

Montanuniversität Leoben

# Entwicklung von epitaktischen TiN, VN und TiN/VN Schichten



Die vorliegende Arbeit wurde am Department Metallkunde und  
Werkstoffprüfung der Montanuniversität Leoben durchgeführt.

Leoben, März 2007

# Danksagung

Herrn o.Univ.-Prof. Dr. mont. Helmut Clemens, Vorstand des Department Metallkunde und Werkstoffprüfung danke ich für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit an seinem Department.

Herrn ao.Univ.-Prof. Dr. mont. Christian Mitterer, Leiter der Arbeitsgruppe Dünnschichttechnik des Department Metallkunde und Werkstoffprüfung gebührt großer Dank für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit.

Außerordentlicher Dank gebührt Frau Dipl.-Ing. Dr. mont. Kerstin Kutschej, meiner Betreuerin, die mich umfangreich unterstützte und immer bereit war, die Probleme während der Durchführung dieser Arbeit zu lösen.

Mein herzlichster Dank gilt Frau Dr. Boriana Rashkova, Mitarbeiterin am Erich Schmid Institut im Leoben für die Durchführung der TEM-Untersuchungen und interessante Diskussionen.

Herrn Dip.-Ing. David Hochauer danke ich für die Unterstützung in schwierigen Momenten während der TEM-Probenpräparation, welche einen großen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit darstellte.

Weiters möchte ich allen Mitarbeitern des Department Metallkunde und Werkstoffprüfung, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit in irgendeiner Weise unterstützt haben, meinen Dank aussprechen. Dieser Dank gebührt vor allem Herrn Gerhard Hawranek für die Arbeiten am Rasterelektronenmikroskop, Herrn Dip.-Ing. Florian Rovere für die Lösung von Problemen bei der Schichtherstellung, sowie Herrn Dr. Rostislav Daniel für die Unterstützung bei den Nanohärtemessungen.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern für deren Liebe und Unterstützung während des Studiums herzlich bedanken.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>I</b>
<b>1. Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen von PVD Verfahren</b> .....	<b>3</b>
2.1 Allgemeines .....	3
2.2 Überblick über die PVD-Verfahren .....	3
2.3 Plasmaphysikalische Grundlagen .....	5
2.3.1 Die Gasentladung .....	5
2.3.2 Das Plasma.....	6
2.4 Das Kathodenzerstäubungsverfahren (Sputtern) .....	9
2.4.1 Grundlagen des Kathodenzerstäubens.....	9
2.4.2 DC-Diodenzerstäubung.....	11
2.4.3 Magnetronspütern (Hochleistungszerstäuben) .....	12
2.4.4 Nicht reaktives und reaktives Kathodenzerstäuben .....	13
<b>3. Keimbildung und Schichtwachstum</b> .....	<b>16</b>
3.1 Epitaktisches Wachstum von einkristallinen Schichten .....	18
3.2.3 Typen der Epitaxie.....	20
3.2.4 Strukturzonenmodelle .....	22
<b>4. Hartstoffschichten</b> .....	<b>25</b>
4.1 Allgemeines .....	25
4.2 Einlagenschichtsysteme von TiN und VN.....	28
4.3 Mehrlagenschichtsysteme von TiN und VN .....	29
<b>5. Experimentelles</b> .....	<b>31</b>
5.1 Anlagenbeschreibung.....	31
5.1.1 Rezipient .....	31
5.1.2 Substrathalter.....	32
5.1.3 Magnetronkathode .....	32
5.1.4 Pumpsystem.....	33
5.1.5 Druckmessung .....	33

5.1.6 Gaseinlasssystem .....	33
5.1.7 Stromversorgung .....	33
5.1.8 Sicherheitseinrichtungen .....	34
5.2 Targets und Substrate .....	34
5.3 Beschichtungsprozeß .....	35
5.4 Schichtdicke und Morphologie .....	37
5.4.1 Schichtdickenmessung .....	37
5.4.2 Morphologie der Oberfläche .....	38
5.5 Untersuchung des epitaktischen Wachstums .....	39
5.5.1 Röntgendiffraktometrie .....	39
5.5.2 Elektronenrückstreuungsdiffraktometrie .....	40
5.5.3 Transmissionselektronenmikroskopie .....	42
6.3 Nanohärtemessung .....	45
<b>6. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>47</b>
6.1 Schichtdicke .....	47
6.2 Topographie der Schichten .....	49
6.3 Kristallographischer Aufbau .....	51
6.3.1 Einlagenschichtsystem TiN .....	51
6.3.2 Einlagenschichtsystem VN .....	55
6.3.3 Zweilagenschichtsysteme .....	57
6.4 Charakterisierung der Textur .....	60
6.4.1 Charakterisierung der TiN-Querbruchfläche mittels EBSD .....	60
6.4.2 Charakterisierung der Schichtoberfläche .....	63
6.4.2.1 EBSD-Oberflächenanalysen mit dem Rasterelektronenmikroskop ..	63
6.4.2.2 EBSD-Analysen mit dem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop	67
6.5 Transmissionselektronenmikroskopische Analysen .....	71
6.5.1 Einlagenschichtsysteme .....	71
6.5.2 Zweilagenschichtsysteme .....	75
6.6. Schichthärte .....	77
<b>7. Zusammenfassung .....</b>	<b>79</b>
<b>8. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>81</b>

# 1. Einleitung

In früheren Jahren wurden Werkstoffe im industriellen Bereichen oft mit ihren rohstoffnahen Eigenschaften eingesetzt. Diese fundamentalen Eigenschaften reichen in der heutigen Zeit nicht mehr aus. Da der industrielle Fortschritt in den unterschiedlichsten technischen Gebieten eng mit den Entwicklungen auf dem Werkstoffsektor verbunden ist, müssen daher neue Werkstoffe entwickelt und anwendungsgerecht designed werden. In Abhängigkeit von der Natur der Beanspruchung kann die Wirkung auf beispielsweise oberflächennahe Bereiche so weit dominieren, daß eine Konzentration spezifischer Werkstoffeigenschaften auf diese Bereiche ausreichend ist. Deswegen gilt heutzutage die Dünnschichttechnologie, wo z.B. Hartstoffschichten auf einen Grundwerkstoff aufgebracht werden, als Schlüsseltechnik für die Erhöhung der Lebensdauer [10]. Während dem Grundwerkstoff die Festigkeits- und Zähigkeitseigenschaften zuzuordnen sind, haben die Schichten eine Vielzahl von Aufgaben wie z.B. Verschleißverbesserung, thermischer Schutz, Korrosionsschutz, verbesserte Reibwerte usw. zu erfüllen.

TiN-Schichten besitzen ein breites Anwendungsgebiet, das von Schneidwerkzeugen bis hin zu dekorativen Beschichtungen reicht. Sie zeichnen sich durch hervorragende Eigenschaften wie z.B. Korrosionsbeständigkeit, Verschleißfestigkeit und extrem hohe Härte aus. Trotz der guten mechanischen Eigenschaften von TiN weist diese Schicht extrem hohe Reibungskoeffizienten von 0,8-1,0 auf [1], die sich speziell in der Zerspanung als Nachteil herausstellen. Es konnte allerdings in den letzten Jahren gezeigt werden, dass durch Legieren von V in TiN/VN Mehrlagenschichten oder TiVN Einlagenschichten aufgrund der Bildung von Magnéliphasenoxiden ( $V_nO_{3n-1}$ ) an der Schichtoberfläche der Reibungskoeffizient bei hohen Einsatztemperaturen enorm gesenkt werden kann. In diesen Schichtsystemen ist vor allem der Diffusionsmechanismus von V an die Oberfläche zur Bildung des Schmierfilmes von Bedeutung. Obwohl der Effekt der Reibungsminimierung inzwischen mehrfach nachgewiesen wurde [1], konnte der Diffusionsmechanismus des V an die Schichtoberfläche bis jetzt nicht geklärt werden. Um nun den grundlegenden Einfluss der Orientierung der Schichten hinsichtlich des Diffusionsverhalten und der mechanischen Eigenschaften im Fall von Mehrlagenschichtsystemen untersuchen zu können, werden epitaktische Modellsysteme benötigt.

Aus diesem Grund sollen im Rahmen dieser Arbeit Einlagenschichten von TiN bzw. VN und Mehrlagenschichten TiN/VN epitaktisch abgeschieden werden, um den Grundstein für die Untersuchung des Diffusionsmechanismus zu legen.

Die TiN bzw. VN-Schichten sollen auf MgO mit (100) bzw. (111) Orientierungen als Einzellagen- und auch Zweilagenschichten mittels des PVD-Verfahrens (physical vapour deposition) des Kathodenzerstäubens abgeschieden und hinsichtlich ihres strukturellen Aufbaus, der Epitaxie und der mechanischen Eigenschaften untersucht werden. Durch Variation der Beschichtungsparameter (z.B. Temperatur, Magnetronstrom, Beschichtungsdauer) sollen die optimalen Abscheidungsbedingungen für epitaktisch wachsende TiN bzw. VN-Schichten auf MgO (100) bzw. (111) ermittelt werden. Nach Optimierung dieser Einlagenschichtsysteme sollen im Weiteren epitaktisch aufwachsende Zweilagenschichten (TiN/VN) hergestellt werden, um die grundlegende Charakterisierungen an den Grenzflächen durchzuführen.

Die Untersuchungen der epitaktischen Schichten erfolgten im mehreren Schritten: Mithilfe von Profilometern werden die Schichtdicke und die Oberflächenrauheit gemessen. Der Aufschluß über den kristallographischen Aufbau der Schichten erfolgt mittels röntgenographischer Untersuchungen (XRD). Im Weiteren sollen Polfiguren aufgenommen werden, um die Epitaxie zu bestätigen. Klarheit über das epitaktische Aufwachsen soll schlussendlich durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) erlangt werden. Die Schichthärte wird mithilfe eines Nanoindenters bestimmt.

Ziel der Untersuchungen ist es, durch gezielte Variation der Beschichtungsparameter das Aufwachsverhalten der Schicht auf den Substraten zu optimieren, um letztendlich epitaktische VN, TiN und TiN/VN Schichten zu entwickeln.

## 2. Theoretische Grundlagen von PVD Verfahren

### 2.1 Allgemeines

PVD-Verfahren (Physical Vapour Deposition) haben sich in den letzten Jahrzehnten zu den am häufigsten angewandten Oberflächenbehandlungsverfahren entwickelt. Der Vorteil von PVD-Prozessen liegt darin, dass die Schichten bei relativ niedrigen Temperaturen ( $<500^{\circ}\text{C}$ ) abgeschieden werden können und eine große Kombinationsfreiheit von Schichtwerkstoff und Substrat erlauben [ 2 ]. Die Anwendungsgebiete solcher Beschichtungen sind optische, optoelektronische, magnetische und mikroelektronische Bauelemente sowie Schichten zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit von Werkzeugen.

Der Beschichtungsprozess kann grundsätzlich in 3 Schritte eingeteilt werden [3]: die Überführung des Grundmaterials in die Dampfphase, den Transport zum Substrat und die Keimbildung mit dem Schichtwachstum. Folglich unterscheiden sich die PVD-Verfahrensvarianten in der Art der Durchführung dieser drei elementaren Schritte:

1. Die Überführung des vorliegenden Beschichtungsmaterials (fest oder flüssig) in die Dampfphase kann durch Zufuhr thermischer oder kinetischer Energie erfolgen.
2. Während des Transportes zum Substrat reagieren die einzelnen Komponenten mit oder ohne eine zusätzliche Aktivierung der Teilchen in der Dampfphase.
3. Am Substrat kann während der Abscheidung eine negative Spannung angelegt werden, die die Energie der am Substrat ankommenden Teilchen beeinflusst.

### 2.2 Überblick über die PVD-Verfahren

Grundsätzlich können die unterschiedlichen PVD-Verfahren als Vakuumbehandlungsmethoden bezeichnet werden. Es werden vier grundsätzliche Verfahren der PVD-Beschichtung unterschieden.

- Verdampfen

Im Vakuumverdampfungsprozess wird das zu verdampfende Material in einer Quelle erhitzt, in die Dampfphase übergeführt und aufgrund der niedrigeren Temperatur des Substrats auf dem Substrat wieder abgeschieden. Als Verdampfer werden z.B.

geheizte Verdampferschiffchen, Elektronenstrahlverdampfer oder Lichtbogen (Arc-Verdampfer) eingesetzt. Das Prinzip des Verdampfens beruht auf der Druckminderung und Temperaturerhöhung [4]. Wegen des Niederdruckes von  $10^{-3}$  bis  $10^{-5}$  Pa liegt die mittlere freie Weglänge der Dampfmoleküle oder -atome bei einigen Metern, sodass es keine Stoßprozesse der Partikel während der Abwanderung gibt [5]. Dadurch bewegen sich die Atome auf nahezu geradlinigen Bahnen. Allerdings weisen die am Substrat kondensierenden Atome eine geringe Energie (0,1 bis 0,6 eV) auf, wodurch solche Schichten eine niedrige Haftfestigkeit aufweisen [5].

Die Aufdampfverfahren können bei Verwendung eines Lichtbogens (Arc – Verdampfer) durch den Einsatz einer Glimmentladung im Rezipient zwischen dem Target und dem Substrat wesentlich verbessert werden. Durch die Zündung eines Lichtbogens kommt es zu einem explosionsartigen Verdampfen und gleichzeitigen Ionisieren des Targetmaterials. Durch die damit höhere kinetische Energie der kondensierenden Atome wird eine bessere Haftfestigkeit erreicht [6].

- Ionenplattieren

Beim Ionenplattieren liegt das Substrat auf negativem Potential (einige 100 V). Dies verursacht auch eine Bombardierung des Substrates mit hochenergetischen Ionen des Arbeitsgases (z.B. Argon). Dadurch führt das Verfahren zum Verbessern der Haftfestigkeit, zur Reduzierung des Einbaus von Argonatomen und zur Mikrogefügeveränderungen an der Oberfläche [7,8].

- Ionenätzen

Die Ionen des Arbeitsgases (z.B. Ar) werden durch eine hohe angelegte elektrische Spannung am Substrat (1-5 kV) zum Substrat hin beschleunigt. Aufgrund der hohen kinetischen Energie der Ionen werden Oberflächenlagen abgetragen und die Oberfläche damit gereinigt [8].

- Kathodenzerstäuben

Beim Kathodenzerstäuben werden Ionen des Arbeitsgases (z.B. Ar) hinreichender Energie auf eine negativ geladene Targetoberfläche beschleunigt, wodurch es zur Emission von Atomen oder Molekülen des Targets kommt. Um das notwendige Ionenbombardement zu erzeugen, wird ein Plasma gezündet, das bei Drücken von 0.1 bis 10 Pa zwischen dem Target und dem Substrat aufrechterhalten wird [9].



Dieses Verfahren wird im Rahmen dieser Diplomarbeit angewendet. Da zum Verständnis der während des Kathodenzerstäubens ablaufenden Vorgänge Kenntnisse der Plasmaphysik notwendig sind, werden im nächsten Kapitel die elementaren Grundlagen des Plasmas behandelt.

## 2.3 Plasmaphysikalische Grundlagen

### 2.3.1 Die Gasentladung

Bei einer Gasentladung wird elektrischer Strom in einem Gas oder Dampf mittels freibeweglicher Elektronen und Ionen transportiert. Der wesentliche Mechanismus zur Erzeugung freier Ladungsträger ist die Ionisation neutraler Teilchen durch inelastische Stöße mit beschleunigten Elektronen [8, 10]. Der Wirkungsquerschnitt, den man zur Beschreibung der Stoßionisation definiert, ist von der Art des Gases, von den Stoßprodukten und von der Energie der stoßenden Elektronen abhängig (Abb. 2-1).

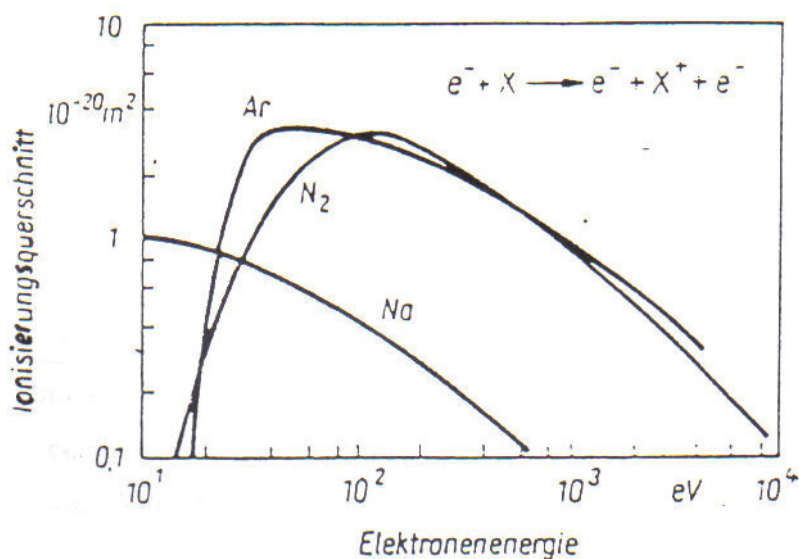


Abb. 2-1: Ionisierungsquerschnitt für die freien Atome und Moleküle durch inelastische Stöße beschleunigter Elektronen [10].

Bei kleiner Elektronenenergie ist aufgrund elastischer Stöße die übertragene Energie nicht ausreichend, um die Ionisation der Neutralteilchen zu gewährleisten. Ein Maximum der Ionisation, Anregung und Dissoziation tritt etwa im Bereich von 100 eV auf. Bei sehr hohen Elektronenenergien nimmt der Ionisierungsquerschnitt ab, was auf eine von der Teilchengeschwindigkeit abhängige Zunahme der mittleren freien Weglänge der Elektronen zurückgeführt werden kann.

### 2.3.2 Das Plasma

Viele PVD-Prozesse erfordern ein sogenanntes Plasma, welches häufig auch als der vierte Aggregatzustand bezeichnet wird. Ein Plasma bezeichnet ein ionisiertes Gas, das aus freien Elektronen, Ionen und Neutralteilchen besteht, aber durch die ständige Wechselwirkung nach außen hin elektrisch neutral bleibt. Die Beschichtungstechnologie arbeitet mit dem sogenannten kalten Plasma oder Niederdruckplasma, das durch Niederdruck ( $\sim 10^{-1}$  Pa) und durch niedrige Temperaturen gekennzeichnet ist. Beim kalten Plasma treten große Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht auf. Während die kinetische Energie der Elektronen einer Temperatur von einigen 10000 K entspricht, liegt die Temperatur der Ionen und der Neutralteilchen im Temperaturbereich zwischen 300 und 1000 K [10]. Kalte Plasmen eignen sich somit besonders, um große Teilchenenergien ohne nennenswerte thermische Substratmaterialbelastung zur Verfügung zu stellen. Die grundlegenden Vorgänge bei der Erzeugung eines Niederdruckplasmas werden anhand von Abb. 2-2 detailliert besprochen.

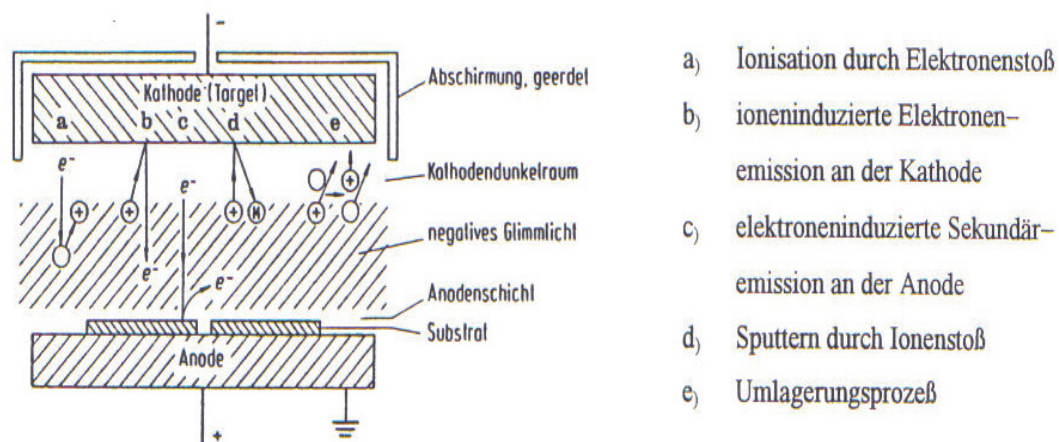


Abb. 2-2: Prinzip von planaren Dioden [3].

Die in Abb. 2-2 gezeigte Anordnung besteht aus zwei sich innerhalb einer Vakuumkammer befindlichen Elektroden und einer externen Hochspannungsversorgung. Während die Bewegung der Neutralteilchen mit der kinetischen Theorie der Gase beschrieben werden kann, stellen die positiven Ionen und die Elektronen eine Strömung in die entgegengesetzte Richtung aufgrund der Coulomb-Beziehung im elektrischen Feld dar. Bei kleiner Spannung beschleunigen die vorhandenen Primärelektronen infolge des Photoeffektes durch UV-Strahlung zur

Anode und bewirken einen geringen Strom. Bei erhöhter Spannung nehmen sie dabei genügend Energie aus dem elektrischen Feld auf, um auch Neutralgasatome zu ionisieren. Die entstandenen Ionen treffen auf die Kathode und emittieren damit weitere Elektronen (Sekundärelektronen), welche wiederum aus dem Feld Energie aufnehmen und weitere Neutralgasatome ionisieren können [11]. Der Mechanismus der Erzeugung von Sekundärelektronen spielt eine wesentliche Rolle, um das Plasma aufrechtzuerhalten [12, 13].

Kaltes Plasma wird z.B. durch Gleichstrom (direct current, DC) erzeugt. Abhängig vom Entladungsstrom werden unterschiedliche Bereiche des Plasmas charakterisiert (Abb. 2-3).

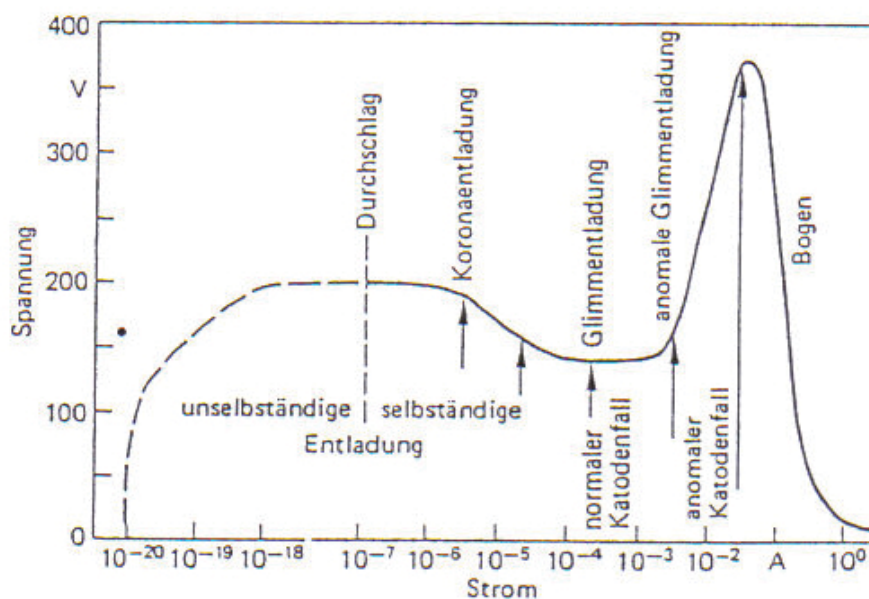


Abb. 2-3: Strom-Spannungs-Charakteristik und Existenzkriterien für verschiedene Entladungsformen [14].

Bei sehr kleinen Stromdichten wird die Entladung als unselbständige Entladung bezeichnet, die dadurch gekennzeichnet ist, dass zur Aufrechterhaltung der Entladung von außen zusätzlich Ladungsträger eingebracht werden müssen. Wenn die aus der Kathode tretenden Elektronen soviel Ionen erzeugen, dass die Ionen wiederum aus der Kathode gleich viele Elektronen herausschlagen, nennt man diese eine selbstständige Gasentladung. Die dafür erforderliche elektrische Spannung wird als Durchbruchspannung  $U_b$  (breakdown voltage) bezeichnet [13, 14]. Mit steigender Stromstärke kommen Raumladungen ins Spiel, die die Ionisierung begünstigen. Dabei sinkt die Spannung gegenüber der Durchbruchspannung. Dieser Bereich wird als normale Glimmentladung bezeichnet. Das Plasma bedeckt zuerst einen kleinen Teil der Kathode, welcher bei konstanter Spannung wächst, bis die Kathodenoberfläche

völlig bedeckt ist. Im Bereich der anschließenden anomalen Glimmentladung kann eine weitere Erhöhung der Stromstärke nur durch einen weiteren Spannungsanstieg erreicht werden. Dies ist der technisch wichtige Bereich zur Beschichtung mittels Kathodenzerstäubung. Eine weitere Zunahme der Stromstärke bewirkt ein starkes Aufheizen der Kathodenoberfläche, das bis zur thermischen Elektronenemission und zur Ausbildung eines Lichtbogens führt [9, 14]. Dieser Bereich wird bei der Lichtbogenverdampfung (Arc-Verdampfung) genutzt.

