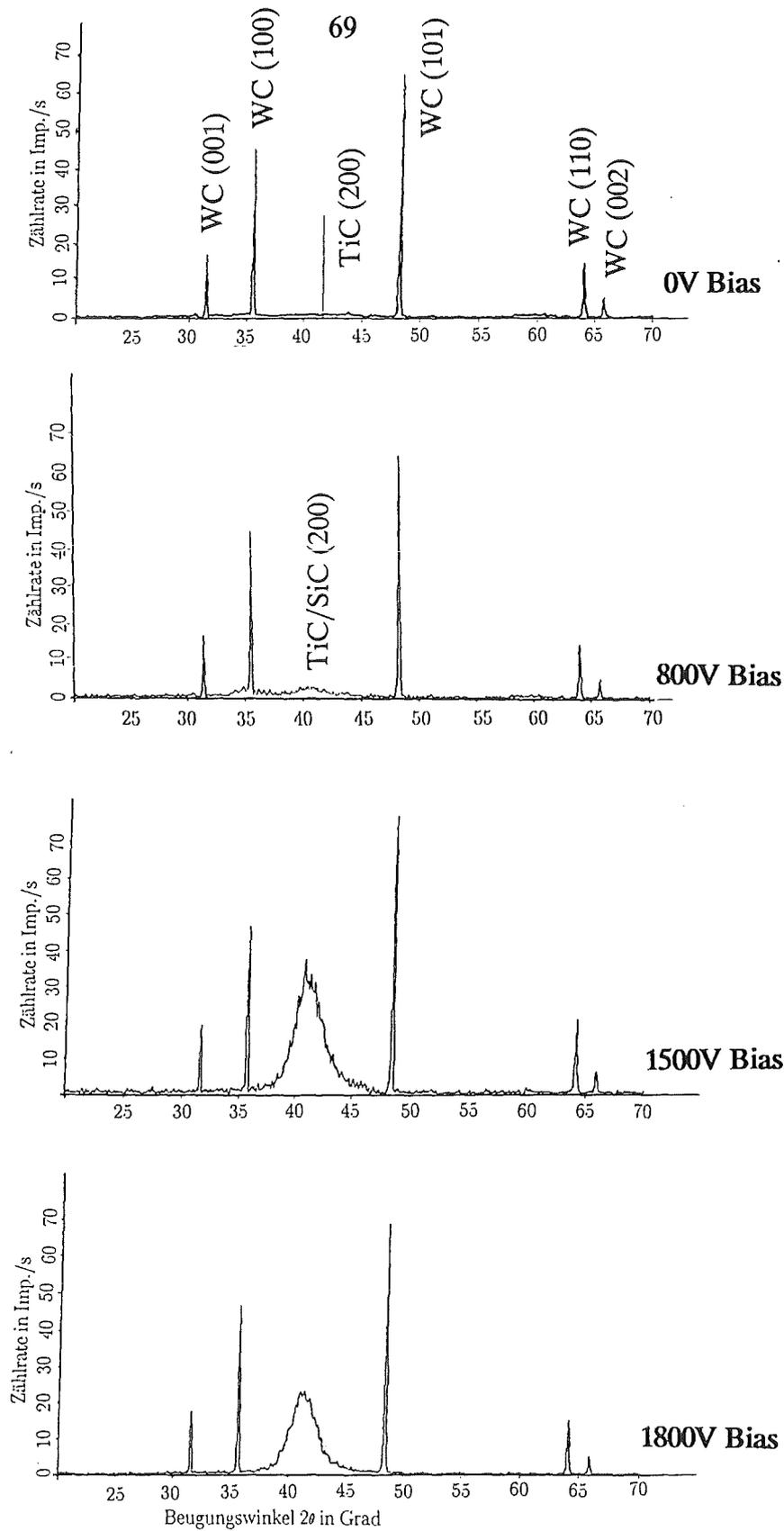


Abb.42: Röntgenbeugungsdiagramme für TiC/SiC 50:50 Schichten für verschiedene Biasspannungen

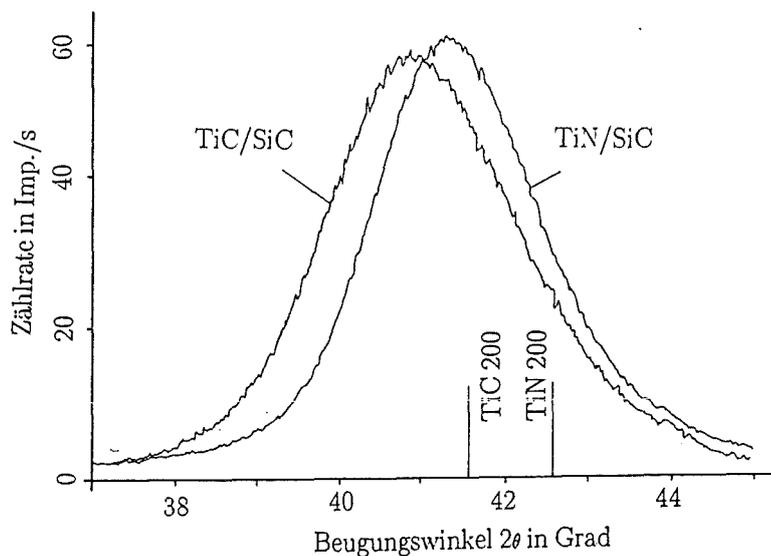


Abb.43: "Röntgenfeinbeugungsdiagramm" für TiC/SiC 50:50 und TiN/SiC 50:50 Schichten abgeschieden bei 1500V Biasspannung (eingetragen sind die Peaklagen für die (200) Reflexe von TiC und TiN) (Schrittweite  $0,01^\circ$ , Meßzeit pro  $0,01^\circ = 180s$ )

#### *Beschichtung von beheizten Substraten*

Die Röntgenbeugungsuntersuchungen waren für Schichten, die auf beheizten Substraten abgeschieden worden waren, nur anhand von Feinmessungen auszuwerten. Die "normalen" Übersichtsmessungen ließen keine vernünftige Interpretation zu (vgl. Abb.46). Die Intensitäten lagen bei diesen Messungen oft unter 2 Imp./s, was kaum über Rauschniveau ist. Jedoch könnte man auch hier davon ausgehen, daß bei Temperaturen zwischen  $700^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  kfz- TiC bzw. TiN-Kristallite in der Schicht gebildet werden, da kein Hinweis auf eine Verkleinerung der Elementarzelle durch Einlagerung von Si in das kfz-Gitter gefunden wird und auch keine weiteren kristallinen Phasen entdeckt werden. Auch hier dürften kristalline TiC bzw. TiN Körner in einer amorphen Matrix vorhanden sein. Oberhalb von  $900^\circ\text{C}$  findet starke Co-Diffusion in die Schichten statt, weswegen Beugungsbilder von Proben, die bei diesen Bedingungen hergestellt wurden, nicht gezeigt werden. Auch bei heißgesputterten Schichten findet sich keinerlei Hinweis auf mehrphasig kristallines Gefüge (Abb.47 u.48). Dieses Ergebnis deckt sich mit Versuchen von Aivazov

et al. /199/, die bei einer CVD-Abscheidung bei  $1500^{\circ}\text{C}$  bei einer  $\text{Ti}_{0,84}\text{Si}_{0,15}\text{C}$ -Schicht eine Gitterkonstante von  $432,3\text{pm}$  messen. Dies deutet darauf hin daß auch dort TiC-Körner in einer amorphen Si-haltigen Matrix vorliegen. Im Vergleich mit einer Arbeit von Lahres /168/, dem die Heizung, die für diese Arbeit entwickelt wurde, zur Verfügung gestellt wurde und der mit gleichen Substraten gearbeitet hat, zeigt sich, daß das stärker metallisch gebundene System TiC-TiB<sub>2</sub> schon bei Temperaturen ab  $700^{\circ}\text{C}$  zur Ausbildung von zweiphasigen Gefügen neigt, deren Strukturen durch Röntgenbeugungsaufnahmen aufgeklärt werden konnten.

Die gemessenen Korngrößen für die Kombination TiC bzw. TiN/SiC 50:50 zeigen für die unter Ionenbeschuß abgeschiedenen Schichten kleine Werte von deutlich weniger als  $5\text{nm}$ , für die durch Glühungen eingestellten Phasen für TiC/SiC 50:50,  $1100^{\circ}\text{C}$ ,  $64\text{h}$  ca.  $12\text{nm}$  und für die bei gleichen Bedingungen geglühten TiN/SiC 50:50 Schichten von  $50\text{nm}$ . Das Diagramm (Abb.50) verdeutlicht, daß selbst bei sehr langen Glühzeiten nur kleine Korngrößen erreicht werden, was auf eine sehr begrenzte Diffusion in diesem Material schließen läßt. Beide N-haltigen Schichtkombinationen weisen hier Korngrößen auf, die größer sind als die der N-freien Schichten.

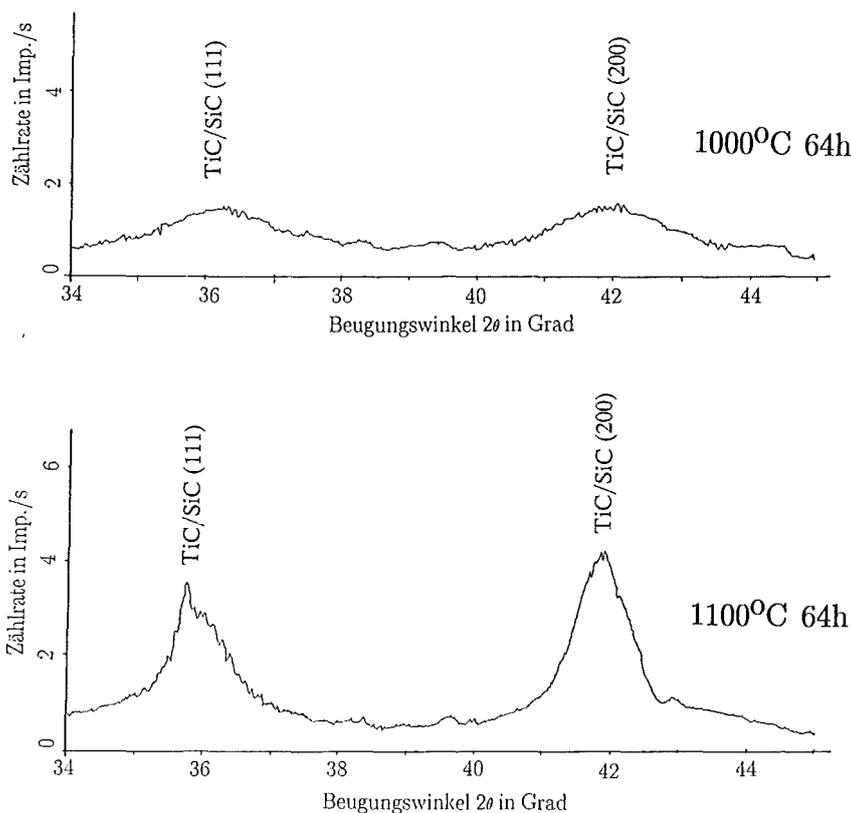


Abb.44: Röntgenbeugungsdiagramme für amorph abgeschiedene TiC/SiC 50:50 Schichten nach unterschiedlicher Wärmebehandlung

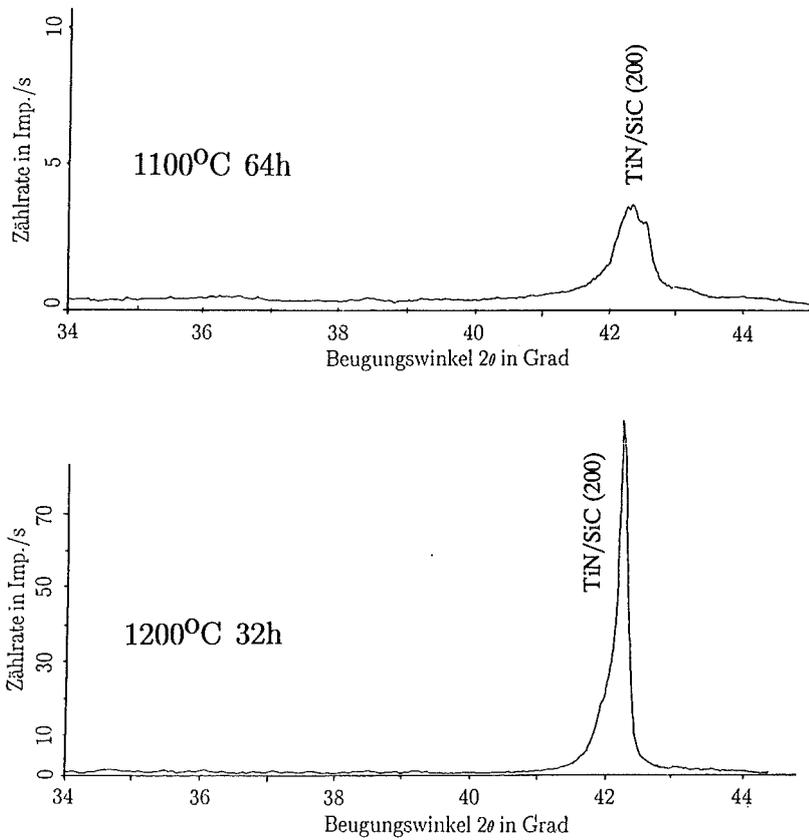


Abb.45: Röntgenbeugungsdiagramme für amorph abgeschiedene TiN/SiC 50:50 Schichten nach unterschiedlicher Wärmebehandlung

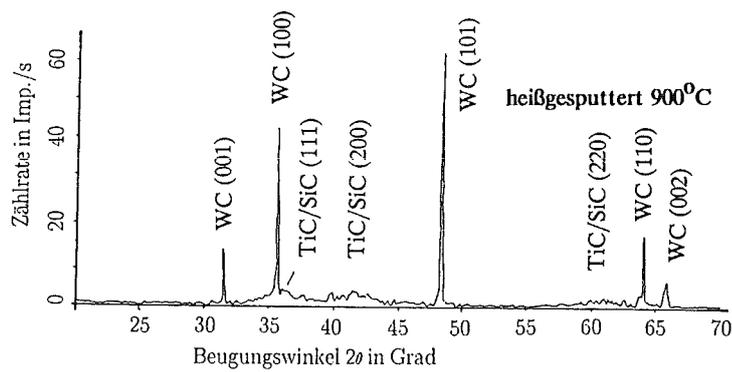


Abb.46: Röntgenbeugungsdiagramm einer bei 900°C abgeschiedenen TiC/SiC 50:50 Schicht

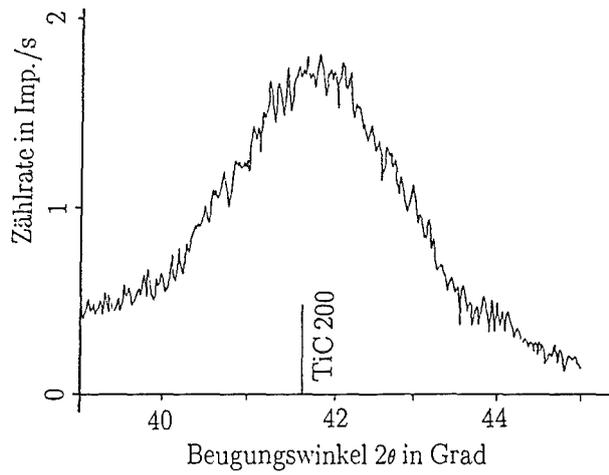


Abb.47: "Röntgenfeinbeugungsdiagramm" von einer bei 900°C abgeschiedene TiC/SiC 50:50 Schicht (200 Reflex)

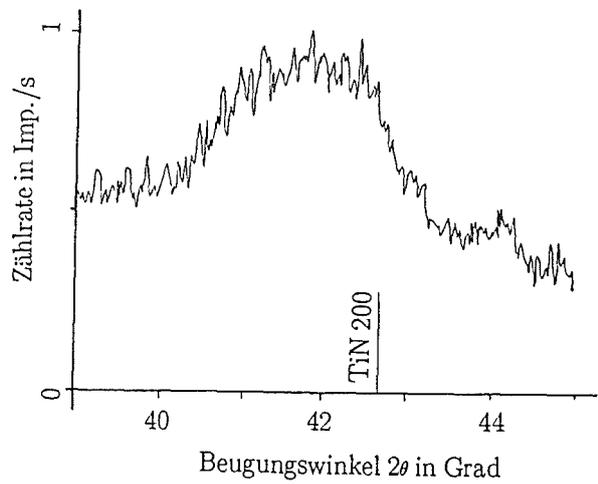


Abb.48: "Röntgenfeinbeugungsdiagramm" von bei 900°C abgeschiedenen TiN/SiC Schicht (200 Reflex)

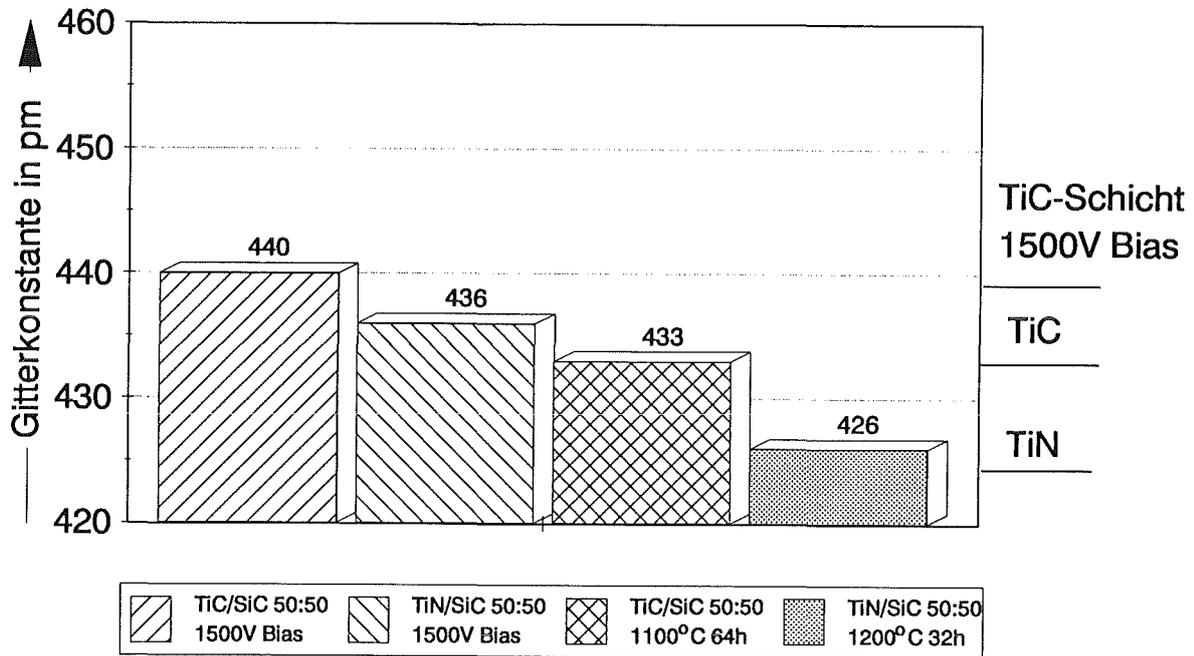


Abb.49: Gitterkonstanten für verschiedene Herstellungsparameter

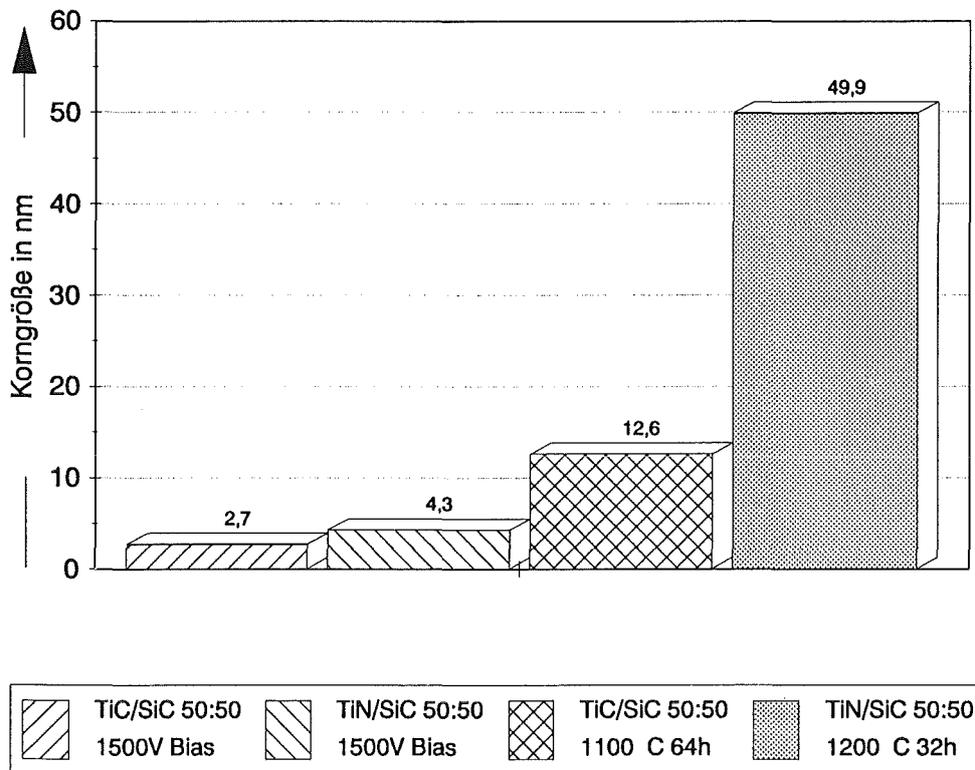


Abb.50: Korngrößen für bei verschiedenen Herstellungsparametern hergestellte Schichten

Zusammenfassend kann man in den Systemen TiC/SiC und TiN/SiC feststellen, daß bei Zusammensetzungen bis 20% SiC, Si in das kubischflächenzentrierte Gitter von TiN bzw. TiC eingebaut wird, wogegen bei 50% SiC ohne Energieeintrag in die Schicht amorphe Strukturen entstehen. Hoher Energieeintrag in die Schichten in Form von Ionenbeschuß oder thermischer Energie führt zum Auskristallisieren von TiC bzw. TiN Nanokristalliten in einer amorphen SiC-Matrix.

#### 5.1.4.2 Elektronenbeugungsuntersuchungen

##### *– Abscheidung ohne Zusatzbehandlung*

Es zeigt sich zunächst, daß Schichten der Zusammensetzung TiN/SiC 50:50 und TiC:SiC 50:50 amorph sind, da bei den Elektronenbeugungsbildern nur sehr verwaschene Reflexe auftreten und auch die Hellfeldaufnahmen keinerlei Struktur erkennen lassen (Abb.51). Im Gegensatz dazu werden Schichten der Zusammensetzung 80:20 TiN/TiC:SiC kristallin abgeschieden und zwar ohne ausgeprägte Texturen wie das Beugungsbild (Abb.54b) an den durchgehenden Ringen zeigt. Die aus der Lage der Beugungsringe berechneten Gitterkonstanten (Tab.4) für die TiN/SiC 80:20 bzw. TiC/SiC 80:20 Schichten liegen deutlich unter denen für reine TiC bzw. TiN Schichten. Dies bestätigt den Schluß aus den Röntgenbeugungsuntersuchungen, daß Si in das kfz-Gitter von TiC bzw. TiN eingelagert ist und dieses, da Si Ti substituiert, verkleinert. Die Korngrößen liegen etwa bei 25nm. Ein Hinweis auf die kleinen Korngrößen wird auch dadurch gegeben, daß die Beugungsringe vollständig ausgefüllt sind, d.h. es müssen sehr viele Körner mit unterschiedlicher Ausrichtung zur Beugung beigetragen haben. Im Gegensatz dazu finden sich bei Rickerby et al. /82/ und Lahres /168/, die grobkörnigere Schichten untersuchten, nur einzelne Punkte gleichmäßig über einen Ring verteilt (hier haben dann nur wenige Körner zur Beugung beigetragen). Diese Erscheinung ist aber nicht zu verwechseln mit einer Textur der ganzen Schicht.

##### *– Schichten unter Ionenbeschuß*

Ionenbeschuß beim Aufwachsen führt bei Schichten der Zusammensetzung TiC/TiN:SiC 50:50 zu kristallinem Material mit starker (200)-Orientierung (vgl. Abb.52 u. 53). Die Korngrößen liegen für TiC/SiC 50:50 bei einer angelegten Biasspannung von 1500V bei 3nm, bei TiN/SiC 50:50 und 1500V Bias bei etwa 5nm. Diese Werte unterscheiden sich nur um ca. 10%-20% von denen, die mit der Scherrer-Formel /93/ aus den Halbwerts-

breiten der Röntgenreflexe errechnet wurden (vgl. Abb. 50). In Abb. 52 ist eine Störstelle in der Schicht vorhanden, in der bevorzugt (111) Texturen zu finden sind. Eine Ursache für diese Störungen, die nur bei TiC/SiC 50:50 1500V Bias zu finden sind, dort aber mehrfach vorkommen, kann nicht gegeben werden. Daß die TiC/SiC 50:50 Schichten nicht perfekt texturiert sind, zeigt sich auch darin, daß im Beugungsbild Ansätze von Ringen zu erkennen sind, wogegen bei TiN/SiC 50:50 Schichten das Beugungsbild dem eines Einkristalls gleicht, wo nur Beugungspunkte erkennbar sind. Die aus den Beugungsbildern gemessenen Gitterkonstanten sind aufgrund der sehr großen Ausdehnung der Beugungspunkte sehr ungenau. Für TiC/SiC 50:50 1500V erhält man einen Wert von 447pm (Röntgenbeugung 440pm) für die Gitterkonstante und für TiN/SiC 50:50 1500V von 436pm (identisch mit dem Wert aus der Röntgenbeugung). Hier zeigt sich, daß Stickstoff die Elementarzelle verkleinert. Die hier gemachten Untersuchungen deuten sehr stark darauf hin, daß es sich bei den Schichten um TiC bzw. TiN in einer amorphen Matrix handelt. Allerdings kann die Elektronenbeugung amorphe Schichtbereiche nicht erkennen. Der Einfluß des Ionenbeschusses auf die Schichten der Zusammensetzung 80:20 (TiC/TiN:SiC) liegt darin, daß (200)-Texturen entstehen und die Korngröße abnimmt. Die Korngröße von TiN/SiC 80:20 bei 400V Bias wird hier zu 5nm bestimmt (vgl. Abb. 54 u. 55). Mit steigendem Ionenbeschuß nehmen die Gitterkonstanten zu, was auf die Abnahme des Gehaltes an Si zurückzuführen ist. Die Diskrepanzen zu den berechneten Gitterwerten aus der Röntgenbeugung sind zum einen auf die starke Peakverbreiterung bei der Röntgenbeugung zurückzuführen, die kein exaktes Bestimmen des Netzebenenabstandes erlaubt. Zum anderen aber auch auf den sicherlich anderen Eigenspannungszustand in den durchstrahlbaren TEM-Proben. Diese dürften annähernd spannungsfrei sein, da die Schichten vom Substrat gelöst sind, und somit die Spannungen durch Verformung abbaubar sind.

– Schichten auf beheizten Substraten

Die hier untersuchte Schicht ist eine TiN/SiC 50:50 abgeschieden bei 900°C. Sie wurde gewählt, da sie nach den Röntgenbeugungsuntersuchungen an heißgesputterten Schichten den höchsten "Kristallisationsgrad" aufweist. Es zeigt sich, daß die Probe polykristallin ist und keine Texturen aufweist (Abb. 56). Die Probe ist einphasig und ihre Korngröße beträgt etwa 10–20nm, ist also um etwa eine Größenordnung größer als für Proben, die unter Ionenbeschuß aufwachsen. Die Gitterkonstante dieser Probe liegt bei etwa 427pm. Als Unsicherheit dürfte hier 0,05pm angenommen werden. Die bestimmte Gitterkonstante

deckt sich fast mit dem Wert (426pm, bestimmt durch Röntgenbeugung) für eine amorphe Schicht, die bei 1200<sup>0</sup>C 32h gegläht wurde (vgl. Abb.49) und einer gesputterten TiN-Schicht mit 425pm. Die Gitterkonstanten werden also weder bei der heißabgeschiedenen Schicht noch bei der geglähten Schicht durch Si auf Ti-Plätzen verkleinert. Es muß daher davon ausgegangen werden, daß in den Schichten TiN auskristallisiert ist und SiC als Matrix amorph bleibt.

TiC/SiC 50:50 1500V Bias 447pm	TiN/SiC 50:50 1500V Bias 436pm	TiC/SiC 80:20 0V Bias 405pm	TiC/SiC 80:20 200V Bias 4,25pm
TiN/SiC 80:20 0V Bias 410pm	TiN/SiC 80:20 200V Bias 428pm	TiC 0V Bias 438pm	TiN 0V Bias 428pm

Tab.4: Aus Elektronenbeugungsringen berechnete Gitterkonstanten von SiC-haltigen Schichten im Vergleich zu TiC- und TiN-Schichten

Bei Glühversuchen von Kleykamp /112/ an amorphen TiC/SiC 50:50 und amorphen SiC-Schichten zeigte sich, daß SiC bei 1130<sup>0</sup>C zu  $\beta$ -SiC kristallisiert. TiC/SiC 50:50 kristallisiert erst oberhalb von 1400<sup>0</sup>C zu TiC und SiC im NaCl-Typ. TiC behindert hierbei offensichtlich das Auskristallisieren von SiC und stabilisiert gleichzeitig die NaCl-Sruktur im Vergleich zur Zinkblende-Sruktur. Dieses Ergebnis soll hier nur erwähnt, jedoch nicht diskutiert werden, da es sich nur um vorläufige Messungen handelt. Die Tatsache, daß Kleykamp bisher auch keine Ti-Si-Mischkarbide findet scheint die in der Arbeit gemachten Strukturbestimmungen für Schichten mit 50% SiC zu bestätigen.

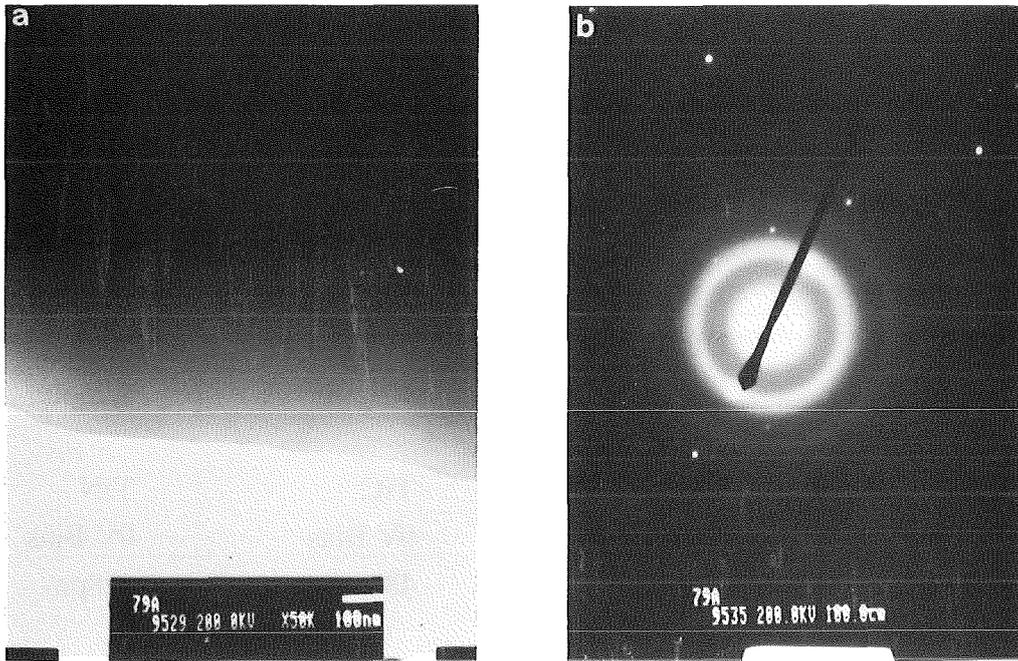


Abb.51 TiC/SiC 50:50 Schicht ohne Biasspannung abgeschieden,  
0,2 Pa Argondruck;  
a):Hellfeldbild  
b):Beugungsbild

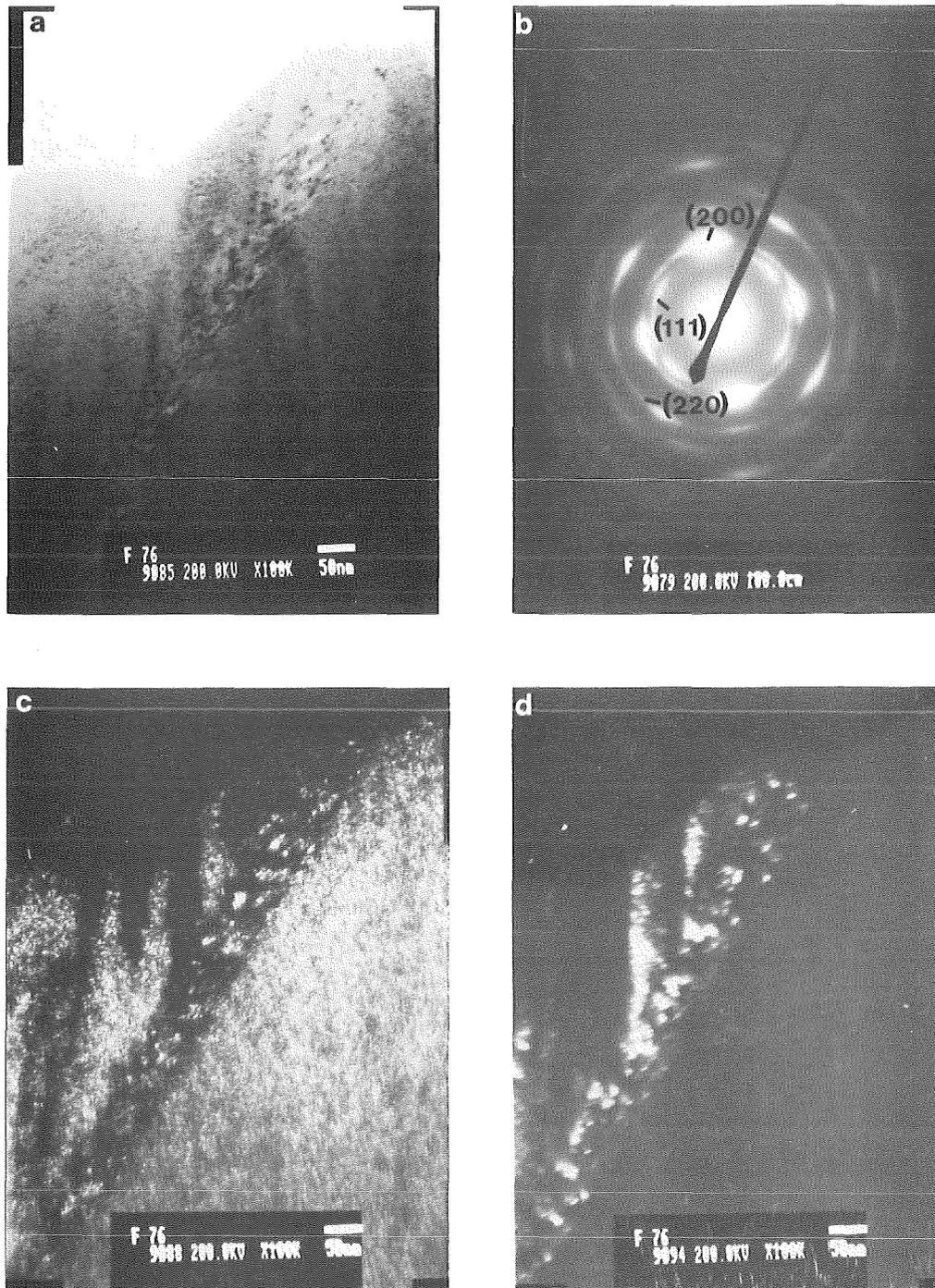


Abb.52: TiC/SiC 50:50 Schicht, abgeschieden mit 1500V Bias, 0,2 Pa Argondruck  
 a):Hellfeldbild  
 b):Beugungsbild  
 c):Dunkelfeld von einem (200)–Reflex  
 d):Dunkelfeld von einem (111)–Reflex

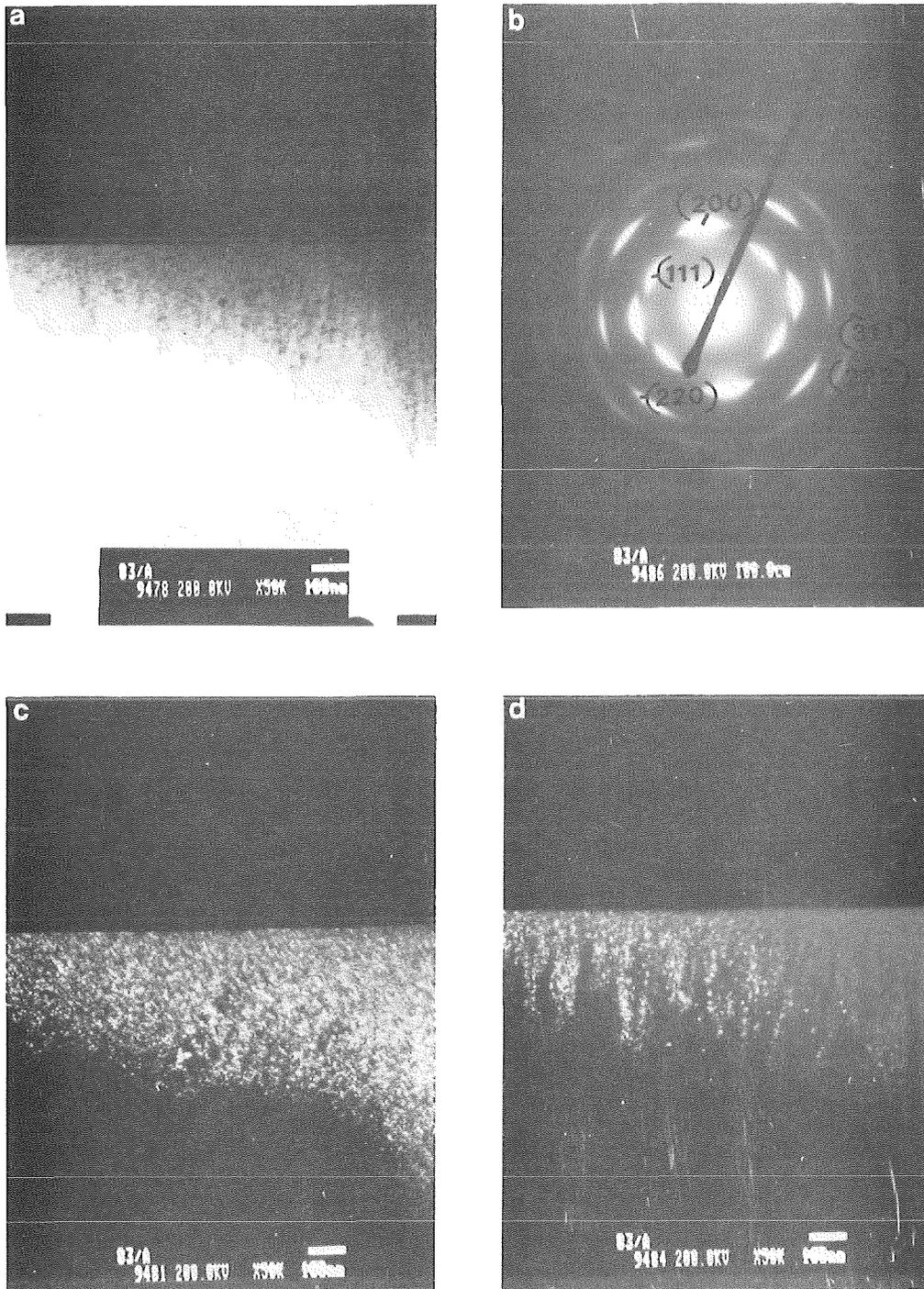


Abb.53: TiN/SiC 50:50 Schicht, abgeschieden mit 1500V Bias,  
 0,2 Pa Argondruck  
 a):Hellfeldbild  
 b):Beugungsbild  
 c):Dunkelfeld von einem (200)-Reflex  
 d):Dunkelfeld von einem (111)-Reflex

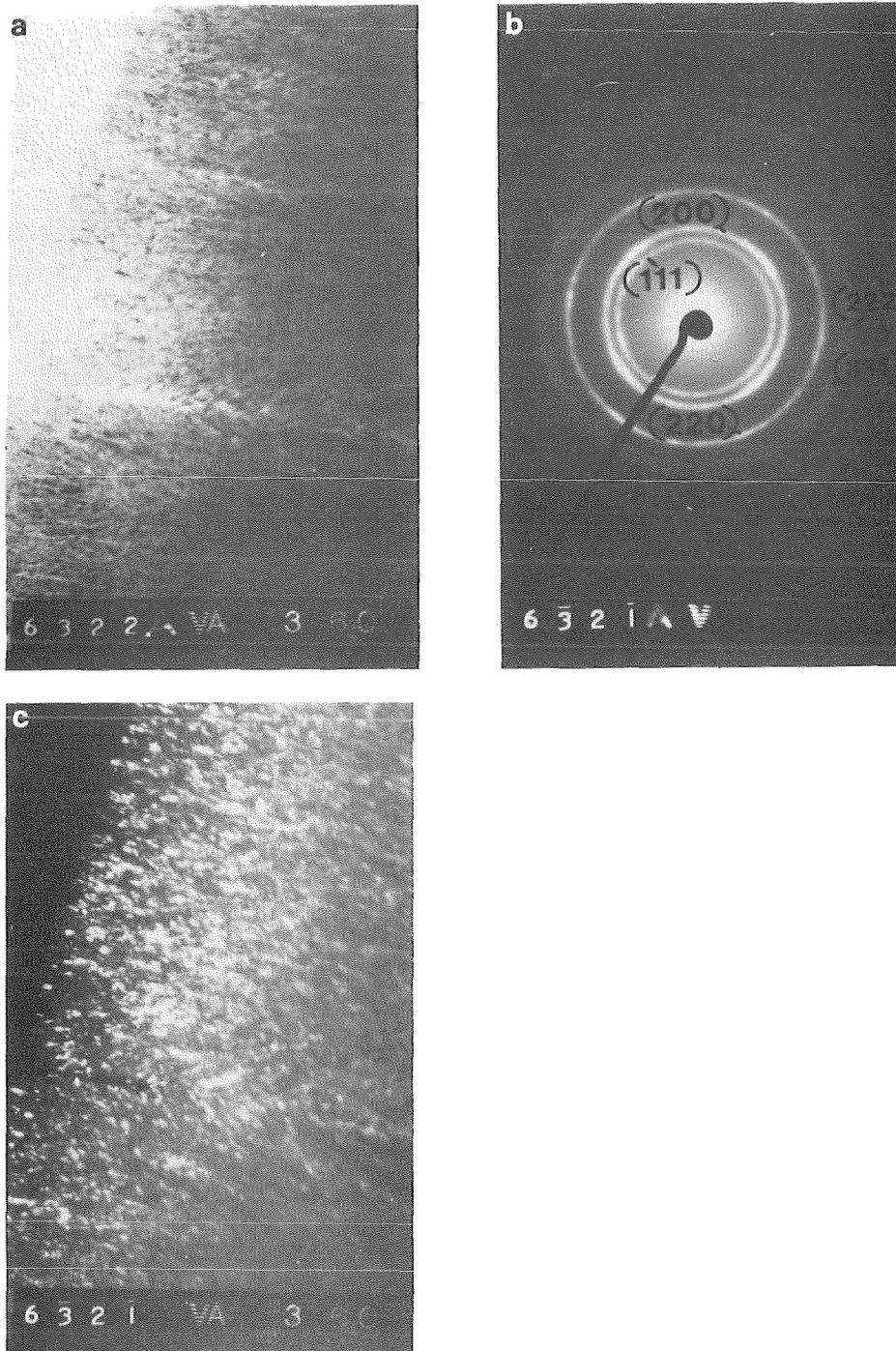


Abb.54: TiN/SiC 80:20 Schicht, ohne Biasspannung abgeschieden  
4 Pa Argondruck  
a):Hellfeldbild  
b):Beugungsbild  
c):Dunkelfeldbild des (200)-Ringes

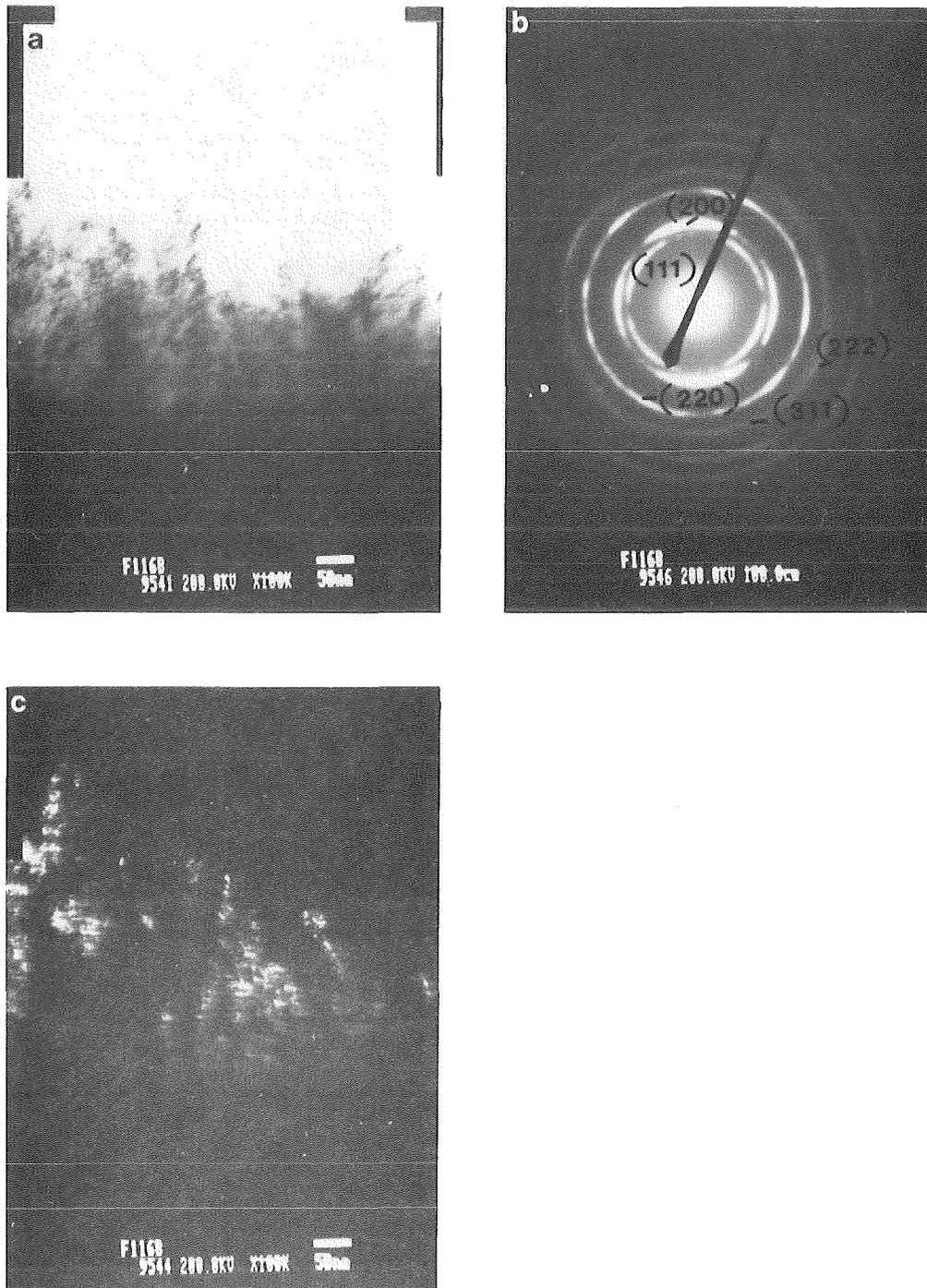


Abb.55: TiN/SiC 80:20 Schicht, abgeschieden mit 400V  
 Biasspannung, 4Pa Argondruck  
 a):Hellfeldbild  
 b):Beugungsbild  
 c):Dunkelfeldbild eines 200–Reflexes

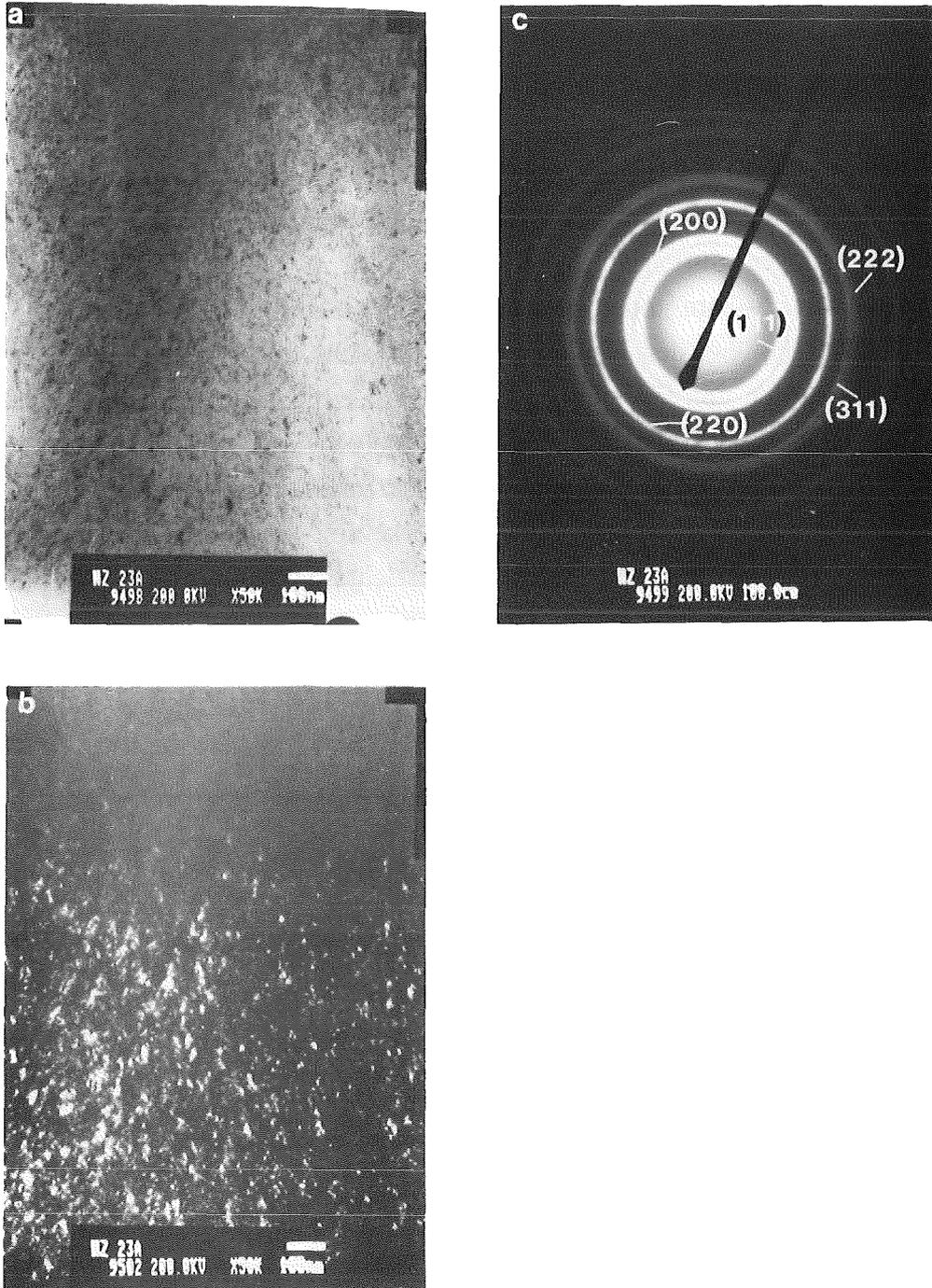


Abb.56: TiN/SiC 50:50 Schicht, abgeschieden bei  $900^{\circ}\text{C}$ , 0,2 Pa Argondruck  
 a): Hellfeldbild  
 b): Dunkelfeldbild des (200)–Ringes  
 c): Beugungsbild

### 5.1.5 Bindungszustände

Um die Ergebnisse der Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen, die nur Aussagen über kristalline und damit beugungsfähige Schichtbereiche liefern, zu ergänzen wurden XPS-Messungen durchgeführt. Kristallin soll in diesem Fall bedeuten, daß Kristallitgrößen von 1–2nm oder größer gefordert sind. XPS-Messungen liefern demgegenüber Aussagen über den Bindungszustand sowohl amorpher als auch kristalliner Phasen. Zunächst werden von jeder Probe Übersichtsmessungen sogenannte "wide scans" ausgeführt, die Bindungsenergien von 0eV bis 1000eV abdecken. In einem solchen Spektrum sind die Bindungsenergien von Photoelektronen jedes Elementes, das in der Schicht (zumindest in den oberen 10nm) vorkommt enthalten, also auch von Verunreinigungen. Abb.57 zeigt ein solches Übersichtsspektrum einer TiC/SiC 50:50 Schicht, die mit 0V Biasspannung gesputtert wurden.

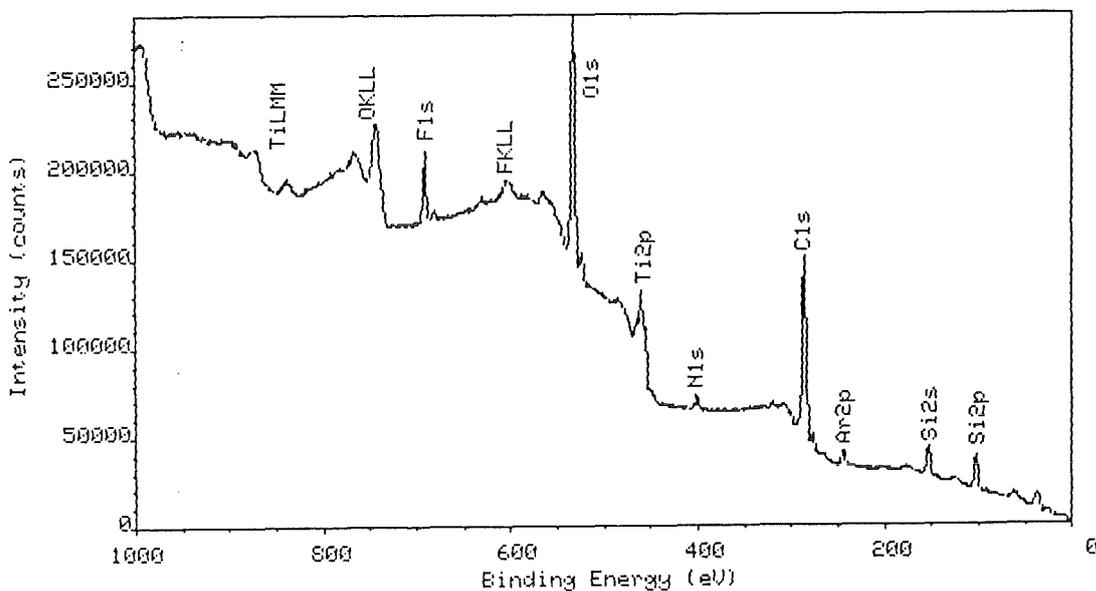


Abb.57: Übersichtsspektrum, gemessen an einer TiC/SiC 50:50 Schicht mit 0V Bias abgeschieden.

Es zeigt sich an Abb.57, daß im Energiebereich der Valenzbänder (Bindungsenergie kleiner 20eV) keine scharfen Linien erkennbar sind. Zur eigentlichen Auswertung werden daher die Linien der inneren Schalen ("core levels"), deren Bindungsenergien durch verschiedene Bindungszustände verschoben ("level shifts") sind, herangezogen. Der Untergrund der zu höheren Bindungsenergien d.h. geringeren kinetischen Energien der Photoelektronen anwächst, entsteht durch inelastische Streuung von Photoelektronen an Elektronen, Plasmonen, Phononen und Exzitonen /150/. Er wird für die nähere Analyse gemäß Shirley /151/ abgezogen. Um die durch Bindungen hervorgerufenen Verschiebungen in den Bindungsenergien genau zu bestimmen werden die Energiebereiche, die dem jeweiligen Element entsprechen, in einem Nahbereichsspektrum (ein gewisser Energiebereich wird feiner nachgemessen) gemessen. Dieser Bereich wird für verschiedene Austrittswinkel der Photoelektronen gemessen. Das bedeutet für diese eine unterschiedliche Austrittstiefe, da Photoelektronen, die durch Streuung Energie verlieren, für die XPS-Messungen verloren sind. Diese Prozesse werden durch eine mittlere freie Weglänge  $\lambda = 1-10\text{nm}$  (mean escape depth) beschrieben. Somit kann aus den unterschiedlichen Winkelabhängigkeiten auf Oberflächen bzw. Festkörperanteile geschlossen werden. (Zeigt eine Bindungsenergie einen sehr starken Abfall ihrer Intensität mit fallendem Winkel, also mit senkrechterem Austritt der Photoelektronen, so stammen die gemessenen Bindungsenergien von Bindungszuständen an der Oberfläche des Materials.) Nachdem alle interessanten Energiebereiche aller zu untersuchenden Proben gemessen waren, wurden die Peaks "simultan angefitet". Hierbei wird versucht, die Meßkurven durch Überlagerung von Gaußkurven mit Lorentzanteilen nachzubilden /152/. Jede dieser Gauß-Lorentzkurven repräsentiert dann einen Bindungszustand (Bindungsenergie), der mit Hilfe von Literaturdaten und Daten von Vergleichsproben verglichen und identifiziert wird. Durch das simultane anfiten mehrerer Proben und Vergleichsproben sowie für verschiedene Austrittswinkel ( $\Theta = 10-70^\circ$ ) der Photoelektronen im Vergleich zu Literaturdaten, sind die erhaltenen Bindungszustände eindeutig. Tabellen 5 bis 7 zeigen die Literaturdaten von Bindungsenergien von für diese Untersuchungen relevanten Verbindungen.

Si 2 <sub>p</sub> <sup>3/2</sup> -Linie	B.E.in eV	Referenz
TiSi <sub>2</sub>	98,6	/145/
Si	98,8	/147/
Si	99,0	/153/
Si	89,9	/157/
Si	99,5	/158/
SiC	100,3–100,8	/153//159//158//160/
SiO, SiCO	101,7	/160/
SiO <sub>2</sub>	102,9–103,2	/161//159//160//158/
SiO <sub>2</sub>	103,4	/153//157/

Tab.5 : Bindungen mit zugehörigen Bindungsenergien (Si 2p).

C 1s-Linie	B.E.in eV	Referenzen
TiC	281,2–281,8	/153//155//160//162/
SiC	282,7–282,9	/155//160//158//159/
Graphit	284,1–285,1	/145//147//162//158/ /153//163//159//160/
C–O	286,1	/145/
C–O	286,5	/159/
C=O	287,6	/145/

Tab.6 : Bindungen mit zugehörigen Bindungsenergien (C 1S-Linie)

Ti 2 <sub>p</sub> 3/2-Linie	B.E.in eV	Referenzen
Ti	453,7–453,9	/155//153/
TiSi <sub>2</sub>	453,7	/155/
TiC	453,9	/162/
TiC	454,7	/155/
TiC	454,8	/153/
TiO <sub>3</sub>	456,8	/164/
TiO <sub>2</sub>	458,1–458,3	/162//155//153//164/

Tab.7: Bindungen mit zugehörigen Bindungsenergien  
(Ti 2<sub>p</sub>3/2-Linie)

Gerätebedingte Verschiebungen und Fehler wurden zu Beginn jeder Messung durch Eichen der Apparatur an einer Goldprobe (Au 4<sub>f</sub>7/8=83,8eV /153/ und Au 4<sub>f</sub>5/2=87,45eV) vermieden. Zunächst wurden TiC und SiC Schichten, die ohne Ionenbeschuß (OV Bias) bzw. mit Ionenbeschuß (1500V Bias) abgeschieden wurden, gemessen.

## TiC-Schichten

Abb.58 zeigt die Feinscans für verschiedene C 1s und Ti 2p Bindungsniveaus von TiC Schichten mit 0V und 1500V Bias für verschiedene Austrittswinkel der Photoelektronen mit je einem Fit für  $10^\circ$  Austrittswinkel (Tiefeninformation).

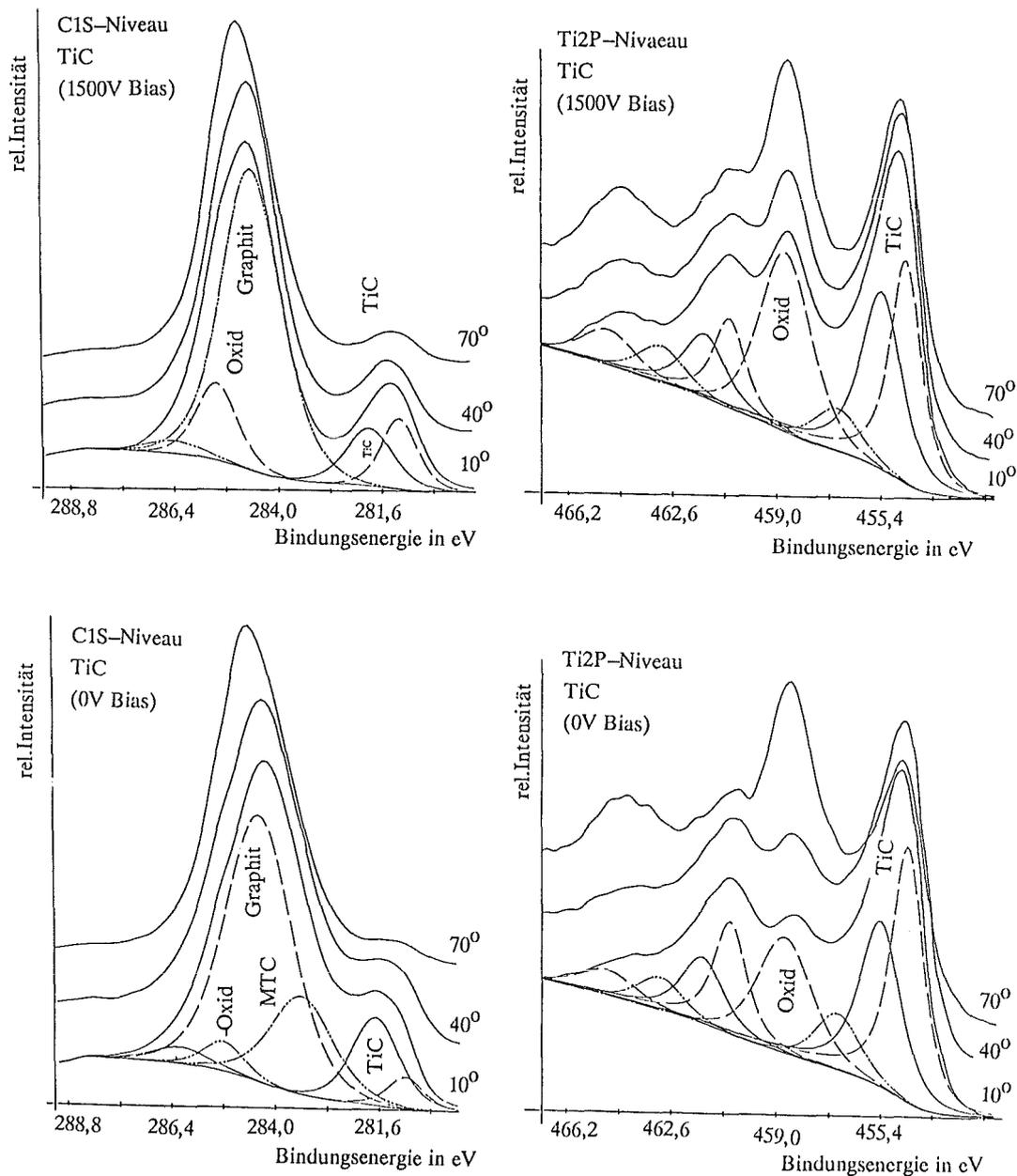


Abb.58: Feinscans für verschiedene Bindungsniveaus von TiC Schichten mit 0V und 1500V Bias für verschiedene Austrittswinkel der Photoelektronen mit je einem Fit für  $10^\circ$  Austrittswinkel (links C 1s-Niveau, rechts Ti 2p-Niveau).

In Tab.8 sind die Flächeninhalte (entspricht den Mengen der jeweiligen Bindungen) unter den jeweiligen Fitkurven bezogen auf die Fläche des Graphit Peaks (C-5 Linie) bei  $10^\circ$  Austrittswinkel dargestellt. (Die jeweiligen Verbindungen besitzen eine Nummerierung, um die Darstellung und Diskussion der Meßergebnisse zu erleichtern.) Die o.g. Wirkungsquerschnitte sind das Verhältnis anderer Linien zur C 1s Linie. Für die Ti  $2p_{3/2}$  Linie ist der Wirkungsquerschnitt  $s=5,22 /154/$  für Si  $s=0,95$ . Diese sind in der Darstellung berücksichtigt.

Verbindung	eV	0V Bias			1500 V Bias			Nummer
		10Grad	40Grad	70Grad	10Grad	40Grad	70Grad	
TiC	281,2	0,06	0,04	0,01	0,14	0,07	0,03	C-1
TiC	281,9	0,23	0,16	0,02	0,15	0,09	0,01	C-2
SiC	282,4	0	0	0	0	0	0	C-3
MTC	283,4	0,34	0,18	0	0	0	0	C-4
Graphit	284,58	1	0,98	0,72	1	0,82	0,57	C-5
Oxid	285,4	0,06	0,1	0,03	0,17	0,2	0,05	C-6
Oxid	286,4	0,05	0,05	0,01	0,04	0,03	0,01	C-7
TiC	454,45	0,22	0,14	0,02	0,14	0,08	0,02	Ti-1
TiC	455,4	0,17	0,11	0,01	0,14	0,1	0,02	Ti-2
Oxid	456,9	0,05	0,03	0	0,03	0,01	0	Ti-3
Oxid	458,7	0,13	0,11	0,03	0,15	0,1	0,03	Ti-4

Tab.8: Intensitäten der verschiedenen Bindungsenergien relativ zu C-5 (Graphit) bei TiC Schichten mit 0V und 1500V Bias gesputtert.

C-1 und C-2 repräsentieren TiC Bindungen, wobei C-1 von (ungeschädigten) Ti-C Einkristallbindungen stammen. C-2 repräsentiert die Bindungsenergie von defektem z.B. strahlengeschädigtem TiC wie es nach Bestrahlung gefunden wurde /155/. C-3 entspricht SiC. Diese Bindungsenergie ist in TiC nicht vorhanden, wurde aber, da alle möglichen Peaks simultan gefittet wurden auch bei TiC in den Fit mitaufgenommen. Die Bindungsenergie C-4 (MTC: Metastabiler Ti-beeinflußter C-Zustand) tritt nur bei der 0V Probe auf und hier wiederum bevorzugt im Inneren der Probe (Intensitäten fallen stärker mit steigendem Austrittswinkel der Photoelektronen). Dieser Bindungszustand ist offensichtlich nicht stabil, da er an der Oberfläche nicht vorhanden ist, also schnell in andere stabilere O-Verbindungen umgewandelt wird und außerdem bei hohem Ionenbeschuß nicht vorkommt, also offensichtlich durch Energieeintrag in andere Verbindungen übergeht bzw. derartig gebundene Atome wieder abgesputtert werden. Dafür spricht die Änderung des Verhältnisses C:Ti (0V=1,22; 1500V=1,11) (Abb.59) sowie das deutliche Abfallen der Beschichtungsrate mit steigendem Ionenbeschuß (Abb.60).

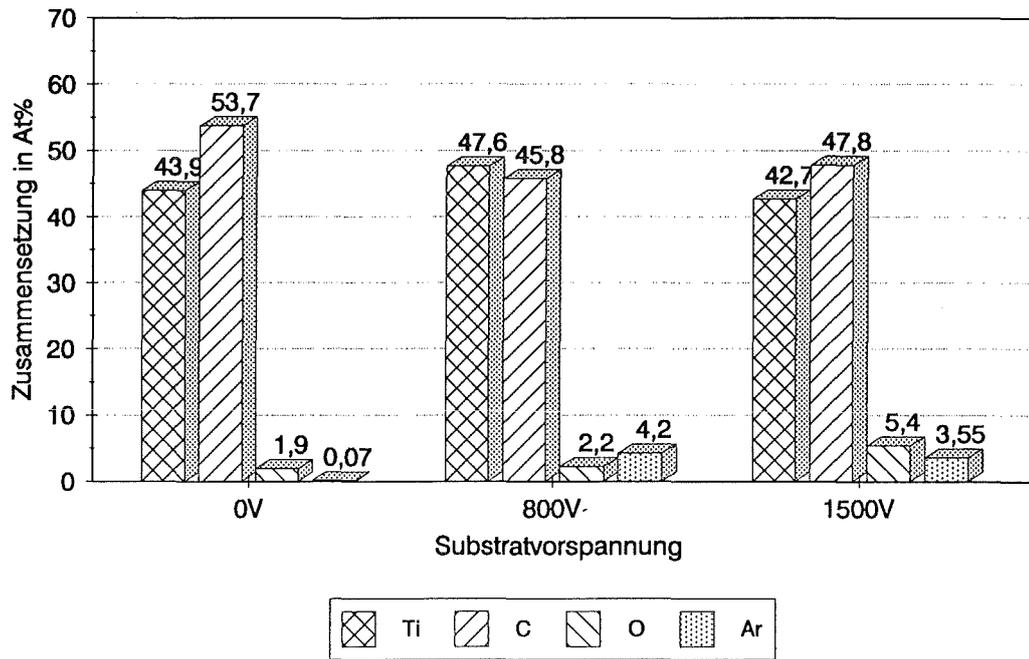


Abb.59: Zusammensetzung von TiC Schichten für verschiedene Biasspannungen gemessen mit der Mikrosonde.

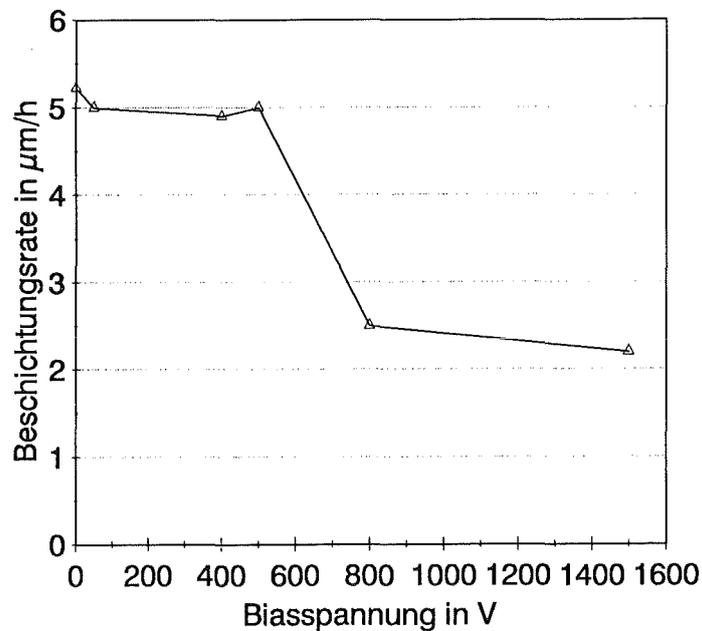


Abb.60: Beschichtungsrate von TiC Schichten in Abhängigkeit des Ionenbeschusses.

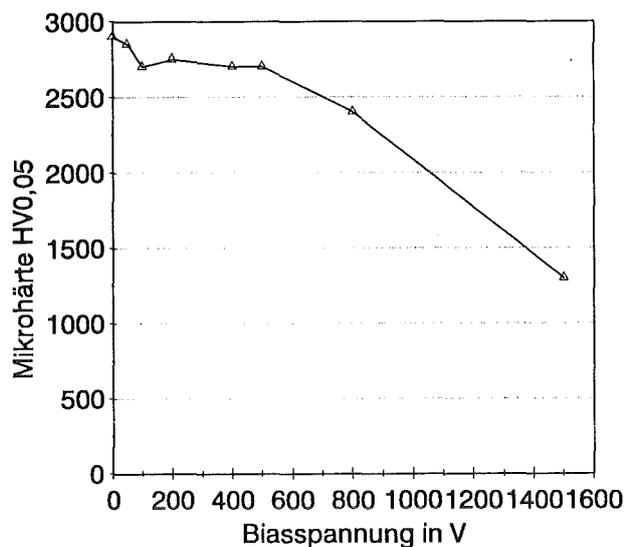


Abb.61: Mikrohärte von TiC Schichten in Abhängigkeit des Ionenbeschusses.

Auffällig ist, daß die Beschichtungsrate einen identischen Verlauf zeigt wie die Mikrohärte der TiC Schichten (Abb.61). Dies legt die Vermutung nahe, daß diese metastabilen Ti beeinflussten C-Verbindungen (MTC), die mit steigendem Ionenbeschuß verschwinden, sich günstig auf die mechanischen Eigenschaften auswirken und ähnlich wie metallische Binder bei Hartmetallen die harten Carbidgeilchen einbetten. Bei Grischke /156/ treten auch diese bisher unbekanntes C-Zustände bei 283,3 eV auf. Diese werden dort als metallische "Pseudocarbidgeilphase" an der Oberfläche von Carbidgeilchen interpretiert (Abb.62). Diese "Carbidgeilphase" zeichnet sich durch graphitähnlichere Bindung als das Ti Monocarbidgeil aus, da C an den Ti Oberflächenatomen der Ti-C Phase Bindungen eingeht, hier aber die elektronische Umgebung (weil Oberflächenphase) nicht gleich der von Atomen im Inneren des Monocarbidgeils ist. Geht man davon aus, daß die Korngröße etwa 5nm beträgt und die Pseudocarbidgeilphase eine Schichtdicke von 0,5nm besitzt beträgt der Volumenanteil dieser Phase ca.30%. Die in Abb.62 gezeigte a-C:H Phase soll für die hier gemachten Überlegungen außer acht gelassen werden. Die Dicke der "Pseudocarbidgeilphase" im Modell von Grischke (Abb.62) variiert zwischen 0,3-0,8nm. Da die Bindungslänge von C-C Bindungen etwa 0,13-0,15nm beträgt/179/, besteht die Pseudocarbidgeilphase aus 3-4 Atomlagen Kohlenstoff.

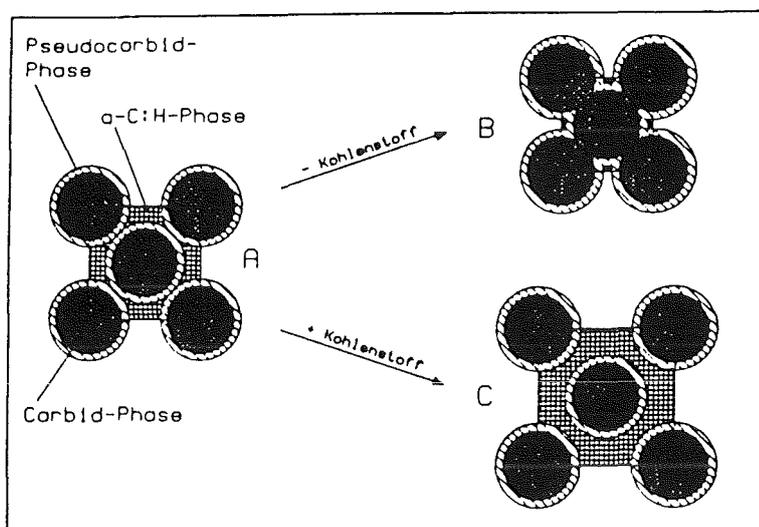


Abb.62: Schematische Darstellung der Volumenverhältnisse für die verschiedenen Kohlenstoffphasen in a-C:H(Me) Schichten /156/.

Die Bindungsenergie C-5 entspricht und Graphit sowie Aromaten/145//146//147//148/. Die Verbindungen Ti-1 und Ti-2 sind nach obiger Tabelle als TiC Bindungen zu identifizieren, die zur Oberfläche hin zugunsten von oxidischen (C-6, C-7, Ti-3, Ti-4) und graphitischen (C-5) Oberflächenschichten abnehmen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß TiC-Schichten, die ohne Ionenbeschuß abgeschieden wurden, an der Oberfläche ihrer Nanokristallite mit einigen Lagen C belegt sind, was sich günstig auf ihre mechanischen Eigenschaften auswirkt. Bei Abscheidung unter Ionenbeschuß verschwindet diese Grenzschichtphase.

#### SiC-Schichten

Abb.63 zeigt die Feinscans für verschiedene Bindungsniveaus von SiC Schichten mit 0V und 1500V Bias für verschiedene Austrittswinkel der Photoelektronen mit je einem Fit für  $10^0$  Austrittswinkel (Tiefeninformation).

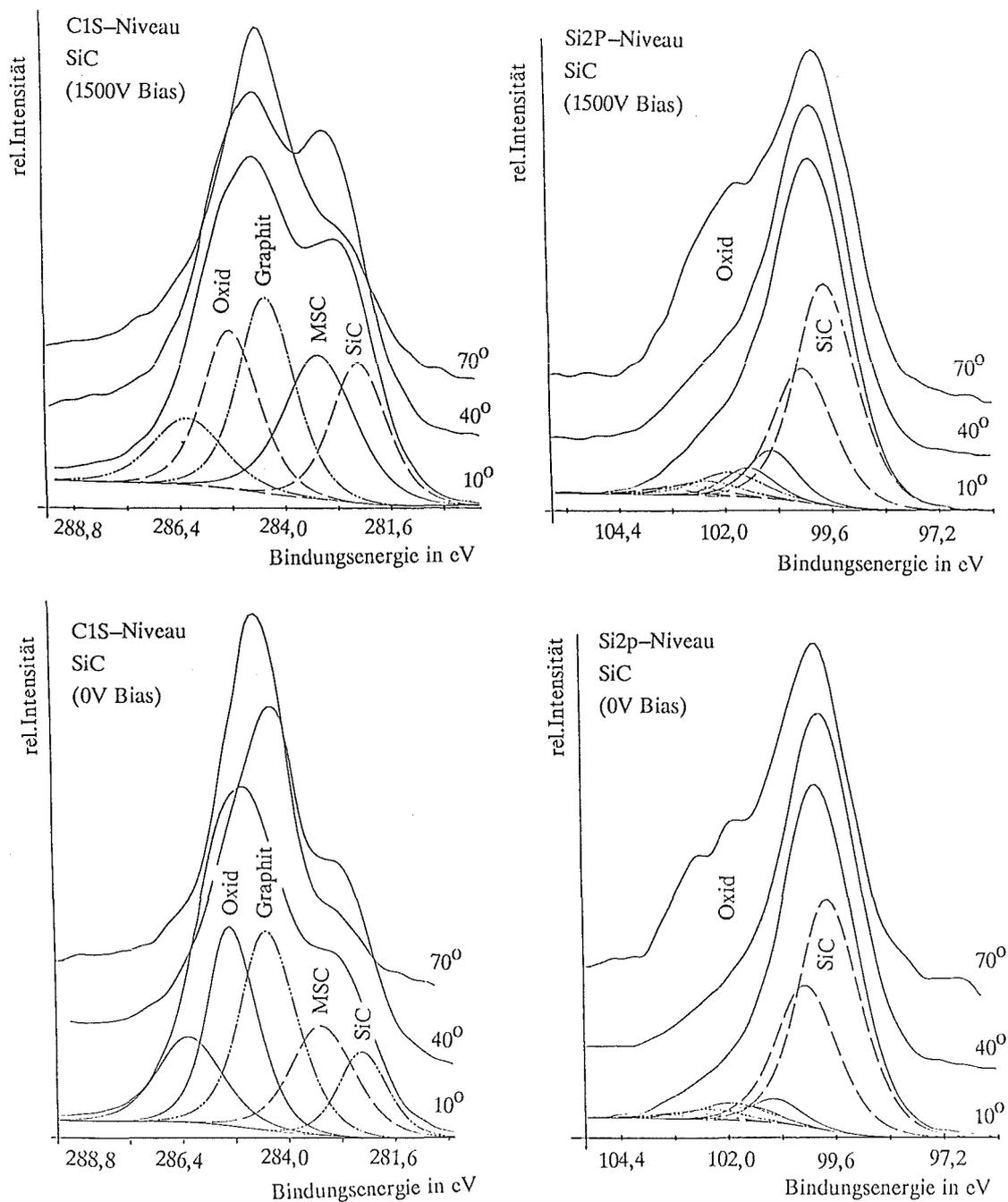


Abb.63: Feinscans für verschiedene Bindungsniveaus von SiC Schichten mit 0V und 1500V Bias für verschiedene Austrittswinkel der Photoelektronen mit je einem Fit für 10° Austrittswinkel (Tiefeninformation).

Verbindung	eV	0V Bias			1500V Bias			Nummer
		10Grad	40Grad	70Grad	10Grad	40Grad	70Grad	
SiC	282,4	0,4	0,23	0,01	0,71	0,47	0,06	C-3
MSC	283,4	0,48	0,23	0	0,91	0,6	0,06	C-4
Graphit	284,58	1	0,64	0,1	1	0,68	0,23	C-5
Oxid	285,4	0,31	0,23	0,02	0,81	0,22	0,02	C-6
Oxid	286,4	0,45	0,07	0,01	0,43	0,24	0,05	C-7
SiC	99,7	0,78	0,41	0,02	1,27	0,84	0,1	Si-1
SiC	100,95	0,06	0,03	0	0,22	0,15	0,01	Si-2
Oxid	101,9	0,06	0,03	0	0,14	0,12	0,04	Si-3
Oxid	102,9	0,02	0,01	0	0,06	0,05	0	Si-4

Tab.9: Intensitäten der verschiedenen Bindungsenergien relativ zu C-5 (Graphit) bei SiC Schichten mit 0V und 1500V Bias gesputtert.

Tab.9 zeigt die Intensitäten der verschiedenen Bindungsenergien relativ zu C-5 (Graphit) bei SiC Schichten, die mit 0V und 1500V Bias gesputtert wurden. C-3 ist nach den Literaturdaten (Tab.4 u.5) eindeutig dem SiC zuzuordnen. Die Bindung C-4 in der Tabelle bezeichnet mit MSC (metastabiler Si beeinflusster C-Zustand), tritt im Gegensatz zu TiC sowohl bei 0V wie auch bei 1500V auf und zwar in den gleichen Verhältnissen zu C-3, wie auch mit den gleichen Winkelabhängigkeiten, die wiederum mit der Winkelabhängigkeit von Si-1 übereinstimmt. Dies könnte den Schluß zulassen, daß es sich hierbei auch ähnlich den C-1 und C-2 Bindungen des TiC um eine Bindungsenergie handelt, die dem SiC zuzuordnen wäre. Jedoch läge ihre Bindungsenergie im Vergleich zu Literaturdaten um ca. 0,5 eV höher. Es könnte sich deswegen auch um (strahlen)geschädigtes SiC /149/ handeln, jedoch wäre hierbei zu erwarten, daß die Menge mit steigendem Ionenbeschuß durch Defekte zunimmt, was sie aber nicht tut. Es dürfte sich deswegen ähnlich der Verbindung C-4 (MTC) bei der TiC Schicht um eine neue metastabile C-Verbindung handeln. Der derartig gebundene Kohlenstoff dürfte um SiC-Bereiche herum angeordnet sein, die keine Fernordnung besitzen. Da die Bindungsenergien von MSC wie auch von MTC 283,4 eV betragen, ist die Beeinflussung der C-Zustände durch die Metallatome im Korninneren sehr gering. Die Menge dieser metastabilen Kohlenstoffzustände ist für 0V und 1500V Bias identisch, da das Verhältnis von Si:C für beide Varianten 1,01 (Abb.66) beträgt. Bei den TiC-Schichten verringert der Ionenbeschuß beim Aufwachsen den C-Gehalt der Schichten, weswegen die Menge der neuen C-Zustände (C-4) abnimmt. Bei TiC äußert sich dies auch in einer Abnahme der Beschichtungsrate im Gegensatz zu den SiC Schichten, bei denen die Beschichtungsrate in

Abhängigkeit der Biasspannung annähernd konstant ist (Abb.64).