Die anomale D.C.-Glimmentladung besitzt mehrere Bereiche, die in drei leuchtende Räume und zwei Dunkelräume eingeteilt werden können, in denen verschiedene Prozesse dominieren (Abb. 2-4).

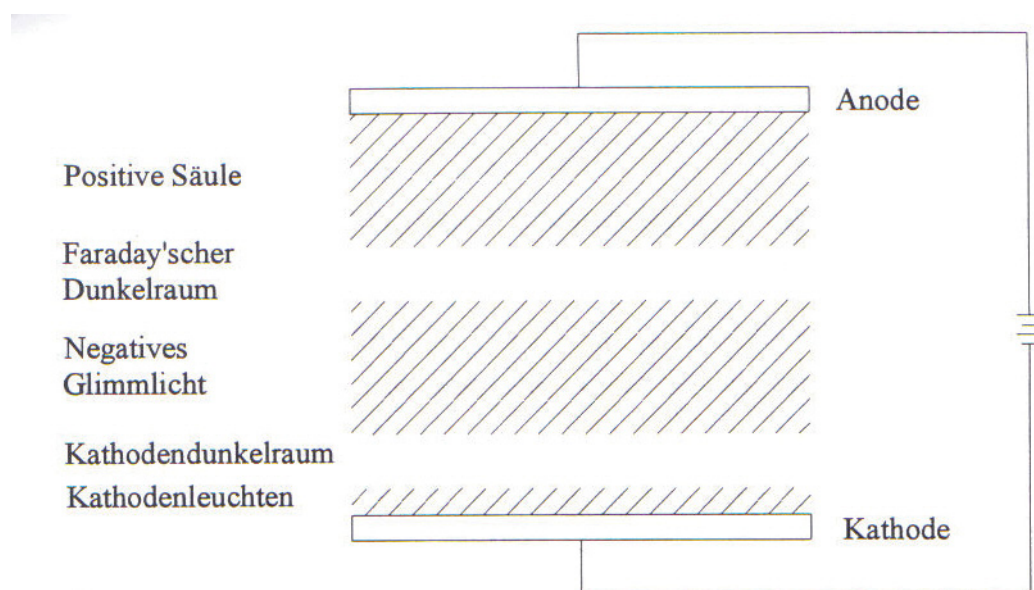


Abb. 2-4: Bereiche einer D.C.-Glimmentladung [3].

Direkt an der Kathode befindet sich der Bereich des Kathodenleuchtens (oder Kathodenfall). Im Kathodenfall (Potentialabfall vor der Kathode) werden die aus der Kathode freigesetzten Elektronen auf die benötigten Energien beschleunigt. Der Kathodendunkelraum wird durch ein großes elektrisches Feld und eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit von Elektronen charakterisiert. Aufgrund der geringen Anregung der Gasatome erscheint dieser Bereich dunkel. Das negative Glimmlicht, das ein breiter und leuchtender Bereich ist, wird durch gleiche Ionen- und Elektronendichte gekennzeichnet. Diese Dichte kann Werte im Bereich von  $10^{15}$  bis  $10^{19} \text{ m}^{-3}$  annehmen [15]. Die Sekundärelektronen erreichen das negative Glimmlicht mit einer hohen Energie, die Ionisationsprozesse erfolgen. Das Auftreten des Faraday'schen Dunkelraums ist eine Folge des Verlustes des gesamten

Elektronenenergie durch Stoßprozesse. Im Bereich der positiven Säule dominieren wieder Ionisations- und Anregungsprozesse durch Elektronen, die durch ein dort vorhandenes elektrisches Feld beschleunigt werden. Das Erhalten des Faraday'schen Dunkelraumes und der positiven Säule ist für die Existenz einer Glimmentladung nicht erforderlich [3, 9, 10].

## 2.4 Das Kathodenzerstäubungsverfahren (Sputtern)

In den letzten drei Jahrzehnten hat das Kathodenzerstäuben sich innerhalb der PVD-Verfahren zu einer bedeutenden Beschichtungstechnologie zur Abscheidung von unterschiedlichsten Schichtsystemen entwickelt. Besonders durch die Beherrschung der reaktiven Prozessführung zur Herstellung von Nitriden, Karbiden oder Oxiden wurde der Anwendungsbereich nochmals stark erweitert [10]. Durch die Hochleistungszerstäubung wurde letztendlich die Grundlagen für eine breite industrielle Nutzung geschaffen.

### 2.4.1 Grundlagen des Kathodenzerstäubens

Die Überführung der abzuscheidenden Teilchen vom Festmaterial (Target) in die Dampfphase beruht auf stoßmechanischen Wechselwirkungen zwischen den auf das Target auftreffenden positiven Gasionen und den Atomen des Targets. Die energiereichen Ionen eines Arbeitsgases (z.B.  $\text{Ar}^+$ ) werden in einer anomalen Glimmentladung zwischen dem Target als Kathode und dem Substrathalter oder der Rezipientenwand als Anode bei einem Druck von 0,1 bis 10 Pa erzeugt und zum negativ geladenen Target hin beschleunigt. Durch den Energie- und Impulsaustausch zwischen den beschleunigten Ionen und den Oberflächenatomen der Kathode kommt es zur Zerstäubung des Targets [16]. Aufgrund der Zerstäubung durch Impulsübertragung kann praktisch jedes Material in die Dampfphase überführt werden. [17].

In Abb. 2-5 sind die im wesentlichen auftretenden Prozesse an der Targetoberfläche dargestellt. Üblicherweise trifft ein einfallendes Ion gleichzeitig auf zwei oder mehrere Targetatome. Das zuerst angestoßene Atom dringt ohne weitere Wechselwirkung mit den Atomen der obersten Netzebene tiefer in das Kristallgitter ein und wird von einem tiefer liegenden Atom reflektiert oder ändert die Impulsrichtung durch eine Kaskade von Kollisionen mit Targetatomen und kann schließlich von der Rückseite mit einem



Atom der äußersten Netzebene kollidieren. Wenn die Energie des zur Oberfläche zurückgestreuten Atoms größer als die Oberflächenbindungsenergie ist, kann sich das Atom der äußersten Netzebene aus der Oberfläche herauslösen. Das zweite unter einem steileren Winkel zur Stoßrichtung des auftreffenden Ions angestoßene Atom kann ein benachbartes Atom direkt ausschlagen. Während das einfallende Ion seine Energie in einem Tiefenbereich von 5-10 nm verliert, stammen die aus dem Kristallgitter freigesetzten Atome aus einer Tiefe von 1 nm [3]. Gegenüber thermisch verdampften Teilchen besitzen die abgesputterten Teilchen etwa die 10- bis 100-fache kinetische Energie [3, 10].

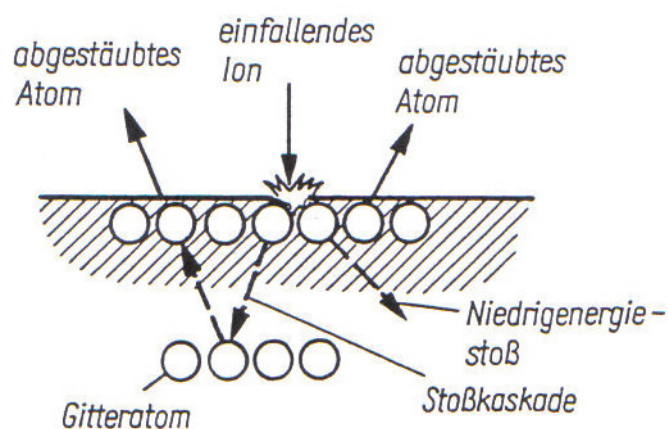


Abb. 2-5: Schematische Darstellung eines Festkörpers beim Beschuss mit energiereichen Ionen [10].

Die Anzahl der abgelösten Atome des Targets pro auftreffendem Ion wird als Sputterausbeute bezeichnet [9, 10]. Sie hängt wesentlich von der Energie, der Masse und dem Einfallswinkel der auftreffenden Ionen sowie der Sublimationsenergie und der Kornorientierung des Targetmaterials ab (Abb. 2-6) [3, 9, 10, 14]. Überschreitet die Energie der auftreffenden Ionen einen gewissen Schwellwert (10-30 eV) [9], der für die jeweilige Kombination von Gasion und Targetmaterial charakteristisch ist, dann steigt die Sputterausbeute beim Erhöhen der Ionenenergie rasch an. Bei einer vorgegebenen Ionenenergie von einigen 100 eV erreicht man die maximale Sputterausbeute, wenn die Masse der Ionen annähernd mit der Masse der Targetatome übereinstimmt. Danach nimmt die Sputterrate aufgrund zunehmender Eindringtiefe und Implantation der Ionen wieder ab [9].

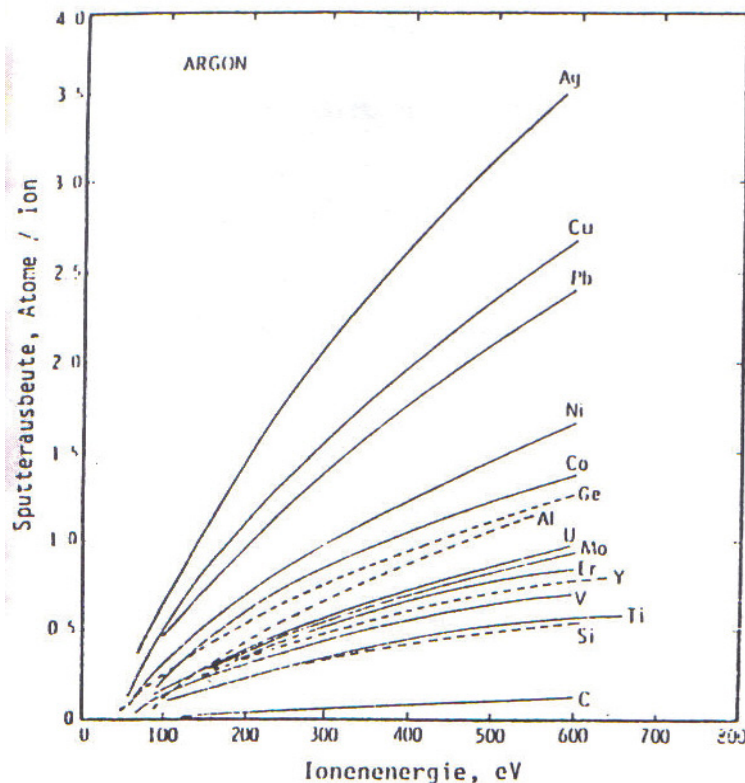


Abb. 2-6: Abhängigkeit der Sputterausbeute von der Ionenenergie beim Kathodenzerstäuben [3]. Mit zunehmendem Einfallswinkel in Bezug auf eine Senkrechte auf das Target steigt die Sputterausbeute ebenfalls an. Zwischen  $60^\circ$  und  $80^\circ$  erreicht die Sputterrate ein Maximum und sinkt bei hohen Winkeln aufgrund der dominierenden Ionenreflexion wieder ab. Auch die Abhängigkeit der Kornorientierung spielt beim Sputterprozess eine wichtige Rolle, da das Material mit (111)-Orientierung aufgrund der dichtest gepackten Ebenen die höchste Zerstäubungsrate besitzt [18]. Für die meisten Metalle liegt die Sputterausbeute im Bereich von 1 [9].

### 2.4.2 DC-Diodenzerstäubung

Die DC-Diodenzerstäubung stellt das grundlegende Verfahren des Kathodenzerstäubens dar. In der evakuierten und danach mit einem Arbeitsgas (z.B. Ar) befüllten Beschichtungskammer (Rezipient) wird eine Spannung zwischen der Kathode und der in einem Abstand von wenigen cm gegenüberliegenden Anode (Substrat) angelegt (Abb. 2-7). Die Kathode besitzt eine Doppelfunktion, indem sie das zu zerstäubende Material trägt und gleichzeitig als negative Elektrode (Kathode) zur Aufrechterhaltung der Glimmentladung dient.

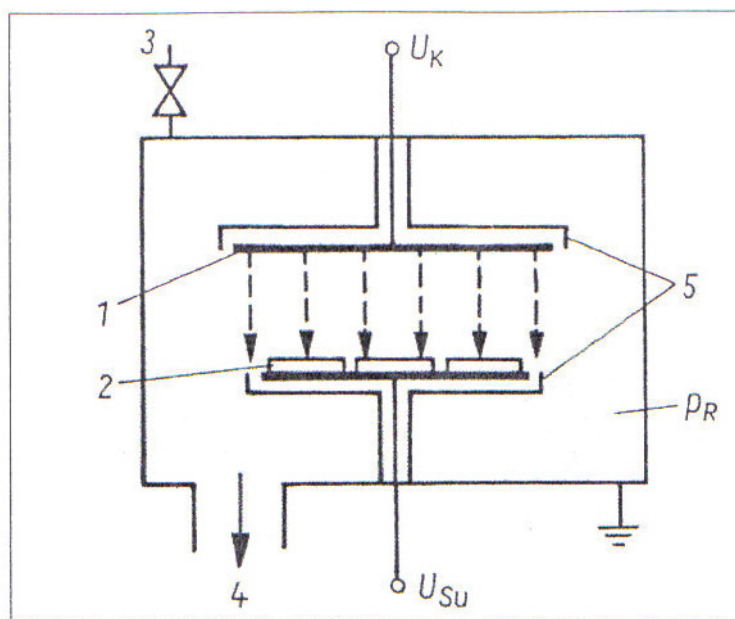


Abb. 2-7: Diodenzerstäubungseinrichtung [10]:  $U_K$  Kathodenpotential;  $P_R$  Druck im Rezipienten;  $U_{Su}$  Substratvorspannung; 1 Target (Kathode); 2 Substrat; 3 Gaseinlass (Ar); 4 Vakuumsystem; 5 Abschirmung.

Der Entladungsstrom bzw. die Sputterausbeute in einer Diodenanordnung kann nur in geringem Umfang durch Erhöhung der angelegten Spannung erhöht werden, da, wie bereits in Kapitel 2.4.1 besprochen, die Ionisierungswahrscheinlichkeit mit zunehmender Elektronenenergie für Energien über 100 eV wieder abnimmt [10, 19]. Aus diesem Grund ist die Beschichtungsrate sehr gering. Schichtdicken von einigen  $\mu\text{m}$  können erst nach mehreren Stunden erreicht werden. Um diesen Nachteil zu beseitigen, wurde dieses Verfahren mit einem Magnetsystem modifiziert, und damit das Magnetronspütern entwickelt [2].

### 2.4.3 Magnetronspütern (Hochleistungszerstäuben)

Durch die Anwendung eines sogenannten Magnetrons lassen sich die Beschichtungsraten um einen Faktor von 5 bis 10 erhöhen. Das Magnetron besteht im wesentlichen aus einem wassergekühlten Target und einem auf der Rückseite des Targets angeordneten Permanentmagneten [10].

Durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldes  $E$  (senkrecht zum Target) und der horizontalen Komponente des magnetischen Feldes  $B$  (parallel zum Target) wird auf der Targetoberfläche ein tunnelförmiges Ringfeld erzeugt, wodurch die Elektronen auf



zykloidenförmige Bahnen geführt werden. Dies führt zu:

- einer Zunahme der Elektronendichte unmittelbar vor der Kathode.
- einer Reduzierung der Entladungsspannung auf 200 V bis 800 V [10].
- einer deutlich reduzierten thermischen Belastung des Substrats.

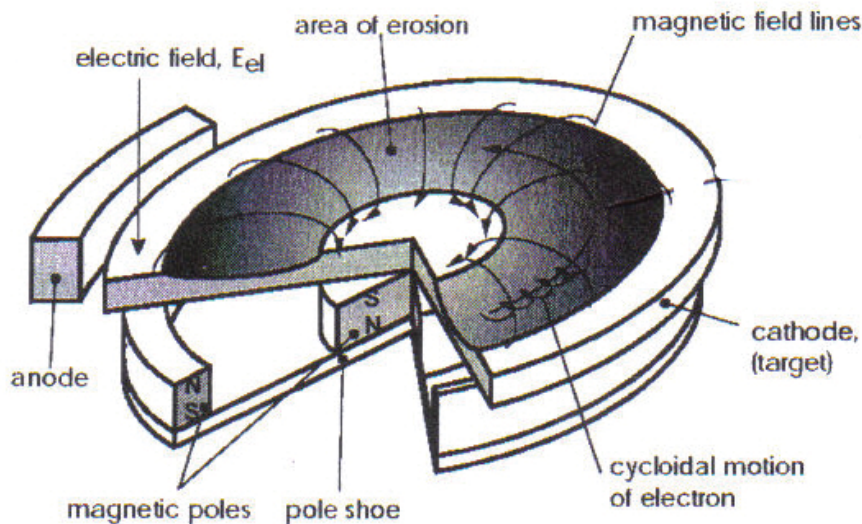
Die Magnetronsysteme können in balanzierte und in unbalanzierte Systeme eingeteilt werden. Bei balanzierten Magnetronsystemen sind die Magnete hinter dem Target so angebracht, dass sich die magnetischen Feldlinien über der Magnetronkathode zwischen den inneren und äußeren Magneten schließen (Abb. 2-8, a). In dieser Anordnung erfolgt die Entladung durch das magnetische Feld begrenzt nahe an der Kathodenoberfläche. Infolgedessen ist auch die Bombardierung des wachsenden Filmes durch energische Teilchen und die daraus entstehende strukturelle Beeinflussung der Schicht erheblich niedriger [20].

Hingegen sind bei der unbalanzierten Magnetronkathode die Magnetfeldlinien teilweise zum Substrat hin geöffnet (Abb. 2-8, b). Dies kann entweder durch die Verwendung eines stärkeren inneren oder äußeren Magnetfeldes oder durch zusätzliche elektromagnetische Spulen erzielt werden. In dieser Anordnung bewegen sich die Sekundärelektronen von der Kathode weg, wodurch eine erhebliche Zunahme des Ionenflusses in Richtung zum Substrat erfolgt. Durch diese Bombardierung des Substrates der Ionen (z.B.  $\text{Ar}^+$ ) können dichte Schichtstrukturen ausgebildet werden.

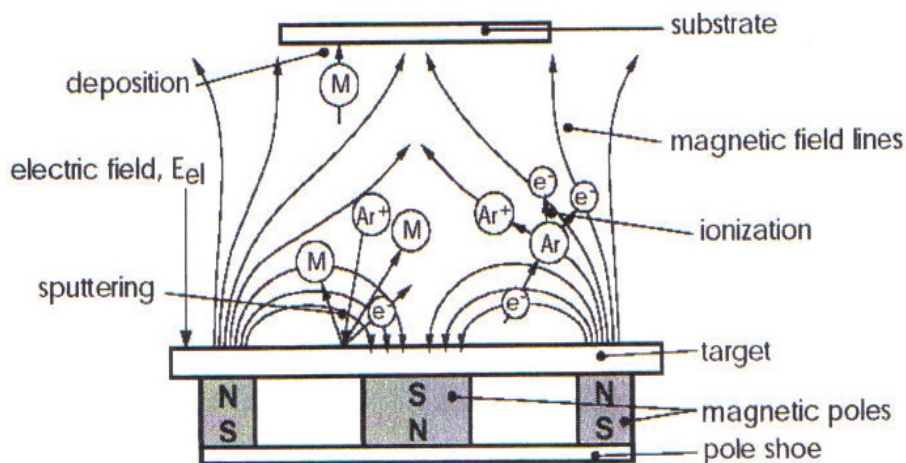
Der Nachteil des Magnetronsputters ist der infolge der ringförmigen Elektronenkonzentration ungleichmäßig verteilt Materialabtrag, wodurch ein Ausnutzungsgrad von nur 25% bis 50% erreicht werden kann [10].

#### **2.4.4 Nicht reaktives und reaktives Kathodenzerstäuben**

Wenn die chemische Zusammensetzung der gesputterten Schicht dieselbe ist, wie die des Targetsmaterials, wird der Prozess als „nicht reaktiv“ bezeichnet. Wird einer der Schichtbestandteile durch ein reaktives Gas (z.B.  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) beigeführt, wird der Prozesse als „reaktiv“ bezeichnet [10, 21].



(a)



(b)

Abb. 2-8: (a) Schematischer Aufbau eines balanzierten [22] bzw. (b) eines unbalanzierten Magnetronsystems [23].

Beim reaktiven Zerstäuben wird die hohe chemische Reaktivität zwischen den gesputterten Targetteilchen und den reaktiven Gasteilchen ausgenutzt. Die Reaktionen können entweder in der Gasphase oder auf der festen Oberfläche (am Target und/oder dem Substrat) erfolgen. Die Zusammenstoßwahrscheinlichkeit zwischen Targetteilchen und reaktiven Gasteilchen in der Gasphase ist sehr gering, d.h. die chemischen Reaktionen treten selten in der Gasphase, sondern hauptsächlich an den festen Oberflächen auf [21]. Geschieht die Reaktion zwischen den reaktiven Gasteilchen und den gesputterten Targetteilchen direkt am Target, so wird von der sogenannten Targetvergiftung gesprochen [2, 21]. Aufgrund der im allgemeinen niedrigeren Sputterrate von Verbindungen (z.B. Nitriden) im Vergleich zu Metallen

durch die veränderten Bindungsverhältnisse verringert sich damit die Sputterausbeute. Die Wirkung der Targetvergiftung kann teilweise unterdrückt werden, indem man das inerte Gas (z.B. Ar) nahe dem Target zuführt, während das reaktive Gas in der Nähe des Substrates eingeführt wird [20]. Die optimale Reaktion zur Schichtbildung soll vor allem an der Substratoberfläche erfolgen. Die Reaktivität am Substrat kann durch das Verstärken des Plasmas erhöht werden, was wiederum zum Beispiel durch unbalanzierte Magnetronsysteme erreicht wird [20].

### 3. Keimbildung und Schichtwachstum

Die Schichtbildung aus der Gasphase kann in die Prozesse Keimbildung, Keimwachstum und Schichtwachstum eingeteilt werden.

Beim Abscheiden von Schichten ist die Bildung von Keimen und Anlagerung von Atomen an das Substrat der entscheidende Prozess, der die Schichtstruktur und damit ihre Eigenschaften grundlegend bestimmt. In Abb.3- 1 sind schematisch die grundlegenden Reaktionen auf der Substratoberfläche dargestellt.

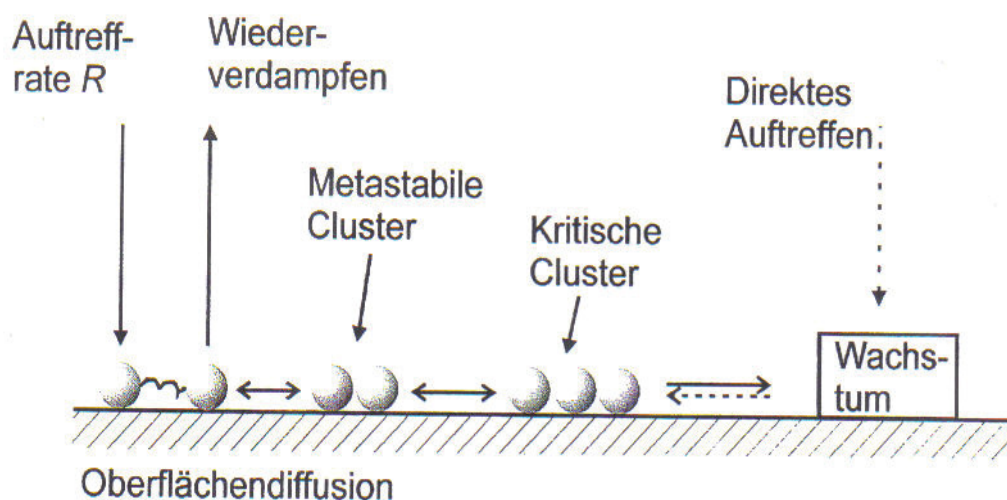


Abb.3- 1: Grundlegende Reaktionen auf der Substratoberfläche [16].

Wenn die Atome aus der Gasphase auf der Substratoberfläche auftreffen, werden sie entweder direkt reflektiert oder am Substrat als Adatome adsorbiert. Die adsorbierten Atome können auf der Oberfläche diffundieren und nach einer gewissen Aufenthaltsdauer wieder verdampfen. Die zurückgelegte Strecke hängt dabei von der Desorptions- und Diffusionsenergie ab [24]. Bei sehr kleinen Auftreffraten kann sich ein Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption einstellen und es kommt zu keiner Keimbildung bzw. zu keinem Schichtwachstum. Ist die Auftreffrate groß genug, so können sich Cluster bilden, die durch Anlagerung der weiteren diffundierenden Atome oder durch direktes Auftreffen von Atomen aus der Dampfphase bis zum wachstumsfähigen, kritischen Keim wachsen [10]. Die Cluster können auch an eine aktive Stelle der Oberfläche anlagern und dort das Wachstum beginnen. Derartige aktive Stellen sind z.B. Defekte, adsorbierte Verunreinigungen oder Einschlüsse in der Substratoberfläche [25].

Bei der Betrachtung der Keimbildungs- und Wachstumsmechanismen sind die folgenden Parameter von großer Bedeutung.

- die Adsorptionsenergie auf dem Substrat  $E_a$
- die Adsorptionsenergie auf einer Schicht bereits adsorbierter Atome  $E_{a'}$
- die Bindungsenergie zwischen zwei adsorbierten Atomen  $E_2$
- die Aktivierungsenergie der Diffusion (Diffusionskoeffizient  $D$ )
- die Bindungsenergie zwischen zwei adsorbierten Atomen  $E_2$
- die Dichte des auftreffenden Teilchenstroms
- die thermische Energie der Teilchen
- die Substrattemperatur

Bei hohen Temperaturen und niedrigen Auftreffraten sowie einer hohen Adsorptionsenergie am Substrat ( $E_a \geq E_{a'}$ ) bilden sich atomare Schichten aus, da die Diffusion von Adatomen der oberen Lage leichter erfolgt (Abb.3- 2, a). In diesem Fall wird der Wachstumsmechanismus als zweidimensionales Schichtwachstum oder Frank-van-der-Merwe Wachstum bezeichnet [26]. Ist die Bindungsenergie zwischen den Adatomen größer als die zum Substrat ( $E_a \leq E_{a'}$ ), dann bilden sich bevorzugt dreidimensionale Keime aus. Eine derartige Schichtbildung wird als Inselwachstum oder Volmer-Weber Wachstum bezeichnet (Abb.3- 2, c) [26]. Ein Sonderfall ist das Stranski-Krastanov Wachstum (Abb.3- 2, b), bei dem für das Adatom die Anlagerung direkt am Substrat vorteilhaft ist, nicht aber an der ersten Monolage. Dies ist der Fall, wenn die Bindungsenergie zwischen den Adatomen nur in höheren Schichtlagen größer als die Adsorptionsenergie auf dem Substrat ist. Dadurch entsteht zuerst eine dichte Monolage, auf der sich dann Inselwachstum ausbildet [24].

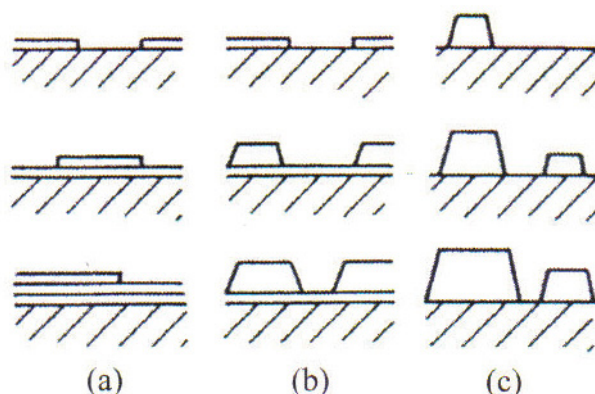


Abb.3- 2: Schematische Darstellung der drei Kristallwachstumstypen [26]. a) Zweidimensionales Wachstum oder Schichtwachstum (Frank-van-der-Merwe Wachstum). b) Schicht- und Inselwachstum (Stranski-Krastanov Wachstum). c) Inselwachstum (Volmer-Weber Wachstum)

Im Fall der in dieser Diplomarbeit betrachteten epitaktischen Schichten wird zur

Beschreibung des Wachstums nach Frank-van-der-Merwe (zweidimensionales Wachstum) betrachtet, welches im Folgenden genauer beschrieben ist.

### 3.1 Epitaktisches Wachstum von einkristallinen Schichten

Unter Epitaxie versteht man das orientierte Aufwachsen dünner Schichten auf einer kristallinen Unterlage. Im Idealfall erreicht man einkristalline Schichten, welche die Kristallorientierung der Unterlage fortsetzen [27]. Die Entstehung der epitaktischen Schichten wird durch das Fehlen beweglicher Versetzungen an der Grenzfläche zwischen dem Schichtwerkstoff und dem Substrat erleichtert. Im Fall des oben diskutierten Inselwachstums (Stranski-Krastanov) entstehen an den Grenzflächen (z.B. beim Zusammenstoßen von Inseln) Versetzungen, Zwillinge und Stapelfehler. Aus diesem Grund wird bei der Herstellung von epitaktischen Schichten solch ein Wachstum vermieden. Epitaktisches Wachstum kann durch das zweidimensionale Wachstum (Frank-van-der-Merwe) gewährleistet werden.

Zusätzlich spielt die Oberflächenenergie beim epitaktischen Wachstum eine wichtige Rolle. Unter der Definition „Oberflächenenergie“ versteht man einen charakteristischen Wert für die Wechselwirkung der Oberfläche einer abgeschiedenen Schicht mit ihrer Umgebung, angegeben in mN/m. Um das epitaktische Wachstum zu gewährleisten, muss die Bedingung ( $\gamma_s - \gamma_e - \gamma_i > 0$ ) eingehalten werden, wobei  $\gamma_s$  die Oberflächenenergie des Substrats im Vakuum,  $\gamma_e$  die Oberflächenenergie der epitaktischen Schicht und  $\gamma_i$  die Grenzflächenenergie zwischen dem Substrat und der epitaktischen Schicht ist. Optimales epitaktisches Wachstum tritt auf, wenn die Entstehung der Schichten durch einfache Migration der Adatome oder Cluster auf der Substratoberfläche ohne Keimbildung erfolgt.

Infolge der Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Temperatur kann das Frank-van-der-Merwe Wachstum in mehrere Bereiche unterteilt werden. Abb.3-3 zeigt diese Bereiche schematisch für Metalle und Halbleiter.

Der untere kritische Diffusionskoeffizient für die Oberflächenmigration liegt bei  $10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  (Abb. 3-3, obere horizontale, gestrichelte Linie). Die unterere horizontale gestrichelte Linie bei  $10^{-15}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  zeigt den unteren kritischen Diffusionskoeffizient für eine zweidimensionale Keimbildung.



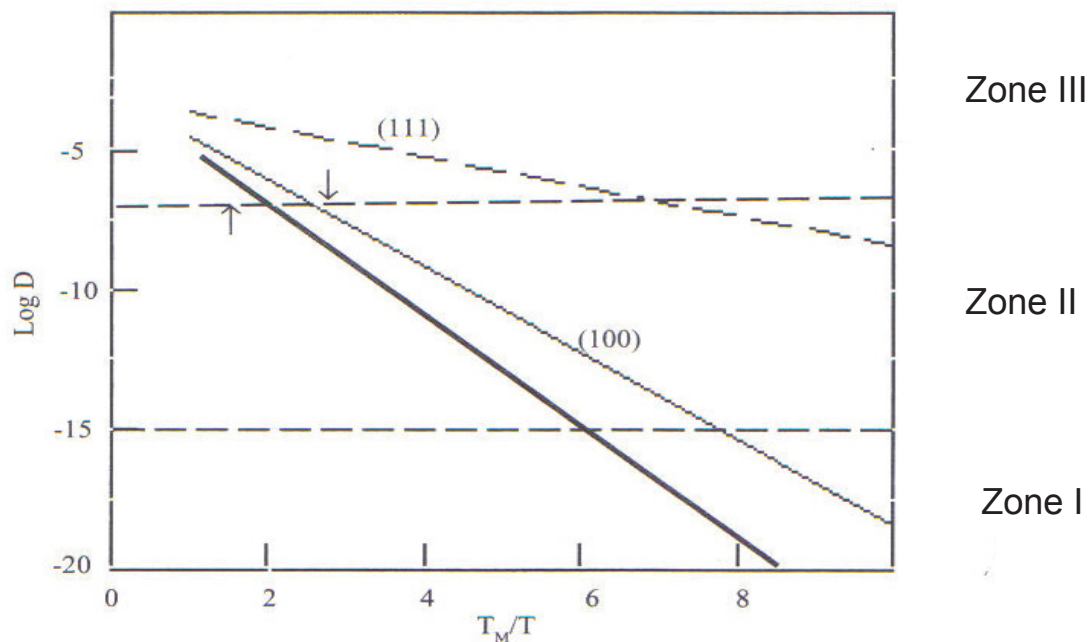


Abb.3-3: Oberflächendiffusionskoeffizienten für Metalle (helle Linien) mit unterschiedlichen Orientierungen und Halbleiter (dunkel Linie) [28].

Zone I ( $D < 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ ): Unterhalb des niedrigen kritischen Diffusionskoeffizienten bzw. der niedrigen kritischen Temperatur bildet sich keine ebene Schichtoberfläche aus. Die Oberflächenrauheit verursacht Abschattungseffekte während des Abscheidungsprozesses und verhindert dadurch eine konstante Verteilung des beschichtenden Materials auf alle Bereiche der Substratoberfläche [28]. Da der Diffusionsweg kleiner als ein atomarer Abstand ist, kann in diesem Bereich der Abschattungseffekt zur Entwicklung von Lücken führen.

Zone II ( $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s} < D < 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ): Mit zunehmendem Diffusionskoeffizienten erfolgt Keimbildung durch Adatome oder Cluster gefolgt vom zweidimensionalen Wachstum dieser Cluster. Das Resultat dieses Wachstums sind planare Regionen mit Rauigkeiten auf der atomaren Skala [28].

Zone III ( $D > 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ): Oberhalb des oberen kritischen Diffusionskoeffizient bzw. der oberen kritischen Temperatur findet das Schichtwachstum durch Oberflächenmigration statt. Weiters kann aus der Abbildung ersehen werden, dass unter Bezugnahme der kritischen Temperaturen der Volumendiffusion für Metalle von  $3T_m/8$  (Abb.3-3, Ein Pfeil nach unten), bei einer (100)-Orientierung Oberflächenmigration zusammen mit Volumendiffusion auftritt, während bei (111)-Orientierung die Oberflächenmigration ohne Volumendiffusion vorkommen kann [28].

### 3.2.3 Typen der Epitaxie

Seit der ersten Definition der Epitaxie von Royer im Jahr 1928 wurden zahlreiche Entwicklungen und Untersuchungen an unterschiedlichen epitaktischen Schichten und den entsprechenden Substraten durchgeführt [29, 30]. Im Allgemeinen wird die Epitaxie in Abhängigkeit von der Gitterkonstante und der Symmetrie in Homoepitaxie und Heteroepitaxie eingeteilt. In den letzten Jahrzehnten wurde ein neuer Typus der Epitaxie "Graphoepitaxie" entwickelt, deren kristallographische Beziehung zwischen der epitaktischen Schicht und dem Substrat unabhängig von den oben erwähnten Parametern ist [28].

- Homoepitaxie

Das orientierte Wachstum eines Schichtmaterials auf dem Gitter einer Kristalloberfläche des gleichen Materials wird als Homoepitaxie bezeichnet. Aufgrund der strengen Herstellungsbedingung z.B. Hochvakuum, Oberflächenbeschaffenheit werden homoepitaktische Beschichtungen erst seit 1970 hergestellt. Da kein Unterschied der Gitterkonstante zwischen der Schicht und dem Substrat vorliegt, tritt keine Eigenspannung an den Grenzflächen auf. Trotzdem können Defekte bei der Beschichtung auf dem Substrat ausgebildet werden. Mittels der molekularen dynamischen Simulation von Roland und Gilmer wird die Bildung der Leerstellen im Bereich der Zone II (vergleiche Abb.3-3), aber nicht im Bereich der Zone III beobachtet. Das Resultat ist auf die kritische Temperatur der Leerstellendiffusion zurückzuführen [28]. Im Bereich der Zone II können auch Stapelfehler bei der Beschichtung auf (111) orientiertem Substrat, aber nicht auf (100) orientiertem Substrat detektiert werden. Das Resultat ergibt sich aus einer Tatsache, daß infolge der höheren Packungsdichte bei der (111) Orientierung die Keimbildungsdichte auf (111) orientiertem Substrat höher als die auf (100) orientiertem Substrat ist, wodurch die Wachstumsstörungen der wachsenden Keime auf (111) orientiertem Substrat früher auftreten. Da die Dichte solcher Fehler sich schnell bei Zunahme der Temperatur verringert, können diese Fehler im Bereich der Zone III wieder beseitigt werden [28].

- Heteroepitaxie

Das orientierte Wachstum eines Schichtmaterials auf einer Kristalloberfläche eines anderen Materials wird als Heteroepitaxie bezeichnet. Die heteroepitaktisch gewachsenen Schichten besitzen eine Gitterfehlpassung zwischen der Schicht und



dem Substrat. Diese Gitterfehlpassung wird als Misfit bezeichnet [26]. Durch die Gitterfehlpassung (die elastische Verzerrung und die Misfit-Versetzungen) wird die Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Substrat ausgeglichen. In Abb.3- 4 sind schematisch die Misfit-Versetzungen und elastischen Verzerrungen dargestellt.

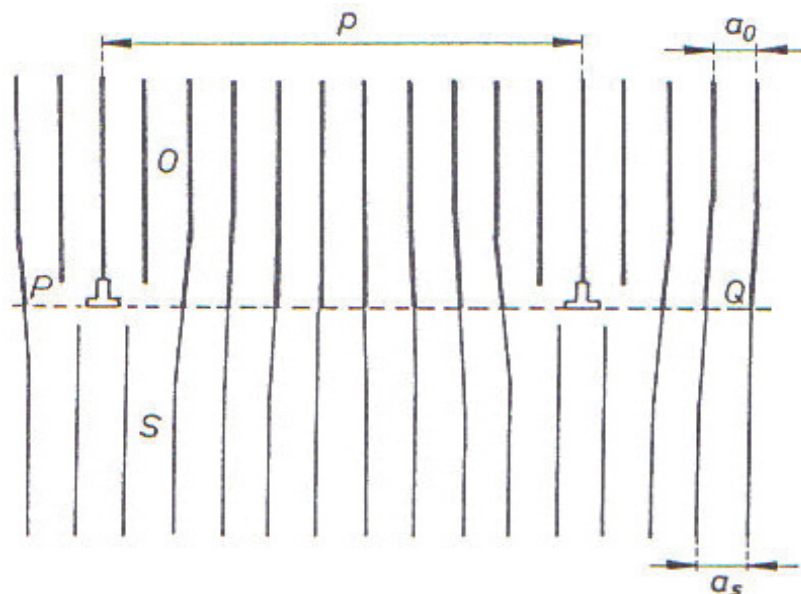


Abb.3- 4: Misfit-Versetzungen und elastische Verzerrung bei der Heteroepitaxie [26]. PQ Grenzfläche; O Schicht(overlayer); S Substrat;  $a_o$  Gitterkonstante des Schichtwerkstoffes;  $a_s$  Gitterkonstante des Substrats.

Beim kleinem Misfit ( $a_s / a_o < 10\%$ ) werden die ersten Atomschichten auf dem Substrat elastisch verzerrt. Dadurch bildet sich eine kohärente Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat aus. Solche Schichten werden als pseudomorphe Schichten bezeichnet und wurden erstmals von Frank und van der Merwe ausgesprochen [28]. Während die Grenzflächenenergie unabhängig von der Schichtdicke ist, nimmt die Verzerrungsenergie mit der Schichtdicke zu. Dadurch existiert eine kritische Schichtdicke, unterhalb der die pseudomorphen Schichten eine niedrige freie Energie besitzen (kohärente Grenzflächen), und oberhalb der die Einführung der Misfit-Versetzungen zum Entspannen der Schichten energetisch bevorzugt ist. Da jede Versetzung eine Energie von  $1/2Gb^2$  (G Schubmodul, b Burgersvektor) pro Längeneinheit besitzt [31], wird die kritische Schichtdicke erreicht, wenn die elastische Verzerrungsenergie gleich der verbrauchten Energie zum Entstehen der Misfit-Versetzungen ist [26, 28]. Die kritische Schichtdicke ist somit von der Gitterkonstante zwischen den Schicht- und Substratmaterialien und von der Orientierung des Substrats abhängig.

Bei großem Misfit ( $a_s / a_o > 10\%$ ) oder unterschiedlicher Symmetrie zwischen dem

Schichtwerkstoff und dem Substrat trägt wiederum das Prinzip einer minimalen freien Energie des Systems, aber auch die Hypothese von Zur und McGill zur Analyse des Systems bei. Diese sagt aus, daß die Epitaxie nur bei hoher Dichte von Koinzidenzpunkten (exaktes Zusammenfallen von Gitterpunkten in regelmäßigen Abständen) auftritt [28, 32]. Die Grenzfläche ist ein Bereich mit überschüssigem Volumen. Darum werden Atome an der Grenzfläche an Positionen gesetzt, welche zur Verringerung des Volumens und der Volumenenergie führen [28].

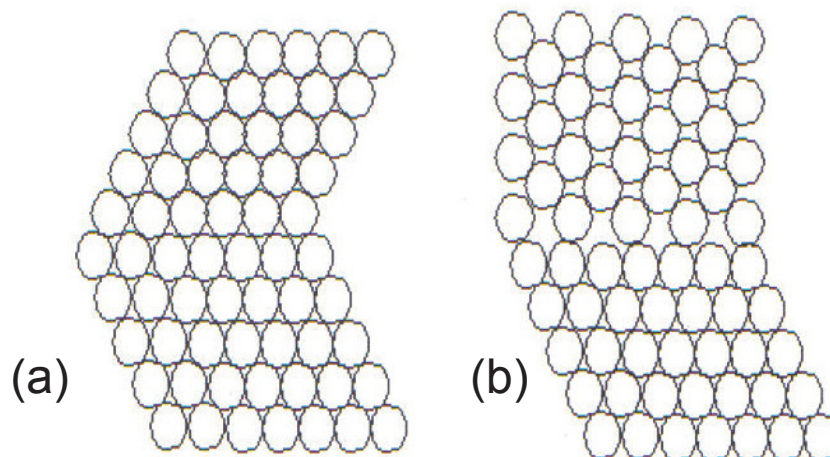


Abb.3- 5: Darstellung der Grenzfläche mit höherer Dichte der Koinzidenzpunkte (a) und mit niedrigerer Dichte der Koinzidenzpunkte (b) [28].

- Graphoepitaxie

Die Graphoepitaxie wird auch als künstliche Epitaxie bezeichnet, bei der die Bindungen zwischen der Schicht und dem Substrat nicht in Erscheinung treten. Der Extremfall solcher Epitaxie ist darauf zurückzuführen, daß eine dünne amorphe Schicht an der Grenzfläche existiert. Danach stellt sich ein epitaktisches Verhältnis zwischen dem Substrat und der Schicht, die auf der amorphen Schicht liegt, ein [28].

### 3.2.4 Strukturzonenmodelle

Die Strukturen und die Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten hängen ganz wesentlich von den Prozessparametern der Beschichtung ab. Da die Oberflächendiffusion bzw. die Volumendiffusion ein thermisch aktivierter Prozeß ist, ist vor allem die Substrattemperatur ein maßgebender Parameter. Weiters spielen die Oberflächenrauigkeit des Substrats, der Arbeitsgasdruck, die Leistung am Target und die Spannung am Substrat (Bias) eine wichtige Rolle.

Die ersten Untersuchungen der Struktur der abgeschiedenen Schichten und der

Aufbau eines Strukturzonenmodelles wurde von Movchan und Demchisin anhand dicker (bis 2 mm), durch Elektronenstrahlverdampfung hergestellter Ni-, Ti-, W-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, ZrO<sub>2</sub>- Schichten durchgeführt [33]. Thornton modifizierte dieses Strukturzonenmodell für gesputterte Schichten. Das Modell stellt die sich ausbildende Schichtstruktur in Abhängigkeit der homologen Temperatur und des in der Beschichtungskammer herrschenden Gasdruckes dar (Abb.3- 6).

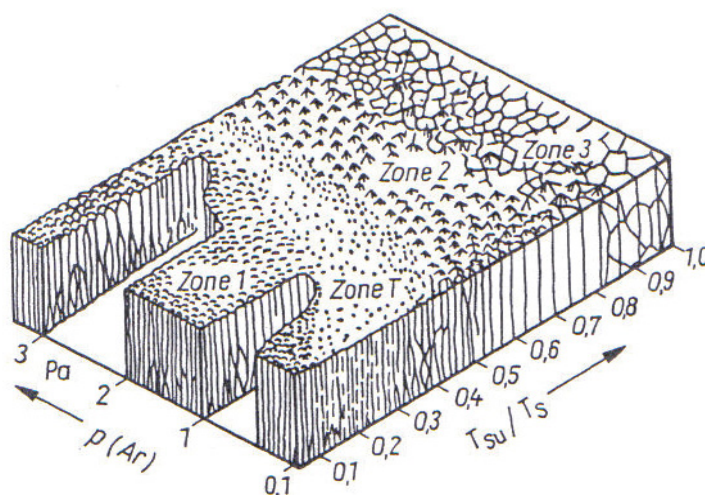


Abb.3- 6: Strukturzonemodell nach Thornton in Abhängigkeit vom Argondruck [5].  $T_{su}/T_s$  homologe Temperatur;  $p(Ar)$  Argondruck.

In der Zone I besitzen die Teilchen aufgrund der geringen Substrattemperaturen nur eine sehr geringe Oberflächenbeweglichkeit. Es entstehen auf der Spitze stehende kegelförmige Kristallite mit gewölbter Basisfläche mit großer Distanz (einige 10 nm) zum nächsten Kristall, wodurch so hergestellte Schichten eine hohe Porosität, eine hohe Versetzungsdichte und eine große Oberflächenrauigkeit aufweisen. Die Übergangszone (Zone T) wird durch dichte, stängelförmig aufgebaute Schichten charakterisiert. Die Ursache für diese Zone ist der Energieverlust durch Stoßprozesse der sich in Richtung des Substrats bewegenden Teilchen mit den Teilchen des Arbeitsgases. Dieser Energieverlust, der mit zunehmendem Gasdruck ansteigt, führt zu einer Verringerung der Oberflächenbeweglichkeit der Teilchen. Infolgedessen wird der Existenzbereich der Übergangszone mit steigendem Gasdruck zu höheren Substrattemperaturen verschoben. In der Zone II wird das Schichtwachstum durch die Oberflächendiffusion der adsorbierten Atome bestimmt, die zu einer höheren Keimdichte und einem Ausgleich der Oberflächendefekte führt. Es bildet sich eine kolumnare Struktur aus, wobei der Durchmesser der säulenartigen Kristallite mit steigender Substrattemperatur zunimmt und die Porosität abnimmt. Die hohe

Substrattemperatur in Zone III ermöglicht neben einer weiteren Zunahme der Oberflächendiffusion auch eine Volumendiffusion. Es entsteht ein rekristallisiertes dichtes Gefüge, wobei die Korngröße mit zunehmender Temperatur wächst [5, 34].

Aus den oben genannten Theorien kann eine allgemeine Aussage zur Herstellung epitaktischer Schichten zusammengefaßt werden: Vor allem wird eine kleine Gitterfehlpassung zwischen der Schicht und dem Substrat benötigt. Die Substrattemperatur, welche ein entscheidender Faktor für die Oberflächendiffusion bzw. Volumendiffusion der Schichtteilchen ist, muss durch die Substratheizung möglichst hoch eingestellt werden. Bei großer Schichtdicke ändert sich das Schichtwachstum von epitaktisch zur polykristallin um. Dadurch muss durch Einstellen der Beschichtungsdauer die Schichtdicke kontrolliert werden. Zusätzlich spielen Oberflächenrauigkeit, Magnetronstromstärke und die Vakuumbedingung eine große Rolle.

## 4. Hartstoffschichten

### 4.1 Allgemeines

Hartstoffschichten werden seit etwa 20 Jahren zum Einsatz der Verschleiß- und Reibungsminderung entwickelt. Sie weisen eine durchschnittliche Härte von >20 GPa und relative hohe Schmelzpunkte auf [35]. Aufgrund des Bindungscharakters können die Hartstoffschichten in drei Hauptgruppen, mit metallischem (Boride, Carbide und Nitride der Übergangsmetalle), kovalentem (Carbide und Nitride von Aluminium, Bor und Silizium) und heteroplarem Bindungscharakter (Oxide von Aluminium und Zirkon) unterteilt werden (Abb.4- 1) [5].

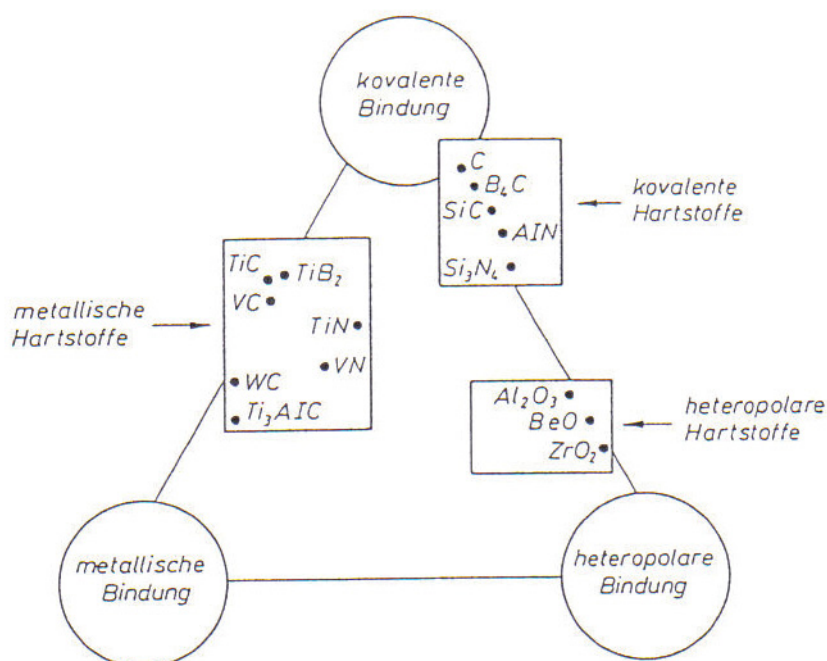


Abb.4- 1: Schematischer Überblick über die Anteile unterschiedlicher Bindungstypen in Hartstoffen [35].