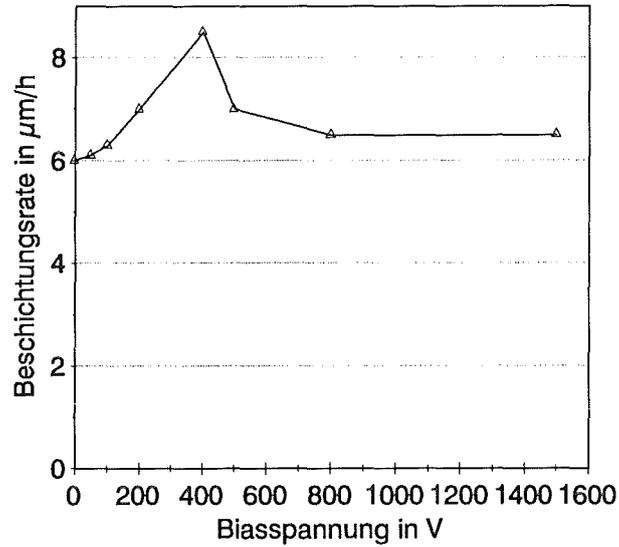


Abb.64 : Beschichtungsrate von SiC Schichten in Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung beim Beschichten.

In den SiC-Schichten ändern sich auch die mechanischen Eigenschaften (Härte) (Abb.65) mit steigendem Ionenbeschuss beim Aufwachsen nicht wesentlich, was den o.g. Schluß bestätigt, daß die MTC Phase beim TiC maßgeblich für die Eigenschaften verantwortlich ist und als Bindephase auftritt.

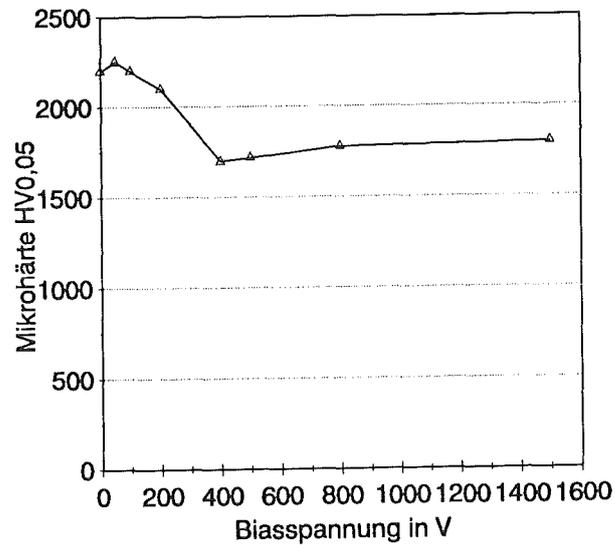


Abb.65: Mikrohärte von SiC Schichten in Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung beim Beschichten

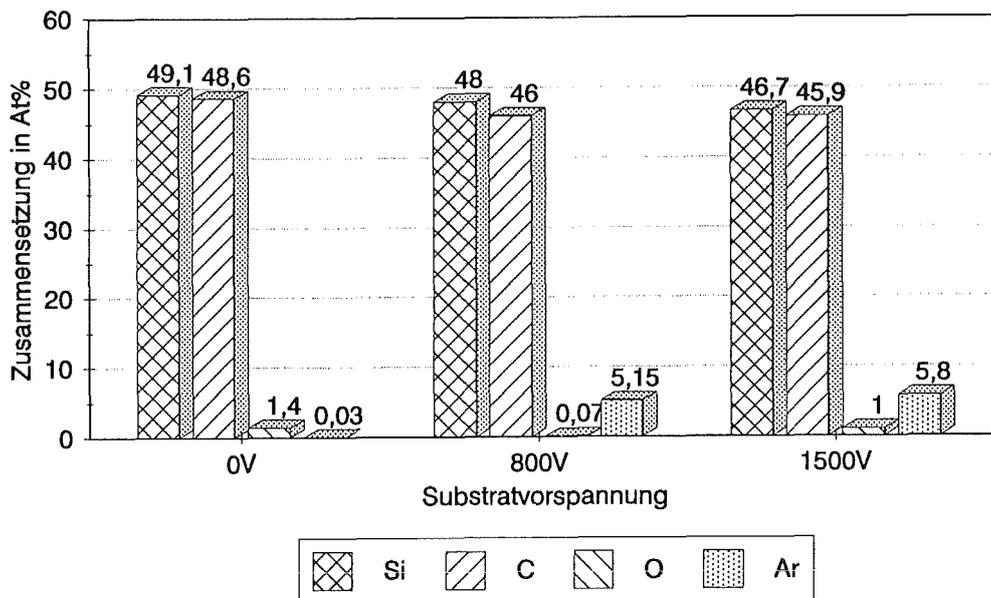


Abb.66: Zusammensetzung von SiC Schichten in Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung beim Beschichten.

Die Bindungsenergie C-5 entspricht wie bei den TiC Schichten Graphit. Die Bindungen Si-1 und Si-2 entsprechen SiC, wobei Si-2 als geschädigtes SiC /149/ angesehen werden kann. C-6, C-7, Si-3 und Si-4 werden in guter Übereinstimmung mit der Literatur als Oxidbindungen identifiziert. Im Gegensatz zu den TiC Schichten, bei denen Ti-3 und Ti-4, also die oxidischen Ti-Verbindungen, ca. 40% der Gesamtintensität der  $Ti_{2p_{3/2}}$  Linie ausmachen, liegt bei den SiC Schichten der Anteil von Si-3 und Si-4 (Si-O Bindungen) bei 10-25% der Gesamtintensität der Si 2p Linie. SiC besitzt also in Übereinstimmung zu den Meßergebnissen der Mikrosonde (Abb.66) einen geringeren O-Anteil als die TiC Schichten.

Zusammenfassend läßt sich für die untersuchten amorphen SiC-Schichten sagen, daß sie aus amorphen SiC-Agglomeraten bestehen, die durch einige Lagen C voneinander getrennt sind. Diese kohlenstoffreiche Grenzflächenphase findet sich sowohl bei Schichten, die mit und ohne Ionenbeschuß abgeschieden wurden.

## TiC/SiC 50%.50% Schichten

Abb.67 zeigt die Feinscans verschiedener Bindungsniveaus von TiC/SiC 50:50 Schichten jeweils für eine kristalline (1500V Bias) und eine amorphe (0V Bias) Schicht.

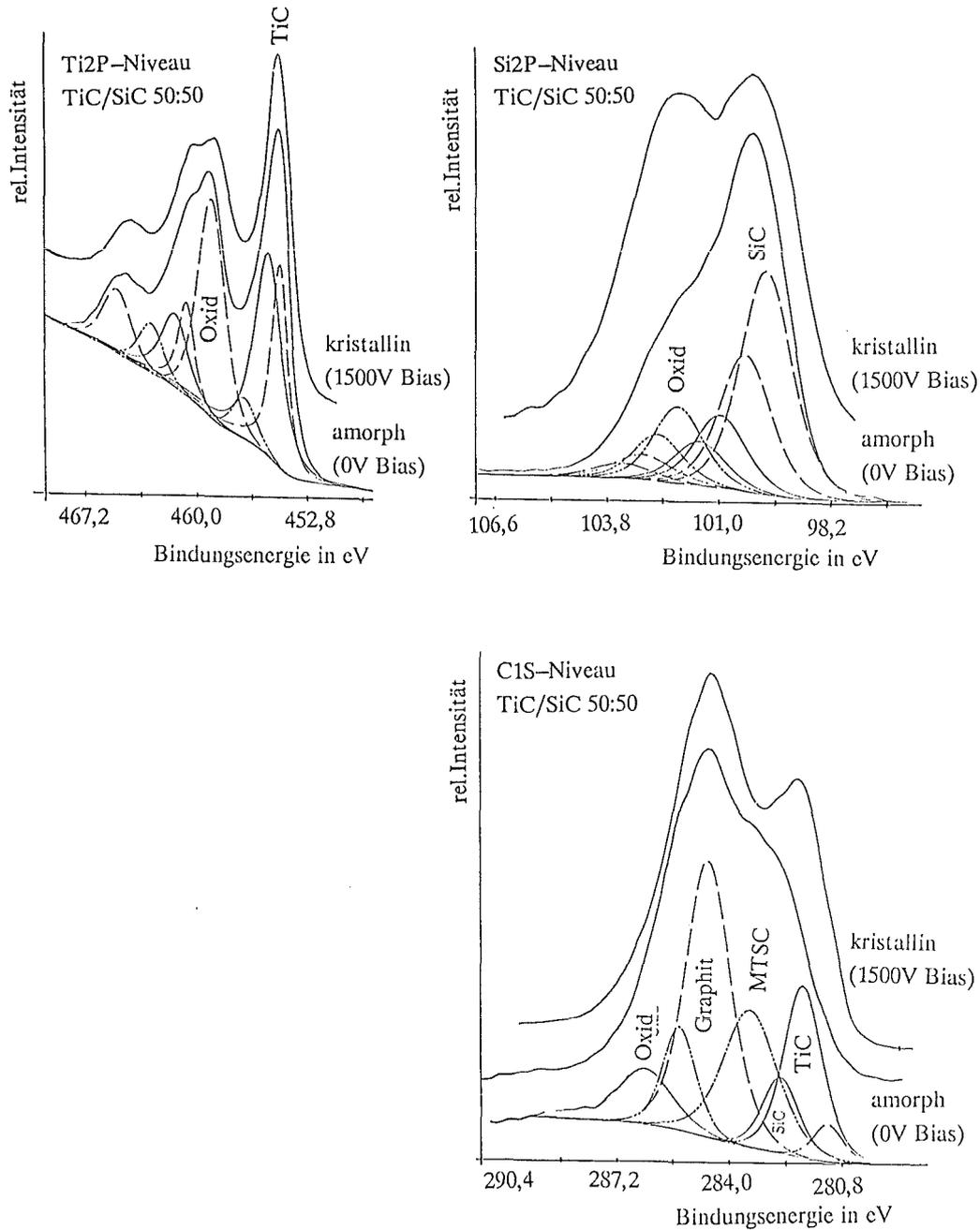


Abb.67: Feinscans verschiedener Bindungsniveaus von TiC/SiC 50:50 Schichten jeweils für eine kristalline (1500V Bias) und eine amorphe (0V Bias) Schicht. (Die eingezeichneten Fits gehören jeweils zu den kristallinen Schichten)

Verbindung	eV	0V Bias			1500 V Bias			Nummer
		10Grad	40Grad	70Grad	10Grad	40Grad	70Grad	
TiC	281,2	0,05	0,02	0	0,09	0,06	0	C-1
TiC	281,9	0,28	0,17	0,04	0,54	0,34	0,02	C-2
SiC	282,4	0,24	0,17	0	0,22	0,11	0	C-3
MTSC	283,4	0,84	0,51	0,16	0,59	0,51	0,09	C-4
Graphit	284,58	1	1,21	0,78	1	1,3	0,73	C-5
Oxid	285,4	0,26	0,35	0,22	0,27	0,33	0,1	C-6
Oxid	286,4	0,19	0,21	0,12	0,23	0,22	0,02	C-7
SiC	99,7	0,4	0,24	0,05	0,23	0,19	0,06	Si-1
SiC	100,95	0,13	0,1	0,04	0,11	0,09	0,03	Si-2
Oxid	101,9	0,13	0,1	0,07	0,16	0,15	0,1	Si-3
Oxid	102,9	0,05	0,05	0,02	0,09	0,07	0,03	Si-4
TiC	454,45	0,26	0,13	0,03	0,43	0,21	0,02	Ti-1
TiC	455,4	0,4	0,21	0,02	0,67	0,34	0,02	Ti-2
Oxid	456,9	0,06	0,04	0,01	0,1	0,06	0	Ti-3
Oxid	458,7	0,37	0,26	0,15	0,5	0,36	0,07	Ti-4

Tab.10: Intensitäten der verschiedenen Bindungen relativ zur C-5 (Graphit) Linie bei TiC/SiC 50:50 Schichten mit 0V und 1500V Bias.

Tab.10 zeigt die Intensitäten der verschiedenen Bindungen relativ zur C-5 (Graphit) Linie bei TiC/SiC 50:50 Schichten mit 0V und 1500V Bias. In diesen Schichten wurden keine Ti-Si Wechselwirkungen gefunden. Dies ist nicht verwunderlich, da in einem kfz Ti-Si-C Mischkristall Si, da es kleiner ist als Ti aber größer als C ist, auf Ti Plätzen sitzen müßte. Jedes Metallatom in einem solchen Gitter besitzt nur C-Atome als nächste Nachbarn. Aus diesem Grund dürften Ti-Si-Bindungen nur äußerst schwach vorhanden sein. Sie könnten nur entstehen, wenn sich durch Gitterfehler Si auf C -Plätzen befände. Der Abstand von einem Ti-Atom zum nächsten Si-Atom wäre dann aber  $\sqrt{2}$  \* (Abstand von Ti zu C). Außerdem ist die Karbidbindung, da sie kovalent ist, sehr stark gerichtet. Aus diesem Grund dürften solche Wechselwirkungen keinen Beitrag zum Bindungsenergiespektrum liefern. Die Tatsache, daß keine Ti-Si Bindungen in den TiC/SiC 50%:50% Schichten gefunden wurden, kann demnach nicht als Indiz dafür gewertet werden, daß die Schichten nicht einphasig kfz sind.

Jedoch wurden im weiteren auch keine neuen Bindungszustände gefunden, wobei etwa C-Zustände zwischen den C-Bindungen für SiC und TiC liegen. Dies müßte aber bei einem Ti-Si-C Mischkristall der Fall sein. Die gefundenen Bindungszustände sind aber in kristallinem TiC oder amorphem SiC enthalten. Es findet sich sowohl bei der röntgenamorphen sowie kristallinen TiC/SiC Schicht der Bindungszustand C-4 (MTSC:

metastabiler Ti und Si beeinflusster C-Zustand). Das Verhältnis von C-4 : (C-1 + C-2 + C-3) bei der amorphen Schicht beträgt 1,55 (zum Vergleich: C-4 : C-3 bei SiC = 1,2; C-4 : C-1 + C-2 bei TiC = 1,17). Hier sind also mehr metastabile neue C-Zustände vorhanden. Dies dürfte daran liegen, daß diese Schicht röntgenamorph ist und somit keine Fernordnung besitzt, was die Anzahl nächster Nachbarn abnehmen läßt. Dies wird in Abb.68 anhand der Abnahme der Koordinationszahl für TaC mit fallender Clustergröße gezeigt.

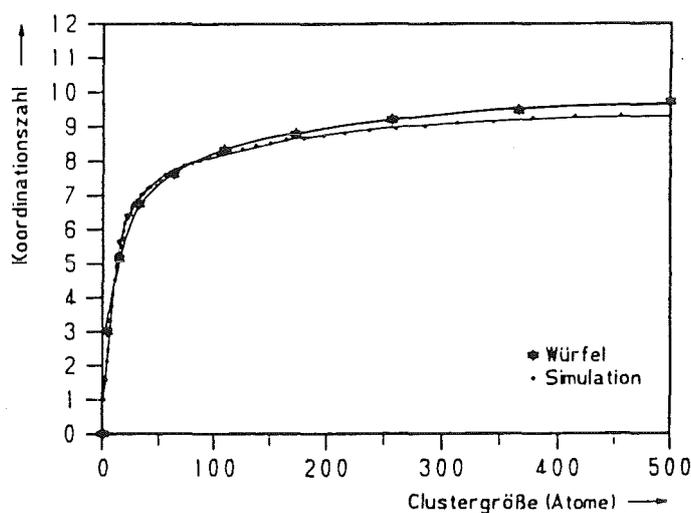


Abb.68: Koordinationszahl von TaC in Abhängigkeit der Clustergröße /156/.

Unter Ionenbeschuß von 1500V sinkt das o.g. Verhältnis auf 0,76 ab. Dies könnte analog zur TiC Schicht bedeuten, daß die Ti beeinflussten C-Bindungen verschwinden bzw. bevorzugt abgesputtert werden. Auch bei dieser Schicht sinkt die Sputterrate mit Ionenbeschuß (vgl. Abb.23). Der höhere Anteil der C-4 Bindung bei der amorphen Probe resultiert aus dem höheren C-Anteil in dieser Schicht im Vergleich zur kristallinen Schicht (vgl. Abb.28). Im weiteren ist der Aufbau zur Oberfläche der Schicht analog zu TiC und SiC Schichten. Zur Oberfläche hin werden zunehmend Oxide gebildet und der oberste nm besteht aus Graphit.

Als Schlußfolgerung dieser Untersuchungen, die im Gegensatz zu Röntgenbeugungsuntersuchungen auch amorphe Volumenphasen und Grenzflächenphasen berücksichtigen kann folgendes Modell für die TiC/SiC 50%:50% Schichten abgeleitet werden.

**1) amorphe TiC/SiC (50mol%:50mol%) Schichten:**

Die Schichten bestehen aus zwei verschiedenen Schichtbereichen: Einer Ti-reichen und einer Si-reichen Carbidphase, die jeweils keine Fernordnung besitzt. Diese amorphen Agglomerate sind in eine Kohlenstoffphase eingebettet. Dafür spricht, daß die Schichten sowohl bei Röntgenbeugungsuntersuchungen, wie auch bei Elektronenbeugungsuntersuchungen amorph erscheinen. Im weiteren sind alle in den Schichten vorhandenen Bindungen entweder in TiC oder SiC Schichten vorhanden. Andere Bindungszustände, wie sie für eine homogene (statistische Atomverteilung) Mischung aus Ti, Si und C zu erwarten wären, existieren nicht.

**2) kristalline TiC/SiC (50mol%:50mol%) Schichten:**

Diese Schichten bestehen wiederum aus zwei verschiedenen Schichtbereichen: Einer kristallinen TiC Phase und einer Si-reichen Carbidphase ohne Fernordnung, die von einer Kohlenstoffschicht umgeben ist. Für dieses Modell spricht, daß in den Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen kfz-TiC Kristallite erscheinen, deren Gitterparameter nicht durch eingebettetes Si verkleinert wird. Im weiteren sind alle in den Schichten vorkommenden Bindungen entweder in kristallinen TiC- oder in amorphen SiC-Schichten enthalten.

Da keine Schichten der Zusammensetzung TiC/SiC 80:20 mit XPS gemessen wurden, von denen nachgewiesen wurde, daß bei ihnen ein Ti-Si-Mischkarbid existiert, ist nicht gesichert, daß das Fehlen einer neuen Bindungsenergie (mit einem Wert zwischen der Bindungsenergie für Kohlenstoff im SiC und TiC) ein eindeutiges Indiz dafür ist, daß Si nicht Ti im Gitter substituiert. Die Strukturbestimmung muß sich deswegen in erster Linie auf die Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen stützen. Jedoch spricht die Tatsache, daß alle angewandten Methoden zur Strukturbestimmung auf die gleiche Modellvorstellung führen, dafür, daß die XPS-Messungen zu plausiblen Modellvorstellungen führen.

## 5.2. Schichteigenschaften

### 5.2.1. Härte

#### 5.2.1.1 Mikrohärte bei Raumtemperatur

Die Messung von Mikrohärten nach dem Vickersverfahren führt bei Schichten bei Härten oberhalb von 2000 HV zu großen Schwierigkeiten, da die Eindruckdiagonalen zunehmend kleiner werden und so Meßfehler an Gewicht zunehmen. Dies belegen z.B. die Fehlerbreiten in folgendem Diagramm Abb.69.

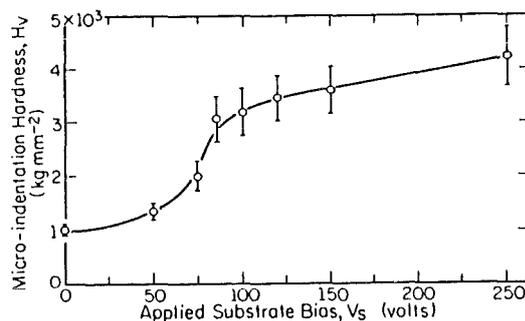


Abb.69: Vickersmikrohärte von  $(\text{Ti}_{0,5}, \text{Al}_{0,5})\text{N}$  Schichten als Funktion der angelegten Biasspannung /72/

Trotz aller Unsicherheiten zeigt sich deutlich die Tendenz, daß PVD-Schichten aufgrund von Druckeigenspannungen, sehr hoher Versetzungsdichte bzw. starker Texturen härter sein können als die vergleichbaren Materialien als kompaktes Material. Folgende Tabelle belegt dies anhand von Literaturwerten und selbst gemessenen Härten (Tab.11).

	PVD Schichten		kompaktes Material	
	0,2 Pa Argondruck			
	11,3W/cm <sup>2</sup>			
TiN	2150	/169/	2100	/110/
	2400			
TiC	3100	/169/	2800	/110/
	2950			
SiC	2200		2600	/110/

Tab.11: Härten (HV0,05) von einigen binären Hartstoffen und Hartstoffschichten (eigene Messungen und Literaturdaten)

Abb.70 zeigt die Abhängigkeit von Mikrohärtewerten von der Valenzelektronenkonzentration (VEK).

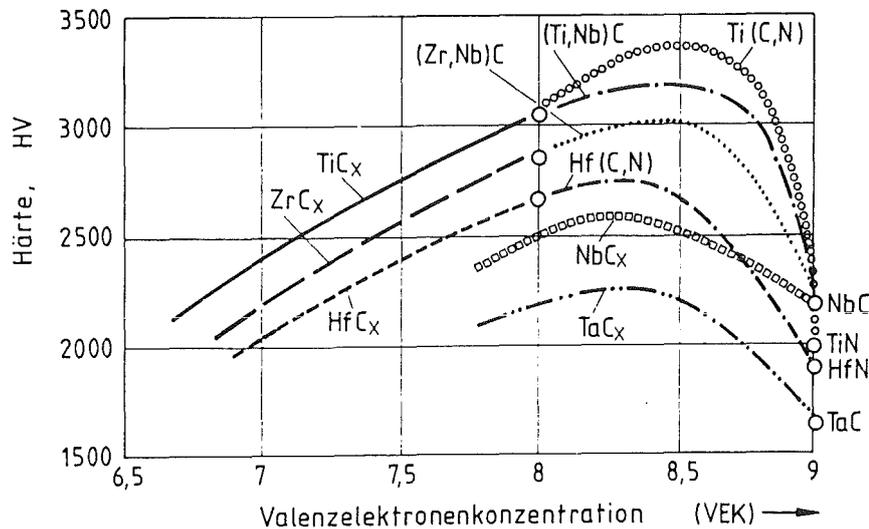


Abb.:70 Abhängigkeit der Härtewerte HV einiger binärer und ternärer Carbide von der Valenzelektronenkonzentration VEK nach /3/.

Hier wird deutlich, daß maximale Härten bei ca. VEK=8,4 auftreten. Im System Ti–Si–C ist keine Variation der VEK durch Stöchiometrieänderungen möglich. Jedoch haben wie Abb.69 zeigt Herstellungsparameter einen großen Einfluß auf die einstellbaren Härtewerte.

–Abscheidung mit und ohne Ionenbeschuß

Die gemessenen Härtewerte von Schichten der Zusammensetzung TiC,TiN/SiC 50:50 zeigen eine deutliche Zunahme mit der angelegten Biasspannung bis zu 1500V. Oberhalb dieser Spannung nimmt die Härte wieder ab. Die N–haltigen Schichten besitzen im Bereich von 500V – 1200V zum Teil deutlich höhere Härten als die N–freien. Hier spielt offenbar der Grad der Kristallisation bzw. der Vorzugsorientierung eine große Rolle (vgl.Röntgenbeugungsuntersuchungen Kap.4.1.4.1). Schichten der Stöchiometrie TiC/SiC 80:20 liegen im Bereich 0–400V auf sehr hohem Niveau, wogegen die Härte von TiN/SiC 80:20 von sehr niedrigen Werten bei 0V auf ca. 2500 HV bei 500V Bias ansteigt. Hier scheint offenbar die Mikrostruktur (vgl.Kap.4.1.3) mit offenen Stengelkorngrenzen bei kleinem Ionenbeschuß solch geringe Härtewerte zu bedingen. Auffällig ist, daß die TiC/SiC 80:20 Schichten die höchsten Härten liefern (Abb.71). Hierbei macht sich der

Einfluß der kovalenten Bindungen des TiC im Vergleich zum mehr heteropolar gebundenen TiN bemerkbar. Oberhalb von 500V Bias fallen die Härten deutlich ab, was auf einen Verlust an Kristallinität bzw. Vorzugsorientierung zurückzuführen ist.

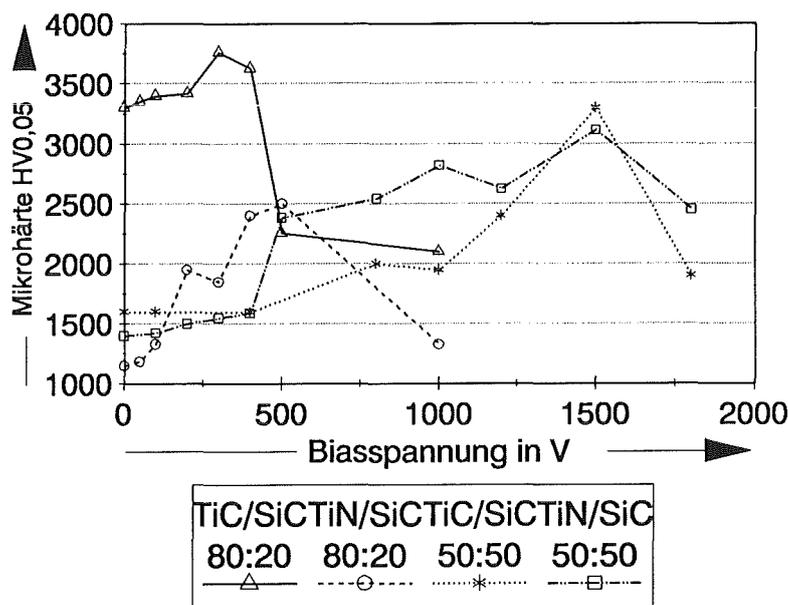


Abb.71: Mikrohärte von TiC/SiC bzw. TiN/SiC Schichten in Abhängigkeit der angelegten Biasspannung

–Abscheidung bei erhöhten Temperaturen

Schichten, die bei erhöhten Temperaturen abgeschieden wurden zeigen Härtemaxima bei ca. 900°C. Oberhalb dieser Temperatur fallen die Härten, aufgrund von Co-Diffusion in die Schicht stark ab. Auch hier bildet die Zusammensetzung TiC/SiC 80:20 eine Ausnahme, da schon ohne Substratbeheizung sehr hohe Härten erzielt werden, die mit zunehmender Abscheidetemperatur abnehmen (Abb.72).

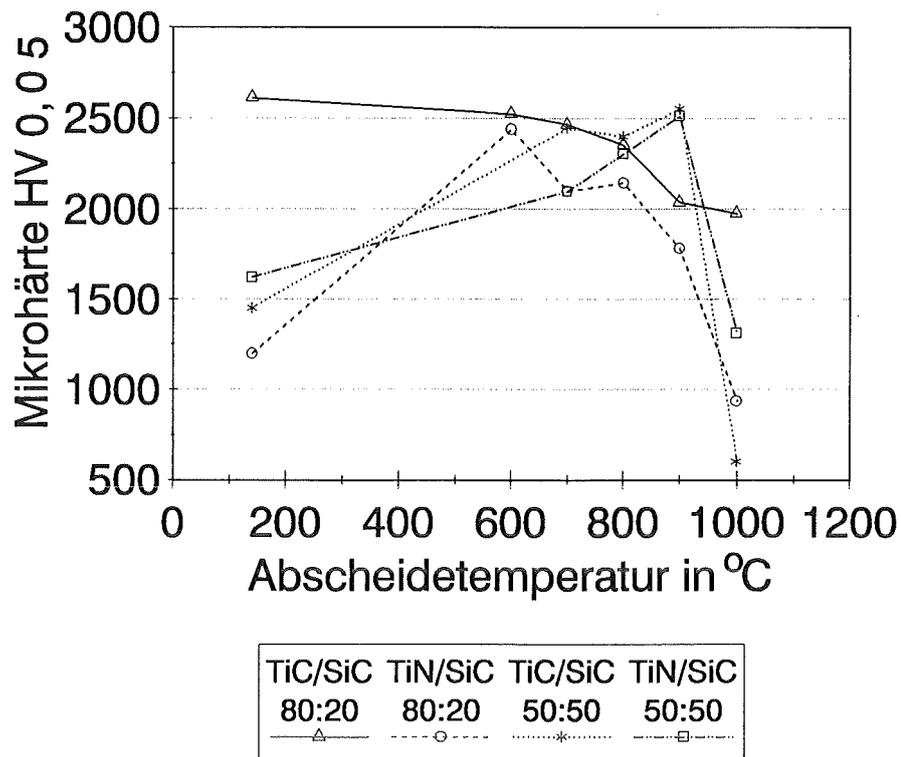


Abb.72: Mikrohärten von TiC/SiC und TiN/SiC Schichten verschiedener Stöchiometrien in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur

–Wärmebehandlung amorph abgeschiedener Schichten

Schichten der Zusammensetzung TiC bzw TiN/SiC 50:50, die auf WC–Co Hartmetallen abgeschieden wurden, zeigen mit steigender Glühtemperatur zunächst einen Härteabfall um ab ca. 1100 °C deutlich an Härte zuzunehmen.

Der Härteabfall ist bedingt durch Diffusion des Si in das WC–Co Substrat, was durch Augermessungen an Querschliffen belegt wird. Der anschließende Härteanstieg wird durch ein vollständiges Auskristallisieren von TiC verursacht, wobei Si und N vollständig aus der Schicht herausdiffundieren (vgl.Abb.73 u. 74).

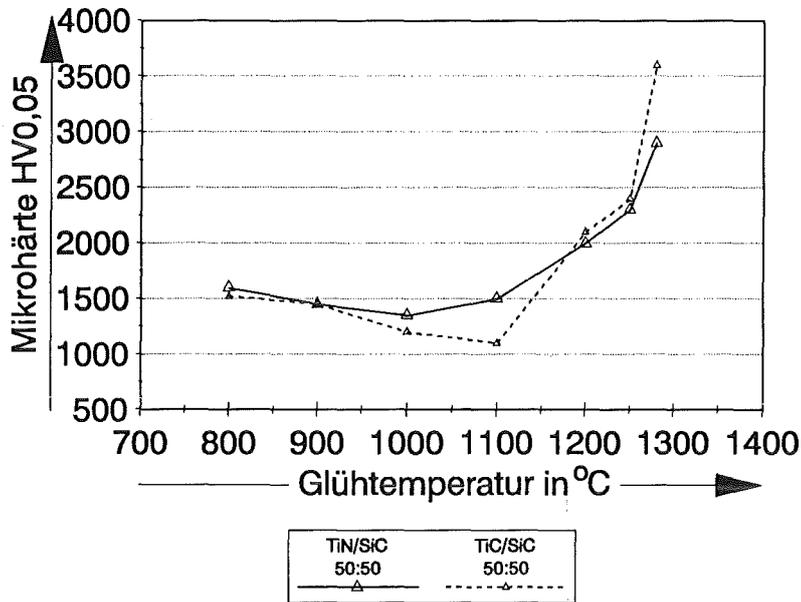


Abb.73: Mikrohärtigkeit von amorph abgeschiedenen TiC/SiC 50:50 bzw. TiN/SiC 50:50 auf WC-Co Hartmetallen in Abhängigkeit von der Glühtemperatur (Haltezeit 4h, Vakuum  $10^{-6}$  mbar).

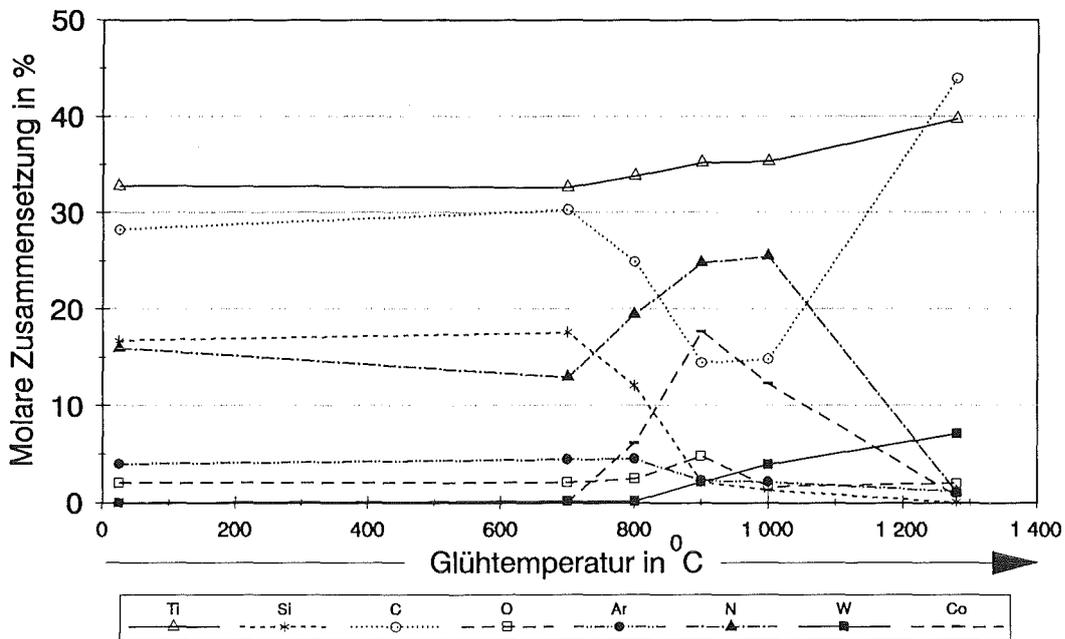


Abb.74: Zusammensetzung von amorph abgeschiedenen TiN/SiC 50:50 Schichten nach einer Glühbehandlung in Abhängigkeit von der Glühtemperatur (Haltezeit 4h, Vakuum  $10^{-6}$  mbar).

Ob dieser Effekt der Härtesteigerung technologisch nutzbar gemacht werden kann, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Um die Zusammensetzung der Schichten nicht zu ändern, wurden die Glühversuche auf Si-Waferplatten durchgeführt. Versuche auf TiC, B<sub>4</sub>C, SiC und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden nicht weiter verfolgt, da die Schichten beim Glühen stark zum Abplatzen neigen. Es zeigte sich, daß die Schichten nach Glühungen bis 1200°C auf Si-Substraten deutlich an Härte zugenommen haben (Abb.75). Der Härteanstieg ist vermutlich auf ein Auskristallisieren von TiC bzw. TiN Körnern (vgl. Kap. Röntgenbeugungsuntersuchungen) zurückzuführen. Bis 64h Glühdauer war die Härte proportional der Haltezeit (Abb.76 und Abb.77); es konnte kein Optimum gefunden werden.

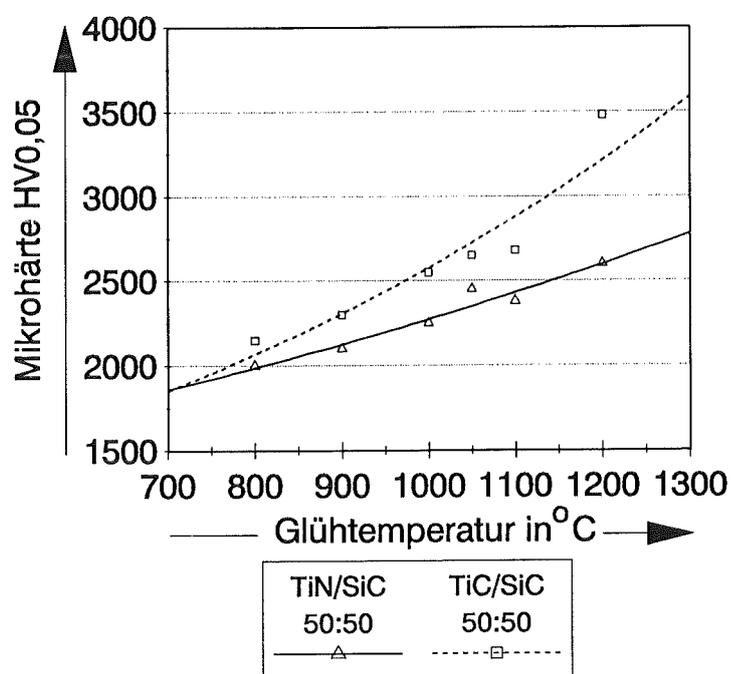


Abb.75: Mikrohärten von amorph abgeschiedenen TiC/SiC 50:50 und TiN/SiC 50:50 Schichten auf Si nach Glühung in Abhängigkeit von der Glüh-Temperatur bei 2h Haltezeit.

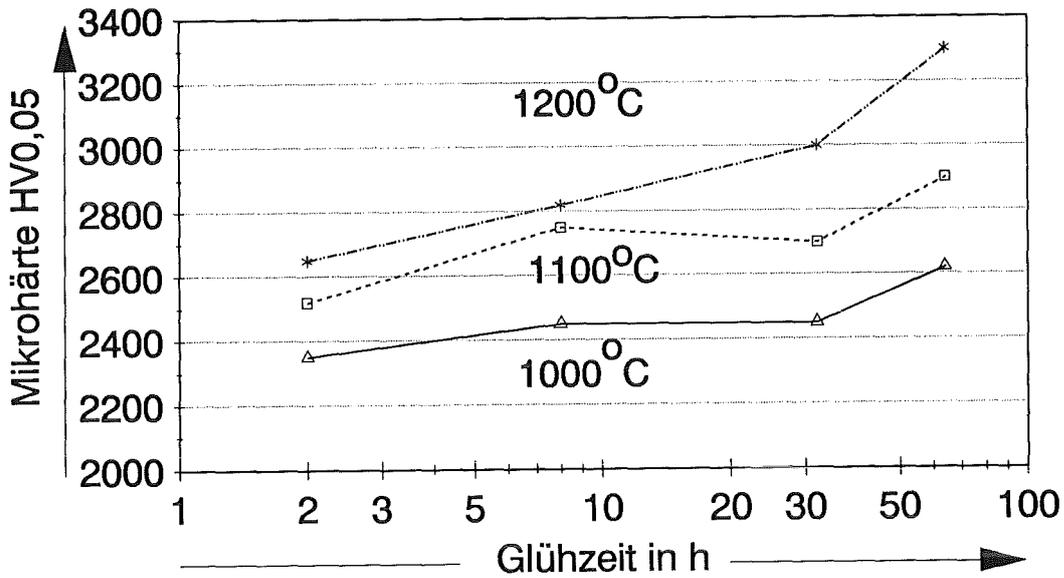


Abb.76: Mikrohärten von amorph abgeschiedenen TiN/SiC 50:50 Schichten auf Si nach Glühung in Abhängigkeit von den Haltezeiten für verschiedene Glühtemperaturen.

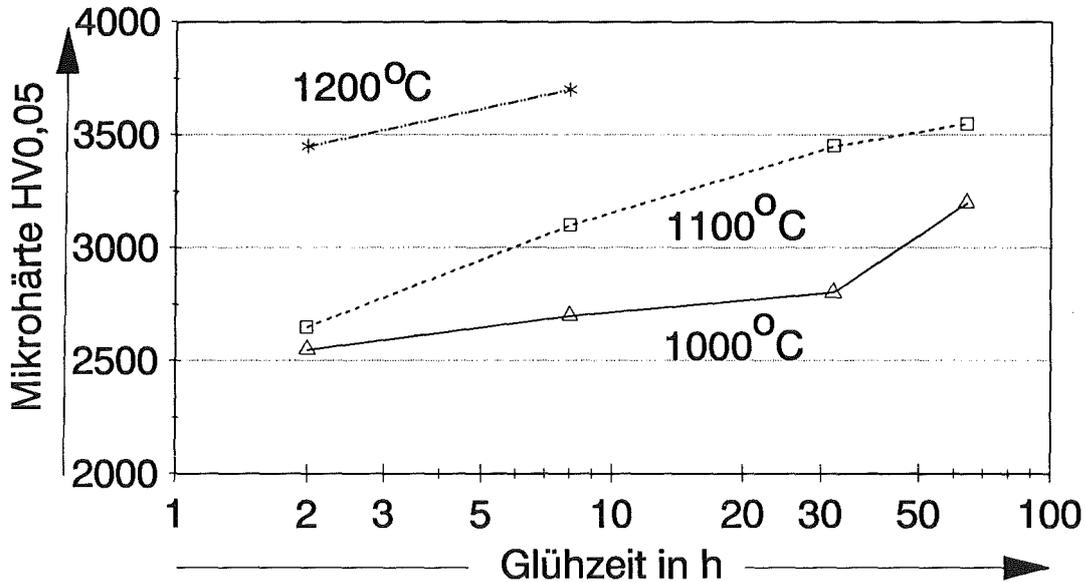


Abb.77: Mikrohärten von amorph abgeschiedenen TiC/SiC 50:50 Schichten nach Glühung in Abhängigkeit von den Haltezeiten für verschiedene Glühtemperaturen.

### 5.2.1.2 Mikrohärtete bei Temperaturen bis 1000°C

An ausgewählten Proben wurde die Mikrohärtete bis zu Temperaturen von 1000°C gemessen. Bei den TiN/SiC 50:50 Schichten zeigt sich, daß die Raumtemperaturhärten deutliche Unterschiede je nach Herstellungsbedingungen und damit Kristallinität bzw. Texturierung aufweisen. Dies gilt auch für Proben der Zusammensetzung TiN/SiC 80:20. Für die TiN/SiC 50:50 Proben nähern sich die Härtewerte ab ca. 400°C stark an und erreichen bei 1000°C identische Werte, wogegen die Proben der Zusammensetzung 80:20 erst ab 800°C Härten vergleichbarer Größen zeigen. Dieses Ergebnis läßt die Schlußfolgerung zu, daß bei Raumtemperatur bzw. niedrigen Temperaturen die Mikrostruktur einen bedeutenden Einfluß auf Schichthärten hat, bei hohen Temperaturen jedoch nur der Bindungscharakter eine Rolle spielt. Dies würde weiterhin bedeuten, daß die TiN/SiC 50:50 Schichten aufgrund ihres höheren SiC-Anteils und ihrer höheren Warmhärte einen höheren kovalenten Bindungsanteil besitzen als die TiN/SiC 80:20 Schichten. In so eindeutiger Weise kann das Ergebnis nicht auf die TiC/SiC Schichten übertragen werden. Jedoch sind auch hier die Unterschiede in der Härte bei hohen Temperaturen geringer als bei Raumtemperatur. Besonders deutlich wird dies für die beiden Proben der Zusammensetzung TiC/SiC 50:50 mit 0V Bias bzw. 1500V Bias. Bei Raumtemperatur besteht ein Unterschied von ca. 2000 HV<sub>0,05</sub>, wogegen bei 1000°C nur noch eine Differenz von 500 HV vorhanden ist, jedoch die Schicht, die mit 0V Bias abgeschieden wurde, die Härtere ist. Für dieses Verhalten konnte aufgrund von Röntgenbeugungsuntersuchungen kein Grund gefunden werden, da röntgenographisch kein Unterschied zwischen Proben vor und nach Mikrowarmhärtemessungen bestand. Dies konnte auch nicht erwartet werden, wenn man bedenkt, daß Glühversuche erst oberhalb von 1000°C und 8h Haltezeit sichtbare Kristallisation hervorrufen konnten. Bei den Mikrowarmhärtemessungen ist die Haltezeit bei 1000°C kleiner als 30 Minuten. Die reine TiC-Schicht besitzt über den gesamten Temperaturbereich die höchste Härte. Da nun zu erwarten wäre, daß der stark kovalente Bindungsanteil des SiC zu hohen Warmhärten führen würde, kann geschlossen werden, daß die TiC/SiC und TiN/SiC Schichten eine weiche Matrix besitzen, die vor allem die Härte bei hohen Temperaturen auf niedrige Werte drückt.