Je nach Bindungstyp zeigen Schichtsysteme unterschiedliche Eigenschaften [36, 37]: Schichtsysteme mit hauptsächlich kovalenten Bindung weisen die höchsten Härtewerte auf, sind aber thermisch nicht stabil, während heteropolare Bindungen stabil sind, allerdings niedrige Härtewerte und eine hohe Sprödigkeit zeigen. Metallische Bindung zeigt eine Vielseitigkeit von guten mechanischen Eigenschaften aber auch gute elektrische und Wärmeleitfähigkeit.

Im Folgenden soll der Aufbau der Nitride der Übergangsmetalle behandelt werden. Die Nitride der Übergangsmetalle sind im Allgemeinen Einlagerungsverbindungen [5].

In einer Einlagerungsstruktur, die auch Hägg-Phase [31] genannt wird, werden die Lücken eines Trägergitters der Metallkomponente mit kleinen Atome wie Wasserstoff, Bor, Kohlenstoff oder Stickstoff aufgefüllt. Solche Phasen weisen eine hohe Symmetrie und eine dichtgepackte kubisch flächenzentrierte (fcc) oder hexagonale (hcp) Struktur auf [38]. Aufgrund der unterschiedlichen Radienverhältnisse zwischen Metall und Metalloid ergeben sich unterschiedliche atomare Formen, z.B.  $MX$ ,  $MX_2$ ,  $M_2X$ , und  $MX_4$ , wobei M den Metallatomen und X den Metalloidatomen entspricht. Die für die Beschichtungstechnik wichtigen Nitride und Carbide vom Typ  $MX$ , deren Radienverhältnis im Bereich  $0.43 < r_X/r_M < 0.59$  liegt [38], kristallisieren durchwegs im B1-Gitter (Abb.4-2). Die Struktur stellt grundsätzlich ein kubisch primitives Kristallgitter dar, bei dem die einzelnen Gitterplätze alternierend von Metall- bzw. Metalloidatomen besetzt sind. Diese Anordnung kann auch als kubisch flächenzentriertes Gitter mit ineinander gestellten Teilgittern der beiden Elemente betrachtet werden.

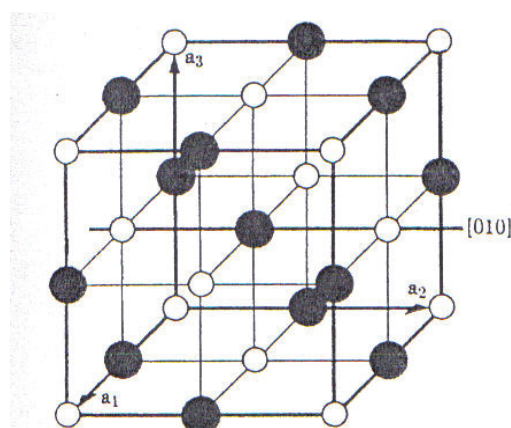


Abb.4-2: Gitterstruktur von B1 (● ...Na, Ti, V, Cr; ○ ...Cl, N, C) [5].

Eine ausgezeichnete Eigenschaft der Einlagerungsverbindungen ist der breite Homogenitätsbereich, d.h. die Kristallstruktur bleibt in diesem Bereich bei Änderung der Stöchiometrie erhalten, während sich der Gitterparameter im Allgemeinen linear ändert.

Abb.4- 3 und Abb.4- 4 zeigen die Phasendiagramme Titan-Stickstoff und Vanadium-Stickstoff. Die Hägg'sche Phase  $\delta$ -TiN weist eine Schmelztemperatur von  $2955^\circ\text{C}$  auf. Diese Phase zeigt einen großen Mischbarkeitsbereich im thermodynamischen Gleichgewicht. Dieser Bereich beginnt bei 28 at% Stickstoff und erstreckt sich bis zum überstöchiometrischen stickstoffreichen Teil des Phasendiagramms. Außer dem  $\delta$ -TiN treten im Gleichgewicht die krz- $\alpha$ -TiN- und die tetragonale  $\gamma$ -Ti<sub>2</sub>N-Phase auf.



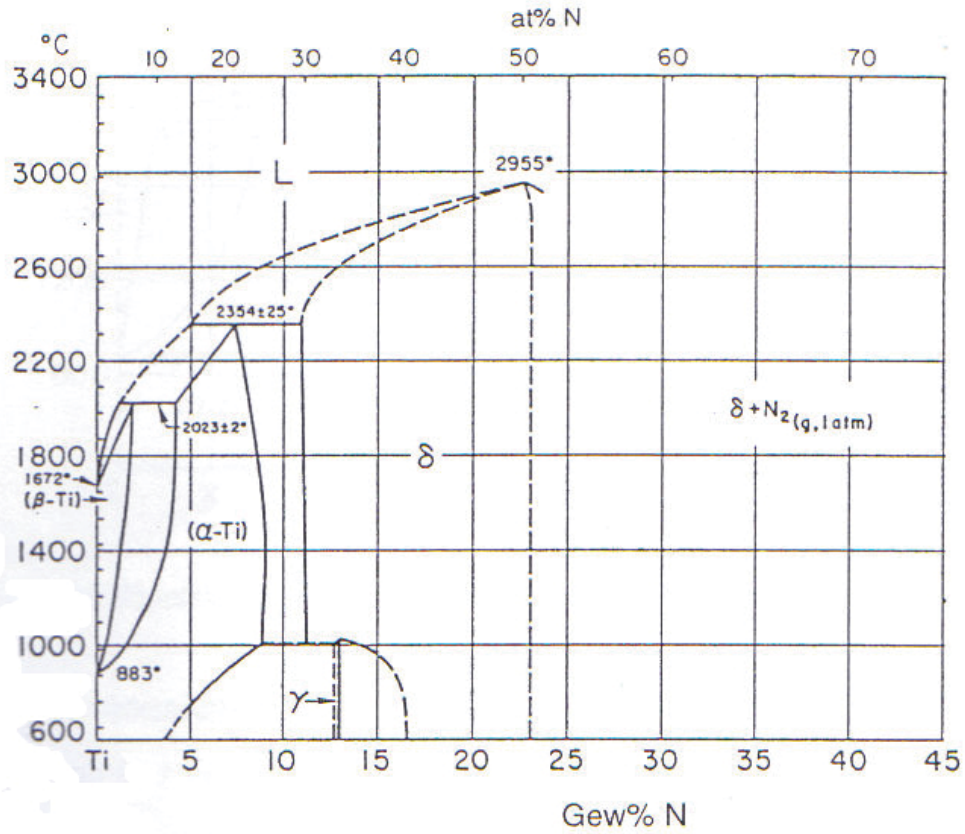


Abb.4- 3: Zweistoffsystem Titan-Stickstoff [20].

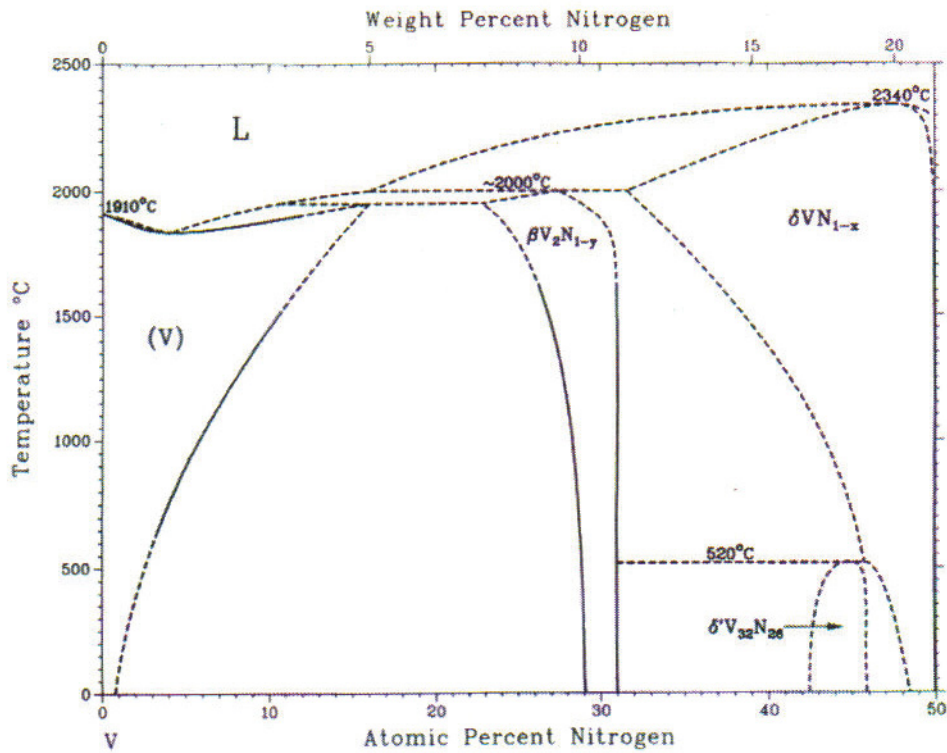


Abb.4- 4: Zweistoffsystem Vanadium-Stickstoff [39].

Im thermodynamischen Gleichgewicht sind drei Vanadiumnitridphasen vorhanden: das dichtgepackte hexagonale  $\beta$ - $V_2N_{1-y}$ , das kubisch flächenzentrierte  $\delta$ - $VN_{1-x}$  und das  $V_{32}N_{26}$ . Der Existenzbereich der  $\beta$ - $V_2N_{1-y}$ -Phase bei Raumtemperatur umschließt einen schmalen Bereich von 29 bis 31 at% Stickstoff. Im Gegenteil dazu besitzt die  $\delta$ - $VN_{1-x}$  Phase einen hohen Schmelzpunkt von 2340°C sowie besonders bei Zunahme der Temperatur einen breiten Existenzbereich von 33 bis 50 at% Stickstoff.

In Folgenden werden die Eigenschaften der Einlagenschichtsysteme von TiN und VN auf dem Substrat MgO bzw. das Mehrlagenschichtsystem TiN/VN, welche in Bezug auf dieser Diplomarbeit relevant sind, genauer besprochen.

## 4.2 Einlagenschichtsysteme von TiN und VN

Titannitrid weist eine hohen Härte, gute Korrosionsbeständigkeit sowie thermische und elektrische Leitfähigkeit auf. Deshalb wird es hauptsächlich als verschleißfeste Schicht auf mechanischen Komponenten und als dekorative Schicht auf Schmuck verwendet. Ähnliche Eigenschaften zeigt Vanadiumnitrid [40]. In den letzten Jahrzehnten wurde eine große Anzahl von Untersuchungen auf Einlagenschichten von TiN und VN auf MgO-Substrat durchgeführt, um die Struktur und die Eigenschaften solcher Systeme zu verstehen [41, 42, 43].

TiN, VN und MgO besitzen die gleiche Kristallstruktur (B1-Gitter) und Gitterkonstanten ( $a$ ) von 0.4235 nm, 0.4180 nm und 0.4211 nm. Da der Misfit  $\{(\alpha_{\text{Schicht}} - \alpha_{\text{Substrat}}) / \alpha_{\text{Substrat}} \times 100\%$  zwischen der Schicht und dem Substrat sehr klein ( $\ll 1\%$ ) ist, wachsen sowohl TiN als auch VN auf MgO heteroepitaktisch auf (Vergleich Kap. 3.2.3) [42, 44]. Das Resultat des Wachstums ist die Entstehung von Spannungen an der Grenzfläche. Diese Spannungen sind stark von der Temperatur des Substrats und der Energie der bombardierten Teilchen (Ti, V, N) auf dem Substrat abhängig und können in zwei Gruppen unterteilt werden [41]:

- Thermische Spannungen verursacht durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht- und Substratmaterial.
- Intrinsische Spannungen aufgrund des Unterschiedes der Gitterkonstanten zwischen Schicht- und Substratmaterial.

An den ersten Atomlagen werden die Schichtatome auf die entsprechenden Positionen des Substrates gesetzt, damit eine kohärente Grenzfläche zwischen der Schicht und dem Substrat gebildet wird. Die kohärente Grenzfläche wächst weiter bis



zu einer kritischen Schichtdicke, dann treten Misfit-Versetzungen zum Kompensieren der Verzerrungsenergie auf. Beim weiteren Wachstum wird statt der teilkohärenten Grenzfläche die Bildung einer inkohärenten Grenzfläche begonnen [44]. Dementsprechend wandelt das Schichtwachstum in ein polykristallines Wachstum um.

### 4.3 Mehrlagenschichtsysteme von TiN und VN

Die komplexen Anforderungen an eine Hartstoffschicht wie extreme hohe Härte, Verschleißfestigkeit und maximale Haftfestigkeit am Substrat bei geringer Wechselwirkung mit der Umgebung sind die Triebkraft der Entwicklung von Mehrlagenschichtsystemen. Solche Systeme werden mittels eines reaktiven Magnetronsputters beschichtet und können vielseitig charakterisiert werden. Zur Bestimmung der Struktur werden meist die Röntgenbeugung (XRD) und das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) verwendet [45].

In den letzten Jahren wurde verstärkt an Mehrlagenschichtsystemen für tribologische Anwendungen gearbeitet, welche aus dünnen Schichten von Nitriden der Übergangsmetalle mit einer Lagendicke im Bereich 5-10 nm bestehen. Die Periodizität,  $\Lambda$ , ist der kritische Parameter für die Härtesteigerung [46]. Wenn  $\Lambda$  sehr klein ist, findet eine Verbreiterung der Grenzfläche durch Interdiffusion der Atome der Übergangsmetalle statt, wodurch sich eine Grenzflächenphase ausbildet (Abb.4- 5). Wenn  $\Lambda$  die kritische Schichtdicke übersteigt, entstehen Misfit-Versetzungen an der Grenzfläche (Abb.3- 4). Die beiden Fälle führen zur Erniedrigung der Härte [47].



Abb.4- 5: Schematische Darstellung der Grenzfläche bei geringer Schichtdicke [46].

Für die Härtesteigerung werden mehrere Phänomene in Betracht gezogen: z.B. der Effekt des alternierenden Spannungsfeldes, der Effekt der unterschiedlichen Schubmoduli, Versetzungsblockierung an den Schichtgrenzflächen. Das alternierende Zug- und Druckspannungsfeld beruht auf dem Misfit zwischen den benachbarten Schichten. In der Schicht mit kleinerer Gitterkonstante tritt Zugspannung auf, während die Schicht mit größerer Gitterkonstante Druckspannungen zeigt. Dadurch blockiert

der Misfit die Versetzungsbewegung und steigert die Härte [47]. Dieser Effekt wird jedoch nur als geringe Mitwirkung zur Härtesteigerung angesehen. Der überwiegende Faktor ist auf den unterschiedlichen Schubmodul zurückzuführen. Wenn zwischen den benachbarten Schichten ein Unterschied des Schubmoduls vorliegt, bleiben die Misfit-Versetzungen an der Grenzfläche mit niedrigem Schubmodul zurück. Eine zusätzliche Spannung ist erforderlich, um die Misfit-Versetzungen in die Grenzfläche mit hohem Schubmodul durchzuschieben, woraus die Härtesteigerung folgt [45].

## 5. Experimentelles

### 5.1 Anlagenbeschreibung

Die im Rahmen dieser Diplomarbeit untersuchten PVD-Schichten wurden durch reaktive Kathodenzerstäubung eines Titan- bzw. Vanadiumtargets mit Hilfe einer unbalancierten Magnetronanordnung abgeschieden. Stickstoff wurde als Reaktivgas, Argon als Arbeitsgas eingesetzt. Die Herstellung erfolgte in einer modifizierten Kathodenzerstäubungsanlage des Typs Leybold Z 400. Abb.5- 1 zeigt diese Sputteranlage. Die wichtigsten Bestandteile der Anlage werden im folgenden beschrieben.



Abb.5- 1: Die für die Experimente verwendete Kathodenzerstäubungsanlage.

#### 5.1.1 Rezipient

Der Rezipient besteht aus einem zweigeteilten, zylindrischen Aufbau ( $\varnothing$  420 x 200 mm) aus rostfreiem Edelstahl, dessen Oberteil zum Öffnen manuell aufgeklippt werden kann. Im Unterteil, der fix montiert ist, befinden sich drei Durchführungen für

den Einbau von Magnetronkathoden, die Anschlüsse für das Pumpsystem und die Prozessgasführung sowie die Druckmesseinrichtung und die Spannungsversorgung. Im einem Abstand von ungefähr 12 cm vom Unterteil befindet sich ein drehbarer Pilz mit drei Kathoden, die zur Aufnahme des Substrathalters bzw. der Substrate dienen (Abb.5- 2).

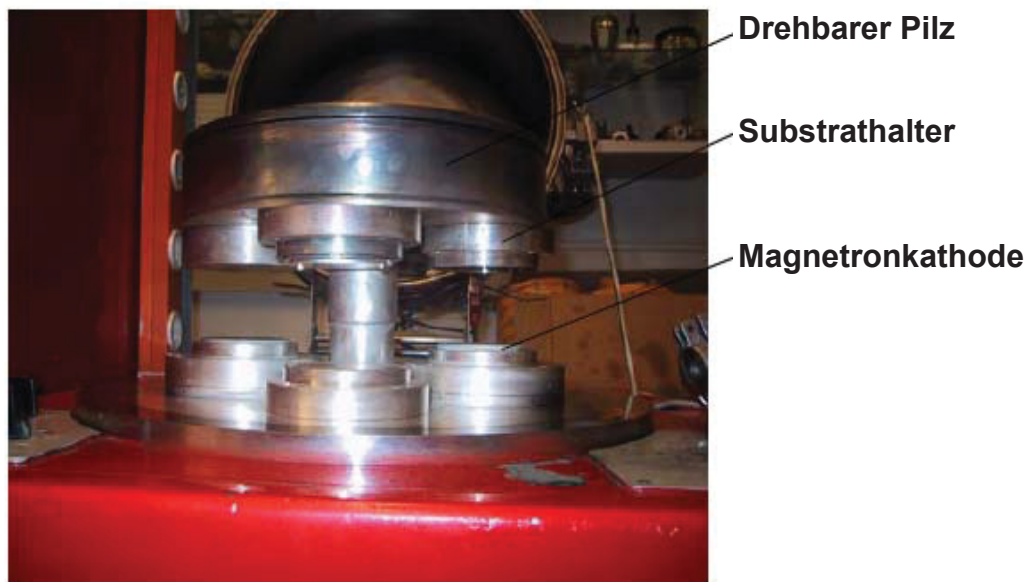


Abb.5- 2: Bild in den offenen Rezipienten.

### 5.1.2 Substrathalter

Die vorhandenen Substrathalter, welche zur Aufnahme unterschiedlicher Probenformen dienen, werden am Pilz auf der entsprechenden Kathode montiert und können je nach Bedarf durch eine Widerstandheizung über eine Steuereinheit auf die gewünschte Temperatur gebracht werden. In dieser Arbeit wurde eine Substrattemperatur im Bereich zwischen 580°C und 600°C gewählt.

### 5.1.3 Magnetronkathode

Im Rezipientenunterteil befinden sich zwei Magnetronkathoden, an welchen die Targets mit einer Größe von  $\varnothing 75 \times 6$  mm befestigt werden, welche von Gleichstromgeneratoren versorgt werden. Das Magnetron ist eine Rundkathode mit einem eingebauten, unbalancierten Magnetsystem aus Permanentmagneten (Gencoa PK 75). Die Magnetronkathoden sind wassergekühlt und werden mit Hilfe einer

Teflonhalterung zur elektrischen Isolierung gegenüber der Kammer eingebaut.

#### **5.1.4 Pumpsystem**

Das Pumpsystem besteht aus einer Vorvakuumpumpe (Pfeiffer DUO 20) und einer Turbomolekularpumpe (Leybold Turbovac 361) und dem dazugehörigen elektronischen Steuersystem (Leybold Turbotronic NT 20). Mit Hilfe einer außen am Rezipienten angebrachten Widerstandsheizung, welche die Kammer während des Evakuierens zusätzlich heizt, kann innerhalb von etwa 75 min ein Restdruck von weniger als  $2 \times 10^{-3}$  Pa erreicht werden.

#### **5.1.5 Druckmessung**

Die Druckmessung erfolgt für den Druckbereich von  $10^5$  bis  $10^{-1}$  Pa mit zwei Wärmeleitungsmanometern (Leybold Thermovac), die den Druck im Rezipienten sowie zwischen Vor- und Turbomolekularpumpe messen. Im Hochvakuumbereich von  $1$  bis  $10^{-4}$  Pa kommt ein Kaltkathoden-Ionisations-Vakuummeter (Leybold Penningvac) zum Einsatz. Diese Messröhren sind geeicht und werden von einem gemeinsamen Steuergerät, Leybold Combivac CM 31, betrieben, an dem der vorherrschende Druck digital abgelesen werden kann.

#### **5.1.6 Gaseinlasssystem**

Das Gasflussmess- und Gasflussregelsystem (Mass Flow Controller Tylan RO-7031, Netzgerät Tylan RO-7030) erlaubt es, die Flüsse zweier Gase voneinander unabhängig einzustellen und zu kontrollieren. Für das Prozessgas Argon steht ein Durchflussbereich von 0 bis 200 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) und für Stickstoff einer von 0 bis 50 sccm zur Verfügung. Die Gaszuführung ist durch zwei Ventile vom Rezipienten getrennt.

#### **5.1.7 Stromversorgung**

Ein ENI DC-Sputter-Generator wurde für Einlagenschichten verwendet. Für Mehrlagenschichten wurde ein Zweiter Generator, welcher ein im DC-Modus betriebener Pulsgenerator ist, eingesetzt. Mit den Sputter-Generatoren für die

Sputterstromversorgung ist ab dem Zeitpunkt der Plasma-Zündung eine stufenlose Regelung bis zur Maximalleistung möglich.

### 5.1.8 Sicherheitseinrichtungen

Die Anlage ist mit diversen Sicherheitseinrichtungen ausgestattet. Solche Einrichtungen verhindern z.B. die Inbetriebnahme der beiden Gleichstromgeneratoren oberhalb eines gewissen Rezipientendruckes sowie das Hochfahren der Turbomolekularpumpe und den Betrieb der Magnetronkathode ohne ausreichenden Kühlwasserdurchfluß.

## 5.2 Targets und Substrate

Als Targets dienten eine von der Firma GfE Metalle und Materialien GmbH hergestellte heißgepreßte Ti - Ronde (75 x 6 mm) mit einer Reinheit von 99.6 % (Grade II) und eine schmelzmetallurgisch hergestellte V - Ronde (75 x 6 mm) mit einer Reinheit von 99.5%.

Die Substrate wurden so ausgewählt, daß ein epitaktisches Wachstum der Schichten auf den Substraten gewährleistet werden kann. Aufgrund der Bedingungen des maximal möglichen Misfits (10%) zwischen Substrat und Schicht (Kap. 3.2.3) wurde transparentes, einkristallines Magnesiumoxid mit den Orientierungen (100) und (111) eingesetzt, um das epitaktische Wachstum von Titan- und Vanadiumnitrid Schichten zu ermöglichen. In Tabelle 5-1 werden die Eigenschaften aller Substrate gezeigt.

Substratwerkstoff	Abmessung [mm]	Orientierung	Verwendungszweck
MgO	10 x 10 x 0,5	(100), (111)	Schichtdickenmessung Rauigkeitsmessung Röntgenbeugung Rasterelektronenmikroskopie Transmissionselektronenmikroskopie Nanohärtemessung

Tabelle 5-1: Werkstoff, Orientierung und Abmessungen der Substrate, sowie deren Verwendungszweck.

Alle Substrate wurden unmittelbar vor dem Beschichtungsprozeß im Ultraschallreiniger je 5 Minuten zuerst mit Aceton und anschließend mit Ethanol gereinigt.

### 5.3 Beschichtungsprozeß

Nach dem Einbau der Substrate in die Sputteranlage wurden die Substrate durch Drehen des Pilzes auf eine Position möglichst weit vom Target entfernt stellt. Dann wurde der Rezipient mit der Vorpumpe auf einen Restgasdruck von etwa 10 Pa evakuiert, bei diesem Druck wurde die Turbomolekularpumpe eingeschaltet. Die Rezipientenkammer wurde ca. 45 Minuten ausgeheizt. Durch diesen Ausheizvorgang können vorhandene Flüssigkeitsfilme und Verunreinigungen im Rezipienten verdampfen, wodurch nach Abkühlen des Rezipienten ein Restgasdruck von etwa  $1-2 \times 10^{-3}$  Pa erreicht werden konnte.

Der Substrathalter wurde innerhalb von 20 Minuten auf die Maximaltemperatur von ca. 580°C aufgeheizt. Das jeweilige Target wurde bei einem Ar-Fluß von 58 sccm und einer Leistung von 400 W über einen Zeitraum von fünf Minuten plasmagereinigt, um eventuell noch vorhandene Verunreinigungen an der Targetoberfläche zu entfernen. Da sich der Substrathalter auf der gegenüberliegenden Seite des Targets befindet, wird davon ausgegangen, dass die Substrate vor unbeabsichtigter Beschichtung geschützt sind.