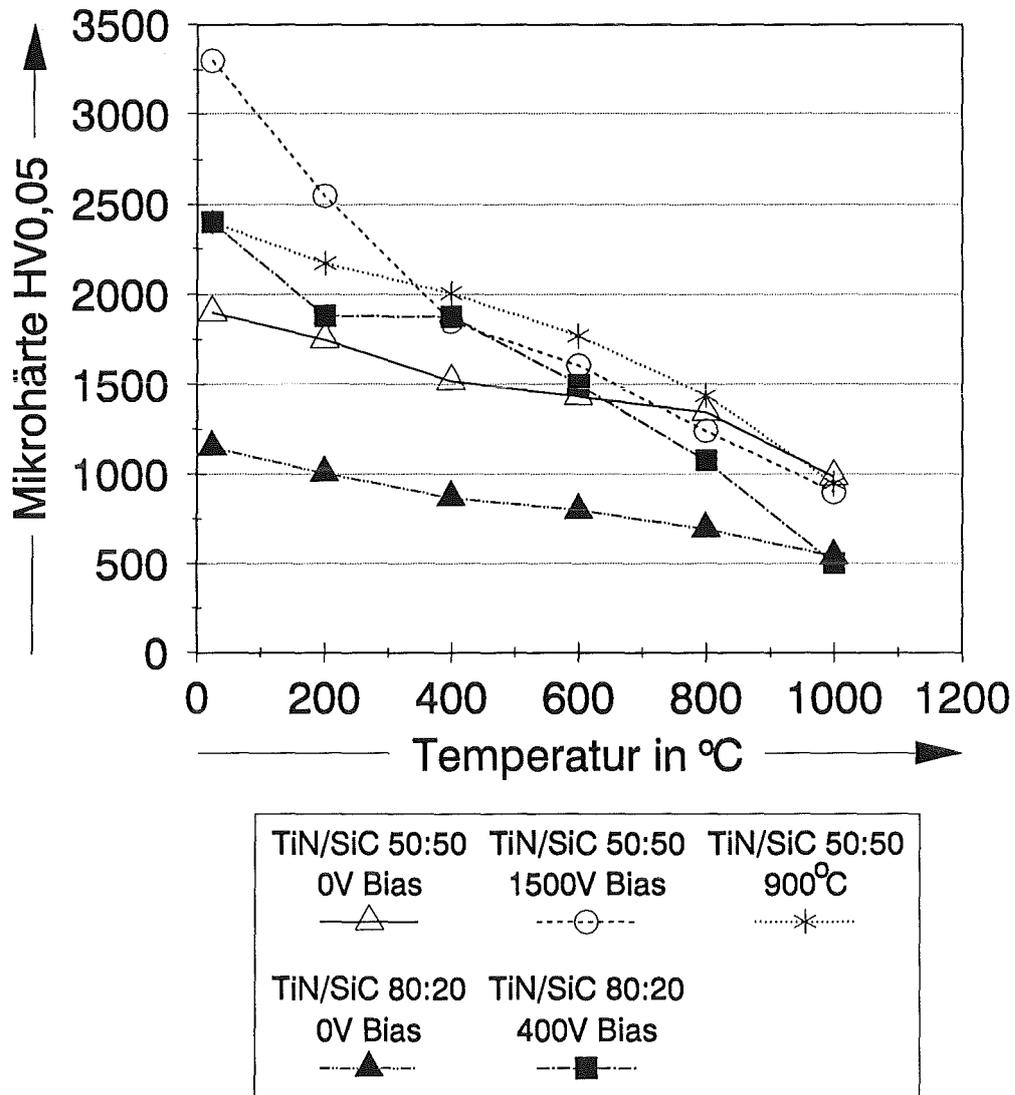


Abb.78: Mikrowarmhärte von TiN/SiC Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie für verschiedene Herstellungsparameter und einer TiN-Vergleichsschicht

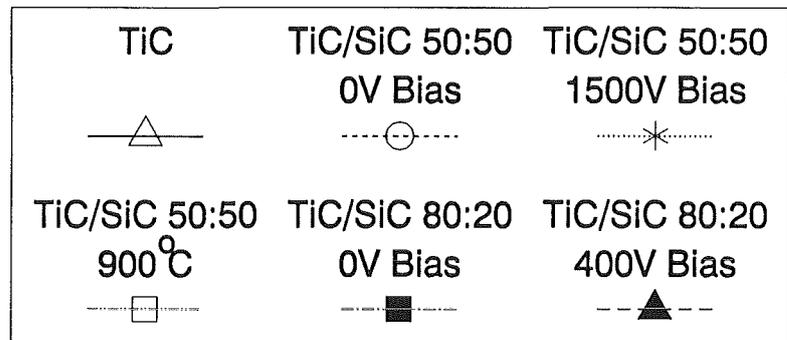
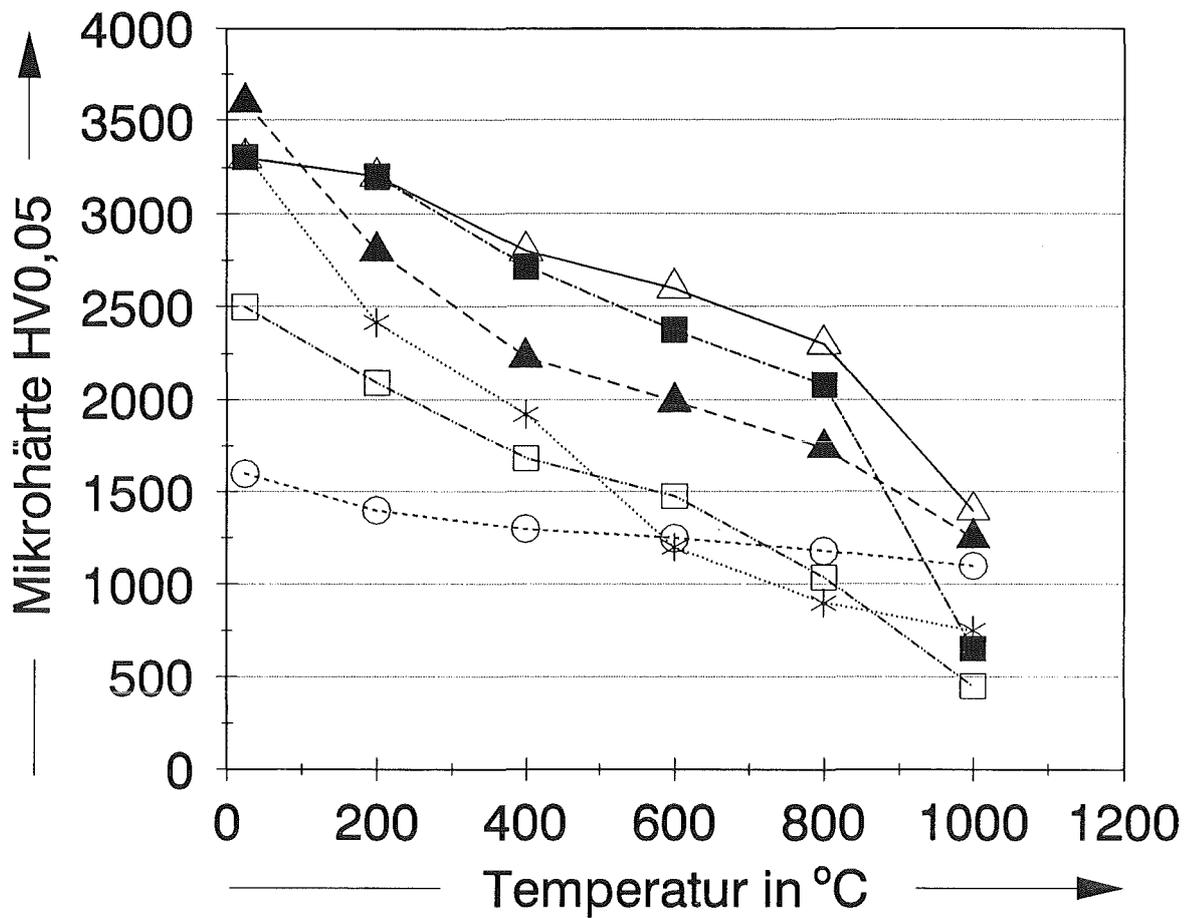
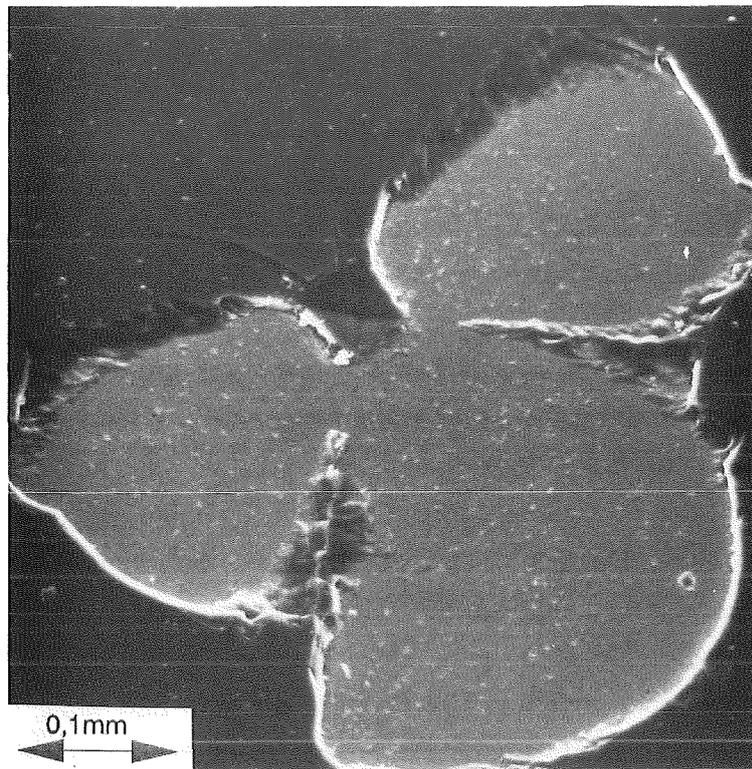


Abb.79: Mikrowarmhärte von TiC/SiC Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie für verschiedene Herstellungsparameter und einer TiC-Vergleichsschicht.

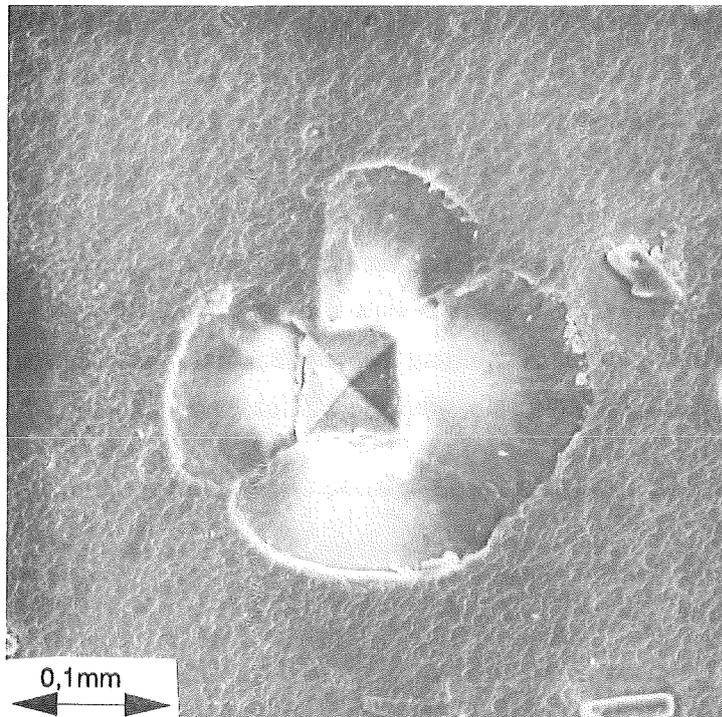
## 5.2.2 Zähigkeit

### –Palmqvistmethode

Die Reißfähigkeit bzw. die Reißwiderstände der in dieser Arbeit untersuchten Schichten sollte anhand der Palmqvistmethode /115//116//117/ beurteilt werden. Dazu war es nötig, Vickershärteeindrücke mit Lasten zwischen 10N und 100N in die Schichten einzubringen. Aufgrund der starken plastischen Verformung kommt es in den Ecken der Eindrücke zu Reißbildungen aufgrund von Spannungsüberhöhungen. Dieses Verfahren ist besonders zur Bestimmung der Zähigkeit von Hartmetallen geeignet. Um der starken plastischen Verformung der Hartmetalle folgen zu können, benötigen die Schichten eine ausreichende Haftfestigkeit. Da dies offensichtlich für die SiC-haltigen Schichten nicht gegeben ist, wie eigene Untersuchungen an weiteren kovalenten Schichtsystemen ergänzend bestätigen, platzten die Schichten beim Einbringen der Eindrücke großflächig ab (Abb. 80 und 81). So war es nicht möglich, für Proben, die mit und ohne Ionenbeschuss abgeschieden wurden, Reißfähigkeiten nach Palmqvist anzugeben. Ausschließlich Proben, die auf beheizten Substraten abgeschieden wurden, konnten so gemessen werden, da ihre Haftung möglicherweise durch Diffusion ausreichend war. Für TiC/SiC 50:50 Schichten abgeschieden bei 700°C bzw. 800°C ergeben sich Werte für den Reißwiderstand von 221 N/mm bzw. 214 N/mm. Nur für TiN/SiC 50:50 und TiC/SiC 80:20 Schichten, die auf beheizte Substraten abgeschieden wurden, sind die Reißwiderstände über einer Temperaturvariation darstellbar (Abb.82). Reines SiC konnte wegen starker Abplatzungserscheinungen nicht gemessen werden; der Wert für TiC (0,2Pa, 500W) wurde zu 580 N/mm gemessen. Bei TiN Schichten traten bis zur maximal möglichen Last von 100N keine Palmqvistrisse auf. Es zeigt sich, daß die Palmqvistmethode nur für bestimmte metallische Hartstoffschichten vernünftig anwendbar ist. Bei Schichten mit zu hohem kovalenten Bindungsanteil versagt sie, weil die Schichthaftung zu gering ist.



**Abb.80:** Versagen bei einem Vickerseindruck von 20N an einer TiC/SiC 50:50 Schicht gesputtert mit 0V Bias.



**Abb.81:** Versagen bei einem Vickerseindruck von 30N an einer TiC/SiC 50:50 Schicht gesputtert mit 1500V Bias.

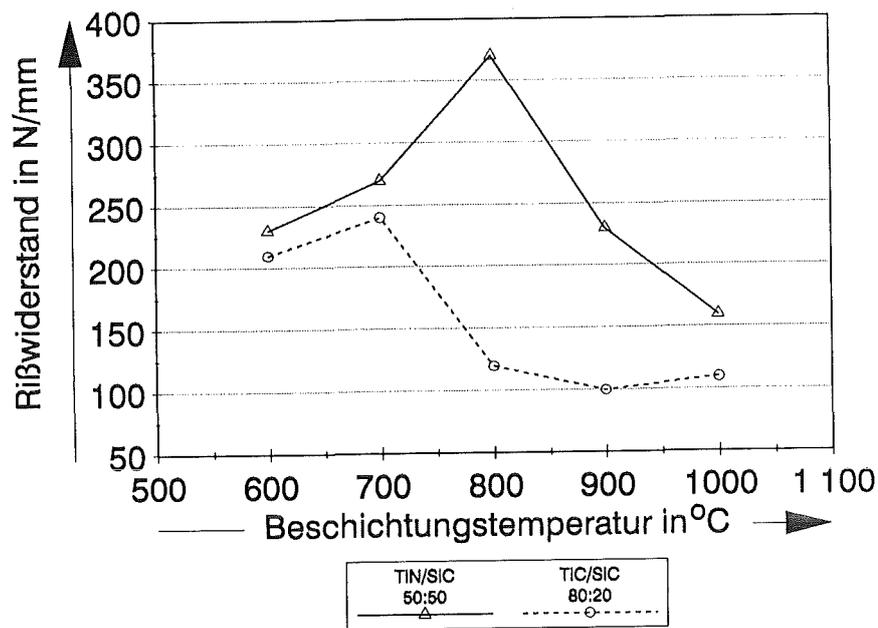


Abb.82: Rißwiderstände für TiN/SiC 50:50 und TiC/SiC 80:20 Schichten in Abhängigkeit von der Beschichtungstemperatur

–Hertzsche Pressung

Da die Palmqvistmethode für die meisten der hier untersuchten Schichten ungeeignet war wurde deren Zähigkeit mit der Methode der Hertzschen Pressung beurteilt. Bei der Hertzschen Pressung wird im Gegensatz zur Palmqvistmethode kein Riß im Substrat induziert /169/. Das Substrat wird plastisch verformt. Die angegebene kritische Last  $L_h$  (Last, bei der gerade noch kein vollständig kreisförmiger Riß um den Eindruck vorhanden ist) bei der Hertzschen Pressung ist also indirekt (bei gleichen Substraten) ein Maß für die mögliche Verformung, die die Schicht mit dem Substrat mitmachen kann. Schulz /169/ findet entgegen Kaloyeros /119/ keine auffällig günstigeren Zähigkeiten für amorphe TiC/TiB<sub>2</sub> Schichten, bei denen die kritischen Lasten im Bereich von 20N – 50N liegen. Alle in dieser Arbeit untersuchten SiC-haltigen Schichten besitzen bei Abscheidung unter Ionenbeschuß kritische Lasten von 40N – 70N ohne eine auffällige Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung zu zeigen. Reine SiC Schichten besitzen eine kritische Last von 70N bei 0V Bias und 65N bei 1500V Bias. TiC dagegen besitzt nach Schulz /169/ 45N und TiN 80N. Eine deutliche Abhängigkeit der kritischen Lasten konnte für TiN/SiC 80:20 Schichten in Abhängigkeit der angelegten Biasspannung gefunden werden. Spannungen zwischen 100V und 200V erzeugen Schichten mit höchsten Zähigkeiten (Abb.83). Diese Schichten wachsen bei diesen Spannungen mit der geringsten

Vorzugsorientierung auf, was offenbar einen günstigen Einfluß auf die Zahl und Konstitution der Grenzflächen ausübt. Die Werte für Schichten, die bei erhöhten Substrattemperaturen abgeschieden wurden zeigen Maxima bei  $800^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$ , wobei die Kombination TiN/SiC 50:50 eine Ausnahme macht und die höchsten kritischen Lasten schon bei  $600^{\circ}\text{C}$  zeigt (Abb.84).

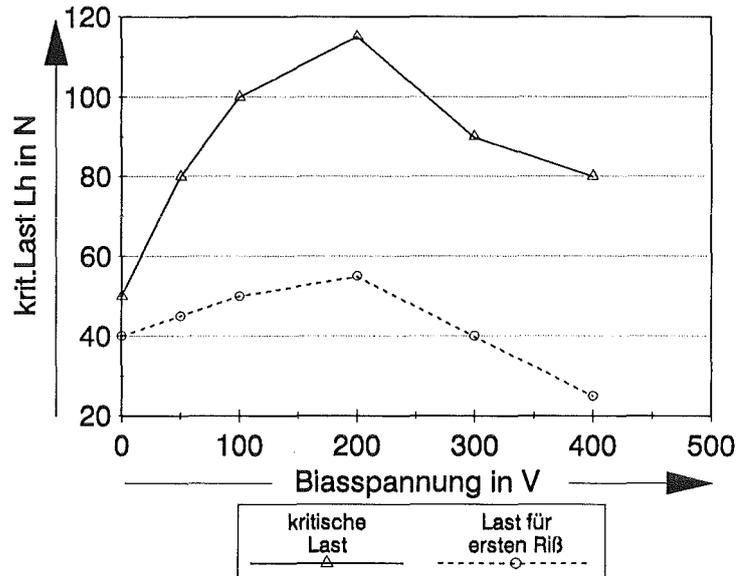


Abb.83: Kritische Lasten bei der Hertzschen Pressung bzw. Lasten für das Auftreten erster Risse für TiN/SiC 80:20 Schichten in Abhängigkeit der angelegten Blasspannung.

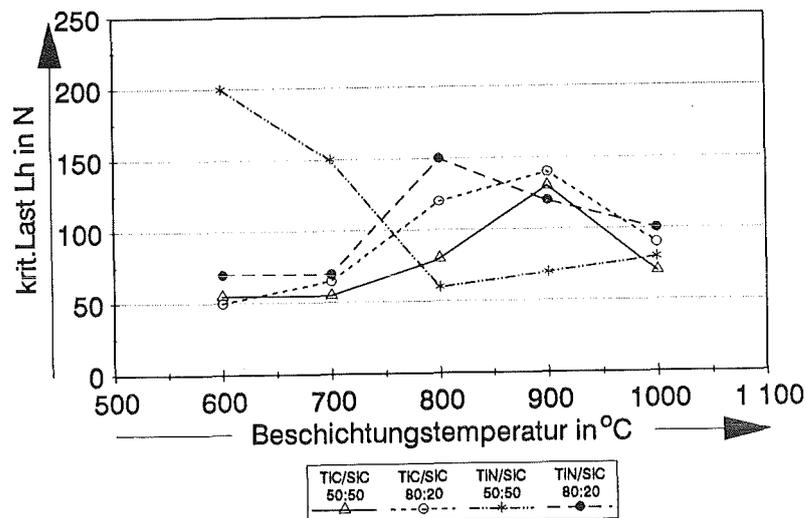
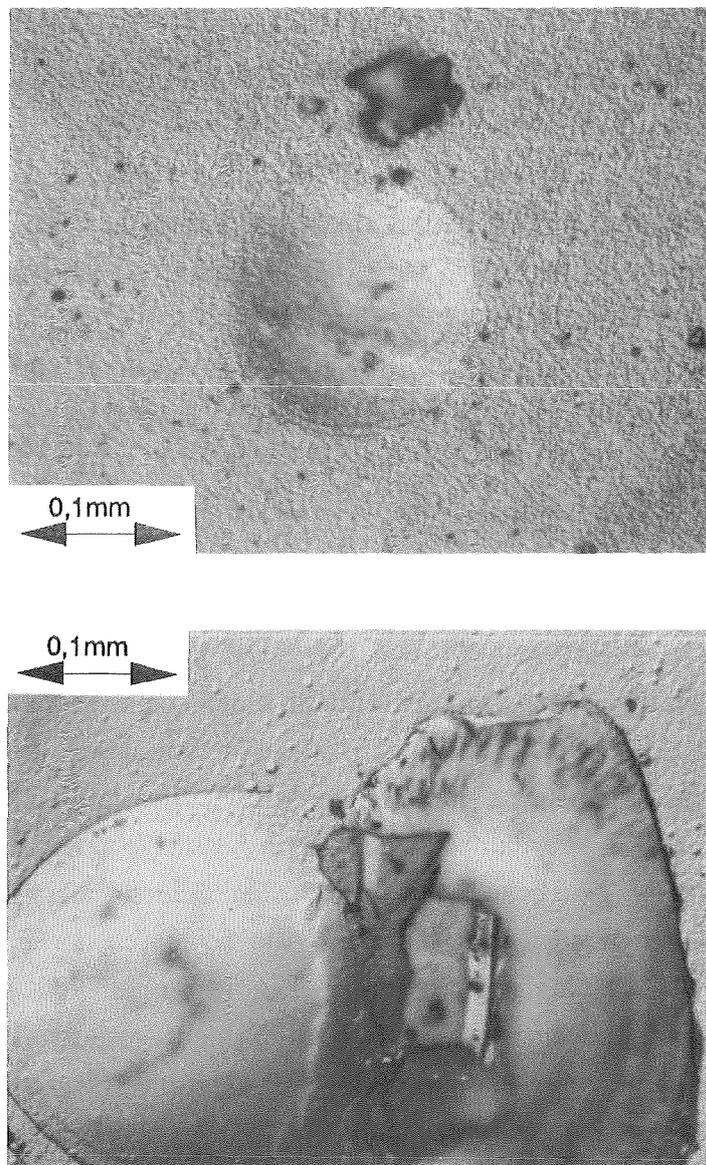


Abb.84: Kritische Lasten bei der Hertzschen Pressung für TiC/SiC und TiN/SiC Schichten unterschiedlicher Stöchiometrie in Abhängigkeit der Beschichtungstemperatur.



**Abb.85:** Eindruck des Prüfdiamanten bei Hertzscher Pressung für zwei Schichtkombinationen bei unterschiedlichen Lasten.  
oben: TiN/SiC 50:50 Schicht, 500V Bias, Lh=130N,  
unten: TiC/SiC 50:50 Schicht, 0V Bias, Lh=50N.

### 5.2.3 Haftung

Bei allen Schicht – Substrat Verbunden, deren späterer Einsatz mechanische Belastung erwarten läßt, sollten die Haftung der Schicht auf dem Substrat bekannt sein. Der in dieser Arbeit benutzte Scratchtest zur Beurteilung der Schichthaftung liefert akustische Emissionen beim Entstehen von Rissen oder Abplatzungen unter einer aufgebracht Last. Diese Last  $L_c$  (kritische Last ) wird hier so definiert, daß Abplatzungen entweder aus der Schicht oder vom Substrat auftreten; Risse in der Kratzspur, die z.T auch akustische Emissionen hervorrufen, werden nicht als Versagenskriterium herangezogen. Solche Risse sind in der rasterelektronischen Aufnahme Abb.86( unten ) zu sehen. Dies geht im übrigen konform mit einigen anderen Autoren /169//121//122//120/. Es gibt generell zwei Versagensarten: Das adhäsive oder Grenzflächenversagen und das kohäsive oder Schichtversagen /123//124/. Bei schwachen Grenzflächen ist es energetisch günstig, wenn ein Versagen dort auftritt /125/ und nicht in der Schicht. Nach Bosch /127/ und Hintermann /126/ steigt die Haftfestigkeit von Schichten mit feineren Körnern und höherer Keimdichte am Substrat. Etzkorn /128/ findet einen günstige Zusammenhang mit der Durchmischung an der Grenzfläche. Dies müßte für Schichten, die unter Ionenbeschuß abgeschieden wurden, verbesserte Haftung bedeuten. Dies können Rochatzki /122/ für ZrN und Ertürk für ARC–verdampftes TiN auch bestätigen. Bei den hier untersuchten Schichten konnte keine deutliche Abhängigkeit der Schichthaftung von der angelegten Biasspannung gefunden werden (vgl. Tab.11). Alle Schichten der Zusammensetzung TiC bzw. TiN/SiC 50:50 versagten rein adhäsiv. Ein typisches Versagemuster für diese Kombinationen ist anhand einer TiN/SiC 50:50 Schicht gesputtert unter 800V Bias in Abb.86 gezeigt. Schichten mit nominell 20% SiC–Gehalt versagten bei niedrigen Ionenbeschuß adhäsiv, neigten jedoch bei höherem Ionenbeschuß zu kohäsivem Versagen (Abb.87). Dafür könnten die o.g. Mechanismen, wie höhere Keimdichte und Grenzflächendurchmischung aber auch ihr höherer Anteil an metallischer Bindung verantwortlich sein, wenn dies auch an den absoluten Werten der kritischen Lasten nicht deutlich wird. Die kritischen Lasten für Proben auf beheizten WC–Co Substraten liegen auf etwas höherem Niveau.

Das Versagemuster zeigt große Anteile an kohäsivem Versagen. Hier hat offensichtlich eine Durchmischung der Grenzfläche durch Diffusion eine positive Wirkung auf den Grenzflächenaufbau gehabt. Der große kovalente Bindungsanteil durch das SiC

beeinträchtigt die Haftfestigkeit im Vergleich zu Werten von PVD – TiC mit 60N und PVD – TiN mit über 100N (eigene unveröffentlichte Untersuchungen) doch erheblich. In einer früheren Arbeit /81/ konnte gezeigt werden, daß maßgeblich für eine gute Haftung auf metallischen Substraten (WC–Co) die Bindungsverhältnisse einer Schicht sind. So neigte TiN (hoher heteropolarer Bindungsanteil) als "Haftvermittler" zu adhäsivem Versagen, wogegen WC (hoher metallischer Bindungsanteil) als Haftvermittler nicht zu adhäsivem Versagen sondern zu Schichtversagen (kohäsiv) tendierte. Diese Erkenntnisse konnten genutzt werden zur Entwicklung von WC–TiC–TiN Gradientenschichten /81/, die ein sehr günstiges Anwendungsverhalten besonders bei unterbrochenen Schnittbedingungen, die eine gute Schichthaftung voraussetzen besitzen. Die in dieser Arbeit gemessenen Werte für SiC–haltige Schichten dürften aber ausreichend sein, um den Schicht–Substratverbund für mechanische Beanspruchungen einzusetzen. Im Vergleich zu reinen SiC–Schichten wird jedenfalls eine verbesserte Haftfestigkeit durch Zugabe von metallischen Hartstoffen erreicht. Es zeigt sich auch hier, daß der Bindungsanteil in einer (PVD) Schicht auf metallischen Substraten einen deutlichen Einfluß auf die Haftfestigkeit hat.

	TiC/SiC	TiN/SiC	TiC/SiC	TiN/SiC
	50%:50%	50%:50%	80%:20%	80%:20%
0V Bias	20-30	20	20	35-40
50V Bias			25-30	35-48
100V Bias			40	45-60
200V Bias	20-50	15	38	30-40
300V Bias	25-30	14	28-40	20
400V Bias			15-20	30
500V Bias	35-40	20-25	50	53
800V Bias	25-30	13-20		
1000V Bias	25-35	13-30		
1200V Bias	20-25	13-20		
1500V Bias	25-50	15-35		
600 Grad		48	44	53
700 Grad	38	38	21	40
800 Grad	39	20	12	42
900 Grad	36	20	73	30
1000 Grad	12	15	63	50

Tab.11: Kritische Lasten  $L_c$  (angegeben in N) für TiC/SiC und TiN/SiC Schichten verschiedener Stöchiometrie für verschiedene Biasspannungen und Abscheidetemperaturen.

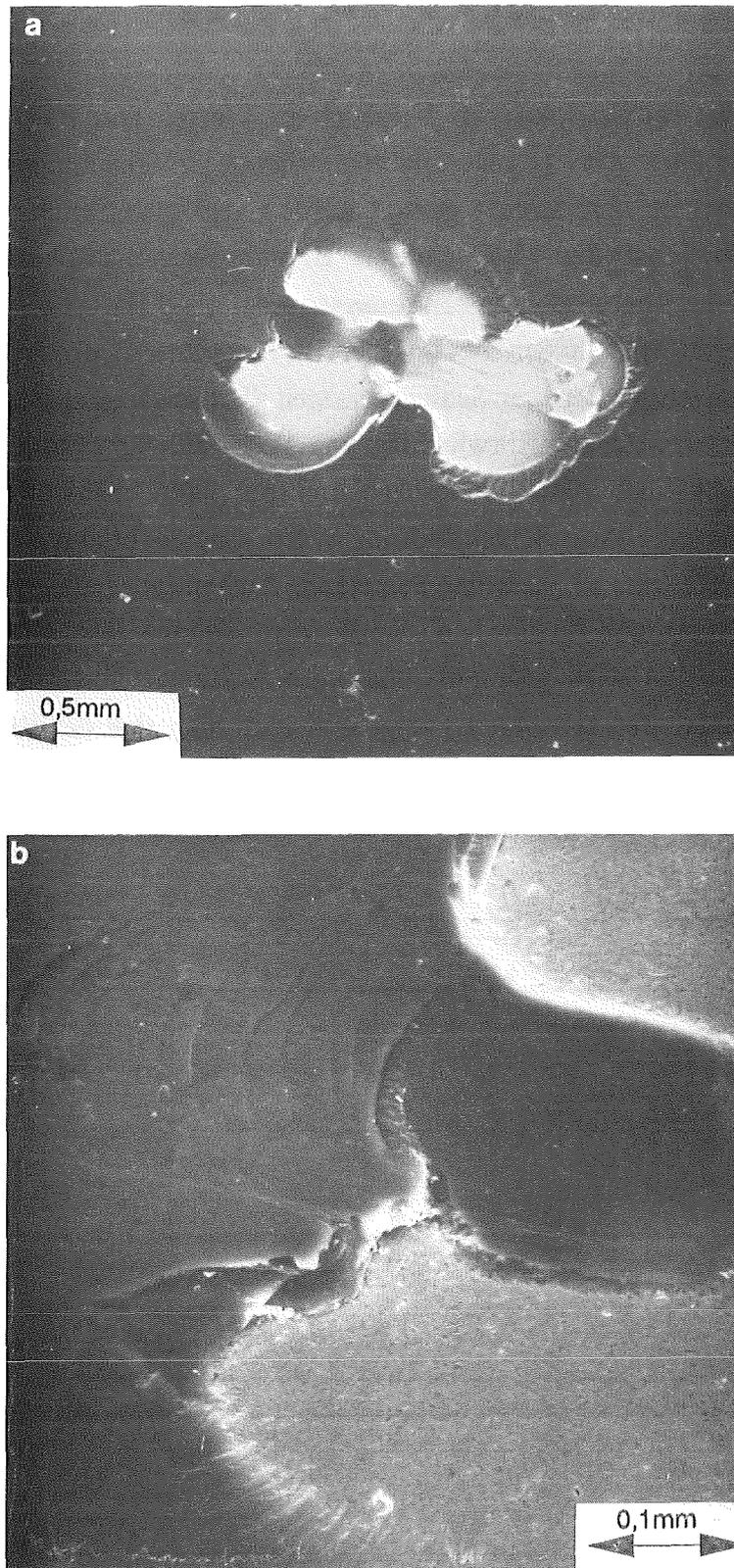


Abb.86: Versagen beim Scratchtest ( $L_c=20N$ ) einer TiN/SiC 50:50 Schicht abgeschieden bei 800V Bias.

a)  $V=165x$

b)  $V=800x$

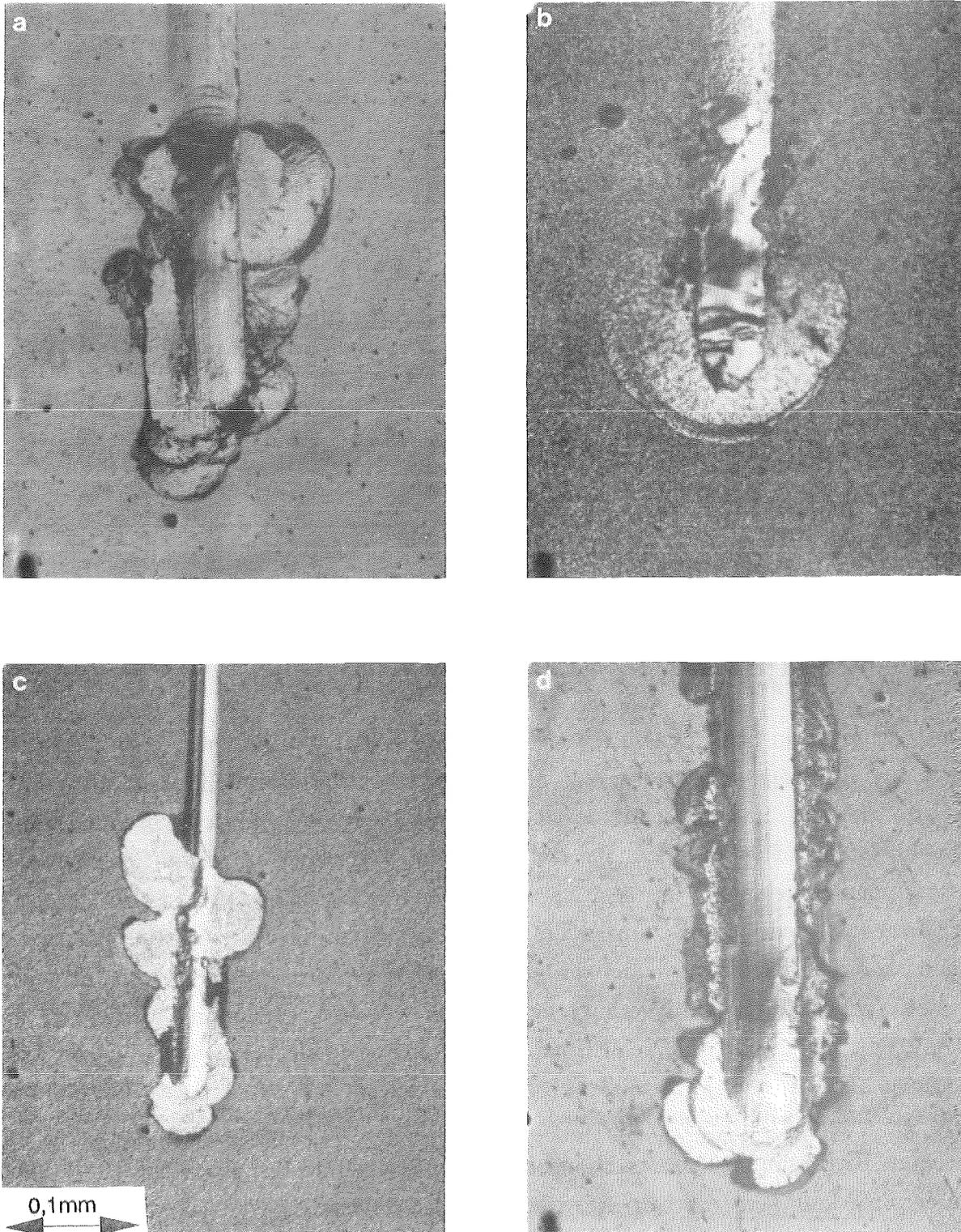


Abb.87: Versagen von TiC/SiC 80:20 (oben) und TiN/SiC 80:20 (unten) Schichten.  $V=200\times$ .  
 a) 50V Bias ( $L_c=30N$ ), b) 300V Bias ( $L_c=40N$ )  
 c) 0V Bias ( $L_c=35N$ ), d) 200V Bias ( $L_c=40N$ )

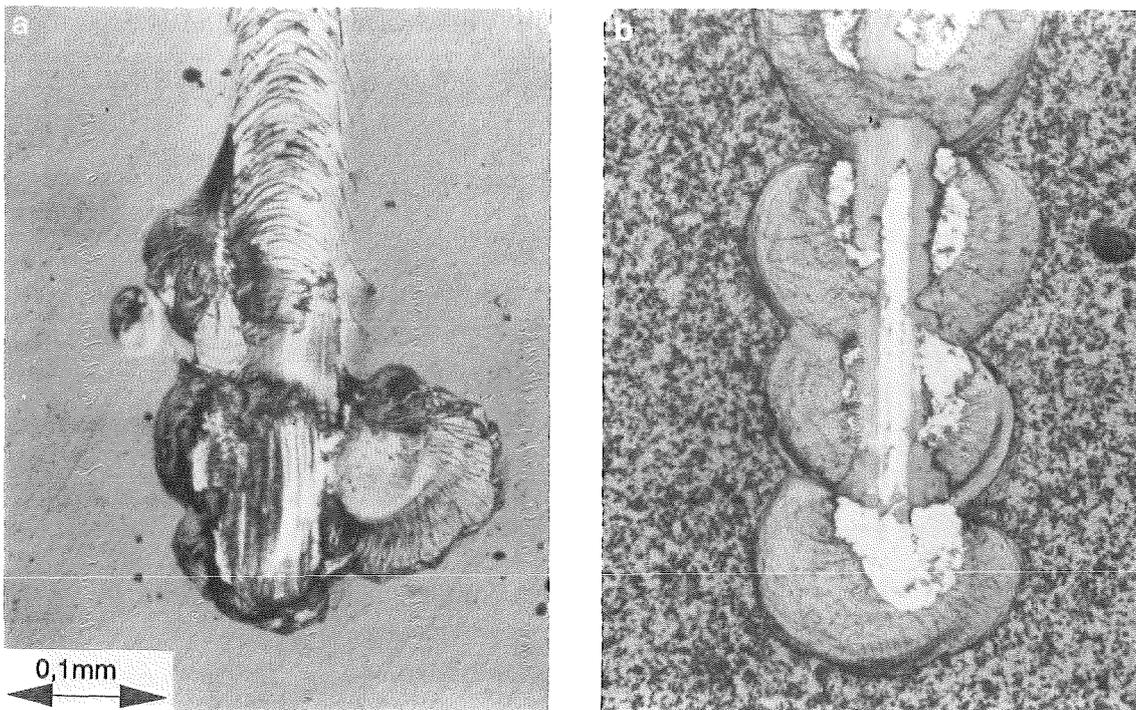


Abb.88: Versagen an heißgesputterten TiN/SiC 50:50 Schichten  
a) 600°C ( $L_c=48N$ ), b) 900°C ( $L_c=20N$ ).