Bei einigen Schichten wurden die Substrate vor der Beschichtung mit Hilfe eines RF-Generators durch Ionenätzen gereinigt. Zum Ätzen wurde ein Argonfluss von 100 sccm und eine Leistung von 150 W verwendet. Damit wurde für 20 Minuten ein Ätzplasma gezündet.

Die Beschichtungen erfolgten mit einem Stickstofffluss von 4,8 sccm und einem Argonfluss von 10 sccm bei Titanitrid, bzw. durch einen Stickstofffluss von 3,6 sccm und einen Argonfluss von 11 sccm bei Vanadiumnitrid. Nach Einstellung eines Sputterstromes von 0,5 A bzw. 1A wurde der Substrathalter wieder zum Target zurückgedreht. Die entsprechenden Versuchsparameter der unterschiedlichen Schichten bei zwei Beschichtungsserien werden in Tabelle 5- 2 angegeben.

Bei der Abscheidung der Zweilagenschichten, welche in einem Beschichtungslauf erfolgte, wurden beide Targets abwechselnd unter Verwendung von zwei DC-Generatoren abgeschieden. Hierbei wurde mit denselben



Beschichtungsparametern wie bei den Einlagenschichten gearbeitet. Lediglich die Beschichtungszeit wurde verändert (siehe Tabelle 5- 2). Es wurde zuerst die Titanitridschicht am Substrat, darauffolgend die Vanadiumnitridschicht auf der Titanitrid-Schicht weiter aufgewachsen.

Schichtsystem	Strom		Ionenätzen		Beschichtungszeit	
	0.5A	1A	ja	nein	60 min	30 min
Beschichtungsserie 1						
TiN auf MgO (100)	x	x	x	x	x	x
TiN auf MgO (111)	x		x	x	x	
VN auf MgO (100)	x	x		x	x	x
VN auf MgO (111)	x			x	x	
TiN/VN auf MgO (100)	x			x	je Target 30 min	
Beschichtungsserie 2						
VN auf MgO (100)	x			x		x
VN auf MgO (111)	x			x		x
TiN/VN auf MgO (100)	x			x	Ti: 30 min, V: 11 min	
TiN/VN auf MgO (111)	x			x		

Tabelle 5- 2: Überblick über die Beschichtungsparameter.

Bei der Durchführung der 1. Beschichtungsserie wurde versucht zuerst die TiN-Schicht mit unterschiedlichen Magnetronströmen (0.5 A bzw. 1 A) bzw. mit Ionenätzen bzw. ohne Ionenätzen auf MgO (100) abzuscheiden. Die Beschichtungszeit betrug für die mit 0,5 A abgeschiedenen Schichten 60 Minuten und für die mit 1 A abgeschiedenen Schichten 30 Minuten. Die auf MgO (111) abgeschiedenen TiN-Schichten wurden bei 0, 5 A Magnetronstrom mit Ionenätzen bzw. ohne Ionenätzen hergestellt. Durch die nachfolgenden Röntgenuntersuchungen zeigt das Ionenätzen bzw. der höhere Magnetronstrom einen negativen Einfluss auf das epitaktische Wachstum an. Bei der Abscheidung der VN-Schichten wurden die gleichen Beschichtungsparameter ohne Ionenätzen verwendet. Die Röntgenbeugungsaufnahmen zeigen nicht nur die gleiche Orientierung wie die des Substrats, sondern auch andere Orientierungen (Kap. 6.3). Bei Zweilagenschichten mit Beschichtungszeiten von jeweils 30 Minuten tritt das gleiche Phänomen wie bei VN-Schichten auf.

Um ein epitaktisches Wachstum auf MgO(100) bzw. (111) zu gewährleisten, mussten



deshalb die Beschichtungsparameter verändert werden. Bei der 2. Beschichtungsserie wurden die VN-Schichten nur mit 0,5 A Magnetronstrom ohne Ionenätzen hergestellt. Die Beschichtungszeit betrug 30 Minuten. Bei den Zweilagenschichten wurde die Beschichtungszeit für die VN-Schicht von 30 Minuten auf 11 Minuten erniedrigt.

## 5.4 Schichtdicke und Morphologie

In den folgenden Kapiteln werden die im Rahmen dieser Arbeit zur Charakterisierung des Aufbaues und der Eigenschaften der epitaktischen Schichten eingesetzten Verfahren beschrieben.

### 5.4.1 Schichtdickenmessung

Die Kenntnis der Schichtdicke der Einzellagenschichten ist notwendig, um eine Relation zur Beschichtungszeit herzustellen, damit eine Abschätzung der maximalen Beschichtungszeit für rein epitaktisches Wachstum, welches nur während der ersten paar 100 nm auftritt, möglich ist. Zum anderen ist die Kenntnis der Schichtdicke ausschlaggebend bei der Bestimmung der maximalen Eindringtiefe im Fall der im Folgenden beschriebenen Nanohärtemessung.

Die Schichtdickenmessung wurde zerstörungsfrei mit zwei unabhängigen Messmethodiken durchgeführt. Zum Einen wurde ein Weißlichtprofilometer (Veeco Wyko NT – 1000, 1x10 Objektiv), dessen schematische Darstellung in Abb.5- 3 gezeigt ist, verwendet. Das Funktionsprinzip beruht auf der Interferenz zweier Lichtstrahlen. Ein von der Lichtquelle kommender Lichtstrahl wird zunächst gefiltert und im ersten Strahlteiler aufgespalten. Das reflektierte Licht läuft durch das Objektiv zu einem zweiten Strahlteiler (Mirau-Interferometer), an dem das Licht erneut in zwei Teilstrahlen aufgespalten wird. Einer dieser Lichtstrahlen wird von der rauhen Probenoberfläche reflektiert, der andere von einer glatten Referenzoberfläche. Die beiden Strahlen werden wieder zusammengeführt und laufen durch das Objektiv zum Detektor. Aus dem am Detektor gebildeten charakteristischen Interferenzmuster wird die Unebenheit der Probenoberfläche ermittelt [48].

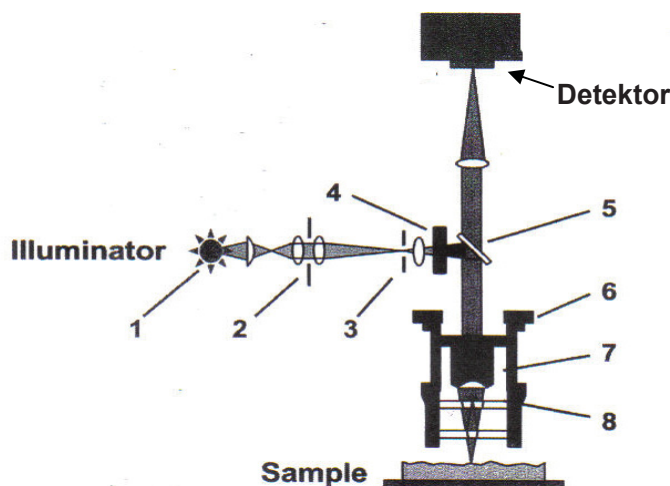


Abb.5- 3: Prinzip des Weißlichtprofilometers [48]. 1 Lichtquelle; 2 Aperturblende; 3 Feldblende; 4 Filter; 5 Strahlteiler; 6 Translator; 7 Objektiv; 8 Mirau-Interferometer.

Zum Zweiten wurde ein Stufenprofilometer (ALPHA- STEP 200) zur Schichtdickenmessung eingesetzt. Das Profilometer kann eine Unstetigkeit im Bereich von wenigen Nanometer identifizieren [49].

Die Untersuchung erfolgte an der Kante der Proben, wo ein unbeschichteter Bereich von der Auflage am Probenhalter und die Beschichtung nebeneinander vorliegen. Der Höhenunterschied zwischen unbeschichtetem Substrat und Schichtoberfläche wurde gemessen.

#### 5.4.2 Morphologie der Oberfläche

Die Morphologie der Oberfläche ist ein wichtiger Parameter in der Beschichtungstechnologie, welche auf zahlreiche Eigenschaften Einfluss nimmt. Bei epitaktischen Schichten im Speziellen kann eine erhöhte Oberflächenrauheit des Substrates zu Abschattungseffekten während der Beschichtung und somit zu ungenügender Epitaxie führen.

Zur Bestimmung der Rauigkeit  $R_a$  wurde ebenfalls das Weißlichtprofilometer eingesetzt.  $R_a$  stellt das arithmetische Mittel der Absolutwerte der Oberflächenabweichung von der Mittelfläche dar, welche folgendermaßen definiert werden kann.

$$R_a = \frac{1}{M \cdot N} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N |Z_{ji}| \quad (5.1)$$

Dabei kennzeichnen M und N die Zahl der Datenpunkten in der x- und y- Richtung. Z

ist die Oberflächenhöhe im Verhältnis zur Bezugsmittelfläche.

## 5.5 Untersuchung des epitaktischen Wachstums

Die Charakterisierung des epitaktischen Wachstums der Schichten erfolgte anhand der Röntgendiffraktometrie (XRD), der Elektronenrückstreuungsdiffraktion (EBSD) und des Transmissionselektronenmikroskops (TEM).

### 5.5.1 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction) ist eine zerstörungsfreie Methode, um Informationen über die in einer Schicht auftretenden kristallographischen Phasen, die Gitterkonstanten und die Wachstumsrichtung (Texturen) in Bezug auf die Substratoberfläche zu gewinnen. Es wurde ein mit einer Cu-Röhre bestücktes Röntgendiffraktometer des Typs Siemens D 500 (Bragg/Brentano-Anordnung) verwendet. Dabei wird die Probe mit einem Röntgenstrahl der Wellenlänge  $\lambda=1,54056$  nm (Cu- $K_{\alpha}$ ) bestrahlt. Es wurde eine Beschleunigungsspannung von 40 kV und ein Anodenstrom von 25 mA gewählt. Die Messanordnung des Verfahrens ist in Abb.5- 4 dargestellt.

Die Bragg'sche Bedingung ( $n\lambda = 2d\sin\varphi$ ) stellt die Grundgleichung für die Röntgendiffraktometrie dar, wobei  $\lambda$  der Wellenlänge der Röntgenstrahlung,  $d$  dem Netzebenenabstand,  $\varphi$  dem Beugungswinkel und  $n$  der Beugungsordnung entspricht. Das Messprinzip beruht darauf, daß ein durch eine Blende und einen Nickelfilter (Auslöschung der  $K_{\beta}$ -Linie) durchgehendes monochromatisches Strahlenbündel auf die Probe trifft und von den Netzebenen gebeugt wird, die mit dem einfallenden Strahl den Glanzwinkel  $\varphi$  einschließen. Dann bildet der gebeugte Strahl mit dem Primärstrahl einen Messwinkel  $2\varphi$ . Die entsprechenden Netzebenenabständen werden mit Hilfe der Bragg'schen Bedingung berechnet.

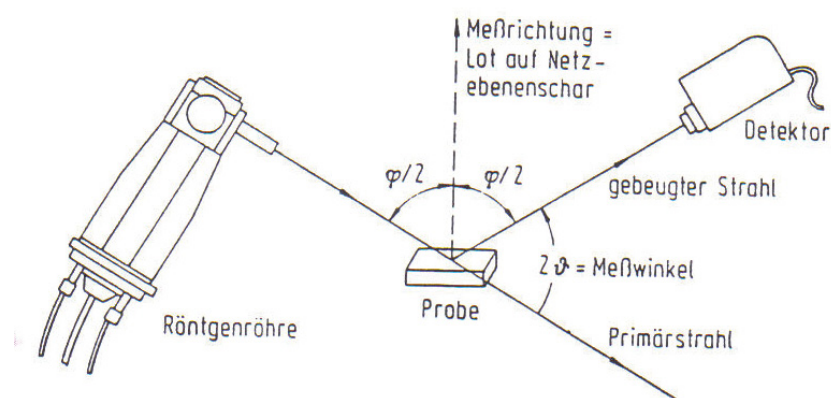


Abb.5- 4: Messprinzip und Strahlengang am Röntgendiffraktometer. [50]

Mit dem an eine Messelektronik angeschlossenen Dektor wird die Intensität der gebeugten Strahlung gemessen. Die Messergebnisse (Intensität über Winkellage) werden computerunterstützt weiterverarbeitet, auf ein Messdatenfile geschrieben und können unter Zuhilfenahme der Software DIFFRAC EVA (Bruker AXS) am Bildschirm ausgewertet werden. Die Phasenidentifizierung erfolgt durch den Vergleich der gemessenen Spektren mit der JCPDS Datenbank (**J**oint **C**ommittee for **P**owder **D**iffraction **S**tandards).

Bei den abgeschiedenen Titan- und Vanadiumnitridschichten werden aufgrund des epitaktischen Wachstums nur wenige Peaks mit hoher Beugungsintensität gemessen. Deswegen wurde von jeder Schicht ein Spektrum über einen weiten Winkelbereich gemessen, um eine Aussage über die epitaktische Qualität zu gewinnen, bzw. im weiteren jene Winkelbereiche, in denen die (100) bzw. (111) Peakpositionen auftreten, genauer (mit einer geringeren Schrittweite und höherer Verweilzeit pro Schritt) betrachtet. In der Tabelle 5- 3 sind die wichtigen Meßparameter angeführt.

Winkelbereich	Schrittweite [Grad]	Verweilzeit [s]
20° - 90°	0.020	1.2
42° – 45° bei (100)	0.010	3
35° - 38° bzw. 78° - 80° bei (111)	0.010	3

Tabelle 5- 3: Messparameter für die XRD – Untersuchungen.

### 5.5.2 Elektronenrückstreufraktometrie

Die Elektronenrückstreufraktometrie (EBSD, **e**lectron **b**ack **s**catter **d**iffraction)

ermöglicht die Messung von kristallographischen Informationen (Kristallstruktur, Orientierung des Probenbereichs, Korngrenzenmißorientierung) einzelner Punkte eines Oberflächenbereiches.

Ein stationärer Elektronenstrahl wird auf eine gekippte kristalline Probe geschossen, Elektronen werden gebeugt und auf einem fluoreszenten Bildschirm abgebildet. Die schematische Darstellung des Messaufbaues ist in Abb.5- 5 veranschaulicht.

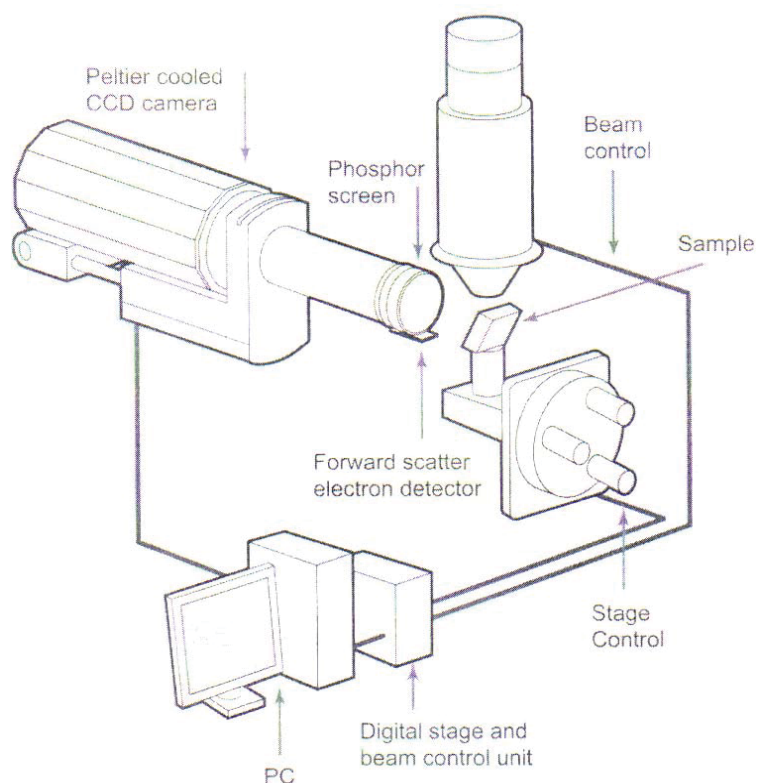


Abb.5- 5: Bestandteile des EBSD-Systems [51].

Im Folgenden wird das Messprinzip der Elektronenrückstreuungsdiffraktion beschrieben. Ein Teil der Elektronen wird am Atomgitter im Material gestreut. Andere Elektronen treffen in Winkeln auf, wo die Braggsche Beziehung erfüllt ist, werden somit am Gitter gebeugt und bilden eine Reihe von gepaarten Kegeln, die eindeutig den unterschiedlichen Beugungsebenen zugewiesen werden können. Mittels eines fluoreszenten Bildschirms werden die durch die erhöhte Elektronintensität zwischen den Kegeln erzeugten charakteristischen Kikuchi-Linien dargestellt (Abb.5- 6). Die Kikuchi-Linien können mit Hilfe der Hough Transformation umgewandelt, und damit zur Errechnung der Kristallorientierungen verwendet werden kann [51]. Mittels EBSD kann die Qualität von Texturen analysiert werden. Die Textur kann als stereographische Projektion (Polfigur) dargestellt werden. Die Orientungsverteilung der Textur erscheint als Ansammlung von Punkten auf der Polfigur. Zusätzlich kann die Verteilung der Mißorientierung (die Anzahl der Mißorientierungen über den Winkel

zur Hauptorientierung) in einem Diagramm dargestellt werden.

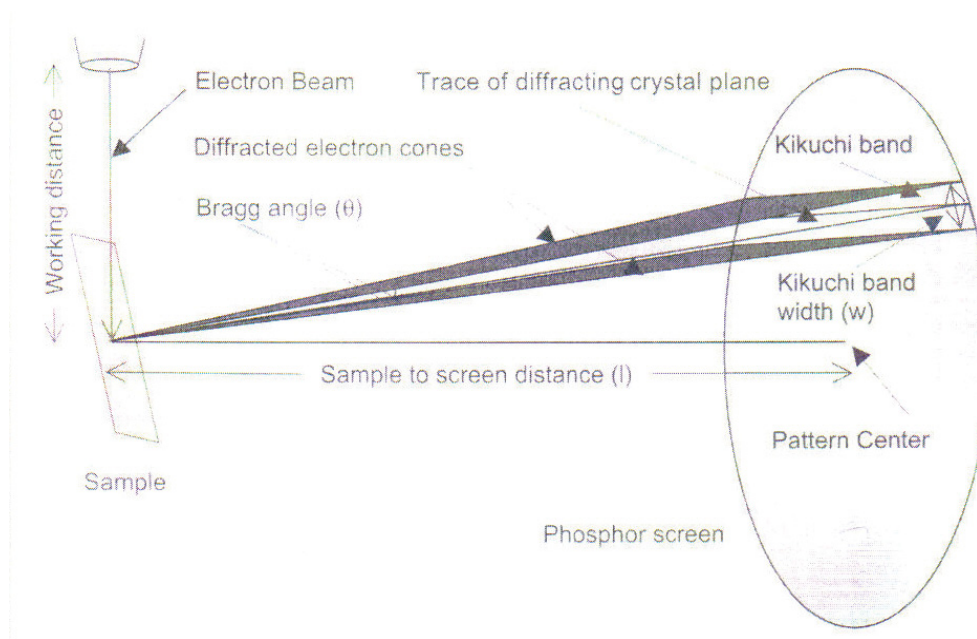


Abb.5- 6: Messprinzip des EBSD Systems [51].

In dieser Arbeit wurde zum Einen ein konventionelles Rasterelektronenmikroskop (Zeiss EVO 50) verwendet, um große Oberflächenbereiche mit großer Schrittweite aber geringerer Auflösung zu detektieren. Um eine höhere Auflösung in kleineren Bereichen zu erzielen, wurde zusätzlich ein Feldmissionsrasterelektronenmikroskop des Typs LEO 1525 verwendet.

### 5.5.3 Transmissionselektronenmikroskopie

Das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ist ein wichtiges Hilfsmittel bei der Untersuchung kristalliner Festkörper. Es ermöglicht einerseits die Abbildung der Mikrostrukturen und Gitterdefekte, die die mechanischen Eigenschaften des Festkörpers bestimmen, andererseits kann man mit den Methoden der Elektronenbeugung auch Information über die kristallographische Orientierung der untersuchten Kristalle gewinnen. Im TEM werden die Elektronen in einer thermischen Quelle (Glühkathode) erzeugt und durch eine Anode mit einer Strahlspannung beschleunigt. Diese kinetische Energie der Elektronen bei einer Strahlspannung von z.B. 120 kV entspricht einer Wellenlänge von ca. 5 pm [52]. Den prinzipiellen Aufbau eines TEMs zeigt das Schema in Abb.5- 7, a.

Die unterschiedlichen Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probe definieren die



verschiedenen Analysemethoden, wie z.B. Erzeugung von Abbildungen und Beugungsaufnahmen sowie die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Materials. Je nach Art der Wechselwirkung, welche in Abb.5- 7, b dargestellt sind, können somit unterschiedliche Informationen aus einem Material gewonnen werden. Das konventionelle TEM nützt die elastischen gestreuten Elektronen, welche die Braggsche Bedingung erfüllen, um Beugungsaufnahmen zu erzeugen. Mit Hilfe der ungestreuten Elektronen werden Abbildungen der Mikrostruktur hergestellt. Beim Aufstellen einer objektiven Blendenöffnung in der rückseitigen fokalen Fläche ist es möglich, die Elektronen zu wählen, die unter gleichen Winkeln gebeugt sind. Daraus definiert man die Hellfeldabbildung und die Dunkelfeldabbildung. Ein Hellfeld wird durch einen direkten Lichtstrahl durch die Bildanordnung erreicht. Alle weiteren Lichtstrahlen werden von der objektiven Blendenöffnung blockiert. In einer Hellfeldabbildung werden nur die Gitterfehler (Versetzungen oder Stapelfehler) abgebildet, ein ungestörter Probenbereich weist keinen Kontrast auf. Eine Dunkelfeldabbildung entsteht, wenn durch die Blendenöffnung nur einige gestreute Elektronen in Position gebracht werden [53]. Bei einer Dunkelfeldabbildung sind die entstehende Kontraste umgekehrt zu denen des Hellfeldes. Während im Hellfeld die Gitterfehler verzerrt wiedergegeben werden, lässt sich das Dunkelfeld so einstellen, daß die Gitterfehler klar erkennbar werden [52].

Das TEM ist ein sogenanntes Durchlichtgerät. Aus diesem Grund ist während der Präparation der Proben besondere Sorgfalt geboten. Mit einer Diamantdrahtsäge wurden Proben im Maß von 5 x 1,8 x 0,35 mm geschnitten und mit einem Kleber (M-Bond 610 Adhesive) jeweils 2 Stück der gleichen Probe auf der Schichtseite verklebt. Die zusammengeklebten Proben wurden in ein Röhrchen aus austenitischem Stahl eingeschoben und auf einer Heizplatte durch Auffüllung einer Mischung aus M-Bond Adhesive Resin mit einem Aushärter befestigt. Nach der Aushärtung wurden Scheibchen von dem Röhrchen (Dicke ca. 0,5 mm) mit der Diamantdrahtsäge heruntergeschnitten. Das 0,5 mm dicke, runde Plättchen wurde mit einer Planparallelschleifmaschine Buehler® Minimet 1000 auf eine Dicke von 100 µm bzw. mit einem Dimple Grinder (GATAN Model 656) auf eine Dicke von 30 µm geschliffen. Die weitere Dünnung der Probenplättchen erfolgte mittels eines PIPS (Precision Ion Polishing System). Dadurch konnten Löcher mit flachen, keilförmigen Berandungen hergestellt werden, die dann an günstigen Stellen durchstrahlbar sind. Die im Rahmen dieser Arbeit erfolgten TEM-Untersuchungen wurden am Department

Materialphysik von Frau Dr. Boriana Rashkova an einem PHILIPS CM 12 mit Twin Objektiv durchgeführt.