#### 5.2.4.Eigenstressungen

Eigenstressungen in Schichten setzen sich aus zwei Anteilen zusammen: Den thermisch induzierten Eigenstressungen, die auf unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Schichtmaterial zurückzuführen sind, sowie den wachstumsbedingten intrinsischen Anteilen. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen kann der erste Anteil vernachlässigt werden, da zum einen die Beschichtungstemperaturen bei PVD Prozessen niedrig sind, zum anderen die verwendeten Ti-Folien einen Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen, der die gleiche Größenordnung wie die der metallischen Hartstoffe aufweist. (Es wird vorausgesetzt, daß der Wärmeausdehnungskoeffizient, der hier untersuchten neuartigen Schichtmaterialien etwa dem der metallischen Hartstoffe entspricht). Die in Abb.89 gezeigten Diagramme zeigen den Spannungsverlauf in Abhängigkeit von der Lage der Proben (Spannungsmeßstreifen) unter den Targets sowie der angelegten Biasspannung. Untersuchungen für heißgesputterte Schichten auf Ti-Streifen konnten aufgrund konstruktiver Restriktionen der Probenheizung nicht durchgeführt werden. Da geglähte Schichten aufgrund der Haltezeiten bei hohen Temperaturen nur noch thermisch induzierte Spannungen besitzen /168/ wurde dort auf Eigenstressmessungen verzichtet. Es zeigt sich, daß die in den Schichten induzierten Druckeigenstressungen mit dem Abstand zur Targetmitte für alle untersuchten Beschichtungsparameter stark zunehmen. Dies dürfte im Wesentlichen zwei Gründe haben:

1.) Der Hauptanteil der abgesputterten Atome kommt aus dem Randbereich des Targets, sodaß unter Vernachlässigung von Stößen im Plasmaraum ihre Einfallsrichtung nahezu senkrecht zur Pobenoberfläche ist. Hohe Druckeigenspannungen treten aber nach Hoffman /129/ nur bei senkrechtem Teilchenbeschuß auf, wogegen bei  $45^\circ$  zur Oberfläche die Schichten nahezu spannungsfrei sind.

2.) Nach Perry /130/ führt eine Reduzierung der Beschichtungsraten, was zur Targetrandlage hin der Fall ist, zu verringerter Texturierung (dies konnte im Rahmen der Arbeit bestätigt werden, wird jedoch nicht dargestellt). Dies vergrößert Gitterstörungen und den Spannungsunterschied zwischen Gitterebenen, wodurch die Eigenspannungen vergrößert werden. Es zeigt sich ferner, daß Druckeigenspannungen bei kleinen Biasspannungen mit steigendem Ionenbeschuß zunehmen, bei hohem Ionenbeschuß wieder abnehmen. Grund für den Anstieg der Druckeigenspannungen dürfte der "atomic peening" Effekt /131//132/ sein, wobei Gitterstörungen durch ein Bombardement von energiereichen Teilchen auf dem kondensierenden Film hervorgerufen werden. Auch Rickerby /133/ gibt als Grund für die steigenden Spannungen den Beschuß mit hochenergetischen Teilchen an, da bei Sputter-ion-plating-Schichten, wo Biasspannungen gewöhnlich (0V–100V) kleiner sind als bei ion-plating Schichten, geringere Druckeigenspannungen gemessen werden. Bei Schichten unter Ionenbeschuß werden bei Rickerby Spannungen bis  $-5000 \text{ N/mm}^2$  angegeben. Nach Thornton /132/ treten hohe intrinsische Druckeigenspannungen aufgrund von schlechtem Srukтураausgleich, während des Filmwachstums bevorzugt bei niedrigen Spannungen auf. Dies führt zu dem weiteren Schluß, daß "eingefangenes" Inertgas (der Anteil von Inertgas steigt mit steigenden Biasspannungen /132/, vgl. Abb. 26 bis 29) als Grund für Gitterverspannungen neben dem Beschuß durch hochenergetisch Teilchen in Frage kommt. Da nun nach Schulz /169/ oberhalb von  $500^\circ\text{C}$  Spannungen wieder abgebaut werden, andererseits nach Münz et al. /69/ Ionenbeschuß die Substrattemperaturen erhöht, z.B. bei 500V Bias auf ca.  $500^\circ\text{C}$ , werden bei sehr hohem Ionenbeschuß aufgrund von Abbau von Gitterfehlern durch Rekristallisationsvorgänge Spannungen wieder abgebaut. So werden hier bei TiC/SiC 80:20 Schichten fallende Eigenspannungen oberhalb von 300V Bias, bei TiC/SiC 50:50 oberhalb von 1500V und bei TiN/SiC 50:50 oberhalb von 500V beobachtet. Die Absolutwerte der Spannungen für das System mit den höchsten Spannungen (TiC/SiC 80:20) liegen für Proben in der Targetmitte mit Werten zwischen  $-2000 \text{ N/mm}^2$  und  $-5000 \text{ N/mm}^2$  im Rahmen dessen was andere Autoren gemessen haben. So geben Perry und Chollet /134/  $-4000 \text{ N/mm}^2$  für ionenplatierte Ti(C,N) Schichten, Rickerby /133/  $-5000 \text{ N/mm}^2$  bei biasgesputterten Schichten und Lahres /168/  $3200 \text{ N/mm}^2$  bei gesputterten TiC/TiB<sub>2</sub> Schichten bei 400V Bias und 0,4 Pa Argondruck an. Die Werte für die Kombination TiN/SiC 50:50 bzw. TiC/SiC 50:50 liegen deutlich darunter. Da ihre Korn—

größen kleiner sind schwächt der höhere Anteil an Korngrenzen /169/ die Übertragung von Eigenspannungen an die angrenzenden Werkstoffbereiche, was zu einer Verringerung der gemessenen Spannungen führt. Schulz /169/ postuliert eine Zunahme der Druckeigenspannungen bei niedrigen Abscheidedrücken mit Zunahme der Masse der Nichtmetallkomponente in den Schichten. Dies müßte für die N-haltigen Schichten höhere Druckeigenspannungen bedeuten als für die N freien, was aber nicht beobachtet wird. Eine Sonderstellung bei den hier untersuchten Parametervariationen nimmt die Kombination TiN/SiC 80:20 ein, die aus plasmaphysikalischen Gründen bei 4Pa abgeschieden werden mußte. Hier werden erst oberhalb von 400V Bias Eigenspannungen gemessen. Darunter sind alle Schichten spannungsfrei (Abb.89d). Der hohe Abscheidedruck dürfte hier zu starken Streuungen durch Stöße im Plasmaraum führen, was die Energie der auftreffenden Teilchen stark schwächen dürfte und außerdem die Winkel der auftreffenden Teilchen ändert, was dazu führt, daß geringere Druckeigenspannungen induziert werden. Obwohl bekannt ist, daß mikroskopische und mikrostrukturelle Änderungen Einfluß auf XRD Messungen haben, ist es nicht möglich diese eindeutig zu identifizieren /135/. Außerdem ist aus gewöhnlichen Bragg-Untersuchungen nicht möglich, hinreichende Informationen über die komplexen Gitterfehler und Spannungsverhältnisse in PVD-Schichten zu ziehen, da nur Gitterebenen parallel zur Probenfläche untersucht werden /130/.

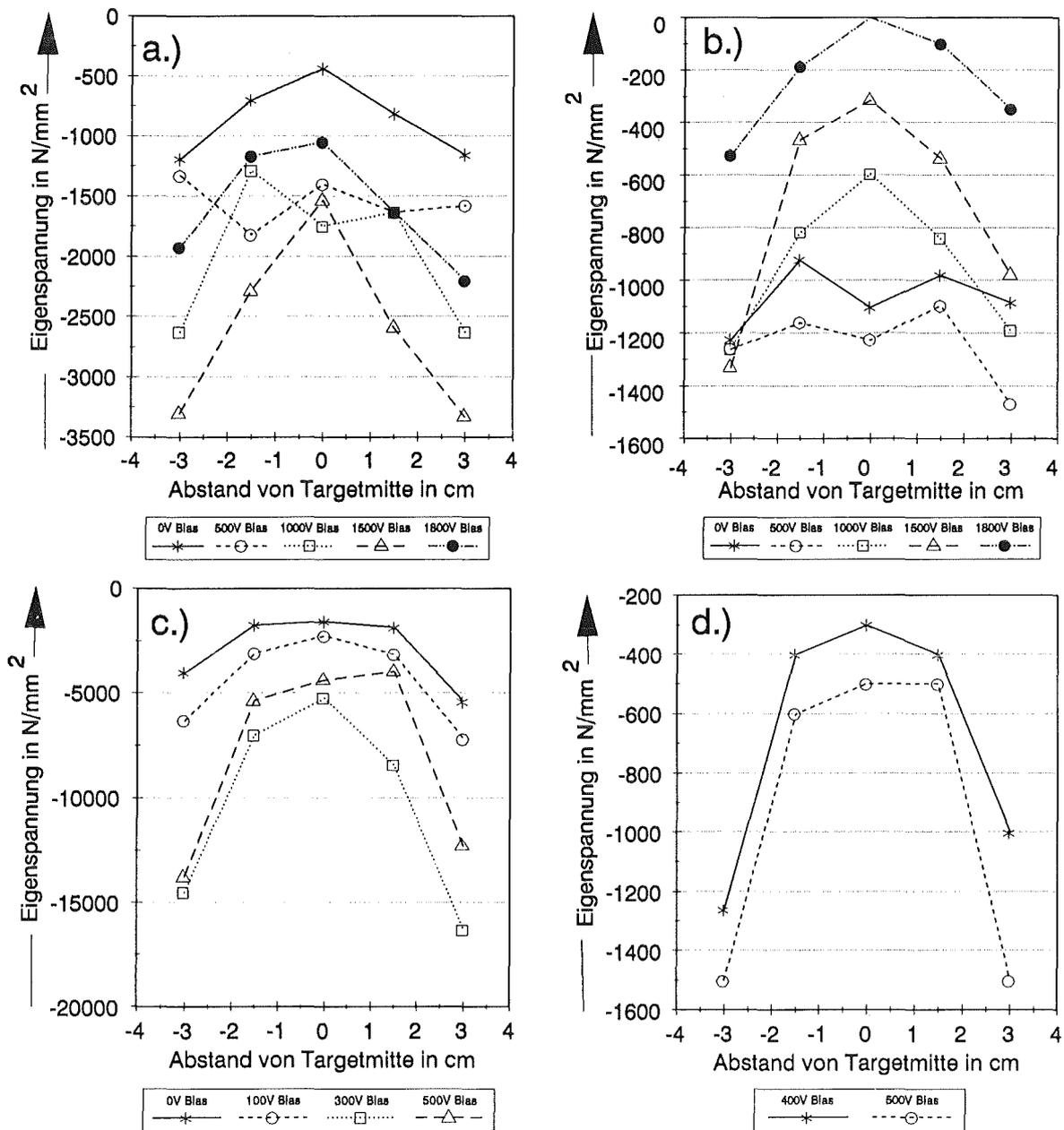


Abb.89: Eigenspannungen in verschiedenen Schichten in Abhängigkeit von der Biasspannung und der Lage unter dem Target.

a.)TiC/SiC 50:50 Schichten 0,2Pa Argondruck

b.)TiN/SiC 50:50 Schichten 0,2 Pa

c.)TiC/SiC 80:20 Schichten 1Pa

d.)TiN/SiC 80:20 Schichten 4Pa

#### 4.2.5 Elektrische Leitfähigkeit

Eine wichtige Eigenschaft, um den Bindungscharakter eines nano- oder mikrokristallinen Materials bewerten zu können, stellt der elektrische Widerstand dar.

An kristallinen TiC- und TiN-Schichten sowie an amorphen SiC-Schichten, jeweils gesputtert ohne Ionenbeschuss, und an kristallinen TiC/SiC bzw. TiN/SiC Schichten wurde der elektrische Widerstand mittels der Vierpunktmeßmethode, also im Stromdurchgang, gemessen. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurden zusätzlich Schichten der Zusammensetzung TiC/SiC 50:50 und TiN/SiC 50:50 mit einer kontaktlosen Hochfrequenzmessung untersucht.

Die Werte für die Vierpunktmessung waren identisch mit denen der kontaktlosen Messung, die das ganze Schichtvolumen bei der Messung mittelt. Bei der Vierpunktmessung könnte dagegen der Meßwert verfälscht sein, wenn sich bei größeren Korngrößen Netzwerke aus leitenden TiC- oder TiN-Körnern (Strompfade) in einer amorphen Matrix ausbilden würden. Aufgrund des höheren elektrischen Widerstandes der amorphen SiC-Matrix würde der Strom nur durch das leitende Netzwerk fließen und somit würde nur der Widerstand des Netzwerks gemessen werden.

Der elektrische Widerstand der gesputterten TiC- und TiN-Schichten liegt mit Werten von  $10^{-3}$  Ohmcm bzw.  $10^{-4}$   $\Omega$ cm um etwa eine Größenordnung oberhalb den Literaturwerten für das entsprechende kompakte stöchiometrische Material /3/. Dies könnte daran liegen, daß gesputterte Schichten feinkörniger sind als kompaktes Material und demzufolge einen großen Anteil an Grenzflächenphase besitzen. An diesen Grenzflächen können sich Verunreinigungen ausscheiden bzw. Oxidschichten bilden, die den Gesamtwiderstand der Schicht erhöhen. Für die bei 0V Biasspannung gesputterte SiC-Schicht liegt der Wert mit 35000 Ohmcm deutlich höher als der Literaturwert von 100 Ohmcm /3/ für kompaktes SiC.

Der elektrische Widerstand der Schichten mit der Zusammensetzung TiC/SiC und TiN/SiC 80:20 liegt nur um Faktor 2 höher als die Widerstände der entsprechenden SiC freien Schichten. Bei diesen Schichten handelt es sich nach Ergebnissen aus Röntgenbeugungs- und Elektronenbeugungsuntersuchungen um kfz Ti-Si-C Lösungen. Grund für den Anstieg des elektrischen Widerstandes um den Faktor zwei kann einerseits der Einbau von Si in das TiC Gitter, andererseits auch eine SiC-reiche isolierende Grenzflächenphase sein.

Auch die kristallinen TiC/SiC 50:50 und die TiN/SiC 50:50 Schichten besitzen einen bemerkenswert niedrigen elektrischen Widerstand (Abb.89) für ein Material mit 50% SiC.

Bei diesen Schichten ergeben die Strukturbestimmungen, daß die Schichten aus nanokristallinen (gut leitenden) TiC-Körnern bestehen, die von einer Kohlenstoffschicht umgeben und in eine amorphe SiC-Matrix eingebettet sind. Den niedrigen elektrischen Widerstand besitzen diese Schichten aufgrund ihrer metallischleitenden TiC-Körner. Der Faktor drei, um den der Widerstand höher ist als der der binären Schichten ist auf ihren hohen Gehalt an SiC-Grenzflächenphase zurückzuführen. Voraussetzung dafür, daß ihr elektrischer Widerstand dennoch im Bereich metallischer Materialien liegt, obwohl der Widerstand von amorphem SiC um 7 Größenordnungen höher liegt, ist, daß die Grenzflächenphase dünn genug ist, um von Tunnelströmen überbrückt zu werden. Es zeigt sich, daß das Modell von Ikeda et al./108/ an TiAlN-Schichten, der einen geringen Anstieg des elektrischen Widerstands mit dem Al-Gehalt in den Schichten feststellt (Abb.89 und 90) in keinem Widerspruch zu den Ergebnissen bei den TiC/SiC und TiN/SiC Schichten steht. Es ist für Schichten in der kfz-Struktur (mit 20% SiC) erfüllt.

Die Messungen des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur wurden an kristallinen gesputterten TiN-Schichten sowie kristallinen TiN/SiC 50:50 und TiC/SiC 50:50 Schichten mittels der Vierpunktmethode durchgeführt.

Der elektrische Widerstand der Schichten im untersuchten Temperaturintervall ist annähernd unabhängig von der Temperatur. Dies spricht für den nanokristallinen Aufbau der Schichten, wobei leitende Körner in einer isolierenden Matrix eingebettet sind. Der Widerstand der metallisch leitenden Körner fällt mit fallender Temperatur, da die Gitterschwingungen abnehmen. Der Widerstand von halbleitenden Materialien, wie SiC fällt dagegen mit steigender Temperatur (thermisch aktivierter Ladungstransport). Da der Gesamtwiderstand dieser Schichten aus einer Reihenschaltung von metallisch leitenden Körnern und halbleitenden Grenzflächen besteht ist der Verlauf des Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur plausibel. Da der Verlauf des elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit der Temperatur von TiN/SiC 50:50 Schichten identisch mit dem für TiN ist, aber etwa um Faktor 3 höher liegt, spricht dies dafür, daß isolierende Korngrenzen existieren, die durch Tunnelströme überwunden werden /111/.

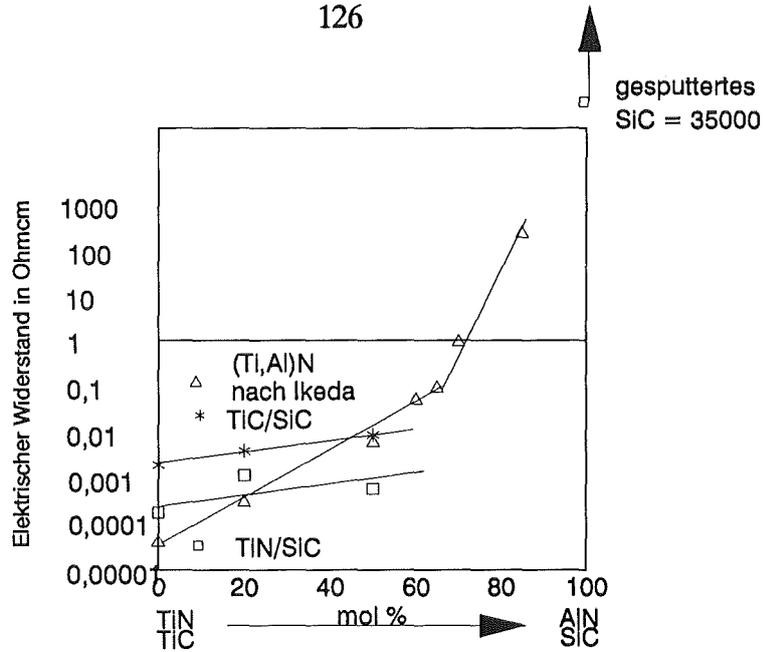


Abb.90a: Elektrischer Widerstand von (Ti,Al)N Schichten nach Ikeda et al./108/ und von SiC sowie TiN/SiC und TiC/SiC Schichten.

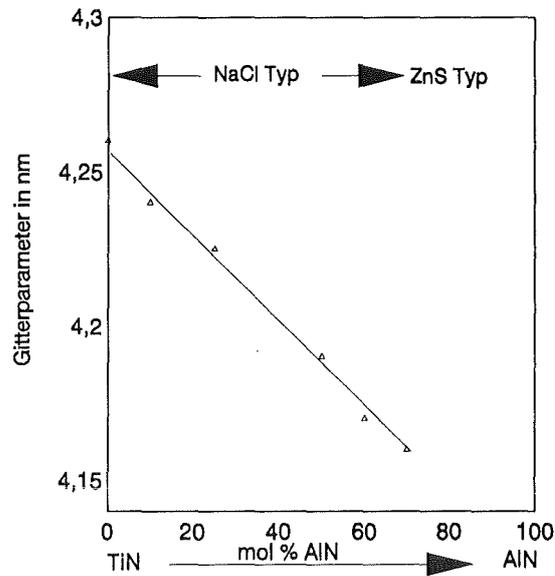


Abb.90b: Gitterkonstante von (Ti,Al)N Schichten nach Ikeda et al. /108/ in Abhängigkeit des molaren Gehaltes an AlN.

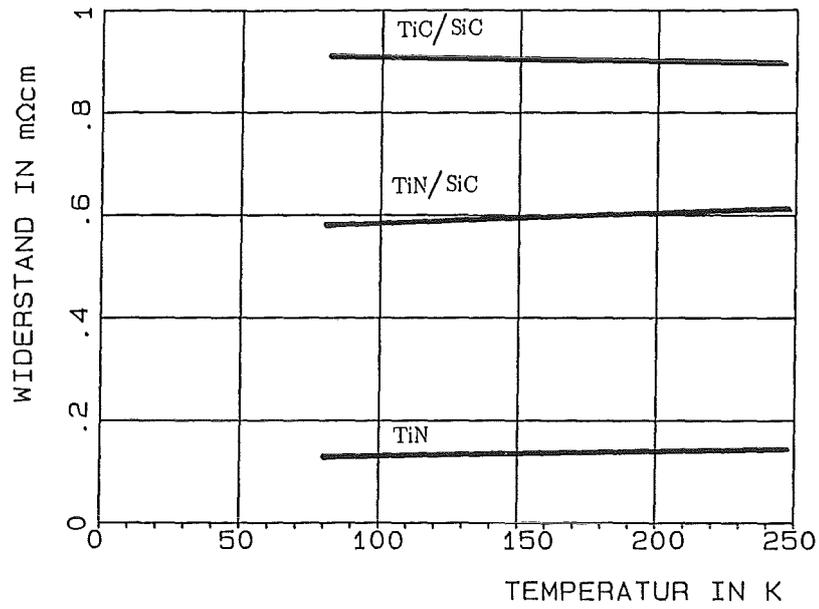


Abb.91: Elektrischer Widerstand von TiN ohne Bias, TiN/SiC 50:50 sowie TiC/SiC 50:50 Schichten (beide gesputtert mit 1500V Bias) in Abhängigkeit von der Temperatur.

### 5.3 Anwendungsverhalten

#### 5.3.1 Verschleißuntersuchungen am Tribometer gegen 100Cr6

Als Maß für den Verschleiß wurden in den im folgenden dargestellten Modellverschleißuntersuchungen an einem Pin on Disk Tribometer der volumetrische Verschleißbetrag  $W_v$  nach DIN 50321 nach einer Laufstrecke von 1000 m in  $\text{mm}^3$  angegeben. Bezogene Verschleißkennwerte wie Verschleißintensitäten, die auf Laufzeiten oder Laufstrecken bezogen werden, werden nicht angegeben, da nicht bekannt ist, ob der Verschleiß im untersuchten Intervall konstant ist oder nicht. Die Versuchsparameter (Normalkraft: 5N, Geschwindigkeit: 1cm/s, Laufstrecke: 1000m, ohne Schmierung, Gegenkörper 100Cr6) wurden in Anlehnung an Literaturdaten /174/ gewählt, um Vergleichswerte anderer Schichtmaterialien und Abscheideverfahren zu bekommen. Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Flächenpressung während eines Versuchs nicht konstant ist, da der Gegenkörper eine sich nicht drehende Kugel ist deren Kontaktfläche sich durch die Abnutzung ständig vergrößert, wogegen die Normalkraft jedoch konstant bleibt. Die angegebenen Meßwerte verstehen sich als Mittelwert zweier Messungen, wobei jedoch der Wert für TiC/SiC 50:50 0V Bias viermal bestimmt wurde, da dieser zunächst als Fehlmessung gewertet wurde. In den folgenden Abbildungen Abb.92 – 94 ist der Reibwert und der volumetrische Verschleißbetrag  $W_v$  der binären PVD-Schichten sowie der 100Cr6 Gegenkörper gezeigt. Zum Vergleich sind Werte von Hintermann /174/ an CVD Schichten gegen 100Cr6 (gleiche Testbedingungen) mit in die Diagramme aufgenommen. Für PVD-SiC-Schichten können außer den Reibwerten keine Daten angegeben werden, da die Schichten schon nach ca. 100m vollkommen durchgerieben waren. Hier zeigt sich offenbar, daß amorphe Schichten sofern, sie keine vollständig geschlossene und gut haftende Oxidschicht bilden, für tribologische Anwendungen nicht geeignet sind. Weitergehende Untersuchungen zum hier vorliegenden Verschleißmechanismus wurden nicht durchgeführt.

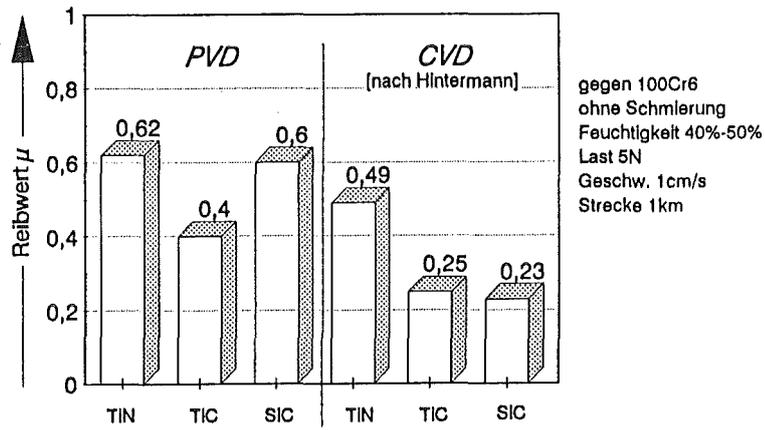


Abb.92: Reibwerte von PVD und CVD /174/ Schichten gegen 100Cr6.

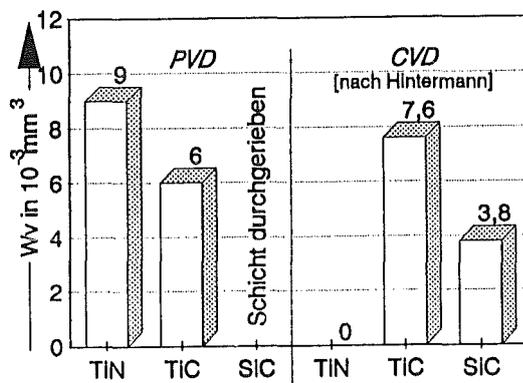


Abb.93: Volumetrischer Verschleißbetrag  $W_v$  von PVD und CVD /174/ Schichten gegen 100Cr6.

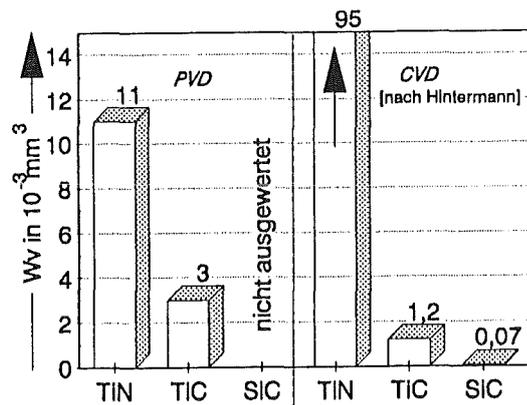


Abb.94: Volumetrischer Verschleißbetrag  $W_v$  des 100Cr6-Gegenkörpers gegen PVD und CVD /174/ Schichten.

Der volumetrische Verschleißbetrag des 100Cr6 Gegenkörpers in Abhängigkeit von den Herstellungsparametern der Schichten ist in Abb.95 dargestellt. Auffällig an diesem Diagramm ist zum einen der wesentlich höhere Verschleiß des Gegenkörpers gegen TiN/SiC 50:50 Schichten im Vergleich zu den TiC/SiC 50:50 Schichten, zum anderen der sehr niedrige Verschleiß der Probe TiC/SiC 50:50 0V Bias. Bei höheren Biasspannungen sinkt der Verschleiß der 100Cr6 Kugel, was mit einer Zunahme der Kristallinität bzw. Vorzugsorientierung und steigender Härte der Schichten einhergeht. Die gleichen Tendenzen finden sich auch im volumetrischen Verschleiß der Schichten wieder (Abb.96). Einen ersten Hinweis auf die Ursachen des höheren Verschleißes können die höheren Reibwerte (gegen 100Cr6) für die TiN haltigen Schichten liefern (Abb.97). Die Probe TiC/SiC 50:50 0V Bias, die einen auffällig niedrigen Verschleiß zeigte, besitzt auch mit  $\mu = 0,17$  den niedrigsten Reibwert. Vergleicht man den Reibwert der TiC/SiC bzw. TiN/SiC Schichten mit den jeweiligen binären PVD-Schichten, so zeigt sich eine leichte Abnahme des Reibwertes für die SiC haltigen Schichten. Der Schichtverschleiß liegt aber nur für die besten TiC/SiC Schichten auf dem Niveau wie für PVD TiC bzw TiN, jedoch liegt der Verschleiß des 100Cr6 Gegenkörpers zum Teil deutlich unter denen der Vergleichspaarungen.

Die Verschleißpaarungen TiC bzw. TiN/SiC 80:20 gegen 100Cr6 zeigen eine starke Abnahme des Verschleißbetrages von 0V Bias bis zu 400V Bias. Oberhalb von 400V Bias steigt der Verschleiß der Schicht TiC/SiC 80:20 wieder deutlich an (Abb.96). Dies könnte seinen Grund in der kleinen Korngröße mit hohem Anteil an Korngrenzenvolumen haben (vgl. Röntgenbeugungsuntersuchungen). Die Verschleißbeträge von TiN/SiC 80:20 konnten für die Parameter 0V Bias und 50V Bias nicht angegeben werden, da die Schichten nicht das Laufzeitende erreichten, ohne durchgerieben zu sein. Für die Schicht mit 500V Bias fand ein extrem starker Materialauftrag statt, sodaß diese Paarung nicht in den Diagrammen Abb.95 u. 96 dargestellt ist. Dieser Materialauftrag äußert sich in einem starken Anstieg des Reibwertes dieser Schicht gegen 100Cr6 (Abb.97).

Um weitere Erklärungen bezüglich der Verschleißmechanismen machen zu können, wurden die Reibflächen ausgewählter Reibspuren mittels Rasterelektronenmikroskopie und Augerelektrovenspektroskopie untersucht. Es zeigt sich, daß bei der Kombination TiC/SiC 0V Bias die Reibspur stark mit Sauerstoff belegt ist. Die sauerstofffreien Bereiche weisen die Zusammensetzung der Schicht auf. Materialübertrag von der 100Cr6-Kugel auf die Schicht wird nicht festgestellt. Der vorherrschende Verschleißmechanismus dürfte neben Tribooxidation Abrasion sein, da nur Kratzspuren, wie sie typisch sind für Mikrospanen und Mikropflügen (vgl. /175,176/) vorgefunden wurden. Hinweise auf andere Verschleißmechanismen, wie Oberflächenzerrüttung oder Adhäsion

finden sich nicht. Die Kontaktfläche des 100Cr6 Gegenkörpers weist auch die typischen Kratzspuren von Abrasionsverschleiß auf, jedoch zeigen

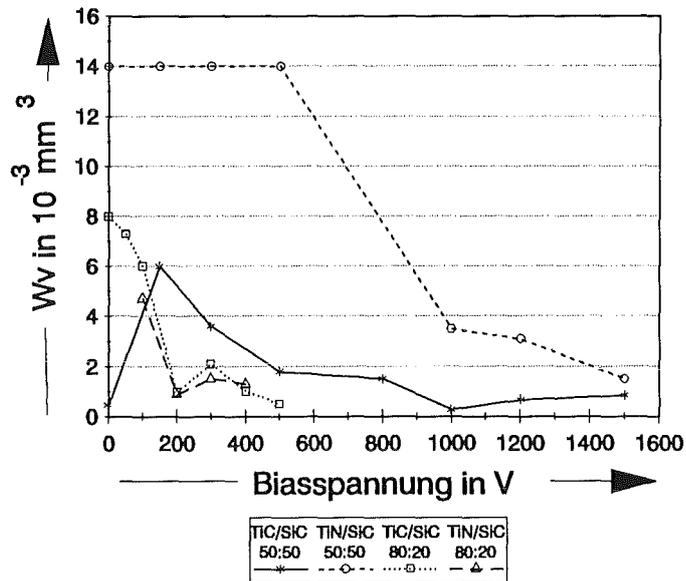


Abb.95: Volumetrischer Verschleißbetrag  $W_v$  des 100Cr6 Gegenkörpers gegen TiC/SiC und TiN/SiC Schichten in Abhängigkeit der Biasspannung während der Schichtabscheidung.

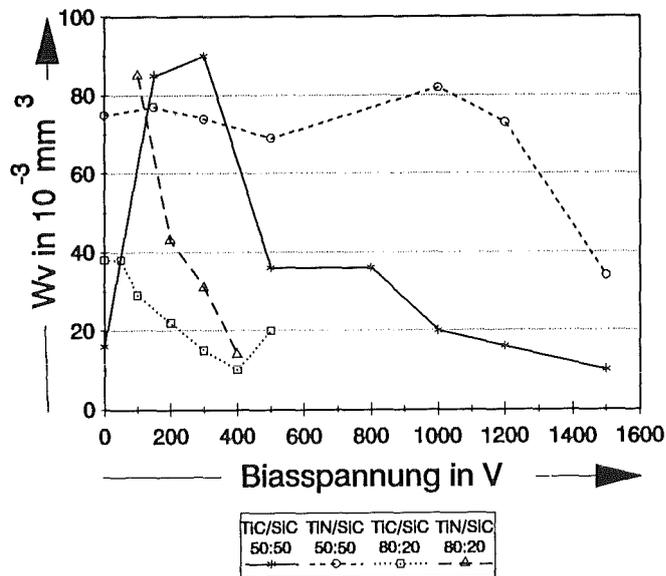


Abb.96: Volumetrischer Verschleißbetrag  $W_v$  von TiC/SiC und TiN/SiC Schichten gegen 100Cr6 in Abhängigkeit der Biasspannung während der Schichtabscheidung.

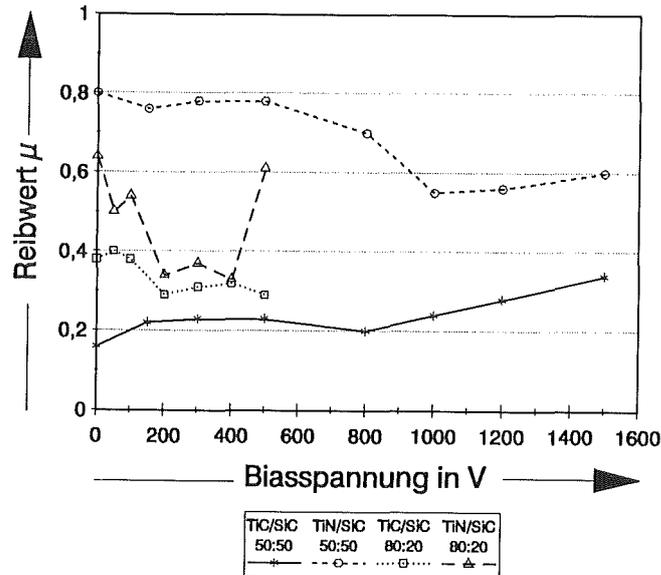


Abb.97: Reibwerte von TiC/SiC und TiN/SiC Schichten gegen 100Cr6 in Abhängigkeit der Biasspannung bei der Schichtabscheidung.

Elementverteilungsbilder deutlich, daß diese Fläche fast vollkommen mit einer Ti–Si–O Verbindung belegt ist (Abb.99). In diesem Fall ist eigentlich das Tribosystem: TiC/SiC Schicht gegen Ti–Si–O Verbindung. Dies erklärt den niedrigen Reibwert und den geringen Verschleiß von amorpher Schicht und Gegenkörper. Hier zeigt sich, daß die amorphe Schicht der Oxidation bzw, dem Materialübertrag mit anschließender Oxidation auf den Gegenkörper keinen großen Widerstand entgegensetzt, obwohl die Bindungsenergien in amorphen Körpern annähernd gleich denen von kristallinen Körpern sind. Nach Habig /177/ werden in der Regel Partikel bei verschiedenen Kontaktpartnern vom weicheren zum härteren übertragen. Dies ist hier jedoch nicht der Fall. Auf den Reibspuren der TiC/SiC 50:50 Schichten, die mit Biasspannungen von 200V abgeschieden wurden sind geringe Mengen an oxidiertem Schichtabrieb in Form von Pulver zu finden (Abb.100). Die Reibfläche des 100Cr6 Gegenkörpers weist große Bereiche auf, die Ti–Si–O enthalten, jedoch gibt es auch Bereiche wo nur Fe detektiert wird (Abb.101). Dies sind Stellen, wo sich Abrieb aufstaut und in die Reibflächen hineingezogen wird. Diese Schichten und Gegenkörper zeigen den höchsten Verschleiß. Auch die Kugelfläche der Paarung 100Cr6 gegen TiC/SiC 1500V Bias zeigt nur eine Teilbelegung mit Ti–Si–O Verbindungen (oxidiertem Schichtabrieb) (Abb.103). Auf den Reibspuren in der Schicht sowie in den Randbereichen der Reibspur finden sich kleine Bereiche mit schlecht haftendem oxidiertem Schichtabrieb (Abb.102). Dies äußert sich in einem Ansteigen des Reibwertes während der Einlaufphase (Abb.106). Jedoch ist der Schichtverschleiß, vermutlich auf Grund der Härte der Schicht durch den hohen Ionenbeschuß während der Abscheidung gering.

Es zeigt sich in diesem Tribosystem, daß bei geeignetem Verlagern des Verschleißmechanismus von Abrasion zu Tribooxidation auch bei verhältnismäßig weichen Schichten geringe Verschleißbeträge erreichbar sind, wenn sich guthaftende Oxidschichten bilden. Die Analyse des Verschleißmechanismus bei den Schichtkombinationen TiN/SiC 50:50 gegen 100Cr6 zeigt, daß bei der Schicht TiN/SiC 0V Bias nur Abrasion als Versagensmechanismus erkannt wird. Der 100Cr6-Gegenkörper der o.g.Schicht weist in geringfügigem Maß Bereiche auf in denen Schichtabrieb in oxidierter Form (Punktanalysen detektieren O,Ti,Si) als gut haftender Materialübertrag zu finden ist (Abb.105). Dies ist im übrigen eine Analogie zu den 0V Proben von TiC/SiC 50:50 (s.o.), die aufgrund von einer guthaftenden Oxidschicht ausgesprochen niedrigen Verschleiß zeigen. Hier jedoch reicht die Menge (prozentuale Belegung der Oberfläche) nicht aus, sodaß das weiche Kugelmaterial durch Abrasion stark abgetragen wird. Alle TiN/SiC 50:50 Schichten zeigen deutliche Spuren von Mikrozerspanung. Es finden sich auf der Verschleißspur kleine Oxidkörner von etwa  $10^{-3}$  mm Durchmesser (Abb.104), die als harte Verschleißpartikel die Schicht und den Gegenkörper zerspanen. Bei reinem Abrasionsverschleiß finden sich je nach Verhältnis von Mineralhärte zu Werkstoffhärte Verschleißhochlagen bzw. -tieflagen, die oftmals um Größenordnungen verschieden sind (Abb.107).

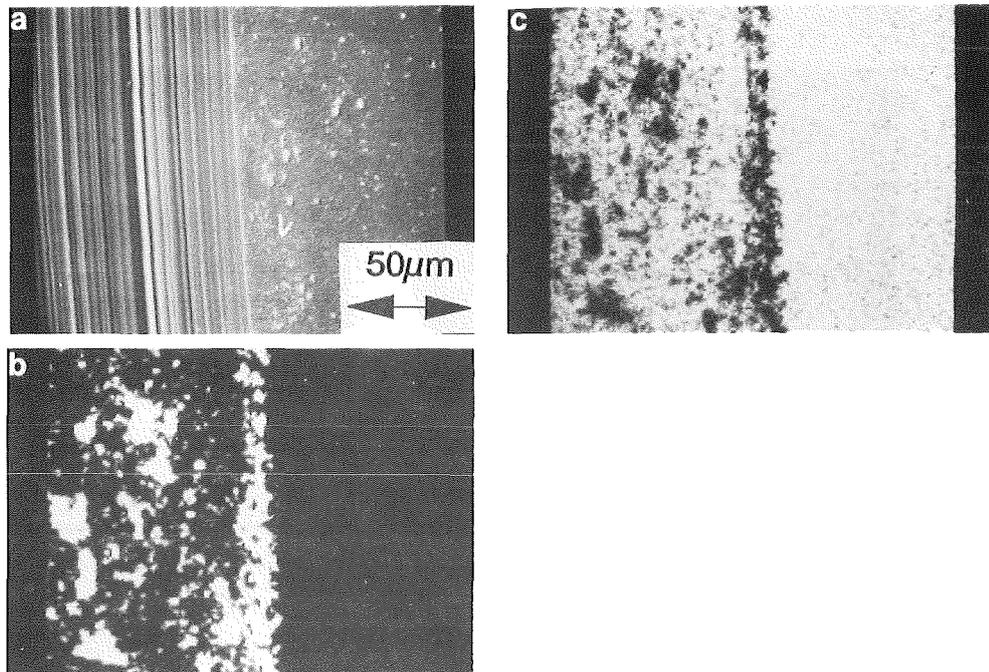


Abb.98 : Verschleiß einer TiC/SiC 50:50 (0V Bias) Schicht gegen 100Cr6.  
 a.)REM-Bild  
 b.)O-Verteilung  
 c.)C-Verteilung

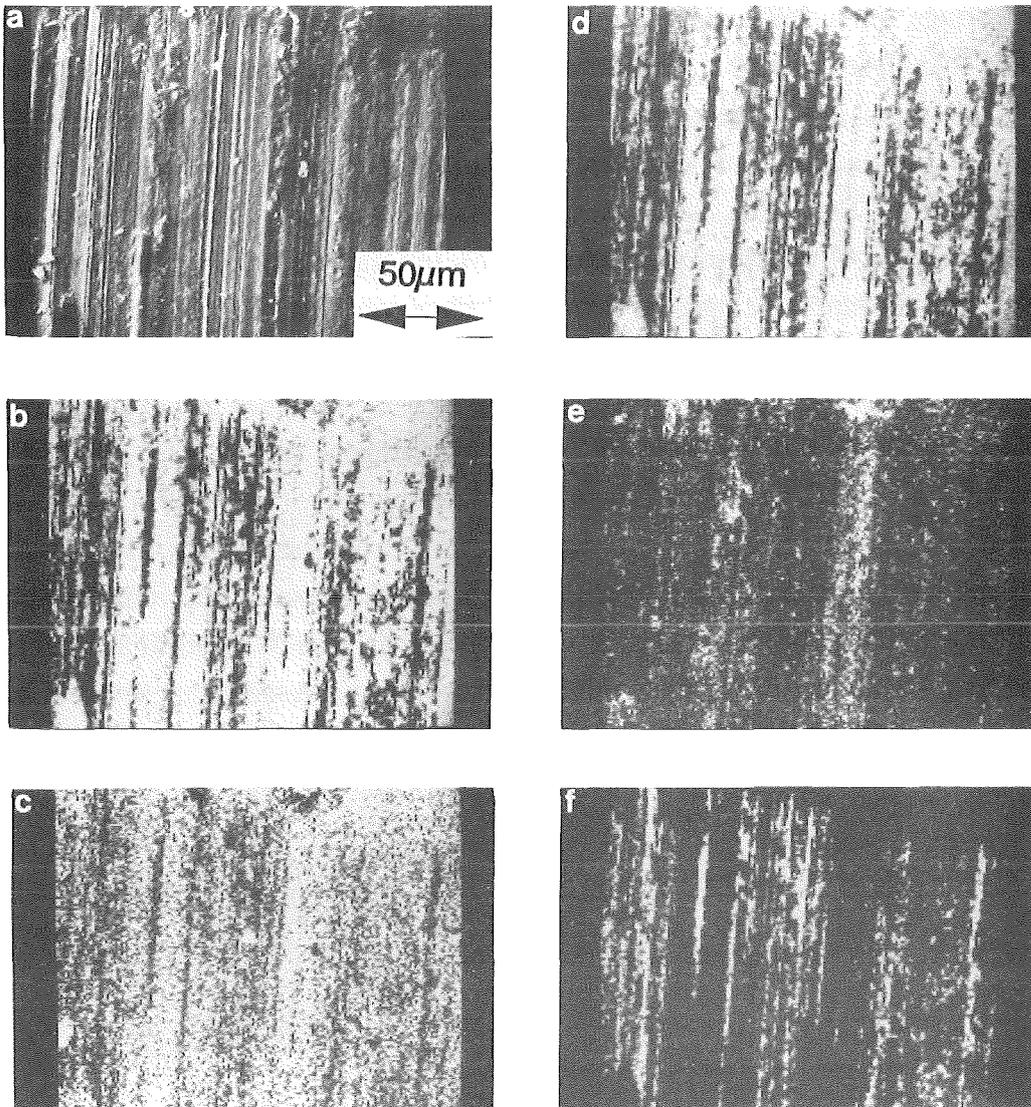


Abb.99 : Verschleiß am 100Cr6 Gegenkörper gelaufen gegen eine TiC/SiC 50:50 Schicht abgeschieden mit 0V Bias.

- a.)REM-Bild
- b.)Ti-Verteilung
- c.)Si-Verteilung
- d.)O-Verteilung
- e.)C-Verteilung
- f.)Fe-Verteilung

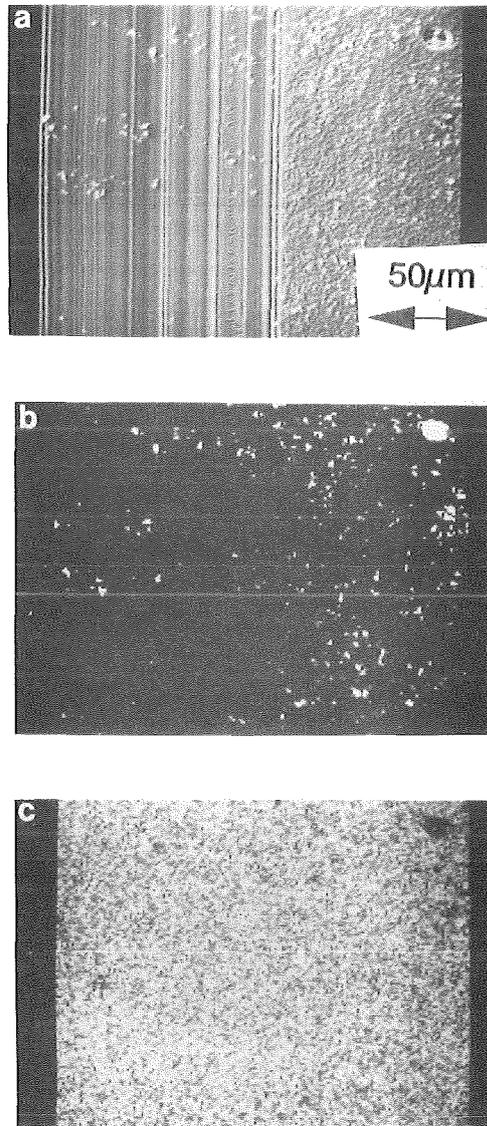


Abb.100: Verschleiß einer TiC/SiC 50:50 Schicht abgeschieden mit 200V Bias.

a.)REM-Bild

b.)O-Verteilung

c.)C-Verteilung

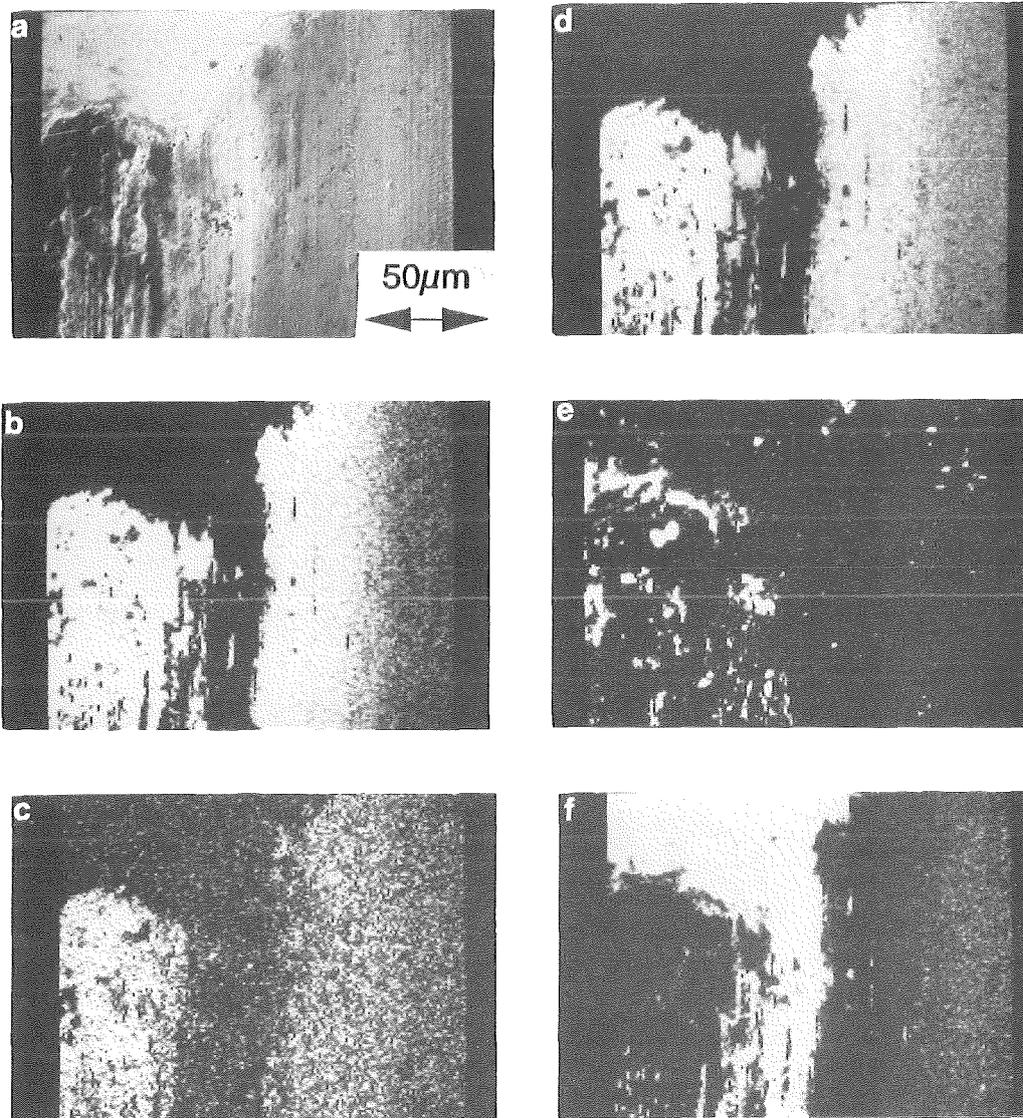


Abb.101: Verschleiß des 100Cr6 Gegenkörpers gelaufen gegen eine TiC/SiC 50:50 Schicht abgeschieden unter 200V Bias.

- a.)REM-Bild
- b.)Ti-Verteilung
- c.)Si-Verteilung
- d.)O-Verteilung
- e.)C-Verteilung
- f.)Fe-Verteilung

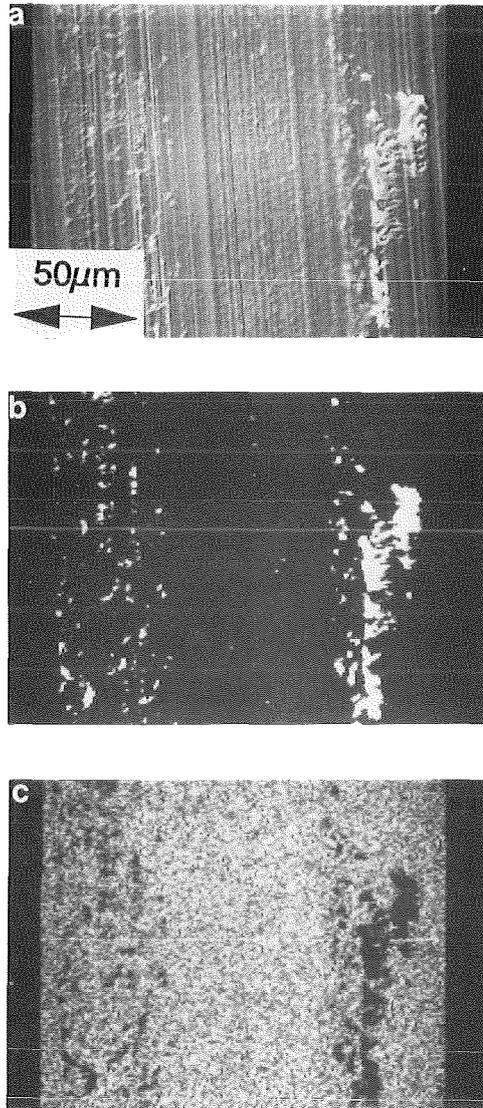


Abb.102: Verschleiß einer TiC/SiC 50:50 Schicht abgeschieden unter 1500V Bias.  
a.)REM-Bild  
b.)O-Verteilung  
c.)C-Verteilung

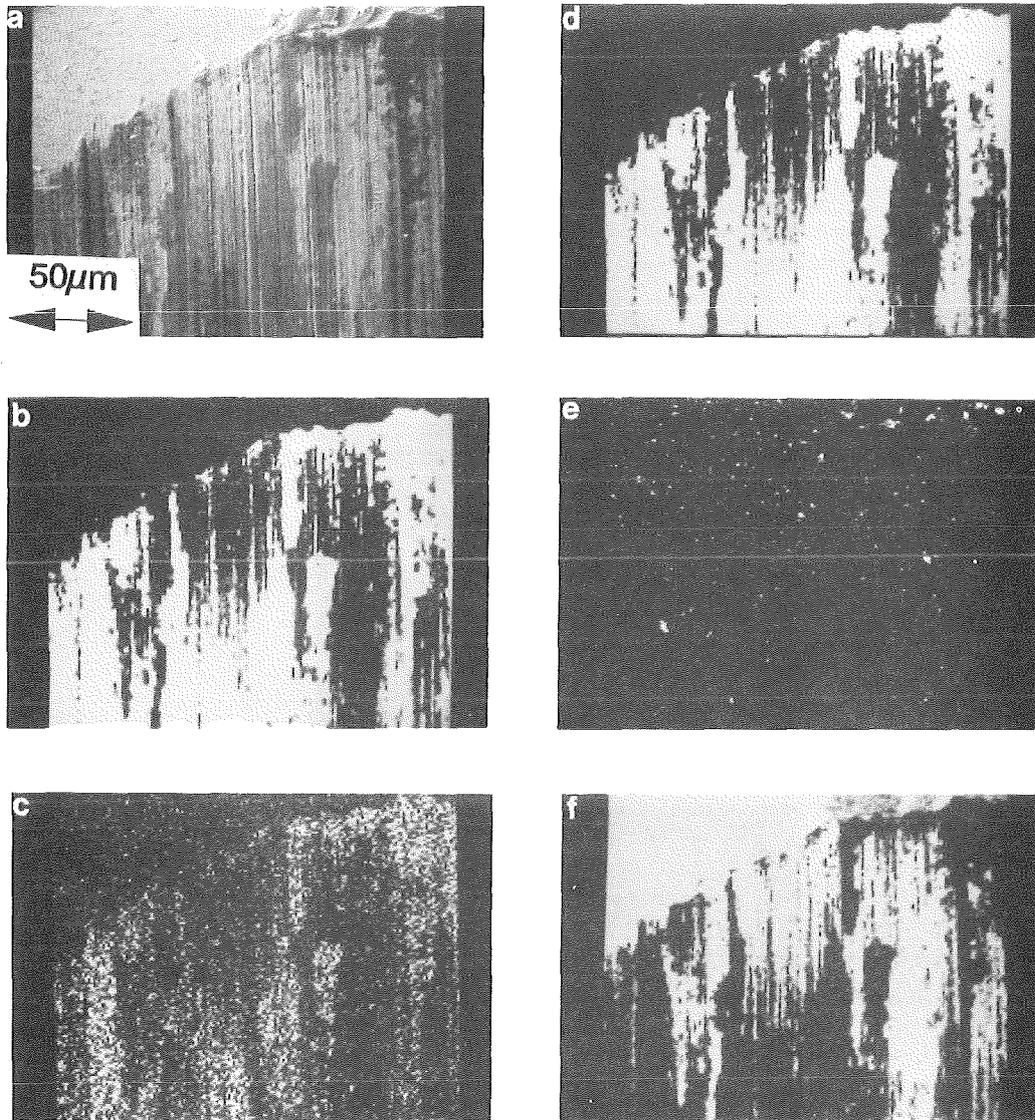


Abb.103: Verschleiß des 100Cr6 Gegenkörpers gelaufen gegen eine TiC/SiC 50:50 Schicht abgeschieden unter 1500V Bias.

- a.)REM-Bild
- b.)Ti-Verteilung
- c.)Si-Verteilung
- d.)O-Verteilung
- e.)C-Verteilung
- f.)Fe-Verteilung

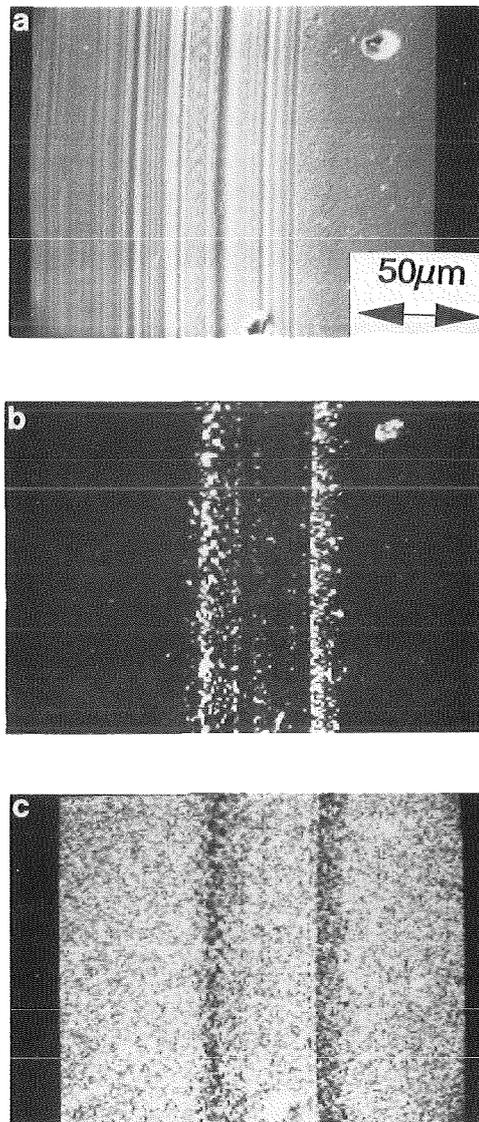


Abb.104: Verschleiß einer TiN/SiC 50:50 Schicht abgeschieden bei 0V Bias gelaufen gegen 100Cr6.  
a.)REM-Bild  
b.)O-Verteilung  
c.)C-Verteilung

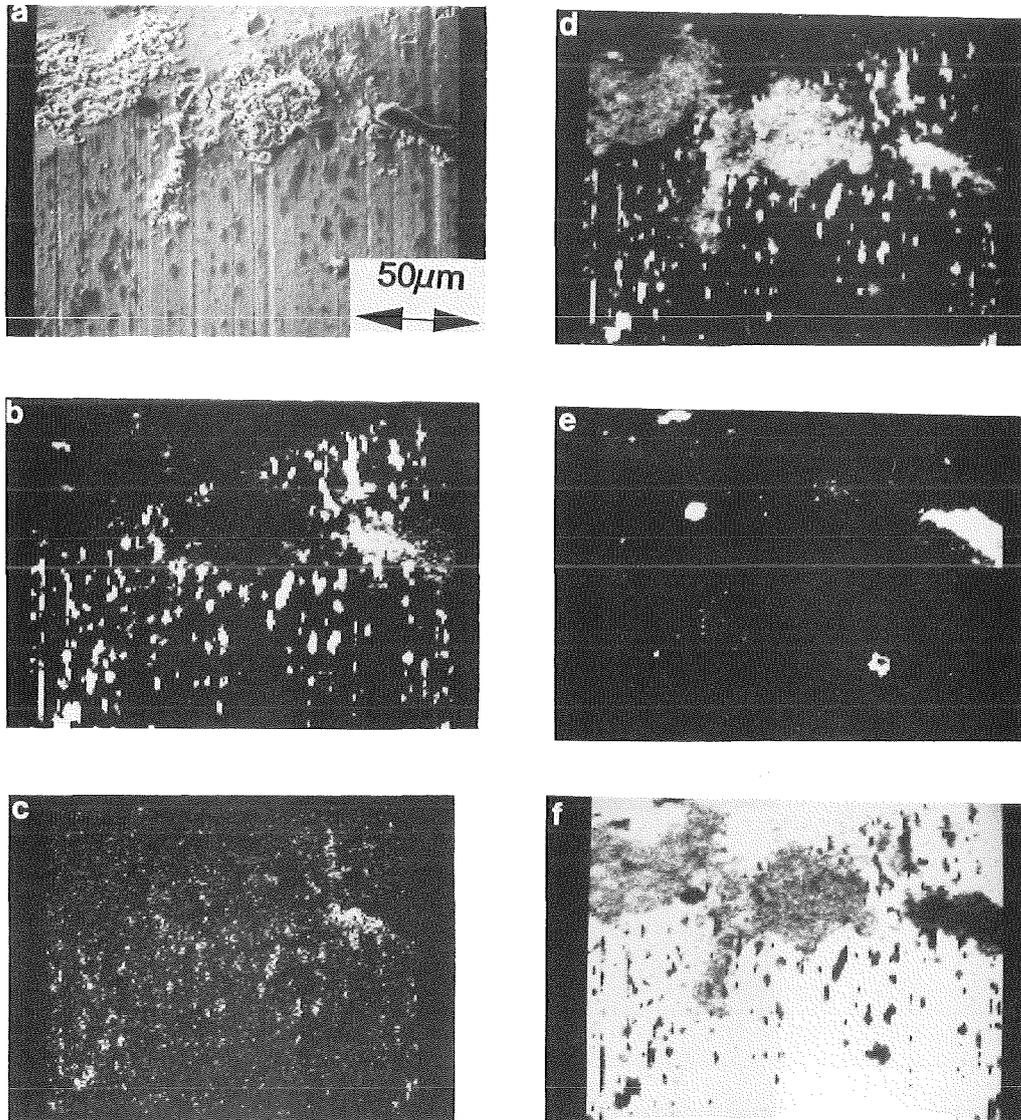


Abb.105: Verschleiß des 100Cr6 Gegenkörpers gelaufen gegen eine TiN/SiC Schicht abgeschieden bei 0V Bias.

- a.)REM-Bild
- b.)Ti-Verteilung
- c.)Si-Verteilung
- d.)O-Verteilung
- e.)C-Verteilung
- f.)Fe-Verteilung

Da man auch bei den hier untersuchten Schichten Verschleißhoch- und tieflagen findet, außerdem der Verschleiß abrasiv ist (wobei jedoch die Verschleißpartikel durch Tribooxidation entstehen) kann man die Härte dieser Partikel abschätzen. Im Fall von TiC/SiC 50:50 müßten sie etwa die gleiche Härte haben wie Schichten mit etwa 500V Bias, da dort der Übergang von einer Hochlage zu einer Tieflage erfolgt. Für TiN/SiC 50:50 würde es der Härte von Schichten mit ca. 1200V Bias entsprechen. Die abgeschätzten Härtewerte der abrasiv wirkenden Oxidationsprodukte ergeben sich zu 1600HV für TiC/SiC 50:50 und zu 2700HV für TiN/SiC 50:50.

Untersuchungen zu Verschleißmechanismen von Schichten anderer Zusammensetzung gegen 100Cr6 wurden nicht durchgeführt.

Unter der Voraussetzung der Kenntnis der Verschleißmechanismen und deren Wirkung, kann man die Vorgänge anhand des Verlaufs des Reibkoeffizienten beim Einlaufen der Schichten gegen 100Cr6 auf den ersten 50m (Abb.106) deuten. Aus obigen Ergebnissen zeigt sich, daß im Tribosystem TiC/SiC 50:50 Schicht bei 0V Bias abgeschieden gegen 100Cr6 eine vollständige und guthaftende Oxidationsschicht auf dem 100Cr6-Gegenkörper gebildet wird. Dies äußert sich in einem hohen Reibwert zu Beginn des Versuchs (Abb.106), der auf den ersten 10 m stark abfällt. Auf dieser Laufstrecke wird die Kontaktfläche erstmals mit oxidiertem Schichtabrieb belegt. Im Gegensatz dazu steigt bei der TiN/SiC 50:50 0V Schicht der Reibwert auf den ersten 20 m Laufstrecke stark an. In diesem System findet zwar auch Tribooxidation statt, jedoch wird die 100Cr6 Kontaktfläche nur geringfügig mit einer Oxidschicht belegt. Oxidpartikel wirken hier offensichtlich als Abrasivmedium. Die Bildung von Oxidpartikeln äußert sich bei dieser Paarung in einem Ansteigen des Reibwertes. Diese bilden aber auf keinem der beiden Reibpartner eine oxidische guthaftende Schutzschicht. Aus dieser Kenntnis kann man schließen, daß reine TiC Schichten eine gut haftende Oxidschicht bilden, da ihr Reibwert nach Versuchsbeginn stark abfällt. Auch für SiC deutet der Reibwertsabfall auf solch einen Mechanismus hin. Für TiN ist der Reibwert von Anfang an gleichbleibend hoch. Hier dürfte von Versuchsbeginn an nur reine Abrasion ohne Tribooxidation vorherrschen. Ob die starken Schwankungen im Reibwert bei den reinen SiC Schichten von einem periodischen Aufbau und Ablösen von Tribooxidationsschichten herrühren, wurde hier nicht untersucht.

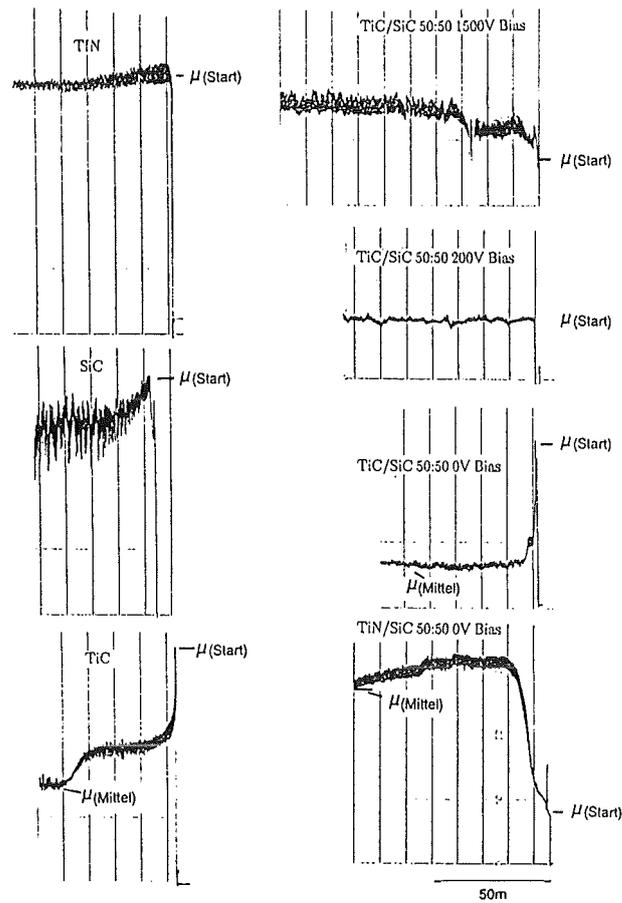


Abb.106: Verlauf des Reibwertes  $\mu$  für verschiedene Schichten gegen 100Cr6 während der ersten 50m (Einlaufstrecke).

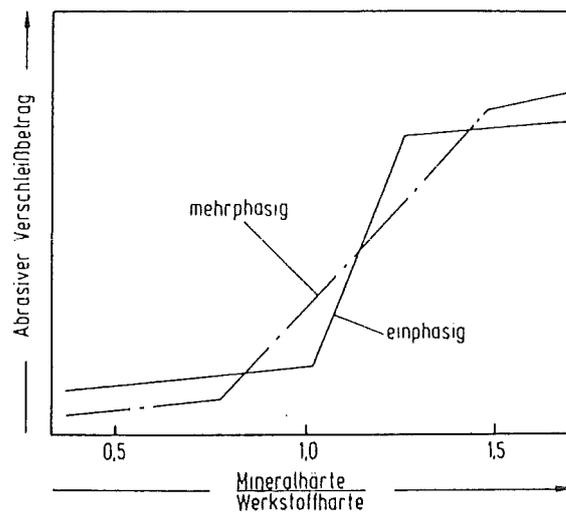


Abb.107: Abrasiver Verschleißbetrag in Abhängigkeit von dem Verhältnis aus Mineralhärte zur Werkstoffhärte /176/.

### 5.3.2 Verschleiß beim Zerspanen von Grauguß

Die Zerspanversuche wurden an lamellarem Grauguß GG 30 durchgeführt, da bei diesem Werkstoff die an der Schneide und der Spanfläche auftretenden Temperaturen niedriger sind als beim Zerspanen von Stahl /136/. Der Grund dafür ist die gute Temperaturleitfähigkeit von Graphit und die geringere Erwärmung durch den ablaufenden Span, da dieser auf Grund von Graphitlamellen im Guß ständig bricht. Auf die geringen Temperaturen wurde geachtet, weil die zu untersuchenden Schichten einen deutlichen Verlust ihrer Mikrohärtigkeit mit steigender Temperatur zu ertragen haben (vgl. Abb. 78 u. 79). Da beim Drehen durchaus Temperaturen von  $1000^{\circ}\text{C}$  und mehr erreichbar sind /137/ und nachgewiesen wurde /168/, daß die Warmhärte einen entscheidenden Einfluß auf die Verschleißbeständigkeit eines Werkstoffes ausübt scheint diese Auswahl gerechtfertigt. Im folgenden Diagramm (Abb. 108) sind die Verschleißmarkenbreite sowie die Kolkentiefe von einem unbeschichteten Hartmetall und von mit PVD TiC und TiN beschichtetem Hartmetall dargestellt. Den geringsten Verschleiß zeigt hier die TiN Schicht, möglicherweise aufgrund ihres höheren heteropolaren Bindungsanteils. Die Schichten mit der Zusammensetzung TiC bzw. TiN/SiC 80:20 (Abb. 109) zeigen in etwa den gleichen Verschleiß wie das unbeschichtete Plättchen (Abb. 108). Nur die Schicht TiN/SiC 400V Bias verschleißt etwas weniger. Grund dafür dürfte die etwas höhere Härte dieser Schicht im Vergleich zu den anderen TiN/SiC 80:20 Schichten sein. Der Verschleiß der Schichten mit der Zusammensetzung TiC bzw. TiN/SiC 50:50 zeigen kaum einen Einfluß ihrer Herstellungsparameter und somit ihrer Konstitution und ihren mechanischen Eigenschaften auf ihren Verschleiß (Abb. 110). Ihr Verschleiß ist deutlich höher als der für reine PVD TiC oder TiN Schichten. Nach /137/ ist der größte Anteil des Verschleißes bei Zerspanoperationen auf "physikalisch chemische Zersetzung", also tribochemische Reaktion und Abrasion zurückzuführen. Außerdem findet Diffusion nur statt, wenn Mischkristallbildung möglich ist /137/ bzw. wenn eine ausgeprägte Löslichkeit vorhanden ist. Da bei Zerspanoperationen Temperaturen von  $700^{\circ}\text{C}$  bis  $1300^{\circ}\text{C}$  auftreten /138/, muß die Löslichkeit bzw. Tendenz zur Mischkristallbildung in diesem Temperaturbereich berücksichtigt werden. Eisen besitzt im Bereich von  $700^{\circ}\text{C}$  bis  $1300^{\circ}\text{C}$  Löslichkeiten von Si bis zu 23% /139//140//141/. Somit ist die Tendenz groß, daß Si aus der Schicht in den Stahl diffundiert.

Da die an Si verarmte und mit C angereicherte Schicht durch Abrasion abgetragen wird, sind ständig Flächen mit hohem Si Gehalt in Kontakt mit dem Grauguß, so daß die Schicht schnell abgetragen wird. Obwohl die Eisen-Silicium-Verbindungen höhere freie Bildungsenthalpien besitzen (z.B.  $\text{FeSi}$   $\Delta H = -18,8 \text{ kJ/mol}$  bei  $25^{\circ}\text{C}$  /142/) als

SiC ( $\Delta H = -16 \text{ kJ/mol}$  bei  $25^\circ \text{C}$ ), dürften diese Unterschiede kein Grund für die geringe Stabilität der Schichten beim Bearbeiten von GG30 sein.

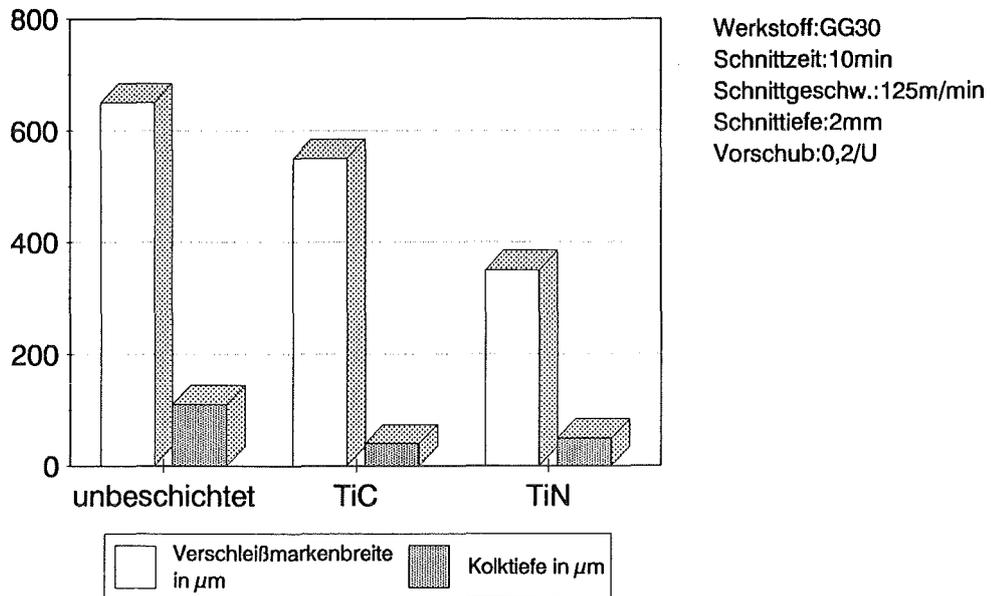


Abb.108: Verschleißmarkenbreite und Kolkentiefe von einem unbeschichteten WC-Co Hartmetallplättchen sowie von mit PVD Schichten beschichteten WC-Co Hartmetallplättchen

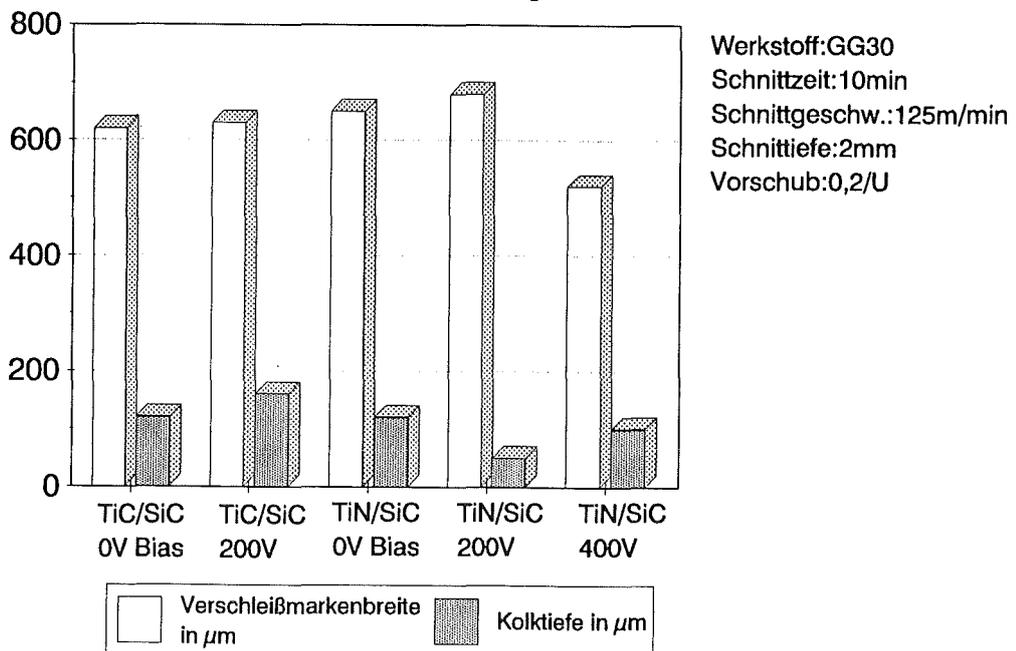


Abb.109: Verschleißmarkenbreite und Kolkentiefe von metastabilen TiN/SiC 80:20 und TiC/SiC 80:20 Schichten auf WC-Co Hartmetallen bei unterschiedlichen Biasspannungen abgeschieden

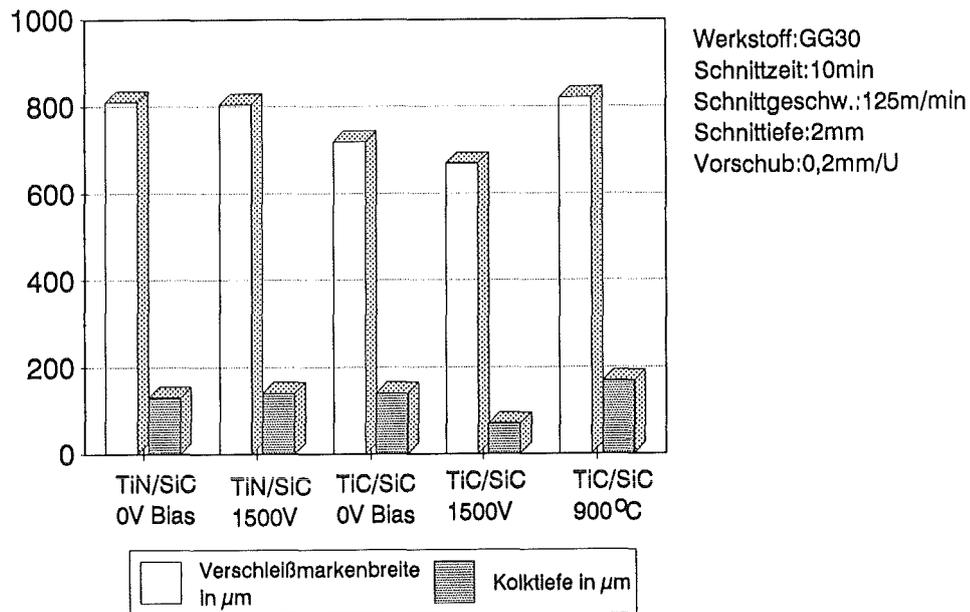


Abb.110: Verschleißmarkenbreite und Kolktiefe von TiC/SiC 50:50 und TiN/SiC 50:50 Schichten bei verschiedenen Herstellungsparametern abgeschieden auf WC Co Hartmetalle

### 5.3.3 Stabilität der Schichten bei Wärmebehandlung

Zur Beurteilung der thermischen Stabilität der Schichten wurden TiC/SiC 50:50 Schichten auf Si-Substraten, die unter einem Ionenbeschuss von 1500V abgeschieden wurden, Glühungen bis 1000°C und 32h Glühdauer unterzogen. Die geglühten Proben wurden röntgenographisch untersucht und es wurden ihre Mikrohärtigkeit gemessen. Wie das Röntgenbeugungsdiagramm (Abb.111) für verschiedene Glühzeiten bei 1000°C zeigt, verändern sich die Schichten kaum. Es wird lediglich eine geringere Verkleinerung der Halbwertsbreiten des (200)-Peaks verzeichnet. Dies kann zum einen auf ein Kornwachstum, zum anderen aber auch durch ein Ausheilen von Gitterfehlern herrühren. Daß ein Abbau von Gitterfehlern hier eine Rolle spielt, wird durch die Abnahme der Mikrohärtigkeit nach Glühungen mit steigender Glühtemperatur beobachtet (Abb.112). Dieser Effekt wird in /169//143/ beobachtet und erklärt. Die in Abb.111 dargestellten Röntgenbeugungsdiagramme geben keinerlei Hinweis auf ein Auskristallisieren der amorphen SiC-Phase. Die Tatsache, daß Glühungen von 1000°C und 32h zu keinen Veränderungen im Beugungsreflex führen, zeigt, daß der Schichtaufbau bis zu diesen Temperaturen stabil ist, was erlaubt die Schichten z.B. als Beschichtung für Werkzeuge einzusetzen.

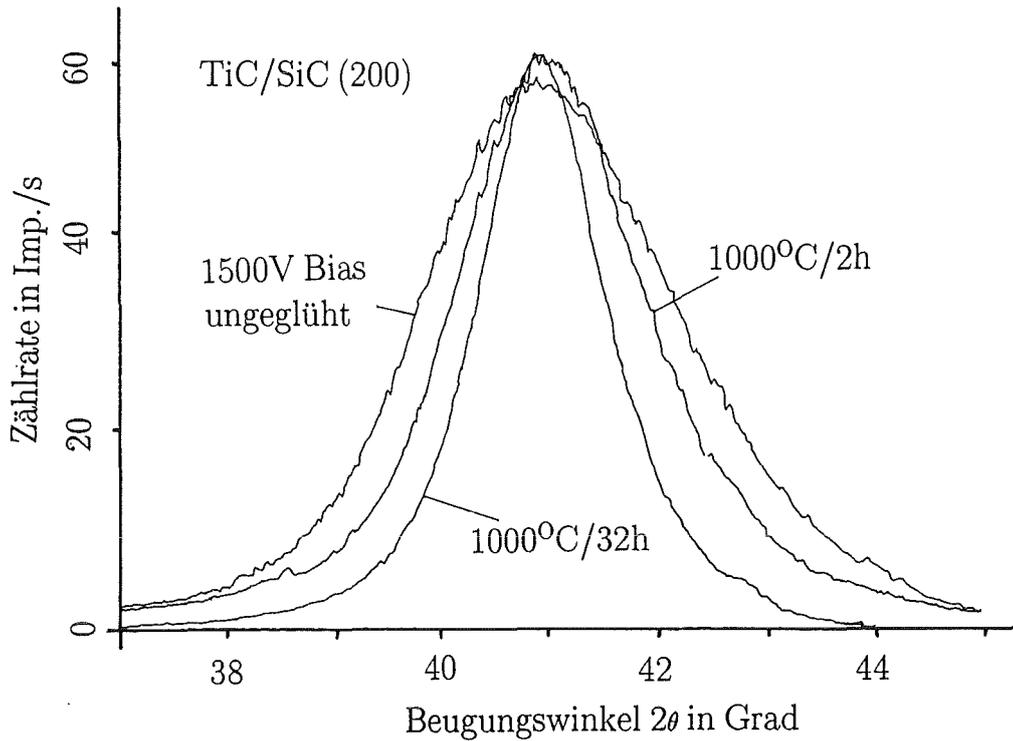


Abb.111: (200)–Reflex bei Röntgenbeugung von einer ungeglühten TiC/SiC 50:50 Schicht mit 1500V Bias abgeschieden und die gleiche Schicht nach unterschiedlicher Glühdauer bei 1000°C. (Schrittweite 0,01°, Meßzeit pro 0,01°=180s, Gesamtmeßzeit pro dargestelltem Reflex =40h)

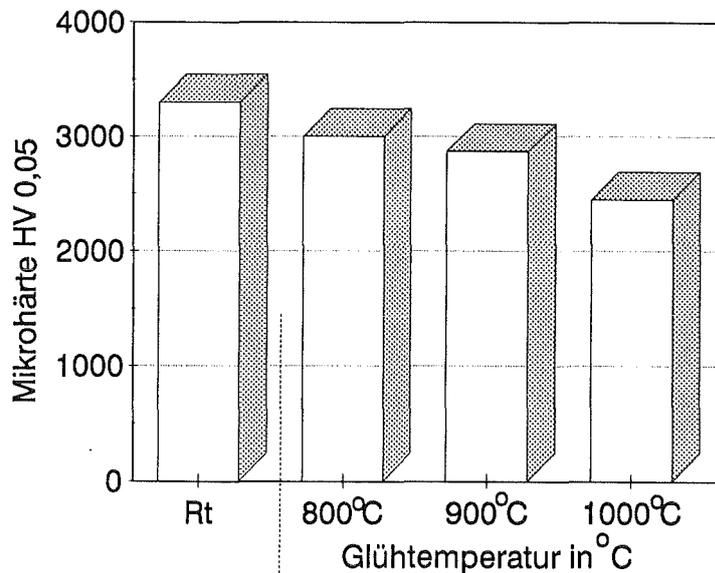


Abb.112: Mikrohärte HV<sub>0,5</sub> von bei unterschiedlichen Temperaturen 2h geglühten TiC/SiC 50:50 Schichten, die mit 1500V Bias abgeschieden wurden.