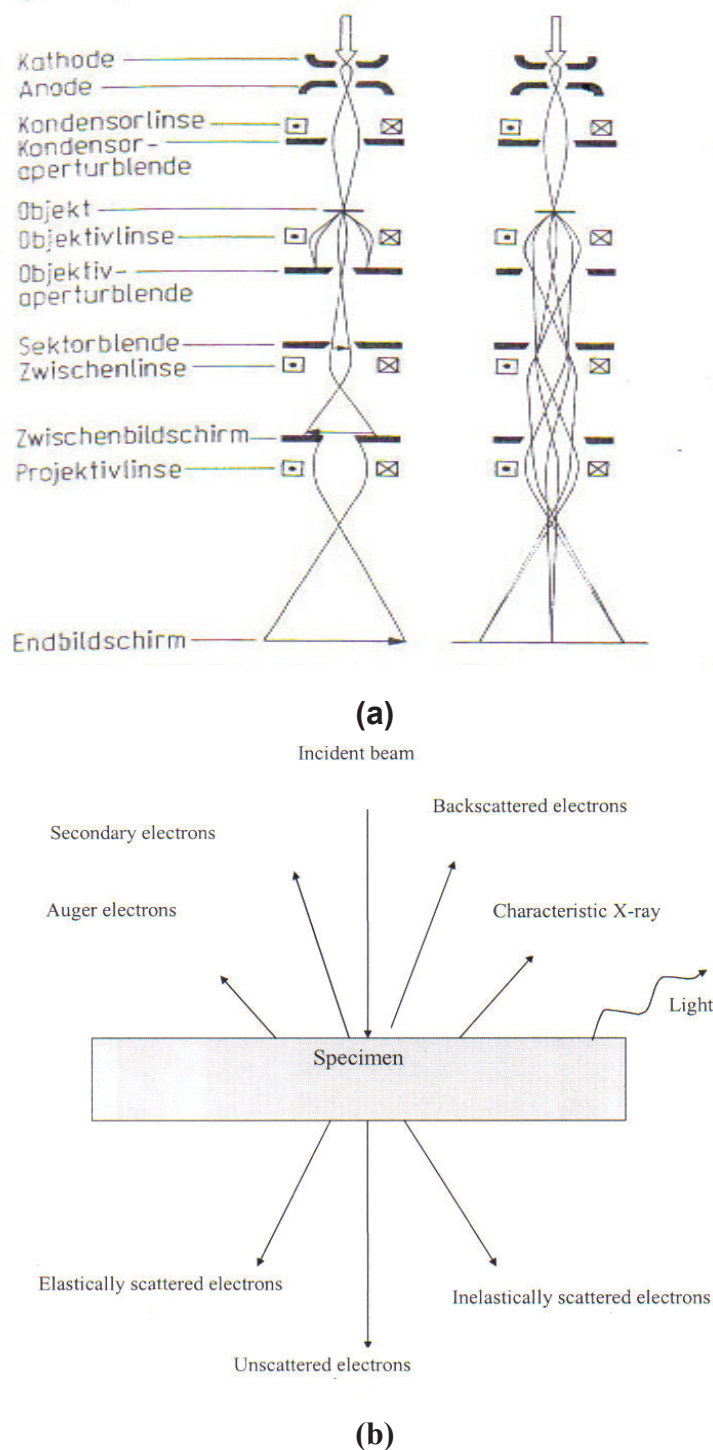


Abb.5- 7: (a) Strahlengang eines Elektronenmikroskops; links: Schema für die Abbildung, rechts: Schema für Beugungsaufnahmen [52]. (b) schematische Darstellung der Wechselwirkung der Elektronen mit der Probe [53].

### 6.3 Nanohärtemessung

Die Schichthärte stellt im Hinblick auf die Verschleißigenschaften von hartstoffbeschichteten Werkzeugen einen wichtigen Kennwert dar. Die Härtemessung an dünnen Schichten ist stets mit einer Reihe von messtechnischen Schwierigkeiten behaftet. Dies beruht vor allem darauf, dass bei den üblichen Testverfahren die Messwerte in starkem Maße durch das Substrat beeinflusst werden [54]. Daher ergibt sich auch die Forderung nach geringen Eindringtiefen des Prüfkörpers. Damit die mit dem Härteeindruck hervorgerufene plastische Zone vollständig innerhalb der Schicht liegt, verlangt man bei dünnen Schichten demnach eine Eindringtiefe, die nicht größer als 1/10 der Schichtdicke ist [54]. Folglich muss bei dünnen Schichten die Härtemessung mit kleinen Prüflasten erfolgen.

In dieser Arbeit wurde die Schichthärte der dünnen Schichten mit Hilfe eines mit einem dreiseitigen pyramidalen Diamanten bestückten Nanoindenters (UMIS<sup>®</sup>) gemessen. Die Prüflasten wurden von 2 mN bis 20 mN in 10 Schritten auf 10 verschiedenen Positionen aufgebracht und mit einer Auflösung von 0,05  $\mu\text{N}$  gemessen. Die Eindringtiefe relativ zur Oberfläche, welche mit einer Auflösung von 0,003 nm bestimmt wird, wird automatisch ausgemessen. Daraus werden Belastungs-Entlastungskurven mit einer konstanten Geschwindigkeit gemessen (Abb.5- 8). Aus der Belastungskurve lässt sich die Härte und aus der Entlastungskurve der Elastizitätsmodul des geprüften Probenvolumens mit Hilfe der Software bestimmen [55]. Die Härte der Schicht ergibt sich als arithmetischer Mittelwert aus den Härtewerten an den unterschiedlichen Positionen der Proben.

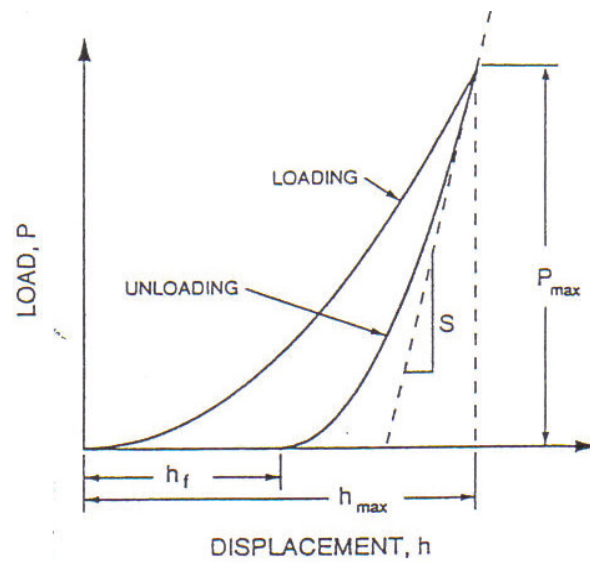


Abb.5- 8: Belastungs – Entlastungs – Kurve einer Härtemessung am Nanoindenter [55].  $P_{max}$ : maximale Belastung;  $h_{max}$ : Eindringtiefe bei maxialer Belastung;  $h_f$ : Eindringtiefe nach vollständiger Entlastung; S: Steifigkeit bei Beginn der Entlastung.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

### 6.1 Schichtdicke

Die Ermittlung der Schichtdicke wurde mit Hilfe zweier Profilometer (Veeco Wyko NT-1000, Objektiv: 1x10 und ALPHA- STEP 200) durchgeführt.

Abb.6- 1 zeigt die Abhängigkeit der Schichtdicke der TiN und VN-Schichten der ersten Beschichtungsserie vom angelegten Magnetronstrom. Während die durchgehenden Linien die ermittelten Dickenwerte mittels Veeco Wyko NT-1000 zeigen, stellen die strichlierten Linien die Schichtdicken gemessen mittels ALPHA- STEP 200 dar. Die beiden Ergebnisse stimmen gut überein. Geringfügige Abweichungen ergeben sich vermutlich durch inhomogene Beschichtungsraten, welche an verschiedenen Positionen am Rand derselben Probe durch Abschattungseffekte vom Probenhalter verursacht wurden.

Allen Linien weisen einen Anstieg der Schichtdicke mit höherem Magnetronstrom auf. Dieser Anstieg kann auf eine höhere Sputterausbeute zurückgeführt werden, die aufgrund der höheren Magnetronströme, welche höheren Intensitäten des Ionenbeschusses entsprechen, hervorgerufen wird. Der höhere Magnetronstrom bewirkt eine Erhöhung der Anzahl der Elektronen und damit eine Erhöhung der Plasmadichte in der Nähe des Targets [13] (Vergleich Kap. 2.3). Die Beschichtung der Zweilagenschicht erfolgte unter denselben Bedingungen wie die der Einlagenschichten auf MgO (100), die Beschichtungszeit wurde jedoch je Einzellige halbiert. Dies erklärt den Wert von 0,7  $\mu\text{m}$ , der genau zwischen jenen der Einzellagendicken der TiN und VN-Schichten liegt.

Die Abhängigkeit der Schichtdicke der TiN und VN-Schichten der ersten Beschichtungsserie von der Orientierung der MgO-Substrate bzw. vom Target ist in Abb.6- 2 dargestellt. Die Schichtdicken der VN-Schichten abgeschieden bei gleichem Magnetronstrom sind wesentlich höher als die der TiN-Schichten. Dieser Effekt ist auf die höhere Sputterausbeute von V gegenüber Ti zurückzuführen [12]. Die Dicke der VN-Schicht gewachsen auf MgO (111) zeigt ähnliche Werte ( $d = 0,9 \mu\text{m}$ ) wie die der auf MgO (100) gewachsenen Schicht ( $d = 0,95 \mu\text{m}$ ). Lediglich der Wert von TiN auf MgO (111) weist einen höheren Wert auf ( $0,5 \mu\text{m}$ ), der zu diesem Zeitpunkt nicht erklärt werden kann.

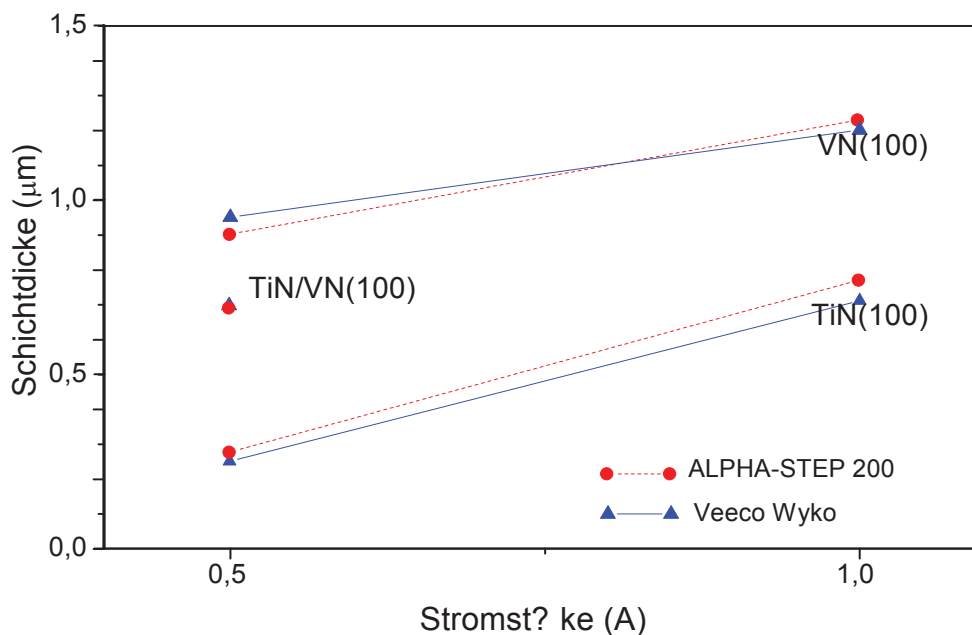


Abb.6- 1: Abhängigkeit der Schichtdicke von TiN und VN-Schichten auf MgO (100) vom Magnetronstrom. Die Messungen wurden mit zwei unterschiedlichen Messmethoden (Veeco Wyko NT-1000 Profiler, ALPHA- STEP 200) durchgeführt.

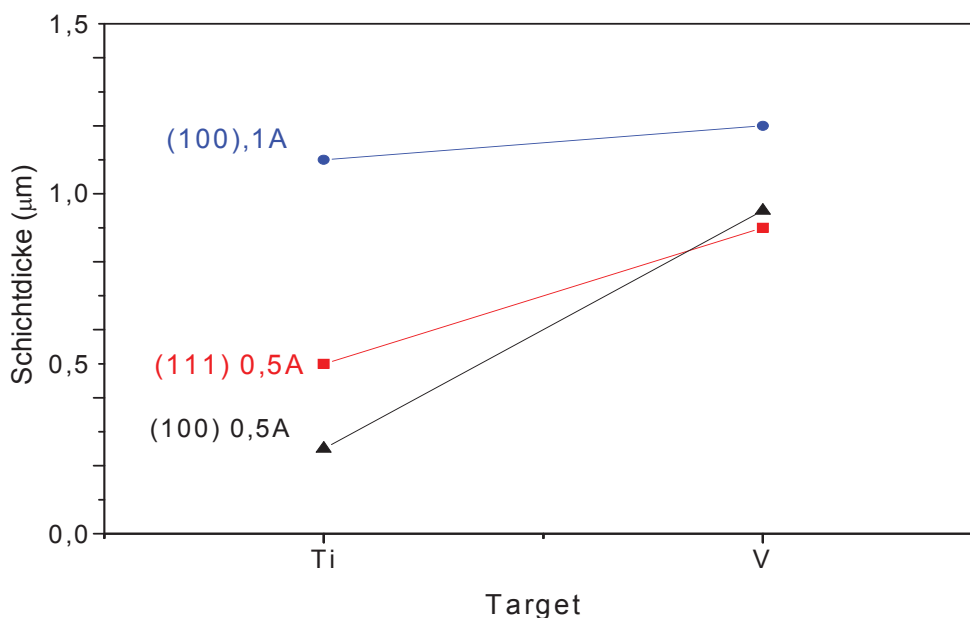


Abb.6- 2: Abhängigkeit der Schichtdicke von der Orientierung der MgO-Substrate bzw. vom Target. Die Werte wurden mit Hilfe des Profilometers (Veeco Wyko NT-1000 Profiler Base System, Objektiv: 1x10) bestimmt.



Bei der zweiten Beschichtungsserie wurde die Beschichtungszeit für VN-Schichten auf 30 Minuten bzw. die der Zweilagenschichten auf 30 Minuten für TiN und 11 Minuten für VN verringert. Dadurch betrug die Schichtdicke der VN-Schicht auf MgO (100) 0,58  $\mu\text{m}$  und auf MgO (111) 0,6  $\mu\text{m}$ . Die Gesamtschichtdicke der Zweilagenschichten abgeschieden auf MgO (100) betrug 0,66  $\mu\text{m}$  und auf MgO (111) 0,68  $\mu\text{m}$ .

## 6.2 Topographie der Schichten

Die Untersuchung der Topographie der Schichtoberflächen erfolgte mit Hilfe des Profilometers (Veeco Wyko NT – 1000, Objektiv: 1x50). An einigen charakteristischen Proben wurden weiters rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht (Zeiss EVO 50).

Die ersten Beobachtungen mit bloßem Auge zeigen, daß die TiN-Schichten ihre bekannte goldgelbe Farbe bzw. die VN-Schichten eine dunkelbraune Farbe aufweisen. Geringfügige Farbänderungen sind auf variierte Beschichtungsparameter zurückzuführen.

In Abb.6- 3 sind die rasterelektronenmikroskopischen Oberflächenaufnahmen der auf MgO (100) bzw. MgO (111) abgeschiedenen TiN bzw. VN-Schichten zu erkennen. Während die auf MgO (100) abgeschiedenen Schichten eine glatte Oberfläche aufweisen, besitzen die auf MgO (111) abgeschiedenen Schichten eine raue Oberfläche mit vielen Kratzern.

Die Abhängigkeit der Oberflächenrauheit von der Orientierung des Substrats ist in Abb.6- 4 veranschaulicht. Die auf (100)-orientiertem MgO abgeschiedenen Schichten weisen eine niedrigere Rauheit (4,52  $\mu\text{m}$  bis 5,14  $\mu\text{m}$ ) auf als die Schichten auf MgO (111) (6,22  $\mu\text{m}$  bis 7,97  $\mu\text{m}$ ). Grund dafür ist die Rauheit des Substrats. Die (100)-orientierten MgO-Substrate können gut elektrochemisch poliert werden, wohingegen (111)-orientierte Substrate nur schwer polierbar sind und somit eine höhere Rauheit der Substratoberfläche aufweisen. Diese höhere Rauheit wird durch die Beschichtung weiter aufgebaut, wodurch die auf MgO (111) abgeschiedenen Schichten ebenfalls eine höhere Rauheit aufweisen. Zusätzlich zeigen VN-Schichten trotz der wesentlich größeren Schichtdicke und somit der Möglichkeit des fortgehenden Aufbaus von Unebenheiten während der Beschichtung allgemein eine niedrigere Rauheit.

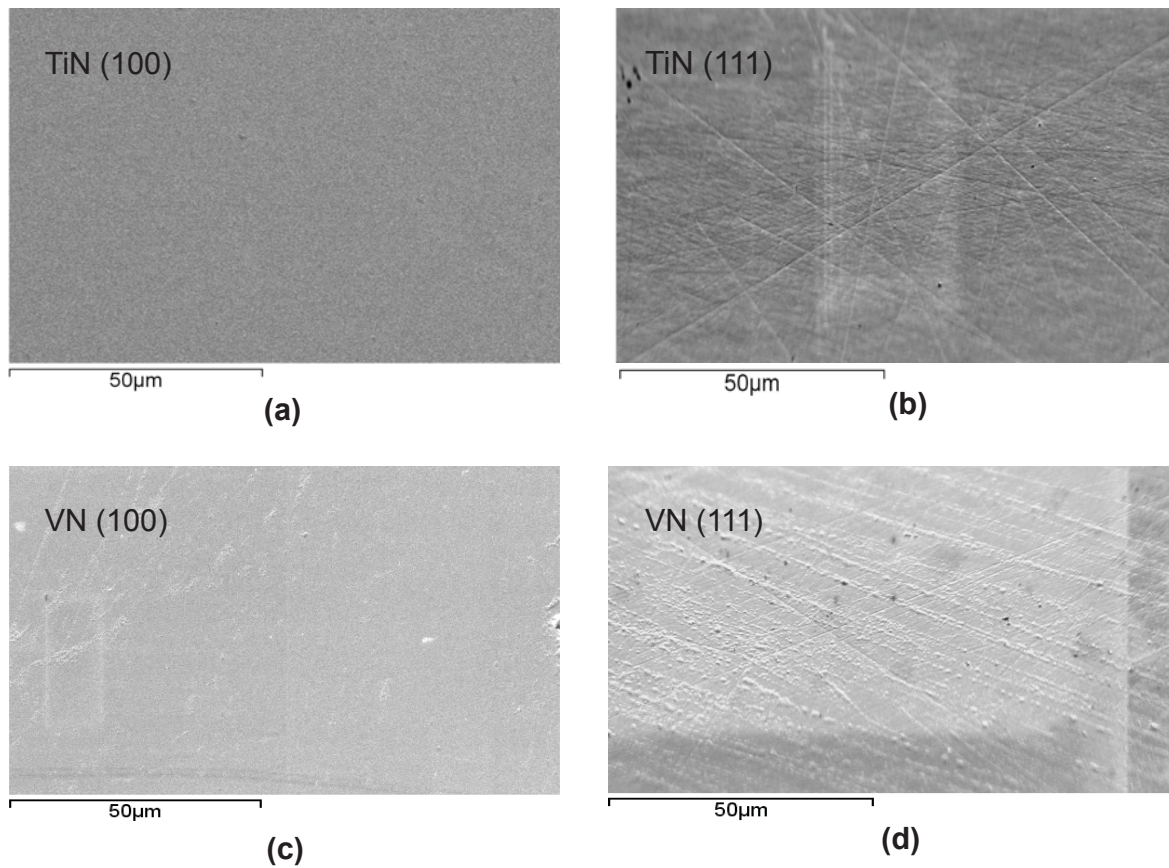


Abb.6- 3: Rasterelektronenmikroskopische Oberflächenaufnahmen von (a) TiN auf MgO(100), (b) TiN auf MgO(111), (c) VN auf MgO(100), (d) VN auf MgO(111).

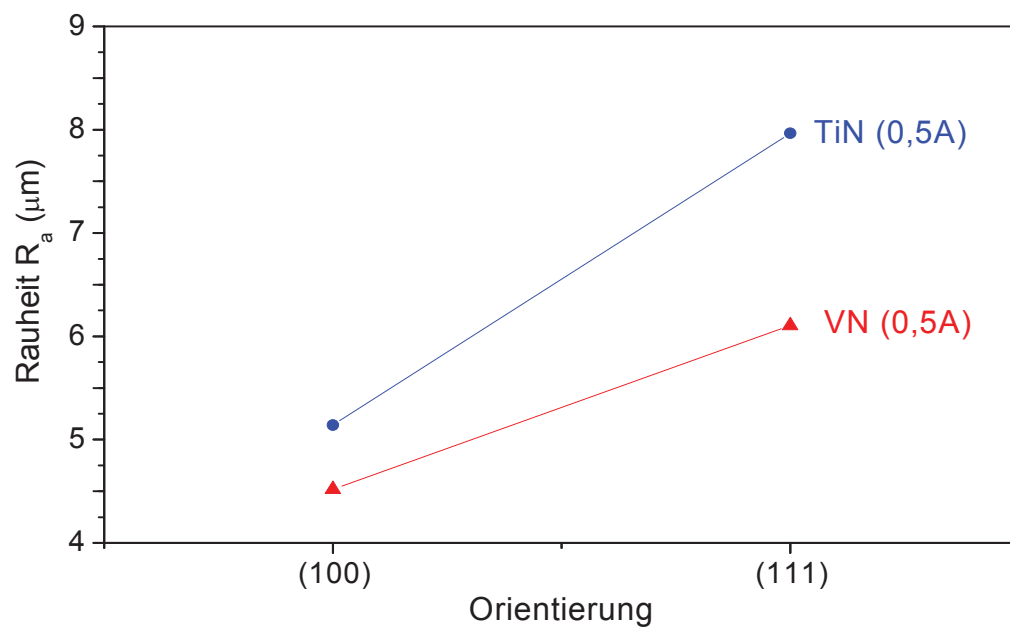


Abb.6- 4: Abhängigkeit der Rauheit vom Schichtsystem und der Orientierung des Substrats.

Die Auswirkungen von unterschiedlichen Magnetronströmen auf die Topographie der Oberflächen werden in Abb.6- 5 dargestellt. Bei einem geringen Magnetronstrom weist die Oberfläche eine niedrige Rauheit auf (4,52  $\mu\text{m}$  – 5,14  $\mu\text{m}$ ). Die Rauheit nimmt mit zunehmendem Magnetronstrom geringfügig zu (5,84  $\mu\text{m}$  – 6,03  $\mu\text{m}$ ). Der Effekt beruht darauf, dass bei doppelter Stromstärke die Schicht wesentlich schneller wächst. Zum einen können dadurch Oberflächenrauheiten des Substrates durch Diffusion schlecht ausgeglichen werden. Zum Anderen werden durch die doppelte Schichtdicke Unebenheiten größer abgebildet.

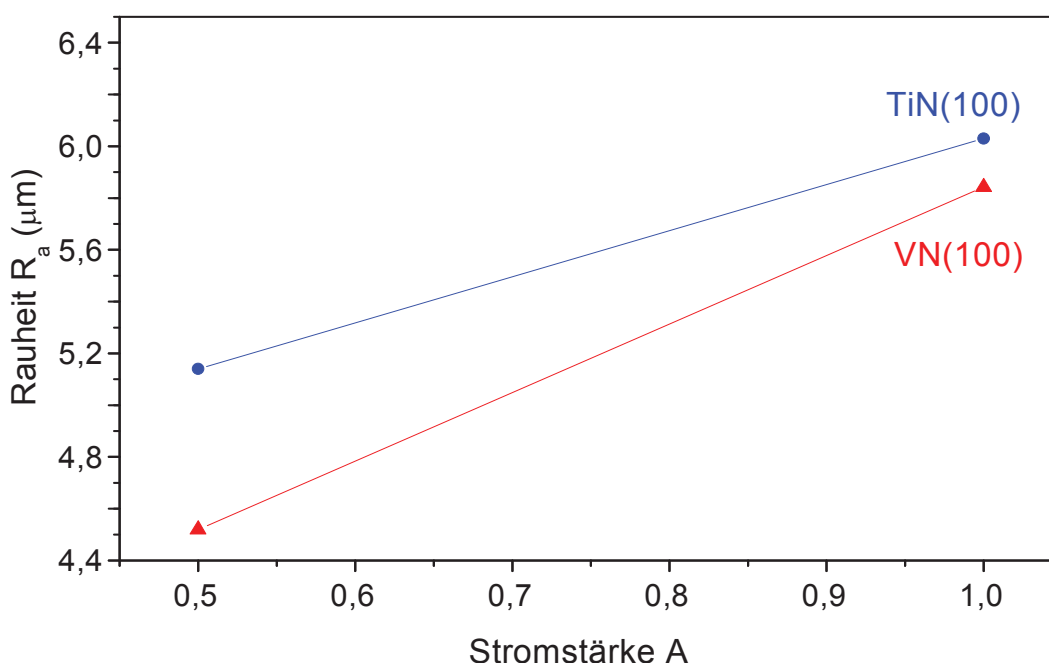


Abb.6- 5: Abhängigkeit der Rauheit vom Schichtsystem und der Magnetronstromstärke.

## 6.3 Kristallographischer Aufbau

### 6.3.1 Einlagenschichtsystem TiN

Mit Hilfe der Röntgenuntersuchungen wurde der Kristallaufbau der abgeschiedenen Schichten umfassend charakterisiert. Dabei wurde die Orientierungsbeziehung zwischen Substrat und Schicht untersucht und deren Abhängigkeit von den Beschichtungsparametern bestimmt.

Abb.6- 6 zeigt die Röntgenbeugungsspektren von TiN auf MgO (100) bei

verschiedenen Beschichtungsparametern über einen Winkelbereich von  $2\theta = 30^\circ - 90^\circ$ . Kurve (a) zeigt eine Beschichtung bei niedrigem Strom (0.5 A) und ohne Ionenätzen, während bei der Kurve (b) bei gleichem Strom beschichtet wurde, allerdings ein Ionenätzprozess vorgeschaltet wurde. Das Spektrum der Kurve (c) wurde von einer Schicht aufgenommen, die mit höherem Strom abgeschieden wurde (1A). Alle TiN-Schichten weisen eine einphasige kristallographische fcc Struktur auf. Es ist abgesehen vom Substratpeak des Magnesiumoxids ( $2\theta = 42.913^\circ$ ) ausschließlich ein weiterer TiN Peak (200) zu erkennen, d.h. alle Schichten wachsen mit derselben Orientierung wie der des Substrats auf.