## 6. Diskussion

Die Literaturrecherche über Werkstoffe im Ungleichgewichtszustand zeigt, daß diese oftmals übersättigte Lösungen sind, die sich bei hohen Temperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und durch schnelles Abkühlen sozusagen bei Raumtemperatur "eingefroren" werden, dort aber stabil genug sind um als Werkzeug eingesetzt zu werden. Für keramische metastabile kristalline sowie amorphe Schichten kommt nur eine Abscheidung aus der Gasphase in Frage, da ihre Schmelzpunkte sehr hoch sind. Da die chemische Abscheidung aus der Gasphase (CVD) in der Regel bei Temperaturen zwischen  $600^{\circ}\text{C}$  und  $1000^{\circ}\text{C}$  stattfindet, sind hier besonders die PVD Verfahren geeignet. Durch physikalische Abscheidung aus der Gasphase können demzufolge neuartige Materialien synthetisiert werden, deren Eigenschaften für bestimmte Anwendungen günstiger sein können, als die der bekannten Materialien. In der vorliegenden Arbeit wurde durch das PVD-Verfahren Hochleistungskathodenzerstäuben (Magnetronspütern) versucht, metastabile einphasige kfz Schichten aus den eutektischen Systemen TiC-SiC und TiN-SiC durch nichtreaktives Zerstäuben von zweiphasigen TiC/SiC bzw. TiN/SiC Targets abzuscheiden. Dabei wurden besonders die Parameter Ionenbeschuß (Biasspütern) während der Abscheidung, Abscheidetemperatur und Glühtemperatur von amorph abgeschiedenen Schichten variiert.

### *Aufbau der Schichten*

Eine angelegte Biasspannung bewirkt ein Abnehmen der Aufstäubrate durch Absputtern von bereits kondensierten Atomen. Dies zeigt sich in einer Abnahme des Schichtwachstums um bis zu 50%. Beim Absputtern werden nun bevorzugt Si Atome abgetragen, weswegen sich die Stöchiometrie beim Biassputtern stark ändert. Dieses Verhalten kann gezielt genutzt werden, um Stöchiometrien bzw. Gradienten in der Schichtzusammensetzung einzustellen.

Die Beurteilung der Bruchmorphologie von nanokristallinen Schichten ist nicht geeignet Aussagen über den Aufbau der Schichten zu machen, da die erreichten Vergrößerungen mit dem zu Verfügung stehenden Rasterelektronenmikroskop zu gering waren.

Die Untersuchung der Schichten mittels Röntgenbeugung kann nur Aussagen über kristalline Bestandteile der Schichten liefern. Amorphe Phasen oder Grenzflächenbereiche tragen nicht zur Röntgenbeugung bei. Die Ergebnisse der Röntgenbeugung zeigen, daß TiC/SiC 80:20 und TiN/SiC 80:20 Schichten mit und ohne Ionenbeschuß kristallin

aufwachsen, wobei höherer Ionenbeschuß (200)–Texturen begünstigt und die Korngrößen abnehmen lässt. Diese Schichten mit nominell 20% SiC–Gehalt besitzen eine kfz–Struktur, wobei sich Si auf Ti–Plätzen befindet. Es handelt sich hierbei also um einen an Si übersättigten TiC–bzw. TiN–Mischkristall. Ob geringe Mengen an Si als amorphe SiC–Grenzflächen in den Schichten vorkommen, können die hier gemachten Untersuchungen nicht klären.

Bei Schichten der Zusammensetzung 50:50 treten ohne Ionenbeschuß und Substratheizung vollkommen amorphe Schichten auf. Mit steigendem Ionenbeschuß finden Kristallisationsvorgänge statt, wobei ein kfz Gitter mit (200)–Textur entsteht. Die aus den Röntgen– und Elektronenbeugungsbildern bestimmten Gitterkonstanten deuten auf ein kfz Gitter hin, das gegenüber dem TiC bzw. TiN Gitter nicht durch den Einbau von Si auf Ti–Plätzen verkleinert wird. Da weitere Phasen nicht gefunden werden, muß geschlossen werden, daß in den Schichten TiC und TiN auskristallisiert ist. Dieses Ergebnis widerspricht im Übrigen den in /201/ gemachten Aussagen, die zum damaligen Stand der Messungen gerechtfertigt waren. Ob in den Nanokristalliten noch geringe Mengen an Si enthalten sind kann nicht geklärt werden. SiC umschließt diese kristallinen Bereiche als amorphe Matrix. Die durch den Ionenbeschuß eingebrachte Energie bewirkt eine erhöhte Beweglichkeit der kondensierten Atome, sodaß die Diffusionswege weit genug sind, daß sich Ti und C bzw. N Atome zu stabilen Verbindungen (hier TiC und TiN) zusammenfinden können. Die Korngrößen betragen ca. 3nm, da die Zeit, in der Atome als Oberflächenatom relativ weite Strecken diffundieren können kurz ist. Röntgenbeugungsdiagramme an heißgesputterten Schichten liefern nur geringe Intensitäten, sodaß Aussagen über Kristallstrukturen schwierig zu treffen sind. Vermutlich kristallisieren hier auch TiC bzw. TiN Körner mit Korngrößen im nm Bereich aus, die jedoch keine Wachstumstexturen bilden, was der Grund für die schwachen Röntgenreflexe ist. Glühungen von amorph abgeschiedenen TiN/SiC und TiC/SiC 50:50 Schichten lieferten erst bei Temperaturen oberhalb von 1000°C und 64h Haltezeit auswertbare Röntgenbeugungsbilder. Die Gitterkonstante, die allerdings mit Unsicherheiten aufgrund der Peakverbreiterung behaftet ist, deutet bei einer TiN/SiC 50:50 Probe geglüht 32h bei 1200°C auf TiN Körner hin. Die Korngrößen sind jeweils für TiN haltige Schichten größer als für TiC haltige, was für eine höhere Wahrscheinlichkeit für das Auskristallisieren von TiN aus Ti–Si–C–N Lösungen im Vergleich zu TiC aus amorphen Ti–Si–C spricht. Die hohen Temperaturen und langen Glühzeiten zeigen, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten in den Schichten sehr gering sind.

Um die Ergebnisse der Röntgenbeugung zu ergänzen wurden, ausgewählte Proben mittels Transmissionselektronenbeugung untersucht. Es zeigt sich, daß die röntgenamorphe (TiC/SiC 50:50 0V Bias) Schicht auch elektronenamorph ist. Die Schichten mit der größten Textur (1500V Bias) zeigen eine deutliche (200)-Textur. Die Korngrößen wurden

TiC (ASTM)	432,7	TiN (ASTM)	424
<b>PVD-TiC</b>		<b>PVD-TiN</b>	
0V Bias	438	0V Bias	428
0V Bias	438 /167/	0V Bias	425,8 /169/
1500V Bias	439	1500V Bias	424,3
<b>TiC/SiC 80:20</b>		<b>TiN/SiC 80:20</b>	
0V Bias	405	0V Bias	410
200V Bias	425	200V Bias	428
<b>TiC/SiC 50:50</b>		<b>TiN/SiC 50:50</b>	
0V Bias	amorph	0V Bias	amorph
1500V Bias	440	1500V Bias	436
1100°C, 64h	432,8	1200°C, 32h	426
		900°C, heißgesputtert	427

Tabelle 12: Gitterparameter in pm von PVD-TiC/SiC, PVD-TiN/SiC PVD-TiC und PVD-TiN-Schichten für verschiedene Herstellungsparameter im Vergleich zu den Gitterparametern von kompaktem TiC und TiN.

zu etwa 5nm gemessen. Die Texturierung ist für TiN-haltige Schichten ausgeprägter. Schichten der Zusammensetzung TiN/SiC 80:20 und TiC/SiC 80:20 sind ohne Ionenbeschuß kristallin und weisen keine Vorzugsorientierung auf. Eine Auswertung der Gitterkonstanten aus Elektronenbeugungsringen zeigt, daß die kfz-Gitter von TiC und TiN durch den Einbau von Si auf Ti-Plätzen verkleinert wurden. Hier zeigt sich also, daß die abgeschätzten freien Bindungsenthalpien für nicht stabile Ti-Si-C-Lösungen (Abb.4), die nur für homogene Elementverteilung gelten, die zu erwartenden Gitterstrukturen richtig vorraussagen. Mit Ionenbeschuß tendieren diese Schichten sowie Schichten mit 50% SiC zu (200)-Texturen.

Für heißgesputterte TiN/SiC 50:50 Schichten, die bei 900°C abgeschieden wurden, bei diesen Untersuchungen im Gegensatz zur Röntgenbeugung ein deutlicher Reflex beobachtet, der auf ein TiN-Gitter hindeutet, das untexturiert ist. Es zeigt sich, daß Ionenbeschuß offensichtlich durch bevorzugtes Absputtern gewisser Wachstumsebenen, das Aufwachsen auf (200) Ebenen fördert und so Texturen ausgebildet werden. Bei erhöhten Temperaturen treten solche Effekte nicht auf. Bei den Ergebnissen der Elektronenbeugung muß aber beachtet werden, daß amorphe Schichtbereiche Elektronen nicht beugen und somit nicht detektiert werden. Hier könnten nur Hochauflösungsbilder weiterhelfen, die einzelne Gitterebenen auflösen könnten.

Da die Hauptanalyse des Aufbaus der kristallinen Phasen in den Schichten durch ihre Gitterparameter durchgeführt wurde, soll hier zusammenfassend eine Tabelle (Tabelle 12) der gemessenen und zur Identifizierung der vorkommenden Phasen genutzten Gitterparameter gezeigt werden. Um zu einem vollkommenen Verständnis des Schichtaufbaus einschließlich der amorphen Schichtbereiche und einer Bestätigung der Röntgenbeugungs- und Elektronenbeugungsuntersuchungen zu gelangen, wurden XPS Messungen zur chemischen Analyse der Bindungszustände in den Schichten durchgeführt. Diese Methode war die in der vorliegenden Arbeit einzige analytische Möglichkeit, auch amorphe Schichtbereiche zu analysieren, da die Methode nur Bindungsenergien von Atomen bestimmt und demzufolge keine Gitterfernordnungen benötigt. Es wurden zunächst Messungen an kristallinen TiC- und amorphen SiC-Schichten durchgeführt, die mit 0V und 1500V Biasspannung abgeschieden wurden. In den TiC-Schichten, die ohne Biasspannung abgeschieden wurden, fanden sich neben den TiC- und Oxid- bzw. Graphitbindungen in der Literatur unbekannte Bindungszustände bei 283,4 eV. Nur bei Grischke /156/ wurden C-Bindungen bei 283,3 eV gefunden, die dort als "Pseudocarbidgephase" bezeichnet wird und als Kohlenstoffschicht auf TiC Körnern beschrieben wird (Abb.62). Bei Ionenbeschuß der aufwachsenden TiC-Schichten verschwinden diese Bindungen. Damit einher gehen die Abnahme der Beschichtungsrate der TiC-Schichten, sowie eine Abnahme der Schicht Härte. Diese Ergebnisse deuten auf eine C-Grenzflächenphase hin, die die mechanischen Eigenschaften positiv beeinflusst, da die Härte mit vorhandener Grenzflächenphase höher ist. Diese Phase könnte ähnlich der Bindephase in Hartmetallen die spröden TiC-Körner einbetten. Bei Ionenbeschuß wird diese Phase bevorzugt abgesputtert und es kommt zu einer Abnahme des Schichtwachstums wie zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Abb.112a zeigt schematisch ein Modell, wie gesputterte TiC Schichten aufgebaut sein könnten und welchen Einfluß Ionenbeschuß beim Abscheiden auf den Aufbau ausübt.

Abb.112b gibt ein Modell wieder, wie die Atomanordnung in einer nanokristallinen TiC-Schicht, die ohne Ionenbeschuß abgeschieden wurde, mit einer pseudocarbidgegrenzflächenphase aufgebaut sein könnte.

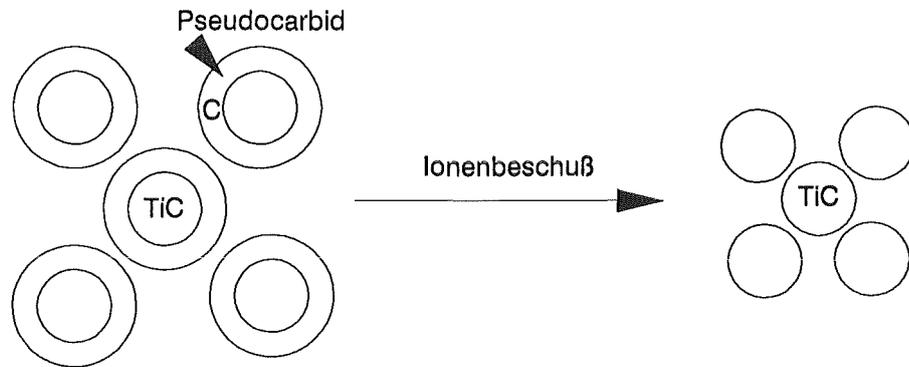


Abb.112a: Schematisches Modell von TiC-Schichten und der Einfluß von Ionenbeschuß beim Aufwachsen.

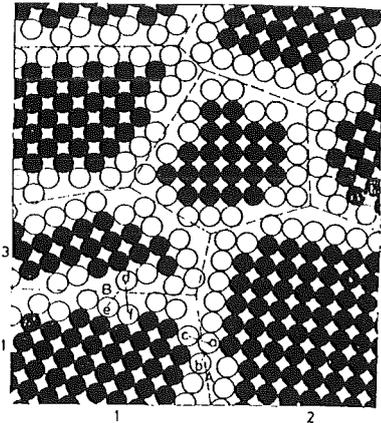


Abb.112b: Schematische zweidimensionale Atomanordnung in nanokristallinen Materialien /181/.

Bei amorphen SiC-Schichten mit und ohne Ionenbeschuß fanden sich neben den erwarteten SiC-Bindungen sowie oxidischen und graphitischen Oberflächenverbindungen wiederum C-Bindungen bei 283,4 eV. Einerseits könnte eine "pseudocarbidgegrenzflächenphase" um amorphe SiC-Bereiche existieren. Dafür spricht, daß die gefundenen Bindungsenergien des Kohlenstoffs mit den bei TiC gefundenen Bindungsenergien übereinstimmt. Andererseits könnte es sich aber auch um geschädigte /149/ SiC

Bindungen handeln. Diese Vermutung stützt auch die Tatsache, daß mit steigendem Ionenbeschuß dieser Bindungszustand nicht verschwindet sowie, daß die Beschichtungsrate wie die Schichthärten im Gegensatz zu TiC Schichten nahezu unabhängig vom Ionenbeschuß sind. Die gefundenen Bindungszustände bei der Messung von TiC/SiC 50:50 Schichten ohne Ionenbeschuß setzen sich aus der Summe der Bindungszustände von TiC und SiC zusammen. Ti-Si Bindungen werden nicht gefunden. In dieser Schicht gibt es offensichtlich TiC und SiC Bereiche, die aber keine Fernordnung besitzen. In der Schicht mit Ionenbeschuß wird wieder der Bindungszustand C-4 bei 283,4 eV gefunden, jedoch hat die Menge in Vergleich zur amorphen Probe abgenommen. Hier könnte der Anteil in der TiC-Probe, der die Grenzflächenphase ausmacht abgesputtert sein, da auch bei dieser Probe die Sputterrate mit steigendem Ionenbeschuß abnimmt. Der verbleibende Anteil dieser Bindung könnte dem SiC zugeordnet sein. Aus der Fülle der theoretisch möglichen Phasen in kogesputterten TiC/SiC Schichten (vgl. Abb.113) scheint nach allen Erkenntnissen die Variante D am wahrscheinlichsten, wobei offen ist, ob die amorphe Matrix Ti enthält und ob evtl. noch "pseudocarbidische" C-Schichten um die TiC Körner existieren. Varianten A und C (obwohl laut Theorie zu erwarten) scheinen unwahrscheinlich, da keine neuartigen Ti-Si Mischkarbidbindungen gefunden werden, Variante B und E scheiden aus, da aus den Röntgen- und Elektronenbeugungsuntersuchungen kein Hinweis auf ein zweiphasiges Gefüge abzuleiten ist. Es zeigt sich, daß die Ergebnisse aus den XPS-Messungen zu den gleichen Modellvorstellungen führen, wie die Untersuchungen mittels Röntgen- und Elektronenbeugung.

Es ist erstaunlich, daß Schichten mit nominell 20mol% Si beim direkten Sputtern mit einer kubischflächenzentrierten Struktur (NaCl-Typ) 20% Si lösen können.

Beim Absputtern von Targets mit 50mol% SiC bzw. beim Auskristallisieren von TiC aus einer amorphen Lösung müßte man annehmen, daß etwa diese 20% Si im TiC gelöst bleiben. Daß dies in dieser Arbeit bei den untersuchten Parametern nicht gefunden wurde kann folgenden Grund haben. Der Energieeintrag bei den untersuchten Parametern für die Schichten mit 50mol% SiC war so groß, daß der Bereich des kfz-Mischkristalls, der beim Übergang von einer amorphen Lösung (statistische Atomverteilung) zum zweiphasig stabilen Gebiet überschritten werden muß (vgl. Abb.3), schon durchfahren ist. Die kristallinen Schichten müßten demzufolge eher schon dem stabilen Bereich des Phasendiagramms zuzuordnen sein, obwohl dort kein amorpher Bereich existiert. Es kann nun sein, daß der Bereich des metastabilen kfz-Gitters bei 50% SiC nur für extrem kleine Korngrößen existiert (kleiner 5 Elementarzellen) und so mit den verwendeten Röntgen- und Elektronenbeugungsmethoden nicht gemessen werden kann.

Dieser Mischkristall könnte nun schon ohne oder bei geringer zusätzlicher Energiezufuhr beim Sputtern eingestellt werden. Dieser Zustand wäre dann in dieser Arbeit als amorph bezeichnet worden. Unter der Voraussetzung, daß schon ohne Energiezufuhr beim Sputtern Kristallite in den Schichten enthalten sind, wobei jedes Si und Ti Atom nur C als nächste Nachbarn hat, wären die durch XPS gewonnenen Ergebnisse an röntgenamorphen Ti-Si-C-Lösungen plausibel. Die durch Biassputtern abgeschiedenen kristallinen Phasen waren nur auf den leitenden Substraten WC-Co und Si einstellbar. Auf SiC, B<sub>4</sub>C und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnten keine kristallinen Phasen durch Biassputtern abgeschieden werden. Es wird davon ausgegangen, daß die Keimbildung auf den metallischen Substraten für TiC und TiN Körner günstiger ist als auf B<sub>4</sub>C, SiC und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

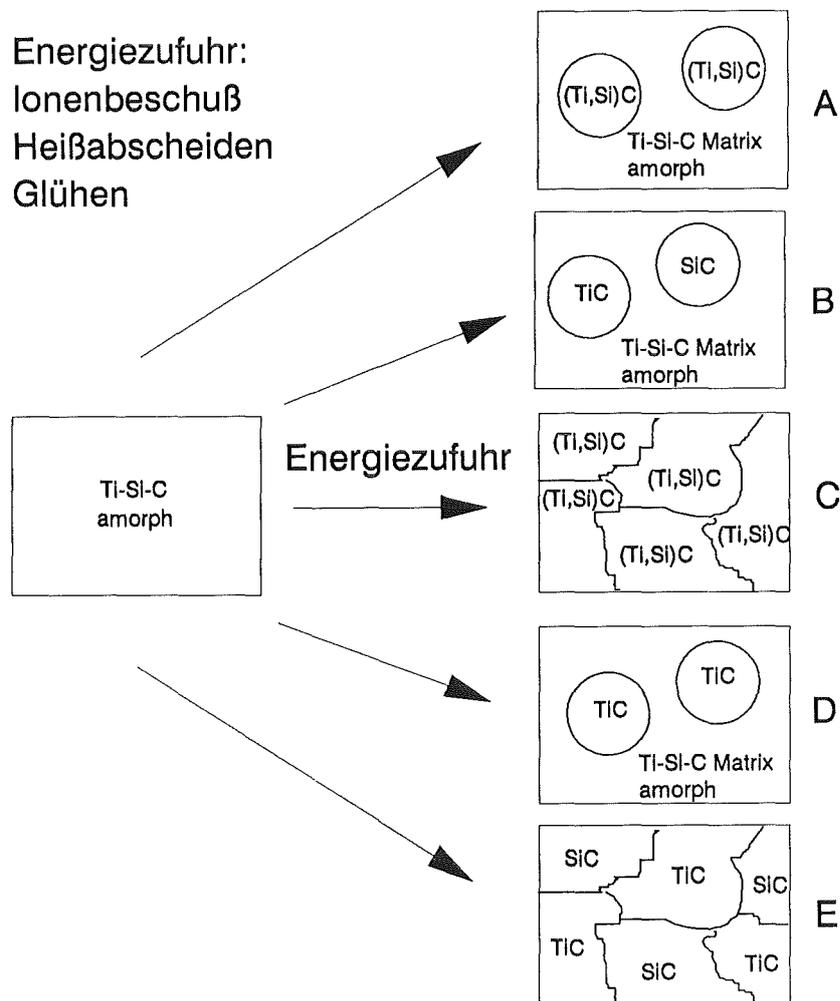


Abb.113: Theoretisch mögliche Phasen in einer kogesputterten TiC/SiC Schicht

*Schichteigenschaften*

Es zeigt sich, daß die Schichthärte mit dem Grad der Texturierung der Schichten bzw. ihrem Kristallisationsgrad verknüpft ist. Schichten der Zusammensetzung TiN bzw. TiC/SiC 50:50 besitzen ihre maximale Härte bei ca. 1500V Biasspannung. In diesem Bereich besitzen sie auch den stärksten Röntgenreflex. TiC/SiC 80:20 Schichten verlieren stark an Härte oberhalb von 400V Biasspannung, was mit einer deutlichen Kornfeinung und demzufolge größeren Grenzflächenanteil einhergeht. Das Ansteigen der Mikrohärtigkeit für TiN/SiC 80:20 Schichten bis zu 500V hat ihre Ursache im, für ein stabiles Plasma notwendigen, Argondruck von 4 Pa. Ohne Ionenbeschuß wird bei diesen Schichten ein stengelförmiges, mit Hohlräumen behaftetes Gefüge erzeugt. Ionenbeschuß steigert in diesem Fall durch Gitterdefekte die Keimdichte, sodaß die Schichten dichter und härter werden. Die Härte von Schichten, die auf beheizte Substrate abgeschieden wurden, steigt bis etwa 900°C an, um bei hohen Temperaturen durch Co-Diffusion in die Schicht deutlich abzunehmen. Die Maximalhärten dieser Schichten sind um etwa 1000HV geringer als für Schichten, die unter Ionenbeschuß abgeschieden wurden, da diese sehr stark texturiert sind.

Bei Glühungen amorph abgeschiedener Schichten zeigt sich, daß die Härte mit steigender Temperatur wie auch mit steigender Haltezeit zunimmt, was zeigt daß die Kristallisation diffusionsgesteuert ist. Weiterhin stellt sich heraus, daß sehr lange Haltezeiten benötigt werden, um deutliche Härtesteigerungen durch Kristallisationsvorgänge zu bekommen. Daß die Mikrowarmhärten, besonders der TiC-haltigen Schichten mit 50% SiC unter der von reinen TiC-Schichten liegen, dürfte am hohen Gehalt amorpher Matrix bzw. Grenzfläche liegen. Bei der kfz-Schicht mit 20% SiC ist der Unterschied zur TiC Schicht gering, da ihre Strukturen identisch sind. Die Methoden zur Messung der Reißfähigkeiten, wie Palmqvistmethode und Hertzsch Pressung sind für Schichten mit stark kovalentem Bindungsanteil aufgrund schlechter Schichthaftung ungeeignet. Die hier untersuchten SiC haltigen Schichten neigten zu frühzeitigem Abplatzen bei Einbringen von Vickerseindrücken, was auf ihren hohen kovalenten Bindungsanteil deutet. Bei der Hertzsch Pressung traten kritische Lasten von 40N–70N auf, wobei keine signifikante Abhängigkeit von der angelegten Biasspannung zu beobachten war. Die kritischen Lasten von Proben, die auf beheizte Substrate abgeschieden wurden, lagen im Bereich zwischen 800°C und 900°C Beschichtungstemperatur bei Werten von 120N–150N, was als hoch zu bezeichnen ist.

Unter- und oberhalb dieser Temperaturen waren die kritischen Lasten deutlich niedriger, was bei niedrigen Temperaturen auf einen geringeren Kristallisationsgrad, bei höheren auf Cobaltdiffusion in die Schichten zurückzuführen ist.

Die von Ikeda et al. /108/ Abb.89 gemachte Aussage, daß ein niedriger elektrischer Widerstand von (NaCl-Typ) Ti-Al-N Lösungen eindeutig gekoppelt ist mit einem kfz-Ti-Al-N Mischkristall, sowie ein hoher Widerstand mit dem ZnO-Typ, kann so nicht auf das System Ti-Si-C bzw. Ti-Si-C-N übertragen werden. Das Modell wird zwar für die kfz-TiC/SiC und TiN/SiC Schichten (mit nominell 20% SiC) bestätigt. Schichten mit 50% SiC, das eine amorphe Matrix bildet, besitzen nur unbedeutend höhere elektrische Widerstände als TiC bzw. TiN Schichten (Faktor 3), obwohl amorphes SiC einen um sieben Größenordnungen höheren Widerstand besitzt. Bei den sehr kleinen Korngrößen ist trotz eines Volumenanteils von 50% amorpher Matrix diese nur als Grenzfläche zu verstehen, die offensichtlich durch Tunnelströme überbrückt werden kann. Aus diesem Grunde erhöht die eigentlich isolierende Grenzfläche den Gesamtwiderstand der Schichten mit 50% SiC-Gehalt nur unwesentlich. Als Beispiel für die Verhältnisse im nanokristallinen Material sei angemerkt, daß bei 1nm Korngröße mehr als 90% der Atome Oberflächenatome darstellen und als Grenzfläche verstanden werden können /111/. Bei nanokristallinen Materialien kann also die elektrische Leitfähigkeit nach dem Modell von Ikeda nur bedingt zur Charakterisierung von Gitterstrukturen metastabiler Materialien genutzt werden.

#### *Anwendungsverhalten*

Es wurden Modellverschleißuntersuchungen an einem Pin/Disk Tribometer durchgeführt um das Verschleißverhalten gegen 100Cr6 zu untersuchen. Bei diesen Untersuchungen wurden abgesehen von einer Probe, die ohne Ionenbeschuß und ohne Substratheizung beschichtet wurde, nur Schichten untersucht, die unter Ionenbeschuß abgeschieden wurden. Es zeigte sich, daß die N-freien Schichten einen niedrigeren Reibwert als die N-haltigen besitzen. Grund dafür sind lose Oxidpartikel bei den N-haltigen Schichten, die in der Kontaktzone als Abrasivmedium fungieren und Schicht sowie Gegenkörper zerspanen. Auf den ersten Metern der Einlaufstrecke werden diese Teilchen gebildet und bewirken durch eine intensive Zerspanung der Reibpartner ein Ansteigen des Reibwertes. Das Bilden dieser Teilchen findet seinen Ausdruck in einem starken Ansteigen des Reibkoeffizienten kurz nach dem Start. Im Gegensatz dazu sinkt bei TiC und bei TiC/SiC der Reibwert nach dem Start deutlich ab. Dies hat seine Ursache in der Bildung einer guthaftenden Oxidschicht auf dem 100Cr6 Gegenkörper.

Der volumetrische Verschleiß fällt bei allen untersuchten Schichten und Gegenkörpern mit steigendem Ionenbeschuß stark ab. Dies ist eine Folge der Auskristallisierung von TiC bzw. TiN Körnern bei den Zusammensetzungen mit 50% SiC. Bei den Zusammensetzungen mit 20% SiC dürfte dies eher eine Folge der Härtesteigerung und Kornfeinung sein.

Bei den untersuchten Systemen fiel eine Kombination besonders durch sehr niedrigen Verschleiß auf. Die Schicht TiC/SiC 0V Bias (amorph) gegen 100Cr6 zeigt den niedrigsten Reibwert mit 0,18 sowie sehr niedrige Verschleißbeträge von Schicht und Gegenkörper. Es stellte sich heraus, daß der 100Cr6-Gegenkörper und die Reibspur in der Schicht vollkommen mit einer guthaftenden Schicht aus oxidiertem Schichtabrieb belegt war und nicht wie bei anderen Systemen nur teilweise. Die Bildung dieser Oxidschicht zeigte sich wiederum in einem starken Absinken des Reibwertes während des Einlaufvorganges.

Zusammenfassend lassen die hier gemachten Untersuchungen den Schluß zu, daß die N-haltigen Schichten nicht so sehr zur Bildung gut haftender Oxidschichten auf den 100Cr6-Gegenkörpern neigen. Die schlechthaftenden Oxidpartikel zerspanen den Reibpartner unter den hier durchgeführten Parametern stark, was seinen Ausdruck im hohen Reibwert von ca. 0,8 findet. Mit N freien Schichten können bei ausreichender Härte sehr geringe Reibwerte und geringer Verschleiß erreicht werden und es gelingen Verbesserungen zu reinen TiC Schichten. Ursache dafür ist eine vollständige oder teilweise Oxidation der Reibfläche des Gegenkörpers zu einer guthaftenden Oxidschicht.

Die Analyse des Verlaufs des Reibwertes bei Einlaufvorgängen kann Hinweise auf den Verschleißmechanismus geben. Ein Absinken deutet auf die Bildung von guthaftenden Oxidschichten hin, wogegen ein Anstieg auf die Bildung von Verschleißpartikeln durch Tribooxidation infolge schlechthaftender Oxide hindeutet. Das ungünstige Verhalten von mit SiC-haltigen Schichten beschichteten WC-Co Hartmetallplättchen beim Zerspanen von GG30 findet seine Ursache in der hohen Löslichkeit von Si in Fe, was die Schichten zersetzt, da Si aus der Schicht in das Gußwerkstück eindiffundiert. Auger Untersuchungen von Wendeschneidplatten, die mit SiC haltigen Schichten überzogen waren zeigten, daß nach 10s (!) bei Zerspanen von GG30 die Schichten bereits aufgelöst waren. Die Zerspanung wurde dann nur noch vom WC-Co Substrat durchgeführt. Dies ist der Grund warum diese SiC-haltigen Schichten keine Verbesserung beim Freiflächen- und Kolkverschleiß beim Zerspanen von GG30 brachten.

Untersuchungen zur Stabilität von biasgesputterten TiC/SiC 50:50 Schichten zeigen, daß Glühungen bis 1000°C und 32h Haltedauer die Schichten kaum verändern. Das Abfallen der Halbwertsbreite bei Röntgenbeugungsuntersuchungen deutet auf ein Ausheilen von Gitterfehlern bzw. ein Kornwachstum der TiC Kristallite hin. Diese Untersuchungen untermauern das Ergebnis der analytischen Strukturbestimmung, daß es sich bei den gefundenen Kristalliten um stabile TiC- bzw. TiN-Kristallite handelt.

## 7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden durch Hochleistungskathodenzerstäuben metastabile TiC/SiC und TiN/SiC Schichten hergestellt. Dazu wurden Targets der Zusammensetzung TiC:SiC (80:20 mol% und 50:50 mol%) und TiN/SiC (80:20 mol% und 50:50 mol%) verwendet.

Es wurden folgende Herstellungsparameter variiert: Ionenbeschuß beim Aufwachsen (Biasspannung), Abscheidetemperatur (Substrattemperatur), Glühtemperatur und Glühzeit amorph abgeschiedener Schichten mit 50% SiC Gehalt.

Die Beschichtungsrate sind stark abhängig vom Ionenbeschuß beim Aufwachsen und fallen mit steigendem Ionenbeschuß stark ab. Beschichtungstemperaturen bis 900°C haben kaum Einfluß auf die Beschichtungsrate. Bei 1000°C wird nur noch 50% der Beschichtungsrate wie bei niedrigeren Temperaturen erreicht.

Biassputtern führt zu einer Abnahme des Si-Gehaltes in den Schichten. Die Abscheidung der Schichten führt bis zu 900°C kaum zu einer Veränderung der Zusammensetzung, jedoch bei 1000°C findet sich nur noch 12% Si in der Schicht im ggs zu 24,7% bei 900°C. Die Bezeichnung der Schichten wird aber trotz einer z.T.deutlichen Änderung der Zusammensetzung nach der Targetzusammensetzung und den Herstellbedingungen vorgenommen. Der Ar-Gehalt in den Schichten steigt bis zu 500V Bias kontinuierlich an und pendelt sich oberhalb dieser Spannung auf 5% ein.

Aus der Bruchmorphologie der Schichten lassen sich keine Aussagen über ihre Konstitution machen.

Schichten mit nominell 20% SiC und 80% TiC oder TiN kristallisieren ohne zusätzliche Energiezufuhr beim Sputtern in der NaCl-Struktur, wobei sich Si auf Ti-Plätzen befindet.

Ionenbeschuß beim Aufwachsen führt zu einer Kornfeinung sowie einer Vorzugsorientierung parallel zu (200)-Ebenen.

Beim Absputtern von Targets mit 50% SiC-Gehalt entstehen amorphe Schichten.

Energiezufuhr beim Aufwachsen der Schichten in Form von Ionenbeschuß oder thermischer Energie durch erhöhte Substrattemperaturen sowie durch Glühungen amorpher Schichten führt zu einem Auskristallisieren von TiC bzw. TiN offensichtlich ohne gelöstes Si. Die nicht auskristallisierten Schichtbereiche bestehen aus einer SiC-reichen amorphen Matrix. Das Auskristallisieren dieser kristallinen Bereiche gelingt nur auf den untersuchten metallischen Substraten WC-Co und Si. Auf SiC, B<sub>4</sub>C und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> werden die Schichten nur amorph abgeschieden.

Bei der Untersuchung der Bindungszustände mittels XPS wurden kristalline TiC-Schichten und amorphe SiC-Schichten als Referenzproben untersucht. In den TiC-Schichten, die ohne Ionenbeschuss abgeschieden wurden, finden sich neben den karbidischen Ti-C Bindungen neuartige C-Zustände bei einer Bindungsenergie von 283,4 eV. Diese Zustände rühren von einer Kohlenstoffgrenzflächenphase her. Mit steigendem Ionenbeschuss verschwindet diese C-Phase, was einhergeht mit einer Abnahme der Aufstäubraten sowie der Schichthärten.

Für die amorphe SiC-Schicht findet sich dieser C-Zustand sowohl in der Probe mit und ohne Ionenbeschuss, wobei bei dieser Probe die Aufstäubrate und die Härte unabhängig vom Ionenbeschuss beim Aufwachsen ist.

Die Bindungsenergien in den TiC/SiC 50:50 Schichten sind bei amorphen (0V Bias) und kristallinen (1500V Bias) Schichten jeweils die Summe der Bindungen, die in TiC und SiC Schichten, die mit gleichen Biasspannungen abgeschieden wurden, gefunden wurden. Weitere Bindungszustände wurden nicht gefunden.

Die maximalen Schichthärten für Schichten mit 50% SiC finden sich bei 1500V Biasspannung und liegen bei ca. 3300 HV<sub>0,5</sub>, die Maxima der Härten für Schichten mit 20% SiC werden bei 300–500V Biasspannung erreicht, wobei TiC/SiC 80:20 3800 HV und TiN/SiC 80:20 2500 HV erreicht. Proben mit 50% SiC, die auf beheizte Substrate abgeschieden wurden, nehmen bei einer Beschichtungstemperatur von 900°C mit 2500 HV ihre maximale Härte ein. Die Schichten mit 20% SiC erreichen etwa die gleiche Härten, jedoch schon bei niedrigeren Temperaturen. Oberhalb von 900°C fallen alle Schichthärten drastisch ab.

Bei Glühversuchen von amorphen TiN/SiC 50:50 und TiC/SiC 50:50 Schichten auf WC-Co Hartmetallen kommt es oberhalb von 700°C zu einer Diffusion von Si und oberhalb von 1000°C von N in das Substrat und führt bei 1200°C zu einer vollkommen Si und N freien Schicht. Die so erzeugten TiC-Schichten besitzen starke Vorzugsorientierungen und hohe Härten. Glühversuche auf Si führen zum Auskristallisieren von TiN und TiC in einer amorphen Matrix einhergehend mit Härtesteigerungen bei steigender Glühzeit.

Die Mikrowarmhärten, der TiC/SiC-Schichten liegen unter denen von reinen TiC-Schichten, wobei dies mit steigendem SiC Gehalt deutlicher wird. Bei TiN/SiC-Schichten ist nur die TiN/SiC 80:20 Schicht, die ohne Ionenbeschuss abgeschieden wurde, über den gesamten Temperaturbereich bis 1000°C deutlich weicher als eine reine TiN-Schicht.

Die Rißzähigkeitsbeurteilung nach der Palmqvistmethode war für die SiC-haltigen Schichten kaum geeignet, da diese beim Einbringen der Lasten zu Abplatzungen neigten. Bei der Beurteilung der Zähigkeiten der Schichten nach der Methode der Hertzschen Pressung wurden bei Schichten, die unter Ionenbeschuß hergestellt wurden, kritische Lasten von 40–70 N gemessen. Eine Ausnahme war die TiN/SiC 80:20 Schicht, die mit 200V Bias abgeschieden wurde, mit 115N. Schichten, die auf beheizte Substrate abgeschieden wurden, erreichten in der Regel ca. 130–150N bei einer Abscheidetemperatur zwischen 800°C und 900°C.

Die Haftfestigkeitsmessungen mittels des Scratchtests ergaben für alle Schichten kritische Lasten unter 50–70 N, wobei keine auffällige Abhängigkeit von den Herstellungsparametern ersichtlich war.

Die Druckeigenspannungen der Schichten war für Schichten, die in Targetmitte abgeschieden wurden, am größten. Mit zunehmender Entfernung von der Targetmitte nahmen die Spannungen z.T. deutlich ab. Steigender Ionenbeschuß vergrößert die Eigenspannungen, jedoch führt ein Überschreiten gewisser Biasspannungen, deren Größe jedoch vom Schichtmaterial abhängig ist, wieder zu einer Abnahme der Druckeigenspannungen. Hoher Inertgasdruck führt bei TiN/SiC 80:20-Schichten bis zu 300V Bias zu einem spannungsfreien Zustand. Die SiC-haltigen Schichten besitzen elektrische Leitfähigkeiten, die bis zu 50% SiC-Gehalt in der gleichen Größenordnung liegen, wie der von TiC- und TiN-Schichten.

Die Reibwerte von TiC/SiC-Schichten gegen 100Cr6 liegen deutlich unter denen von reinen PVD TiC- und TiN-Schichten im Bereich von 0,2–0,3, je nach Zusammensetzung und Herstellungsparametern. Für TiN/SiC-Schichten liegt der Reibwert deutlich darüber. Der volumetrische Verschleiß der SiC-haltigen Schichten beim Tribometertest liegt für die besten Schichten in der gleichen Größenordnung wie für reine TiC- und TiN-Schichten. Jedoch ist der volumetrische Verschleiß des 100Cr6 Gegenkörpers z.T. deutlich geringer als der von 100Cr6-Gegenkörpern, die gegen reine TiC- oder TiN-Schichten gelaufen sind. Der Grund dafür ist eine Belegung der Reibfläche des 100Cr6-Gegenkörpers bei den SiC-haltigen Schichten durch guthaftende Ti-Si Mischoxidschichten.

Die hier untersuchten SiC-haltigen Schichten sind trotz ihres hohen Anteils an TiN oder TiC nicht geeignet Eisenbasiswerkstoffe (hier gezeigt an Grauguß) zu zerspanen, da sie keine Reduktion des Kolk- und Freiflächenverschleißes im Vergleich zu unbeschichteten Wendeschneidplatten bewirken.

Glühungen von kristallinen TiC/SiC 50:50 (1500V Bias) Schichten auf Si bei 1000°C bis zu 32h zeigten röntgenographisch keine Entmischungerscheinungen bzw. kein Auskristallisieren der amorphen SiC-Matrix.

## 8. Ausblick

Da im Bereich zwischen 20% und 50% SiC-Gehalt große Unterschiede in der Kristallstruktur auftreten sollte dieser Bereich in weitergehenden Untersuchungen beurteilt werden. Es könnte so der maximale Gehalt an Si im kfz Gitter von TiC bzw TiN in Abhängigkeit der Abscheideparameter gefunden werden.

Die umfangreiche Strukturanalyse der Schichten mittels XPS hat gezeigt, daß die Konstitution von PVD Schichten noch nicht hinreichend bekannt ist. Es sollten deswegen weitere Untersuchungen von gängigen PVD-Schichten, insbesondere von den bisher als einphasig kfz bekannten Ti-Al-N Schichten, mittels XPS durchgeführt werden. Darüberhinaus sollten TiC/SiC-Schichten mit 20% SiC, die nach den vorliegenden Erkenntnissen kubischflächenzentrierte Mischkristalle darstellen mittels XPS untersucht werden, um zu klären, ob in solchen metastabilen Schichten wo Si Ti substituiert neuartige Bindungsenergieniveaus gefunden werden, die auf eine Ti-Si-Mischkarbidbindung hindeuten. Weiterhin sollten die metastabilen TiC/SiC und TiN/SiC Schichten mit hochauflösendem TEM untersucht werden, um den tatsächlichen Grenzflächenaufbau zu studieren. Um die Eignung dieser Schichten als Verschleißschutzschichten weiter beurteilen zu können, müßten weitere Zerspanversuche an Fe-freien Werkstoffen erfolgen.

Ausgedehntere Untersuchungen der elektrischen Eigenschaften insbesondere in Abhängigkeit des Umgebungsmediums könnten Aufschluß über die Eignung der Schichten als Material für Sensoren liefern. Im weiteren könnte abgeschätzt werden, inwieweit Ti in SiC-Gitter, die Strukturen und Eigenschaften von SiC als Halbleitermaterial beeinflusst. Es wäre z.B. denkbar, daß Ti SiC in der kfz-Struktur (NaCl-Typ) stabilisiert, was sicherlich bedeutenden Einfluß auf die Eigenschaften von SiC ausüben würde.

## 9.Literatur

- /1/ H.Holleck  
*"Neuartige metastabile Schutzschichtmaterialien"*  
12th.Int.Planseseeseminar, Reutte, Tirol 1989, Proceedings, 1–12.
- /2/ H.Holleck  
*"Metastable Coatings –Prediction of Composition and Structure"*  
Surface and Coatings Technology,36(1988) 151–159.
- /3/ H.Holleck  
*"Material Selection for Hard Coatings"*  
J.Vac.Sci.Technol.A4(6)(1986)2661–2669.
- /4/ H.Holleck  
*"Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Stoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichten"*  
Z.Werkstofftech. 17(1986)334–341.
- /5/ H.Holleck  
*"Basic Principles of Specific Applications of Ceramic Materials as Protective Layers"*, Invited Paper at the 17th Int.Conf. on Met. Coatings and 8th Int. Conf. on Thin Films, San Diego, Calif. April 2–6 1990, Proceedings, pp 245–258.
- /6/ E.Hornbogen  
*"Werkstoffe"*, Springer–Verlag Berlin, Heidelberg, New York London, Paris, Tokio, 1987, Vierte Auflage.
- /7/ B.Predel  
*"Heterogene Gleichgewichte:Grundlagen und Anwendungen"*  
Steinkopff Verlag Darmstadt,1982.

- /8/ H.Böhm  
*"Einführung in die Metallkunde"*  
Bibliographisches Institut AG, Mannheim 1968.
- /9/ R.Berman, F.Simon  
*"On the Graphite–Diamond Equilibrium"*  
Z.Elektrochem. 59,(1955)333–338.
- /10/ S.Ergun, L.Alexander  
*"Crystalline Forms of Carbon: A Possible Hexagonal Polymorph of Diamond"*, Nature, London, 195(1962)765–767.
- /11/ F.P.Bundy  
*"Pressure Temperature Phase Diagram of Elemental Carbon"*,  
Physica A 156(1989) 169–178.
- /12/ E.A.Almond, C.A.Brookes  
*"Science of Hard Materials"*  
Adam Hilger Ltd.,Bristol, Boston,1986.
- /13/ W.Ostwald  
*"Studien über die Bildung fester Körper"*, 1. Abhandlung:  
*"Übersättigung und Überkaltung"*, Zeitschrift für Physikalische Chemie  
Band 22 (1897) 289–372.
- /14/ M.A.Tamor, K.C.Hass  
*"Hypothetical Superhard Carbon Metal"*  
J.Mater.Res.Vol.5(1990) 2273–2276.
- /15/ R.R.Ridgway  
*"Boron Carbide"*  
Trans.Am.Electrochem.Soc.66(1954)117–132.

- /16/ R.J.Wedlake  
*"Technology of Diamond Growth"*  
in: *The Properties of Diamond* ed.J.E.Field  
Academic Press, London 1979.
- /17/ P.K.Bachmann  
*"Diamond Deposition"*  
Adv.Mater.2(4)(1990)195–199.
- /18/ T.R.Anthony  
*"Metastable Synthesis of Diamond"*  
Vacuum, 41(4–6)(1990)1356–1359.
- /19/ R.Kieffer, F.Benesovsky  
*"Hartstoffe"*, Springer Verlag, Wien, 1963.
- /20/ J.E.Field  
*"The Properties of Diamond"*  
Academic Press, London, 1979.
- /21/ E.Macherauch  
*"Praktikum in Werkstoffkunde"*,  
Friedrich Vieweg und Sohn,Braunschweig/Wiesbaden 1981.
- /22/ P.M.Bush  
*"Industriell Uses of Diamond"*  
in:*The Properties of Diamond* ed.J.E.Field  
Academic Press, London, 1979.
- /23/ M.Warlimont  
*"Aufbau und Eigenschaften metallischer Gläser"*  
Z.Metallkunde, 69(4)(1978)212–220.
- /24/ Y.Waseda, H.S.Chen  
*"On the Structure of Metallic Glasses of Transition Metal–Metalloid Systems"* Physica Status Solidi 49(1978)387–394.

- /25/ D.Turnbull  
*"On the Grain Atomic Volumes of Metal–Metalloid Glass Forming Alloys"*  
Scripta Metallurgica, 11(1977)1131–1136.
- /26/ G.S.Cargill  
*"Structure of Metallic Alloy Glasses"*,  
in: Solid State Physics 30, Hrsg. F.Seitz, D.Turnbull, H.Ehrenreich,  
Academic Press, New York 1975, 227–320.
- /27/ S. Mader  
*"Metastable Alloy Phases"*, in: The Use of Thin Films in Physical  
Investigations, Hrsg. J.C.Anderson, Academic Press, London, New  
York, 1966, S.433–447.
- /28/ A.K.Sinha, B.C.Giessen, D.E.Polk  
in: *"Treatise on Solid State Chemistry"*, Vol.3,  
Plenum Press, New York, London, 1976.
- /29/ M.H.Cohen, D.Turnbull  
*"Metastability of Amorphous Structures"*,  
Nature London, 203 (1964) 964–965.
- /30/ X.Jiang, B.Goronchev, K.Schmidt  
*"Mechanical Properties of a–Si:H Films Studied by  
Brillouin Scattering and Nanoindenter"*,  
J.Appl.Phys.67(11)(1990)6772–6778.
- /31/ R.C.Ross, R.Messier  
*"Microstructure and Properties of RF–Sputtered Amorphous  
Hydrogenated Silicon Films"*,  
J. Appl.Phys.53(8)(1981)5329–5339.
- /32/ E.Bustarret, B.Ranchoux, H.Handi, A.Denauville  
*"Amorphous to Microcrystalline Transition in Si–Films"*  
Physica 117b, 118B(1983)950–953.

- /33/ R.C.Ross, R.Messier  
"Reactive Sputtering of Amorphous Silicon in Ne, Ar and Kr",  
J.Appl.Phys.54(10)(1983)5744–5749.
- /34/ M.M.Rahman, C.Y.Young  
"Properties and Device Applications of Hydrogenated Amorphous  
Silicon Carbide Films",  
J.Appl.Phys.67(11)1990, 7065–7070.
- /35/ A.Carbone, F.Demchelis, P.Rava  
"Physical Properties of Amorphous Silicon–Carbon Alloys Produced  
by Different Techniques",  
J.Mater.Res.Vol.5, No.12,1990, 2877–2881.
- /36/ F.Kimm  
persönliche Mitteilung.
- /37/ R.C.Krutenat, J.K.Tien, D.E.Fornwalt  
"Sputterdeposition of a Metastable Phase in the Au–Si System"  
Metallurgical Transactions, Vol.2(1971) 1479–1480.
- /38/ T.W.Barbee,Jr.  
"Synthesis of Metastable Materials by Sputter Deposition  
Techniques", Metallurgical Society of AIME, Pittsburgh, Pa,  
Okt.5–9,1980, Proceedings.
- /39/ H.Nogai, T.Ogushi, T.Numata  
"The Effect of Quenching just after Deposition for Metastable  
Compounds", J. Mat. Sci.17(1982),1591–1594.
- /40/ H. Holleck  
"Metastable Coatings–Prediction of Composition and Structure",  
Surface and Coatings Technology, 36(1988)151–159.

- /41/ H.Jehn, S.Hofmann, W.D.Münz  
*"Surface and Interphase Characterization of Heat Treated (Ti,Al)N Coatings on High Speed Steel Substrates"*,  
 Thin Solid Films 153(1987)45.
- /42/ J.M.Molarius, A.S.Korhonen, E.Harju, R.Lappalainen  
*"Comparison of the Cutting Performance of Ionplated NbN, ZrN, TiN, (Ti,Al)N Coatings"*, Surf.Coat.Technol.33(1987)117–132.
- /43/ H.Freller, H.Haessler  
*"Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N Films Deposited by Ion Plating with an ARC Evaporator"*, Thin Solid Films, 153(1987)67–74.
- /44/ D.McIntyre, J.E.Greene, G.Hokannson, J.E.Sundgren, W.D.Münz  
*"Oxidation of Metastable Single Phase Polycrystalline Ti<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>N Films: Kinetic and Mechanisms"*,  
 J.Appl.Phys.67(3)(1990)1542–1553.
- /45/ O.Knotek, M.Atzor, F.Jungblut, H.G.Pregel  
*"Über Verschleißigenschaften reaktiv ARC-Verdampfer und gesputterter (Ti, Al)N sowie (Ti, Al, V)N-Schichten auf Sinterhartmetall"*, 12th.Int,Planseeseminar 1989, Reutte Tirol,Proceedings, S49–62.
- /46/ O.Knotek, T.Leyendecker, F.Jungblut  
*"On the Properties of Physically Vapor Deposited Ti-Al-V-N Coatings"*, Thin Solid Films,153(1987)83–90.
- /47/ W.D.Münz,J.Göbel  
*"Properties of CrN and (Ti,Al)N Coatings Produced by High Rate Sputter Deposition"*, Surf.Eng.,3(1)(1987)47–51.
- /48/ P.C.Jindal, D.T.Quinto, P.Rödhammer, A.Maierhofer  
*"Comparative Evaluation of PVD-Coated Carbide Inserts in Milling Stainless Steel"*,  
 12th.Int.Plansee Seminar 1989, Reutte Tirol, Proceedings, S.391–402.

- /49/ B.F.Coll, R.Fontana, A.Gates,P.Sathrum  
"(*Ti,Al*)N Advanced Films Prepared by Arc-Process",  
Mat.Sci.Eng. A140(1991)816-824.
- /50/ A.Barimani  
"Ein Beitrag zur reaktiven Abscheidung metastabiler  
Hartstoffschichten"  
VDI-Fortschrittsberichte, Reihe 5, Nr.168,Düsseldorf 1989.
- /51/ J.Stanislav, J.Sikac, M.Cernak  
"Properties of Magnetron Deposited Polycrystalline TiN Layers"  
Thin Solid Films, 191 (1990) 255-273.
- /52/ L.J.Maissel,  
"Handbook of Thin Film Technology", (Chapter 4)  
McGraw Hill Book Company, 1970.
- /53/ A.Gates,  
"Sputtered Alloy Coatings by Codeposition"  
Proceedings of the 7th.ICVM, 1982, Tokyo Japan,Nr3, 405-421.
- /54/ T.Leyendecker  
"Über neuartige Schneidwerkzeugbeschichtungen auf Titan.-und  
Aluminiumbasis", Dissertation Universität Aachen 1985.
- /55/ J.L.Murkherjee, L.C.Wu, J.E.Greene, H.E.Cook  
"Influence of Ar Sputtering Pressure on the Adhesion of TiC Films to  
Steel Substrates", J.Vac.Sci.Technol.12 (1975) 850-853.
- /56/ A.Pan, J.E.Greene  
"Interfacial Chemistry Effects on the Adhesion of Sputter Deposited  
TiC Films to Steel Substrates", Thin Solid Films 97 (1982) 79-89.
- /57/ J.A.Thornton  
"The Microstructure of Sputter-Deposited Coatings",  
J.Vac.Sci.Technol. A 4(6)(1986)3059-3065.

- /58/ R.K.Waits  
"Planar Magnetron Sputtering",  
in: Thin Film Processes, Hrsg.J.L.Vossen, W.Kern  
Academic Press Inc.,London, 1978,131–173.
- /59/ K.L.Chopra  
"Thin Film Phenomena",  
McGraw Hill Book Company N.Y.1969.
- /60/ L.E.Murr  
"Effects of Substrate Temperature Pressure and Evaporation Rates  
on Nucleation, Epitaxy and Structure of Palladium",  
Thin Solid Films,7 (1971) 101–115.
- /61/ J.A.Thornton  
"High Rate Thick Film Growth",  
Ann.Rev.Mater.Sci. 7(1977)239–260.
- /62/ H.Leiste, Ch.Adelhelm  
"Der Einfluß der Herstellungsparameter auf die Stöchiometrie von  
supraleitenden dünnen Filmen des Systems Y–Ba–Cu–O",  
KfK–Primärbericht 13.03.02.P14A, 1989.
- /63/ B.A.Movchan, A.V.Demchishin  
"Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum  
Condensates of Nickel, Titanium, Tungsten, Aluminium Oxide and  
Zirconium Dioxide",  
Fiz.Metal.Metalloved 28 (1969) 653–660.
- /64/ H.Frey, G.Kienel  
"Dünnschichttechnologie",  
VDI–Verlag GmbH, Düsseldorf 1987.

- /65/ B.E.Jacobsson, R.F.Bunshah, R.Nimmgadga  
*"Transmission Electron Microscopy Studies of TiC and VC-TiC Deposits Prepared by Activated Reactive Evaporation"*,  
Thin Solid Films 54 (1978) 107–109.
- /66/ M.Y.Al-Jaroudi, H.T.G.Hentzell, S.E.Hörnström A.Bengtson  
*"Deposition of Titanium Nitride on Surface-Hardened Structural Steel by Reactive Magnetron Sputtering"*,  
Thin Solid Films, 182 (1989) 153–166.
- /67/ U.König, H.v.d.Berg, R.Tabersky, V.Sottke  
*"Niedrigtemperaturbeschichtung für Hartmetalle"*,  
12th.Int.Planseseminar, Reutte Tirol, 1989, Proceedings C6, S13–67.
- /68/ K.Reichelt, X.Jiang  
*"The Preparation of Thin Films by Physical Vapour Deposition Methods"*,  
Thin Solid Films, 191(1990)91–126.
- /69/ W.D.Münz, D.Hoffmann, K.Hartig  
*"A High Rate Sputtering Process for the Formation of Hard Friction-Reducing TiN Coatings on Tools"*,  
Thin Solid Films, 96(1982)79–86.
- /70/ K.J.A.Mawella, J.A.Sheward  
*"Sputtered Alloy Coatings by Codeposition Effects of Bias Voltage"*,  
Thin Solid Films, 193/194 (1990) 27–33.
- /71/ H.Jehn, S.Hoffmann, W.D.Münz  
*"(Ti,Al)N-Schichten – Ein Beispiel für "ternäre" Nitrid Hartstoffschichten"*,  
Metall, 42(7)(1988)658–670.

- /72/ G.Håkansson, J.E.Sundgren, D.McIntyre, J.E.Greene, W.D.Münz  
*"Microstructure and Physical Properties of Polycrystalline  
Metastable  $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$  Alloys Grown by D.C.Magnetron Sputter  
Deposition"*,  
Thin Solid Films, 153 (1987) 55–65.
- /73/ O.Knotek, M.Atzor, F.Jungblut, H.G.Pregel  
*"Wear Resistance of Arc–Evaporated and Magnetron–Sputtered  
Coatings on Cemented Carbides"*,  
pers.Mitteilung 1988.
- /74/ J.E.Sundgren  
*"Structure and Properties of TiN–Coatings"*,  
Thin Solid Films, 128 (1985) 21–44.
- /75/ J.L.Vossen, W.Kern  
*"Thin Film Processes"*,  
Academic Press, London, 1978.
- /76/ C.E.Bruckl  
*"Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon  
Systems"*, VII Part I AFML–TR–65–2, Metals and Ceramics Division,  
Wright–Patterson Air Force Base, Ohio (1966).
- /77/ K.U.Riemann  
*"Plasmaphysikalische Grundlagen von PVD–Verfahren"*,  
in: Hartstoffsichten zur Verschleißminderung  
DGM–Verlag 1987, 113–128.
- /78/ G.Keller, I.Barzen, W.Dötter, R.Erz, S.Ullrich, K.Jung, H.Ehrhardt  
*"Correlation of Particle Flux Parameters with the Properties of Thin  
Tungsten Carbide Films"*,  
Mat.Sci.Eng. A140(1991)137–144.

- /79/ R.Messier, A.P.Giri, R.A.Roy  
"Revised Structure Zone Model for Thin Film Physical Structure",  
J.Vac.Sci.Technol.A2(2)(1984)500–503.
- /80/ E.Ertürck, H.J.Heuvel  
"Adhesion and Structure of TiN–Arc–Coatings",  
Thin Solid Films, 153 (1987) 135–147.
- /81/ R.Fella, H.Holleck, H.Schulz  
"Preparation and Properties of WC–TiC–TiN Gradient Coatings",  
Surface and Coatings Technology, 36 (1988) 257–264.
- /82/ D.S.Rickerby, P.J.Burnett  
"Correlation of Process and System Parameters with Structure and  
Properties of Physically Vapour Deposited Hard Coatings",  
Thin Solid Films, 157 (1988) 195–222.
- /83/ J.E.Sundgren, B.O.Johannsson, H.T.G.Hentzell, S.E.Karlsson  
"Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and  
Titanium Carbide",  
III:Influence of Substrate Bias on Composition and Structure,  
Thin Solid Films, 105 (1983) 385–393.
- /84/ J.Musil, S.Kadlec  
"Reactive Sputtering of TiN–Films at Large Substrate to Target  
Distances",  
Vacuum, Vol.40,5(1990) 435–444.
- /85/ S.Schiller, U.Heizig, K.Goedicke  
"Use of the Ring Gap Plasmatron for High Rate Sputtering",  
Thin Solid Films 40(1977)327–334.
- /86/ S.Kadlec, J.Musil, W.D.Münz  
"Sputtering Systems with Magnetically Enhanced Ionization for Ion  
Plating of TiN Films"  
J.Vac.Sci.Technol.A8(3)(1990)1318–1324.

- /87/ T.Yasumori, G.Ysuhito  
*"Role of Kinetic Energy of Sputtered Particles in Thin Film Formation"*,  
Thin Solid Films, 193/194(1990)164–170.
- /88/ J.Liu, L.Huppert, H.Sawin  
*"Ion Bombardment in rf-Plasmas"*,  
J.Appl.Phys.69(8)(1990)3916–3934.
- /89/ S.M.Rossnagel, J.J.Cuomo  
*"Ion Beam Deposition, Film Modification and Synthesis"*,  
MRS Bulletin/Dec.1988.
- /90/ S.M.Rossnagel, J.J.Cuomo  
*"Ion Bombardment Effects During Film Growth"*,  
Vacuum, 38(2)(1988)73–81.
- /91/ J.W.Coburn, E.Kay  
*"Positive-ion Bombardment of Substrates in rf-Diode Glow Discharge Sputtering"*,  
J.Appl.Phys. 43(12)(1972)4965–4971.
- /92/ K.Shirai, S.Gonda  
*"Study of the Substrate Bias in Plasma Deposition Using an Electron Cyclotron Resonance Plasma"*,  
J.Appl.Phys.68(8)(1990)4258–4267.
- /93/ R.Jenkins, J.L.de Vries  
*"Worked Examples in X-Ray Analysis"*,  
Philips Technical Library, 1978.
- /94/ S.Steeb  
*"Physikalische Analytik"*,  
Expert Verlag, Ehningen, 1988.

- /95/ A.Darlinski, J.Halbritter  
"On the Identification of Interface Oxides and Interface Serration by ARXPS",  
Fresenius Z.Anal.Chem. 329(1987)266–271.
- /96/ J.Halbritter, P.Walk, H.–J.Mathes, B.Hauser, H.Rogalla  
"ARXPS–Studies of c–Axis Textured Superconducting  
 $YBa_2Cu_3O_x$ –Films",  
Z.Phys.B.Condensed Matter 73(1988)277–291.
- /97/ H.Li, B.P.Tonner  
"Structure and Growth of Metastable fcc Cobalt Ultrathin Films on  
Cu (001) as Determined by Angle–Resolved X–Ray–Photoemission  
Scattering", Journal of Electron Spectroscopy and Related  
Phenomena,10(1977)259–271.
- /98/ H. Mellissa  
"Handbuch der Mikrochemischen Methoden", Band 4,  
"Elektronenstrahl–Mikroanalyse", Springer Verlag, Wien 1966.
- /99/ S.Palmqvist  
"Rißbildungsarbeit bei Vickers–Eindrücken als Maß für die Zähigkeit  
von Hartmetallen", Arch.Eisenhüttenwesen, 33(1962)1–6.
- /100/ eigene unveröffentlichte Untersuchungen.
- /101/ W.D.Münz, H.Jehn  
"Grundlagen und technische Realisation von PVD–Prozessen",  
in: Hartstoffschichten zur Verschleißminderung, DGM–Verlag  
1987,129–158.
- /102/ S. Mader  
"Metastable Alloy Films",  
J,Vac.Sci Technol.1(2)(1965)35–41.

- /103/ E.H.Hirsch, I.K.Varga  
*"Thin Film Annealing by Ion Bombardment"*  
Thin Solid Films, 69(1980) 99–105.
- /104/ O.Christensen  
*"Characteristics and Application of Bias Sputtering"*,  
Solid State Technology, Dec.1970, 39–45.
- /105/ H.E.Hintermann  
*"Thin Solid Films to Combat Friction, Wear, and Corrosion"*,  
J.Vac.Sci.Technol.B2(4)(1984)816–822.
- /106/ A.v.d.Drift  
*"Evolutionary Selection, A Principle Governing Growth Orientation,*  
in :Vapour–Deposited Layers, Philips Res.Repts 22(1967)267–288.
- /107/ J,C.Knight, T.F.Page  
*"The Fine Scale Microstructure of Thin Hard TiN and TiC Coatings on Steels"*, Metallurgical Coatings and Thin Films, 1990, Proc. of the 17th ICMC and 8th ICTF Conferences, San Diego, Calif. USA ,April 2–6–1990.
- /108/ T.Ikeda, H. Satoh  
*"Phase Formation and Characterisation in the Ti–Al–N System Prepared by the Cathodic Arc Ion Plating Method"*, Thin Solid Films, 195(1991) 99–110.
- /109/ J.R.Roos, J.P.Celis,E.Vancoille, H.Veltrop, S.Boelens, F.Jungblut, J.Ebberink, H.Homberg  
*"Interrelationship between Processing, Coating Properties and Functional Properties of Steered ARC Physically Vapour Deposited (Ti,Al)N and (Ti,Nb)N Coatings"*, Thin Solid Films, 193/194 (1990) 557–564.

- /110/ H.Holleck  
*"Möglichkeiten und Grenzen einer gezielten Werkstoffauswahl für verschleißfeste Hartstoffschichten"*,  
Z. Werkstofftechnik 17 (1986) 334–341.
- /111/ J.Halbritter  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, IMF I,  
pers.Mitteilung, Okt.1991.
- /112/ H.Kleykamp  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, IMF I,  
pers.Mitteilung, Okt.1991.
- /113/ W.J.J.Wakelkamp  
*"Diffusion and Phase Relations in the Systems Ti–Si–C and Ti–Si–N"*,  
Dissertation, Technische Universität Eindhoven, Okt.1991.
- /114/ O.Knotek, A. Barimani, B. Bosserhoff, F.Löffler  
*"Structure and Properties of Magnetron Sputtered Ti–V–N Coatings"*, Thin Solid Films, 193/194 (1990) 557–564.
- /115/ S.Palmqvist  
*"Rißbildungsarbeit bei Vickerseindrücken als Maß für die Zähigkeit von Hartmetallen"*, Archiv Eisenhüttenwesen, 33(1962)1–6.
- /116/ L.Prakash, A. Marschall  
*"Beitrag zum Rißlängenverfahren für die Zähigkeitsprüfung von Hartmetallen"*, KfK–Bericht 2993B, 1980.
- /117/ B. Böhlke, K.Voigt  
*"Untersuchungen zum Risslängenverfahren für die Prüfung von Hartmetallen"*, Neue Hütte, 18(1)(1973)41–43.

- /118/ R.Kieffer, F.Benesovsky  
*"Hartmetalle"*, Springer-Verlag Wien, New York, 1965.
- /119/ A.Kaloyeros, M.Hoffmann, W.S.Williams  
*"Amorphous Transition Metal Carbides"*, *Thin Solid Films* 141 (1986) 237-256.
- /120/ H.E.Hintermann  
*"Thin Solid Films to Combat Friction, Wear and Corrosion"*,  
*J.Vac.Sci.Technol. B* 2(4)(1984)816-822.
- /121/ J.v.Stebut, R.Reza, K.Hamlou, A.Anoun, H.Michel  
*"Major Damage Mechanisms during Scratch and Wear Testing of Hard Coatings on Hard Substrates"*,  
*Thin Solid Films*, 181 (1989) 535-564.
- /122/ R.Rochatzki, J. Vetter, E.Weißmantel  
*"Comparison between the Scratch Adhesion Test and Tribological Tests Concerning Critical Loads and Failure Modes of Physically Vapour Deposited Hard Coatings on Steel Substrates"*,  
*Thin Solid Films*, 198 (1991) 103-108.
- /123/ H.E.Hintermann, P.Laeng  
*"Ritztest zur Bestimmung der Haftfestigkeit von harten Überzügen"*,  
in: *"Haftung als Basis für Stoffverbunde und Verbundwerkstoffe"*,  
DGM, 1983, 87-103.
- /124/ P.Johannsen  
*"Beschichtete HSS- und Hartmetall-Werkzeuge in der Großserienfertigung"*, in: *Tagungsband 2.Int.PVD-Konferenz*  
11.-12.März 1986, Darmstadt, 191-219.
- /125/ M.D.Thoules  
*"Some Mechanics for the Adhesion of Thin Films"*,  
*Thin Solid Films*, 181(1989) 397-406.

- /126/ H.E.Hintermann  
*"Verschleiß und Korrosionsschutz durch CVD- und PVD-Überzüge"*, VDI-Bericht Nr.333 (1979) 53-67.
- /127/ W.Bosch  
*"Über den Zusammenhang zwischen Wachstumsbedingungen und Eigenschaften verschleißbeständiger, kathodenzerstäubter Titanhartstoffe auf Sinterhartmetallen"*,  
Dissertation,RWTH Aachen 1985.
- /128/ H.W.Etzkorn, H.Hartsche, H.Steidinger  
*"Hochauflösende Auger Elektronenspektroskopie zur Untersuchung von Hartstoffbeschichtungen"*, Fresenius Z.Anal.Chem.,  
319 (1986) 772-783.
- /129/ D.W.Hoffman  
*"Film Stress Diagnostics in the Sputter Deposition of Metals"*,in:  
Proc.7th Int Conf. on Vacuum Metallurgy, 1982, Tokyo, 317-332.
- /130/ A.J.Perry  
*"A Further Study of the State of Residual Stress in TiN Films Made by Physically Vapor Deposition Methods"*,  
J.Vac.Sci.Technol.A8(4)(1990),3186-3193.
- /131/ H.Windischmann  
*"An Intrinsic Stress Scaling Law for Polycrystalline Thin Films Prepared by Ion Beam Sputtering"*, J.Appl.Phys. 65(5) 1987,  
1800-1807.
- /132/ J.A.Thornton  
*"Internal Stresses in Titanium, Nickel, Molybdenum and Tantalum Films Deposited by Cylindrical Magnetron Sputtering"*,  
J.Vac.Sci.Technol.,15(1)(1977)164-168.

- /133/ D.S.Rickerby  
*"Internal Stress and Adherence of Titanium Nitride Coatings"*,  
J.Vac.Sci.Technol.A4(6)(1968)2809–2814.
- /134/ A.J.Perry, L Chollet  
*"States of Residual Stress both in Films and their Substrates"*,  
J.Vac.Sci.Technol–A4(6)(1986)2801–2808.
- /135/ A.J.Perry  
*"The State of Residual Stress in TiN Films Made by Physically  
Vapor Deposition Methods; the State of the Art"*,  
J.Vac.Sci.Technol.A8(3)(1990)1351–1358.
- /136/ H.R.Ludwig  
*"Beanspruchungsanalyse der Werkzeugschneiden beim Stirnplanfräsen"*  
Dissertation, Uni Karlsruhe, 1989.
- /137/ E.Müller  
*"Der Verschleiß von Hartmetallwerkzeugen und seine kurzzeitige  
Ermittlung"*, Promotionsarbeit, ETH Zürich, 1964.
- /138/ G.Vieregge  
*"Zerspanung der Eisenwerkstoffe"*, Verlag Stahleisen  
M.B.H./Düsseldorf, 1970.
- /139/ E.Schürmann, J.v.Hirsch  
*"Beiträge zu den heterogenen Gleichgewichten des stabilen Systems  
Eisen–Silicium–Kohlenstoff"*, Giesserei, 18(1)(1966)1–16.
- /140/ W.Patterson, G.Hülsenbeck, H.A.S.Madi  
*"Beitrag zu den Erstarrungsgleichgewichten in der Eisenecke des  
stabilen Systems Eisen–Kohlenstoff–Silicium"*,  
Giessereiforschung, 20(2)(1968)1–17.

- /141/ M.Hansen, K.Anderko  
*"Constitution of Binary Alloys"*, McGraw Hill Book Company,  
New York, Toronto, London, 1958.
- /142/ —  
SGTE–Datenbank (Scientific Group Thermodata Europe), 1987.
- /143/ M.Milic, M.Milavsavcjevic, N.Bibic, T.Nenadovic  
*"Mechanical Properties of Sputtered TiN Coatings"*, Thin Solid  
Films 126(19)(1985)319–323.
- /144/ C.Kittel  
*"Einführung in die Festkörperphysik"*,  
R.Oldenbourg Verlag, München, Wien, 1973.
- /145/ E.Desimoni, G.I.Casella, A.Morone, A.M.Salvi  
*"XPS Determination of Oxygen–Containing Functional Groups on  
Carbon fibre Surfaces and the Cleaning of these Surfaces"*,  
Surface and Interface Analysis 15 (1990),627–634.
- /146/ H.Vincent, J.L.Ponthenier, L.Porte, C. Vincent, J.Bouix  
*"Influence des Conditions Experimentales du Depot de SiC par  
RCVD sur L'Infiltration de Substrates de Carbone Poreux"*,  
Journal of Less–Common Metals, 157 (1990) 1–13.
- /147/ A.Mestari, F Maury, R Morancho  
*"Evidence for free Carbon in Amorphous Silicon Rich  $Si_xC_{1-x}$   
Coatings"*, Journal de Physique, Colloque C5 supplement No. 5,  
Tome 50(1989)765–772.
- /148/ G.K.Wertheim, P.M.Th.M. Attekum, S.Basu  
*"Electronic Structure of Lithium Graphite"*, Solid State  
Communications, 33(1989)1127–1130.

- /149/ A.S.Byrne  
*"Amorphous and Crystalline Silicon Carbide and Related Materials II"*, Proc. in Phys., Vol 43(1989)111–127.
- /150/ D.Briggs  
*"Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy"*, John Wiley and Sons, London Ltd.1983.
- /151/ D.A.Shirley  
*"High-Resolution X-Ray Spectrum of the Valence Bands of Gold"*, Phys.Rev.B5 (1972) 4709–4714.
- /152/ J.Halbritter  
*"Model of Si-SiO<sub>2</sub> Interfaces based on ARXPS measurements"*, J.Mater.Res 3(3)(1988) 506–509.
- /153/ G.E.Muilenberg (Hrsg.)  
*"Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy"*, Perkin -Elmer Corporation, Minnesota, 1978.
- /154/ J.N.Scofield  
*"Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-Sections at 1254 and 1487eV"*, J.Electron Spectr.Related.Phenom.8(1976)129–137.
- /155/ A.A.Galuska, J.C.Uht, N.Marquez  
*"Reactive and Nonreactive Ion Mixing of Ti-Films on Carbon Substrates"*, J.Vac.Sci.Technol.A6(1)(1988)110–122.
- /156/ M.Grischke  
*"Entwicklung eines Strukturmodells metallhaltiger Kohlenwasserstoff-Schichten (a-C:H(Me)) mit carbidbildender Metallkomponente"*, VDI Fortschrittsberichte, Reihe 5: Grund und Werkstoffe, Nr.179, VDI-Verlag 1989.

- /157/ J.Halbritter  
"ARXPS Analysis of Si-SiO<sub>2</sub>-Interfaces", in: "The Physics and Chemistry of SiO<sub>2</sub> and the Si-SiO<sub>2</sub> Interfaces", Hrsg. C.R.Deal, Plenum Publishing Corporation, 1988.
- /158/ L.Porte  
"Photoemission Spectroscopy of the Al/SiC Interfaces"  
J.Appl.Phys. 60(2)(1986)635-677.
- /159/ T.N.Wittberg  
"Oxidation Kinetics of Silicon Carbide Whiskers Studied by X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Dayton, Ohio  
45469,USA,pers.Mitteilung,1990.
- /160/ G.D.Soraru, A.Glisuti, G.Ganozzi, F.Babomean, J.D.Machenzie  
"The Pyrolysis Process of a Polytitanocarbosilane into SiC/TiC Ceramics : An XPS Study", J.Mater.Res 5(9)(1990)1958-1962.
- /161/ J.Finster  
"Characterisation of amorphous SiO<sub>x</sub> Layers", Surf.Sci.162(1985)671.
- /162/ L.Ramqvist  
"Charge Transfer in Transition Metal Carbides and Related Compounds Studied By ESCA", J Phys.Chem.Solids,  
30(1969)1835-1847.
- /163/ L.J.Johannsson, A.L.Hagström,B.E.Jacobsen  
"ESCA Studies of Core Level Shifts and Valence Band Structure in Nonstoichiometric Single Crystals of Titanium Carbide."  
J.Electron Spectroscopy and Related Phenomena 10(1977) 259-271.
- /164/ W.Göpel  
"Surface Defects of TiO<sub>2</sub> (110): A Combined XPS, XAES and EELS Study" Surf.Sci.139(1984)333-346.

- /165/ S.M.Rossnagel, I.Yang, J.J.Cuomo  
"Compositional Changes During Magnetron Sputtering of Alloys"  
Thin Solid Films, 199 (1991) 59–69.
- /166/ U.Helmerson, J.E.Sundgren  
"Cross Section Preparation for TEM of Film–Substrate Combinations  
with a Large Difference in Sputtering Yields"  
Journal of Electron Microscopy Technique 4(1986)361–369.
- /167/ G. Hilz  
"Zum Einfluß innerer Grenzflächen auf Aufbau und Eigenschaften  
mehrphasiger Hartstoffschichten",  
Dissertation Universität Karlsruhe, 1992.
- /168/ M. Lahres  
"Mehrphasige TiC/TiB<sub>2</sub> Hartstoffschichten –Herstellung, Konstitution,  
Eigenschaften und Anwendungsverhalten",  
Dissertation Universität Karlsruhe, 1991.
- /169/ H. Schulz  
"Herstellung und Verhalten von gesputterten Verschleißschutzschichten  
mit hoher Zahl an Phasengrenzen",  
Dissertation Universität Karlsruhe, 1987.
- /170/ K.C.Cadien, A.H.Eltouky, J.E.Greene  
"Growth of Single Crystal metastable Semiconducting (Ga,Sb)<sub>1-x</sub> Ge<sub>x</sub>  
Films", Appl.Phys.Lett.38(10)(1981)632–646.
- /171/ G.M.Vorobev, T.P.Shmyreva  
"Metastable Phases in the Ni–C System in the Deposition of Coatings  
by the Detonation Method", Fizik–ai Khimiya Obrabotki Materialov  
17(1)(1983),68–72.
- /172/ M.T.Ason, J.M.Parsey Jr.  
"Changes in the Electronic Properties of Bulk GaAs by Thermal  
Annealing", Appl.Phys.Lett.52(18)(1988)1193–1201.

- /173/ H.F.Rizzo, T.B.Massalski, A.W.Echeverria  
*"Formation of Metastable Structures and Amorphous Phases in Pu-Based Systems during the Sputtering Technique"*,  
Metallurgical Transactions A 20A(1988)813–823.
- /174/ H.E.Hintermann  
*"Tribological and Protective Coatings by Chemical Vapour Deposition"*,  
Thin Solid Films, 84(1981)215–243.
- /175/ K.H.Zum Gahr  
*"Metallische und Keramische Werkstoffe"*,in:*"Reibung und Verschleiß bei Metallischen und Nichtmetallischen Werkstoffen"*,Hrsg. K.H.Zum Gahr, Deutsche Gesellschaft für Metallkunde e.V., Oberursel, 1989, 39–65.
- /176/ K.H.Zum Gahr  
*"Abrasiveverschleiß harter Schichten"*, in: *"Hartstoffschichten zur Verschleißminderung"*, DGM–Verlag, Oberursel, 1987,267–282.
- /177/ K.H.Habig  
*"Verschleiß und Härte von Werkstoffen"*, Carl Hanser Verlag,  
Wien,München,1980.
- /178/ J.Halbritter  
Kernforschungszentrum Karlsruhe, Sept.1991,  
pers. Mitteilung,Sept.1991.
- /179/ D. Sykes  
*"Reaktionsmechanismen der organischen Chemie"*,  
Verlag Chemie, Weinheim 1970.
- /180/ N.Savvides  
*"Ion Assisted Deposition and Metastable Structures"*,  
Thin Solid Films,163 (1988),13–32.

- /181/ R.Birringer  
*"Nanocrystalline Materials"*,  
Materials Science Engineering, A117 (1989) 33–43.
- /182/ W. Schintlmeister, W.Wallgram, K.Gigl  
*"Herstellung von CVD–SiC–Schichten bei mittleren  
Beschichtungstemperaturen"*  
High Temperatures–High Pressures, 18(1986)211–222.
- /183/ R.Brütsch  
*"Chemical Vapour Deposition of Silicon Carbide and its Applications"*,  
Thin Solid Films, 126(1985) 313–318.
- /184/ S.P.Withrow, K.L.More, P.A.Zuhr, F.G.Haynes  
*"Ion Beam Deposition of  $\beta$ -SiC-Layers onto  $\alpha$ -SiC Substrates"*,  
Vacuum, Vol.39, Nr.11/12 (1989) 1065–1068.
- /185/ W.J.Choyke, G.Pensl  
*"Siliziumkarbid–Halbleiter für die neunziger Jahre"*,  
Phys.Bl.47(3)(1991)212–214.
- /186/ J.J.Stiglich, D.G.Bhat  
*"Friction and Erosive Wear of Controlled Nucleation Thermochemically  
Deposited WC-Alloys and SiC and Chemically Vapour Deposited  
Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>"*  
Thin Solid Films, 72(1980)503–509.
- /187/ Y.Hirohita, M.Kabayashi, S.Maeda, K.Nakamura, M.Mohri  
*"SiC-Coatings for First Wall Candidate Materials by R.F.Sputtering"*,  
Thin Solid Films, 63(1979) 231–242.
- /188/ A.Naoumidis, R.Benz, J.Rottmann  
Proceedings of the 10th Planseeseminar, Ed: H.M.Ortner, Reutte  
Tirol, 1981, Vol.2, 497–516.

- /189/ M.Lelogeais, M.Ducarroi  
*"Coating of Steel by Plasma-Activated Metal-Organic Chemical Vapour Deposition in the Si-System"*,  
Thin Solid Films, 197(1991)257-267.
- /190/ K.Yoshi, S.Inoue, S.Inami, H.Kawabe  
*"Microstructural Changes of Al/Amorphous SiC Layered Films Subjected to Heating"*, J.Mat.Sci.24(1989)3086-3100.
- /191/ K.E.Haq  
*"Single Crystal  $\beta$ -SiC Films by Reactive Sputtering"*,  
Appl.Phys.Lett.Vol.26,5(1975)255-271.
- /192/ T.Takeshita, K.Ichige, Y.Kurata, S.Hasegawa  
*"Crystal Structure of  $Si_{1-x}C_x$  Films by Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition at 700°C"*  
J.Appl.Phys.69(11)(1991)7945-7947.
- /193/ J.B.Kortright, D.L.Windt  
*"Amorphous Silicon Carbide Coatings for Extreme Ultraviolet Optics"*,  
Appl.Optics,27,4(1988)2841-2858.
- /194/ K.Yoshi, Y.Suzuki, A.Takeuchi, K.Yasutake, H.Kawabe  
*"Crystallisation Behavior of Amorphous  $Si_{1-x}C_x$  Films prepared by R.F.Sputtering"*, Thin Solid Films, 199(1991)8594-8603.
- /195/ M.Balooch, R.J.Tench, W.J.Siekhaus  
*"Deposition of SiC Films by Pulsed Excimer Laser Ablation"*  
Appl.Phys.Lett.57(15)(1990)1540-1542.
- /196/ D.L.Jiang, J.H.Wang, Y.L.Li, L.T.Ma  
*"Studies on the Strengthening of Silicon Carbide -Based Multiphase Ceramics", I: "The SiC-TiC-System"*,  
Materials Science Engineering, A109(1989)401-406.

- /197/ G.C.Wei, P.F.Becher  
*"Improvements in Mechanical Properties in SiC by the Addition of TiC-Particles"*, J.Am.Ceram.Soc.Vol.67(1984)571-588.
- /198/ T.Iseki, T.Yano, Y-S.Chung  
*"Wetting and Properties of Reaction Products in Active Metal Brazing of SiC"*, J.Ceram.Soc.Jpn.Inter.Ed.67(1989)697-701.
- /199/ M.I.Aivazov, T.A.Stenashina  
*"Synthesis of Complex Carbide Phases in the System Ti-B-C and Ti-Si-C by Crystallisation from the Gas Phase"*,  
Inorganic Materials 11(5)(1975)677-840.
- /200/ C.Jones, C.J.Kiely, S.S.Wag  
*"The Characterization of an SCS6/Ti-6Al-4VMMC Interphase"*,  
J.Mater.Res.Vol.4.No.2(1989)327-332.
- /201/ R.Fella, H.Holleck  
*"Preparation and Properties of Metastable TiC/SiC PVD-Coatings for Wear Protection"*,  
Mat.Sci.Eng. A140(1991)676-681.
- /202/ G.Persson  
*"Titanium Carbide Coating raises Wear Resistance of Inserts"*,  
Metal Progr. 97(1970)87-88.
- /203/ T.Obata, H.Aida, Y.Hirohata, M.Mohri, T.Yamashina  
*"Titanium Carbide Coatings on Molybdenum by Means of Reactive Sputtering and Electron Beam Techniques"*, J. Nucl.  
Mater.103/104(1981)283-288.
- /204/ J.E.Sundgren, B.E.Jacobsen, S.E.Karlsson  
*"Mechanisms of Reactive Sputtering of Titanium Nitride and Titanium Carbide"*, Thin Solid Films 105(1983)367-384.

- /205/ J.E.Sundgren, B.E.Jacobsen, M.K.Hibbs  
*"Microstructure of Nitride and Carbide Coatings Prepared by Physical Vapour Deposition Methods"*, Z.Metallk. 75(1984)855–861.
- /206/ J.E.Sundgren, B.O.Johansson, S.E.Karlsson  
*"Influence of Substrate Bias on Composition and Structure of Reactively s.f. Sputtered TiC Films"*, Thin Solid Films 80(1981)77–83.
- /207/ J.E.Sundgren, H.T.G.Hentzell  
*"A Review of the Present State of Art in Hard Coatings Grown from the Vapor Phase"*, J.Vac.Sci.Technol.A4(5)(1986)2259–2279.
- /208/ J.–P.Peyre, F.Rohart, J.Tessier  
*"Mechanical Characteristics of TiC, TiN Coatings Using PVD and CVD"*, Proc.4th Int.Conf on Heat Treatment of Materials, 3.–7. Juni 1985, S.1085–1093.
- /209/ V.K.Sarin  
*"Structure/Property Relationship of CVD–TiC Coatings on WC–Co"*, in: Science of Hard Materials, Plenum, New York 1983, 395–411.