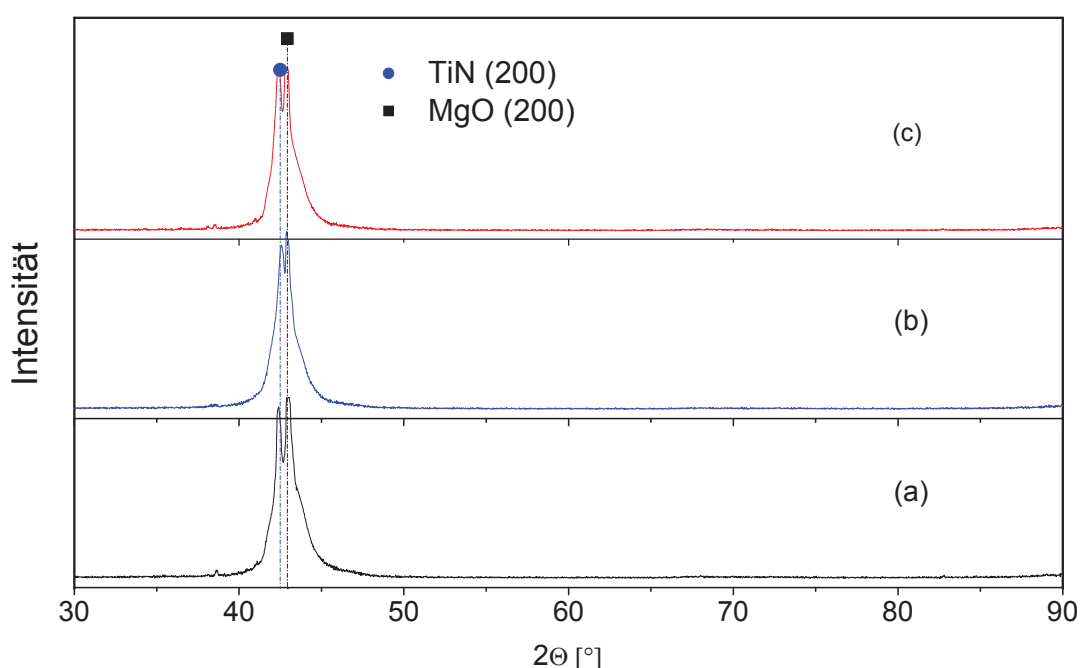


Abb.6- 6: Röntgenbeugungsspektren von TiN-Schichten auf MgO(100) abgeschieden bei unterschiedlichen Beschichtungsparametern: (a) 0,5 A, ohne Ionenätzen, (b) 0,5 A mit Ionenätzen, (c) 1 A ohne Ionenätzen.

Um eine genauere Aussage über die epitaktische Qualität der TiN Schichten gewachsen auf MgO (100) zu erhalten, wurden weitere XRD-Messungen angestellt, wobei nur der Winkelbereich des (200) Peaks von  $2\theta = 41,5-44^\circ$  mit geringerer Schrittweite aber längerer Verweilzeit pro Position vermessen wurde (vergleiche Tabelle 5- 3) (Abb.6- 7). Die Schicht abgeschieden bei geringem Strom ohne Ionenätzen zeigt keine Verschiebung des TiN-Peaks zur TiN-Normalposition. Es ist somit anzunehmen, dass diese Schicht aufgrund der langsamen Beschichtung bei

hoher Temperatur nahezu spannungsfrei aufwachsen konnte. Es ist aber auch erkennbar, dass bei gleicher Position der MgO-Peaks sich die TiN-Positionen bei den Schichten (b) und (c) aufgrund der unterschiedlichen Beschichtungsparameter leicht gegeneinander verschieben. Grund dafür können Spannungen sein, die sich beispielsweise bei schnellem Aufwachsen der Schicht (1A, Kurve c) aufgrund der fehlenden Zeit zur Diffusion der Atome zu geeigneten Adsorptionsstellen bilden. Im Weiteren führt das Ionenätzen zur Ausbildung einer rauen Oberfläche mit vielen Adsorptionskanten, die wiederum das gleichmäßige Aufwachsen der Schicht behindern und somit ebenfalls zu Spannungen führen können. Auch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha$ ) von TiN ( $\alpha_{\text{TiN}} = 9,35 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) und VN ( $\alpha_{\text{VN}} = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) und im weiteren MgO ( $\alpha_{\text{MgO}} = 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) können zu Spannungen führen [ 56 ]. Bei der Abkühlung der Schichten von einer Substrattemperatur von ca.  $580^\circ\text{C}$  auf Raumtemperatur werden die Gitter unterschiedlich verzerrt, was die Abweichung der Peaks von den angegebenen Lagen der Beugungswinkel verursachen kann.

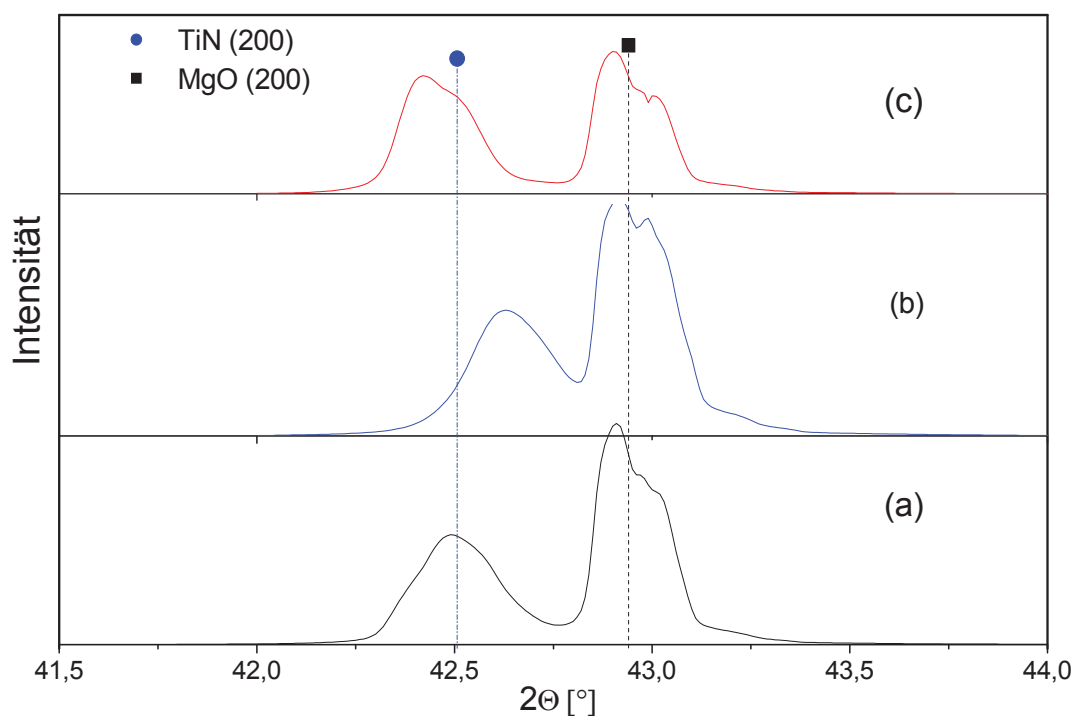


Abb.6- 7: Röntgenbeugungsspektren von TiN-Schichten auf MgO(100) im Winkelbereich von  $2\theta=41,5-44^\circ$  abgeschieden bei unterschiedlichen Beschichtungsparametern: (a) 0,5 A, ohne Ionenätzen, (b) 0,5 A mit Ionenätzen, (c) 1 A ohne Ionenätzen.

Abb.6- 8 zeigt Röntgenbeugungsspektren von TiN-Schichten auf MgO (111) über einen Winkelbereich von 20°- 90°. Die Kurve (a) zeigt das MgO (111) Substrat, wohingegen die Kurven (b) und (c) die aufgewachsene TiN-Schicht mit und ohne vorherigen Ionenätzprozess zeigt. In den Röntgenbeugungsspektren können zwei Peaks identifiziert werden ( $2\theta=37,1^\circ$  und  $2\theta=78,7^\circ$ ). Mittels der Bragg'schen Beziehung

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

(6. 1)

wobei d dem Netzebenenabstand, a der Gitterkonstante bzw. (h,k,l) den Indizes der Ebene entspricht, wurde bestimmt, dass der Beugungswinkel ( $2\theta=37,1^\circ$ ) der (111)-Ebene bzw. der Beugungswinkel ( $2\theta=78,7^\circ$ ) der (222)-Ebene entspricht. Dies bestätigt wiederum ein epitaktisches Aufwachsen der Schichten.

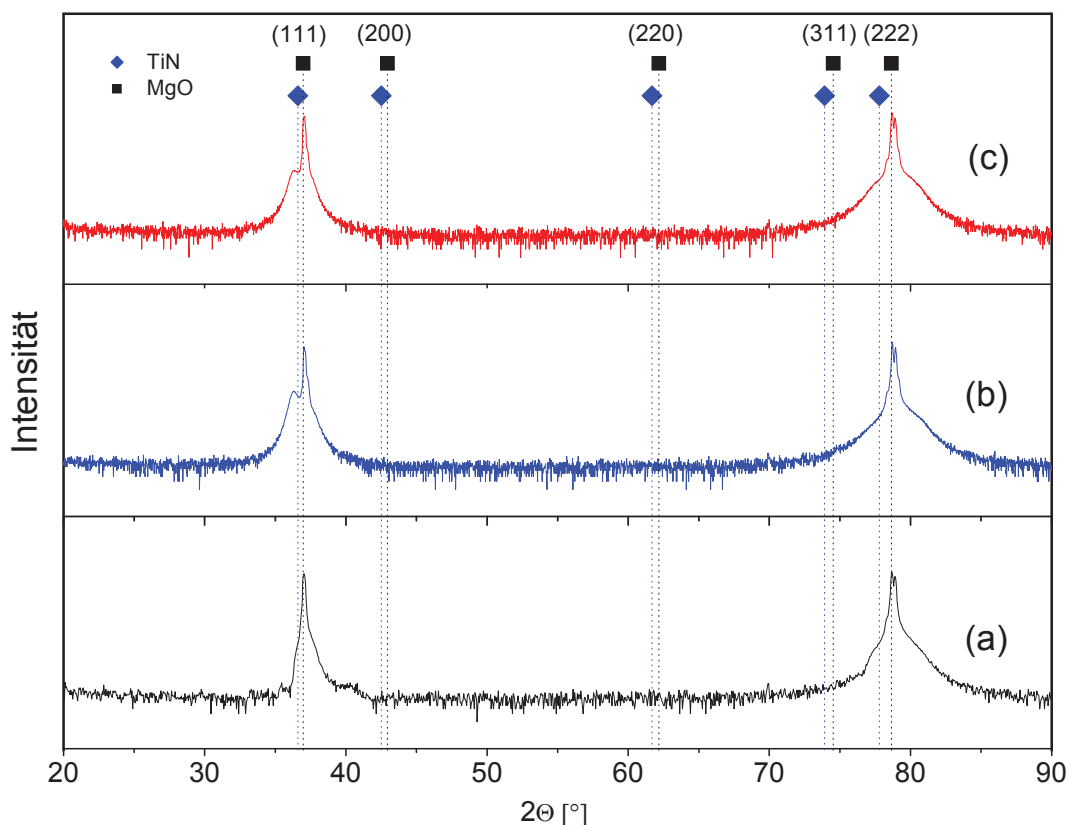


Abb.6- 8: Röntgenbeugungsspektren von (a) MgO (111) (b) TiN-Schichten abgeschieden bei 0,5 A mit Ionenätzen (c) TiN-Schichten abgeschieden bei 0,5 A ohne Ionenätzen.

Abb.6- 9 zeigt den Winkelbereich  $2\theta=34-40^\circ$  derselben Proben. Verglichen mit den



XRD-Spektren der auf MgO (100) aufgewachsenen Schichten, weisen die Röntgenbeugungsspektren auf MgO (111) keine scharfen Peaks der Schicht auf. Es ist lediglich eine leichte Erhöhung der schon im Substrat MgO (111) (Kurve (a)) zu erkennenden linken Schulter zu sehen. Die Ursache für diese Beobachtung ist vermutlich eine vermehrte Keimbildung an der rauen Substratoberfläche, die zu einer frühzeitigen Wachstumsstörung der Schicht führt [28].

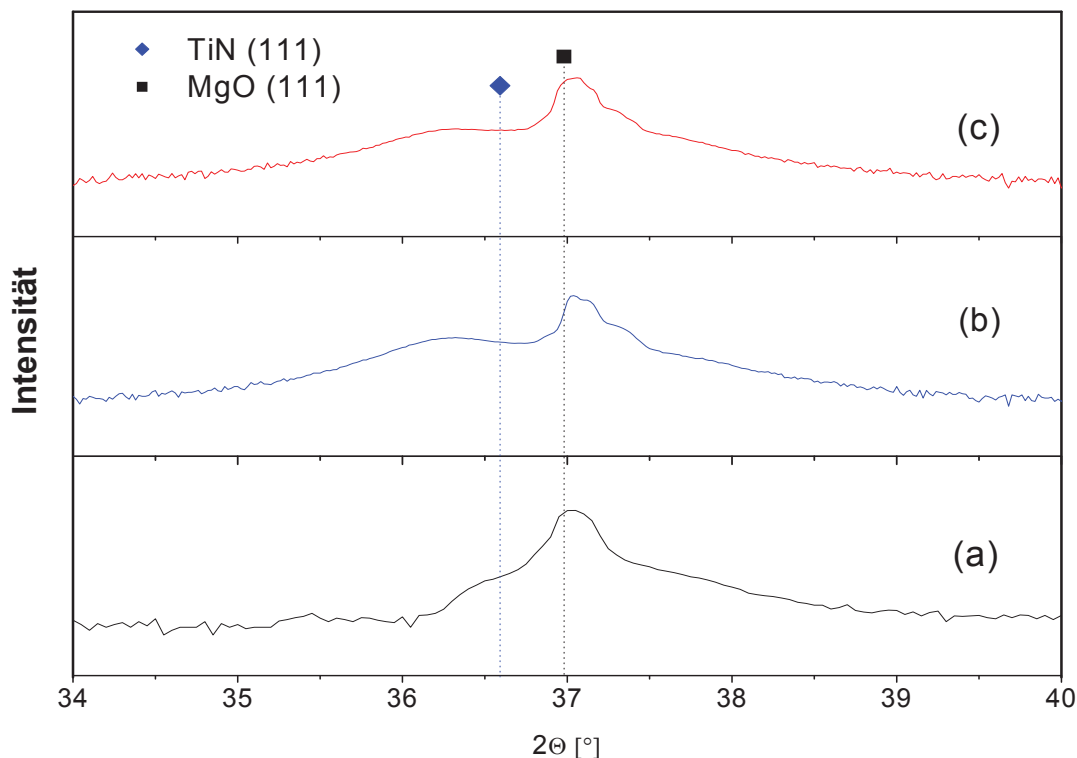


Abb.6- 9: Röntgenbeugungsspektren im Winkelbereich  $2\theta=34-40^\circ$  von (a) MgO (111) (b) TiN auf MgO (111), 0,5 A, mit Ionenätzen (c) TiN auf MgO (111), 0,5 A, ohne Ionenätzen.

### 6.3.2 Einlagenschichtsystem VN

Die abgeschiedenen VN-Schichten auf dem MgO (100) orientierten Substraten bzw. auf dem MgO (111)-orientierten Substrat wurden ebenfalls mit Hilfe der Röntgenbeugungsspektren im Winkelbereich  $2\theta=30-90^\circ$  analysiert (Abb.6-10). Kurve (a) zeigt eine auf MgO (100) bei einem geringen Strom von 0,5 A gewachsene Schicht. Neben dem MgO (200) Peak ist deutlich ein scharf ausgeprägter VN-Peak erkennbar. Ein ähnliches Spektrum ergibt sich bei der Erhöhung des Stromes auf 1 A (siehe Kurve (b)). Im Unterschied zu den zuvor untersuchten TiN-Schichten sind in diesen

Spektren bei genauerer Betrachtung auch andere Peakpositionen (Orientierungen) zu erkennen. In Kurve (a) ist ein deutlicher (111) Peak bei einem Winkel  $2\theta=37,63^\circ$  zu sehen. Wohingegen die Kurve (b) nicht nur diesen (111), sondern bei einem Winkel von  $2\theta=63,56^\circ$  auch einen (220) Peak erkennen lässt.

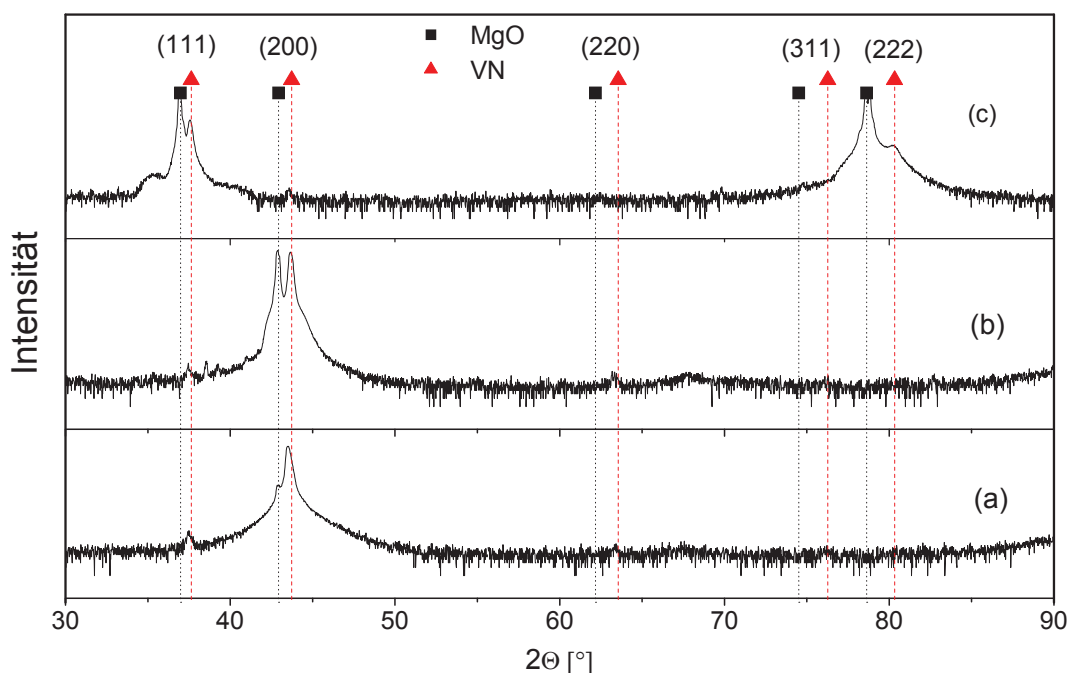


Abb.6-10: Röntgenbeugungsspektren der VN-Schichten abgeschieden bei unterschiedlichen Beschichtungsparametern ohne Ionenätzen: (a) auf MgO (100) 0,5 A, (b) MgO (100) 1 A, (c) MgO(111) 0,5 A.

Als Grund können zum einen die stark unterschiedlichen Schichtdicken bei gleichen Beschichtungsparametern genannt werden. Während die Schichtdicken der TiN-Schichten im Bereich von 0,3-0,5  $\mu\text{m}$  liegen, betragen die Schichtdicken der VN-Schichten 0,7-1,2  $\mu\text{m}$  (vergleiche Kapitel 6.1). Aus der Literatur ist bekannt, dass Schichten unterhalb einer kritischen Schichtdicke in Richtung des einkristallinen MgO Substrates orientiert und auch einkristallin wachsen, da die elastische Verzerrungsenergie geringer ist als die Grenzflächenenergie bei der Bildung neuer Kristalle [28]. Über einer kritischen Schichtdicke entstehen Misfit-Versetzungen an der Grenzfläche, welche die freie Energie herabsetzen. Dadurch kann die Kristallstruktur im Fall von dicken Schichten ein polykristallines Gefüge aufweisen (siehe Kap. 3.2.3). Zum anderen kann auch während des Aufwachsens an der Oberfläche bzw. in oberflächennahen Bereichen ein Keim einer anderen Orientierung entstehen, der zu

einem stängeligen Korn diese Orientierung über die Schichtdicke heran wächst. Die Ausbildung der (111) Orientierung bei hohen Schichtdicken ist ebenfalls mit Hilfe der Literatur erklärbar, da in kubischen Kristallen die (111) Orientierung die bevorzugte Wachstumsorientierung ist [57].

Im Unterschied zu der TiN-Schicht, die kein ausgeprägtes Wachstum der (111) Orientierung auf MgO (111) aufweist, bildet VN eine gut orientierte Schicht auf MgO (111) aus. Sowohl bei  $2\theta=37,63^\circ$  (111) als auch bei  $2\theta=63,56^\circ$  (222) ist ein deutlicher, scharfer Peak zu erkennen (siehe Abb.6-10, c). Nichtsdestotrotz wird auch hier ein geringer Anteil einer (100) Orientierung gebildet.

Aus diesen Ergebnissen kann vermutet werden, dass für die Beschichtung von epitaktischen VN-Schichten die Beschichtungszeit verringert werden muss, um geringere Schichtdicken abzuscheiden und somit gegebenenfalls unter der kritischen Schichtdicke zur Ausbildung der polymorphen Struktur zu verbleiben. Aus diesem Grund wurde die Beschichtungsdauer von 60 Minuten auf 30 Minuten reduziert (vergleiche Tabelle 5- 2, Beschichtungsserie 2). Dadurch wurde die Schichtdicke der VN-Schichten auf 0,5-0,6  $\mu\text{m}$  reduziert.

Abb.6- 11 zeigt die Röntgenbeugungsspektren von VN-Schichten auf MgO (100) bzw. auf MgO (111) der 2. Beschichtungsserie über einen Winkelbereich von  $30^\circ$ -  $90^\circ$ . Kurve (a) zeigt eine Beschichtung auf MgO (100) bei niedrigem Strom (0,5 A) bei einer Beschichtungszeit von 30 Minuten, während bei der Kurve (b) bei gleichen Bedingungen auf MgO (111) beschichtet wurde. Beide VN-Schichten weisen eine jeweils wie das Substrat orientierte Struktur auf MgO (100) bzw. auf MgO (111) auf. Es konnten keine anderen Orientierungen detektiert werden.

### 6.3.3 Zweilagenschichtsysteme

Mit den nun feststehenden Beschichtungsparametern wurden in der Beschichtungsserie 2 Zweilagenschichten (MgO/TiN/VN) mit einer Einzellagendicke von ca. 0,3-0,4  $\mu\text{m}$  beschichtet. Abb.6- 12 stellt die Röntgenbeugungsspektren von Einlagen- sowie Zweilagenschichten auf MgO (100) dar.

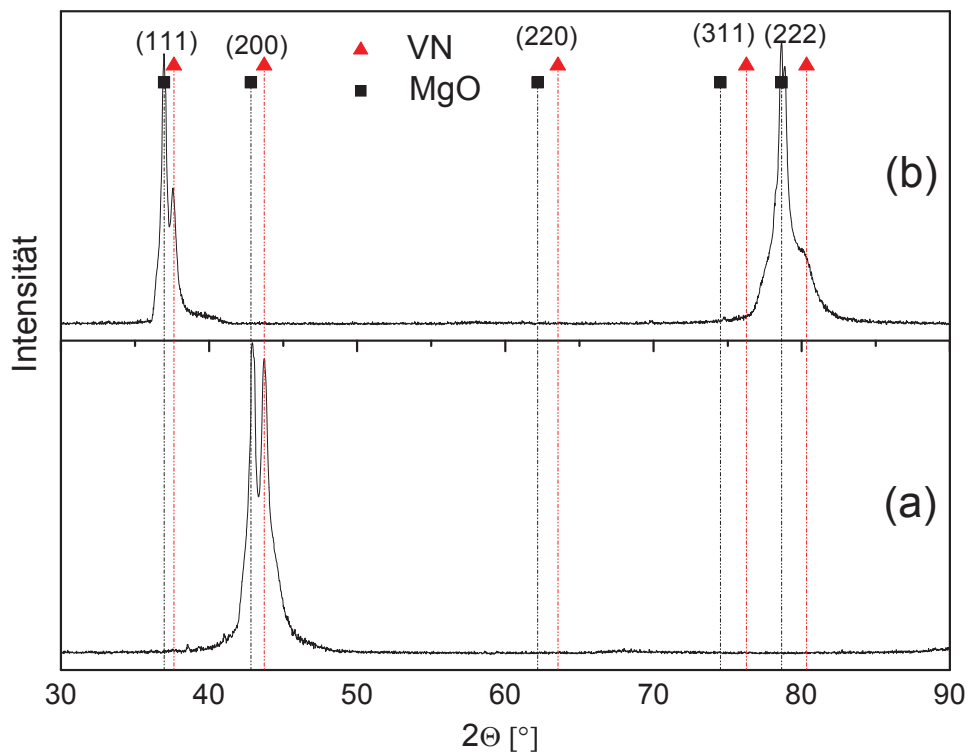


Abb.6- 11: Röntgenbeugungsspektren der VN-Schichten der 2. Beschichtungsserie (Beschichtungszeit: 30 Minuten): (a) auf MgO (100), 0,5 A, (b) auf MgO (111) 0,5 A.

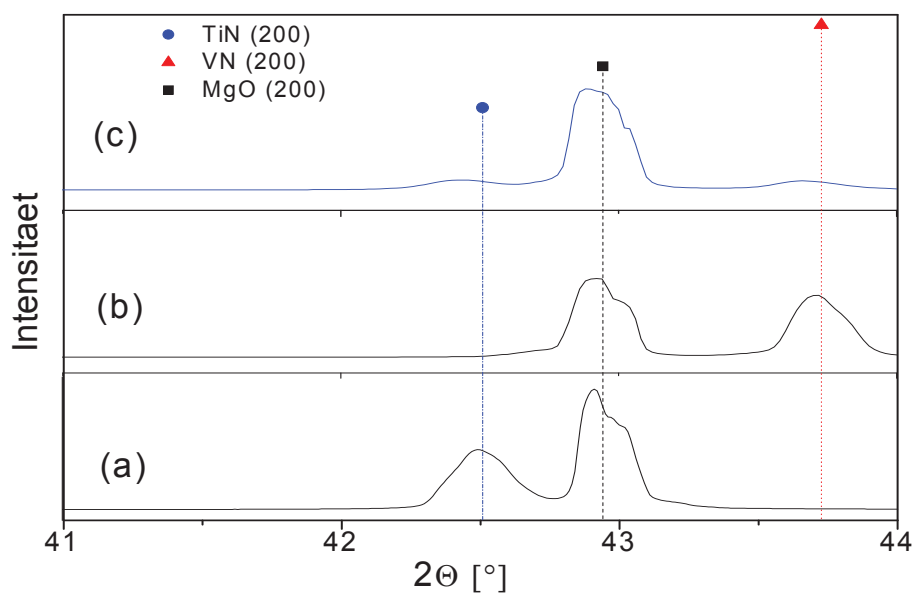


Abb.6- 12: Gegenüberstellung der Röntgenbeugungsspektren von Einlagen- und Zweilagenschichten auf MgO (100). (a) TiN (b) VN\* (c) Zweilagenschicht\* (\*...Beschichtungsserie 2).

Zum Vergleich der Qualität der Zweilagenschicht sind als Spektrum (a) bzw. (b) die jeweiligen Referenzschichten TiN und VN angegeben. Die Zweilagenschicht (c) zeigt deutliche Peaks an den jeweiligen Positionen von TiN (200) und VN (200).

Abb.6- 13 stellt die Röntgenbeugungsspektren von Einlagen- sowie Zweilagenschichten auf MgO (111) über einen Winkelbereich von  $2\theta = 35^\circ - 38^\circ$  dar. Verglichen mit dem XRD-Spektrum der auf MgO (100) aufgewachsenen Zweilagenschicht, weist die Kurve (c) keine scharfen Peaks der TiN bzw. VN-Schicht auf.

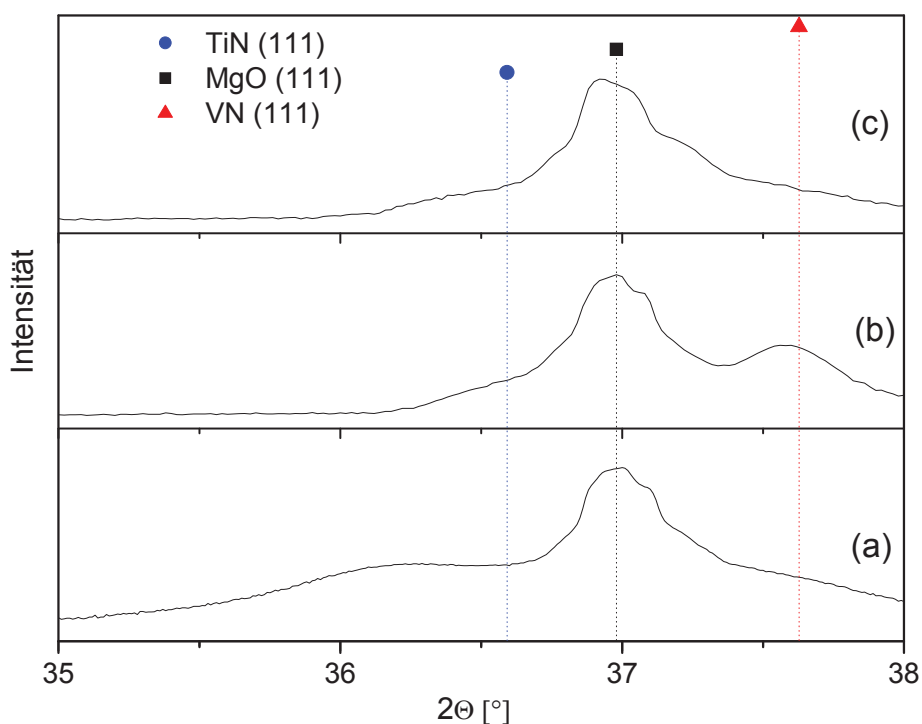


Abb.6- 13: Gegenüberstellung der Röntgenbeugungsspektren von Einlagen- und Zweilagenschichten auf MgO (111). (a) TiN (b) VN\* (c) Zweilagenschicht\* (\*...Beschichtungsserie 2).

Aus den vorangegangenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass bei möglichst langsamem Aufwachsen der Schicht (0,5 Å), ohne Irritation der Substratoberfläche (ohne Ionenätzen) und bei Beschichtungszeiten von 60 Minuten für TiN und 30 Minuten für VN-Schichten insbesondere auf MgO (100) Substraten aber auch im Speziellen bei VN auf MgO (111) Substraten gute Qualitäten von epitaktischen

Schichten erzeugt werden können. Aus diesem Grund wurden für die Herstellung von den im folgenden besprochenen Schichten eben diese Parameter verwendet. Bei keiner weiteren Angabe von Beschichtungsparametern betrug der Strom somit 0,5 A, bzw. wurde kein Ionenätzprozess zur Vorbehandlung verwendet.

## 6.4 Charakterisierung der Textur

Die Orientierung der abgeschiedenen TiN- bzw. VN-Schichten wurde durch die Messung von Polfiguren weiter charakterisiert, welche durch Elektronenrückstreuungsdiffraktion (EBSD) im Rasterelektronenmikroskop erhalten wurden.

### 6.4.1 Charakterisierung der TiN-Querbruchfläche mittels EBSD

Zu Beginn wurde die Querbruchfläche einer TiN-Schicht auf MgO (100) mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskop (Zeiss EVO 50) analysiert, um Aufschluss über das Aufwuchsverhalten vom Substrat weg über die gesamte Schichtdicke zu erlangen. Weiters wurden EBSD Analysen durchgeführt, um Informationen über die Kristallorientierung der Schicht vom Substrat bis zur Schichtoberfläche zu erhalten. Da die untersuchte Schichtdicke sehr gering war ( $\sim 0,7 \mu\text{m}$ ) und die Auflösungsgrenze des Elektronenmikroskopes auch durch die schlechte Leitfähigkeit des MgO-Substrates schnell erreicht wurde, konnte lediglich ein grober Punktraster für die EBSD Messungen mit einer Schrittweite von 80 nm vermessen werden. Die schematische Darstellung dieses Rasters ist in Abb.6- 14 dargestellt.

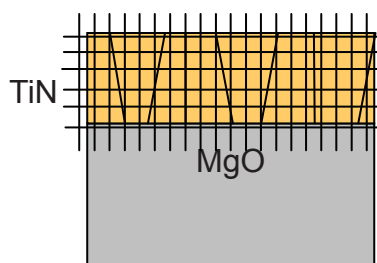


Abb.6- 14: Schematische Darstellung des Punktrasters über die Querbruchfläche.



Im Fall von stängelförmig aufwachsenden TiN-Körnern gleicher Orientierung sollen mit dieser Methode Korngrenzen sichtbar gemacht werden können.

Abb.6- 15 stellt die REM-Aufnahme bzw. (100)-Polfigur der Querbruchfläche einer TiN-Schicht auf MgO (100) abgeschieden bei einem Strom von 1 A, ohne Ionenätzen dar.

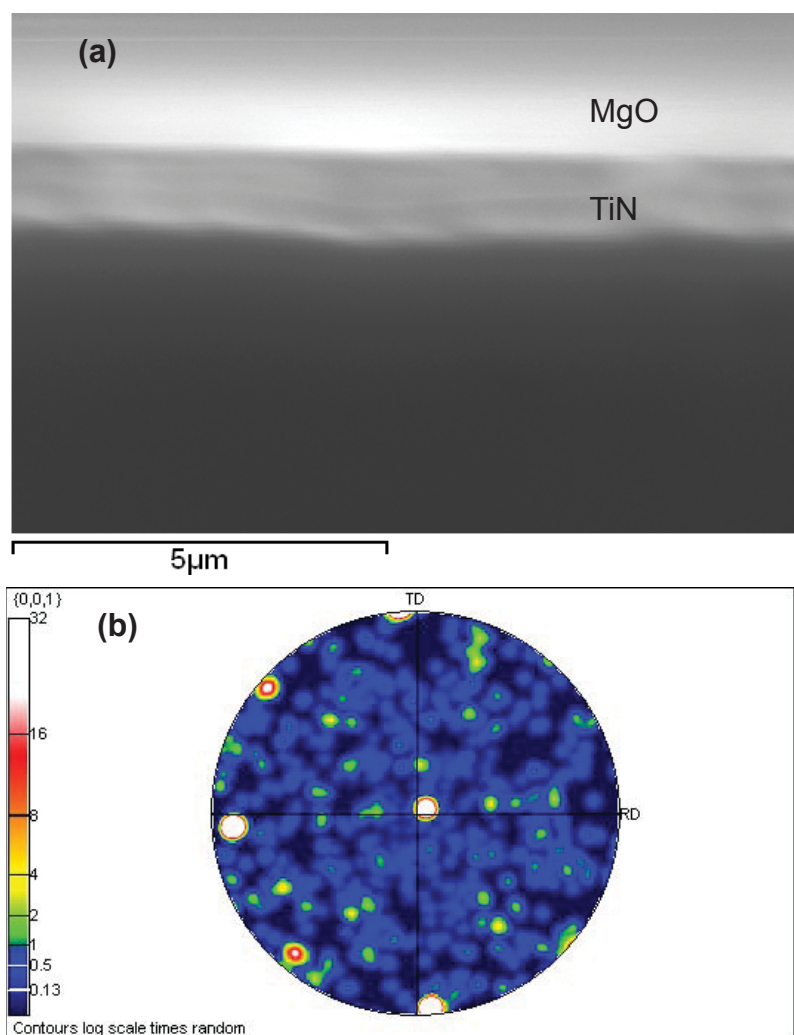


Abb.6- 15: (a) REM-Aufnahme bzw. (b) (100)-Polfigur der Querbruchfläche einer TiN-Schicht auf MgO (100) abgeschieden bei 1 A , ohne Ionenätzen

Aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit konnte bei der REM-Aufnahme der TiN-Querbruchfläche nur eine schlechte Auflösung erzielt werden. Die dargestellten, hell erscheinenden Pole der Polfigur (Abb.6- 15) stellen die (100)-Reflexe der kubisch flächenzentrierten TiN-Schicht dar. Die unterschiedlichen Farben nach der Farbskala links im Bild beschreiben die Intensität der Reflexe. Es zeigt sich eine Querbruchfläche mit dominanter (100)-Orientierung aber auch vielen anders

orientierten Reflexen. Solche Misorientierungen können nicht nur auf unterschiedliche Gitterorientierungen, sondern auch auf die geringe Bildauflösung aufgrund der schlechten elektrischen Leitfähigkeit zurückzuführen sein.

Deshalb wurde die TiN-Schicht 20 Sekunden lang mit Gold besputtert, um die elektrische Leitfähigkeit zu verbessern. Abb.6- 16 zeigt die REM-Aufnahme bzw. (100)-Polfigur der Querbruchfläche derselben Probe mit vorangegangener Gold-Beschichtung.

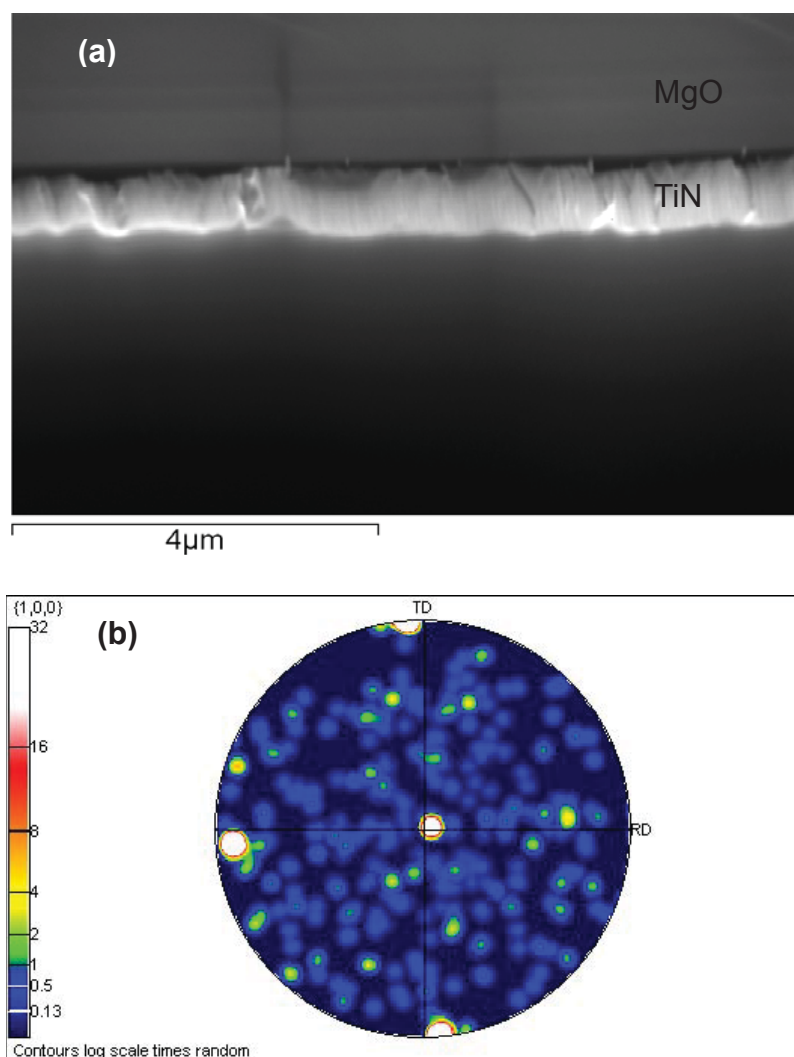


Abb.6- 16: (a) REM-Aufnahme bzw. (b) (100)-Polfigur der Querbruchfläche einer TiN-Schicht auf MgO(100) abgeschieden bei 1 A , ohne Ionenätzen, mit Gold besputtert.

Verglichen mit der REM-Aufnahme bzw. der (100)-Polfigur der TiN-Schicht ohne Gold-Beschichtung, weist die REM-Aufnahme der mit Gold besputterten TiN-Schicht eine bessere Bildauflösung auf. Auch die Intensität der Missorientierungen ist relativ gering, eine deutliche (100) Vorzugsorientierung ist sichtbar.

## 6.4.2 Charakterisierung der Schichtoberfläche

### 6.4.2.1 EBSD-Oberflächenanalysen mit dem Rasterelektronenmikroskop

Im Weiteren wurden die Oberflächen von TiN- und VN-Schichten abgeschieden auf MgO (100) bzw. MgO (111) ebenfalls mit Hilfe der EBSD-Analyse charakterisiert. In diesen Fall wurde eine Oberfläche von insgesamt  $850 \mu\text{m}^2$  mit einer Schrittweite von ca. 400 nm untersucht. Die schematische Darstellung dieser Methode ist in Abb.6- 17 dargestellt. Die unterschiedlichen Kreise zeigen die Daraufrsicht auf unterschiedliche an die Schichtoberfläche wachsende Körner mit Korngrenzen.

Schichtoberfläche

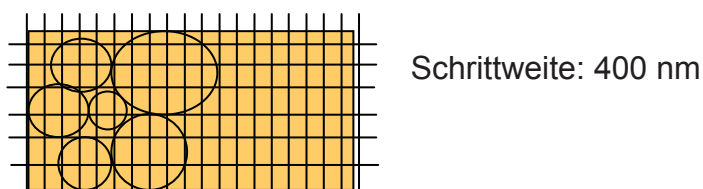


Abb.6- 17: Schematische Darstellung des Oberflächenrasters über die Schichtoberfläche.

Abb.6- 18 zeigt die (100)-Polfigur sowie die Missorientierungsdarstellung der Oberfläche von einer TiN-Schicht abgeschieden auf MgO (100). Abb. 6-18.a zeigt die Qualität jedes gemessenen Punktes (hell – gute Qualität, dunkel – schlechte Qualität) sowie in Farben detektierte missorientierte Bereiche. Es lässt sich eine klare (100)-orientierte TiN-Schicht auf MgO (100) (siehe Abb. 6-18.b) mit einer geringen Anzahl an Missorientierungen erkennen. Aus der Missorientierungsdarstellung (Abb. 6-18.c) ist zu erkennen, dass die meisten Missorientierungen bis zu einem Winkel von 3 Grad vorliegen, welche vermutlich als Einzelne leicht verkippte in [001] Richtung wachsender Körner identifiziert werden können. Die Missorientierung bei 45 Grad weist auf einen geringfügigen Anteil von (220)-orientierten Körner hin.

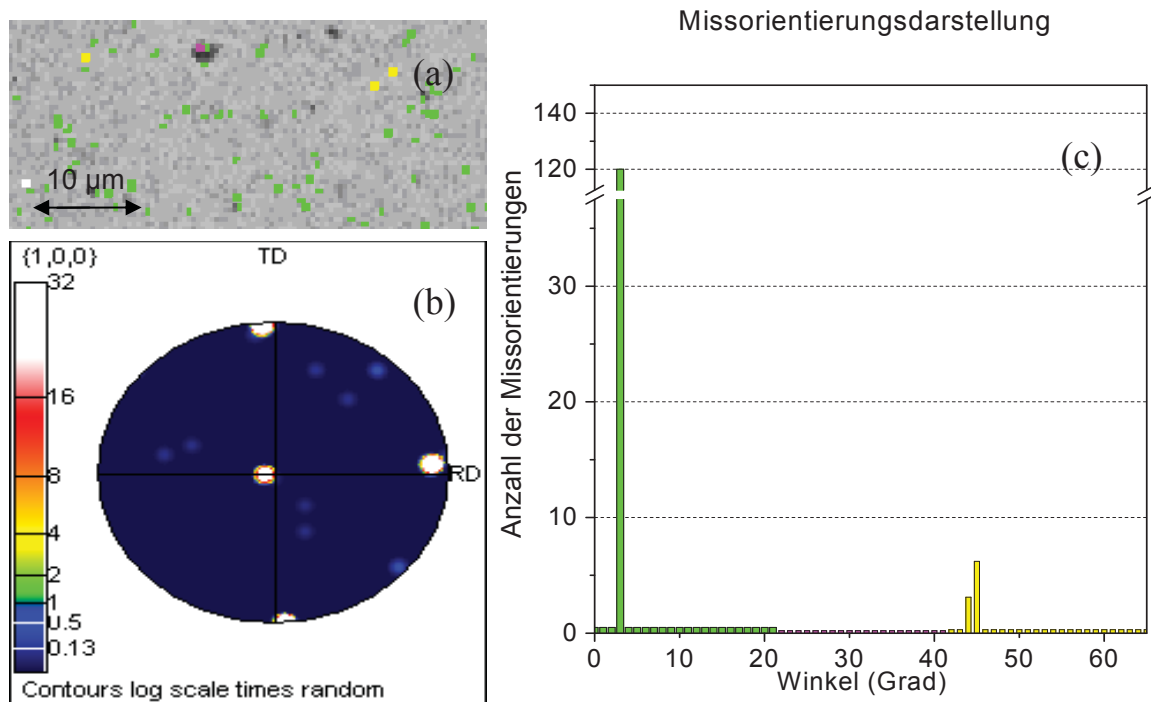


Abb.6- 18: (a) Qualitätspattern der EBSD-Messung (grau) mit Markierung der unterschiedlich orientierten Bereiche (Farben), (b) (100)-Polfigur, (c) die Missorientierungsdarstellung einer TiN-Schicht auf MgO (100).

Die Oberflächenanalyse der TiN-Schicht abgeschieden auf MgO (111) ist in Abb.6- 19 dargestellt. In Abb.6- 19.a konnten relativ viele Bereiche mit Missorientierung analysiert werden. Die (100)-Polfigur zeigt jedoch eine eindeutige (111)-Orientierung der TiN-Schicht abgeschieden auf MgO (111) an (Abb.6- 19.b). Es wurde wiederum eine hohe Anzahl an Missorientierungen bei 3 Grad bzw. bei 45 Grad detektiert (vergleiche mit Abb.6- 18).

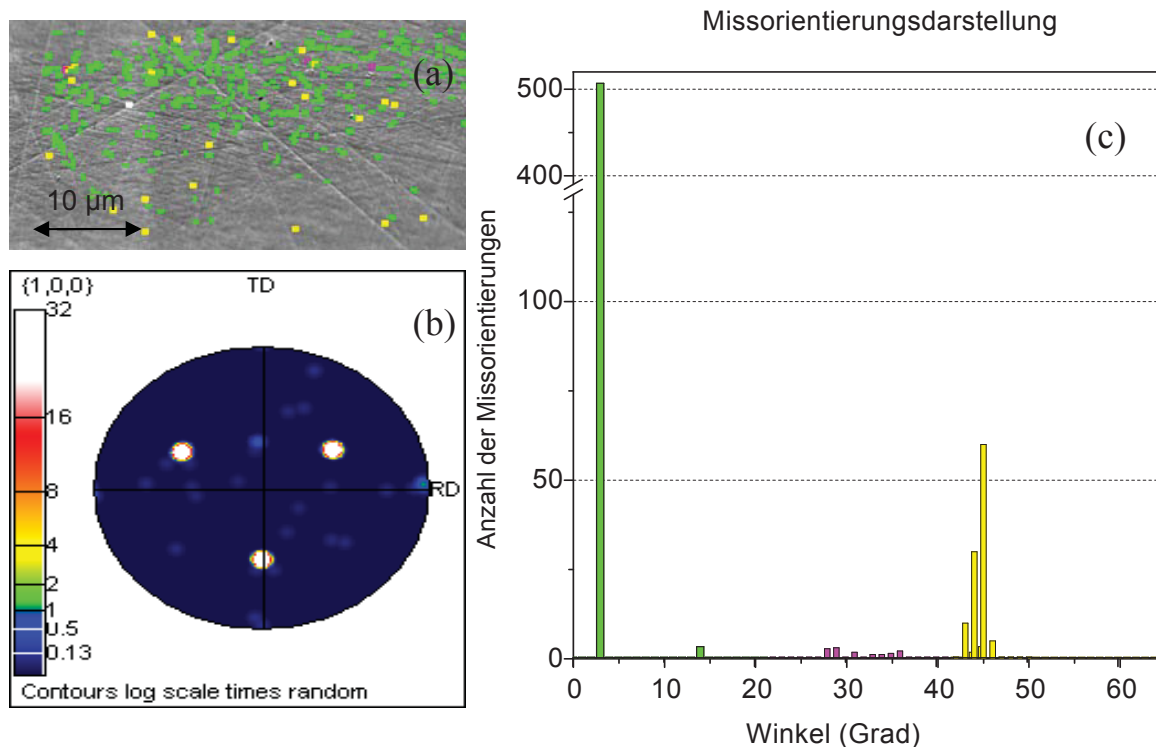


Abb.6- 19: (a) REM Oberflächenaufnahme mit Markierung der unterschiedlich orientierten Bereiche (Farben), (b) (100)-Polfigur, (c) Missorientierungsdarstellung der TiN-Schicht auf MgO(111).

Die VN-Schicht abgeschieden auf MgO (100) wird in Abb.6- 20 dargestellt. Diese Schicht entstammt der Beschichtungsserie 1, somit war die Beschichtungszeit 60 Minuten und die damit erzielte Schichtdicke groß mit 0,95 µm. Abb.6- 20.a zeigt wiederum das Qualitätspattern der einzelnen gemessenen Punkte mit den überlagerten Punkten der Missorientierung der unterschiedlichen Bereiche. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Vergleich mit den zuvor diskutierten TiN-Analysen in diesem Fall viel mehr Punkte unterschiedlichster Orientierungen detektiert wurden. Die (100)-Polfigur (Abb.6- 20.b) zeigt, dass auf der VN-Schichtoberfläche nicht nur die (200)-orientierten VN-Körner, sondern auch (111)-orientierte VN-Körner dominant vorliegen. Das Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Röntgenbeugungsspektren der VN-Schicht (vergleiche Abb.6-10). Bei 3 Grad liegt eine hohe Anzahl von Missorientierung vor, welche wiederum als leicht verkippte wachsende stängelförmige VN-Körner identifiziert werden können. Die größte Anzahl der Missorientierung bei 60 Grad entspricht genau den (111)-orientierten VN-Körnern, was das Auftreten der (111)-Orientierung auf der VN-Schichtoberfläche wiederum

bestätigt.

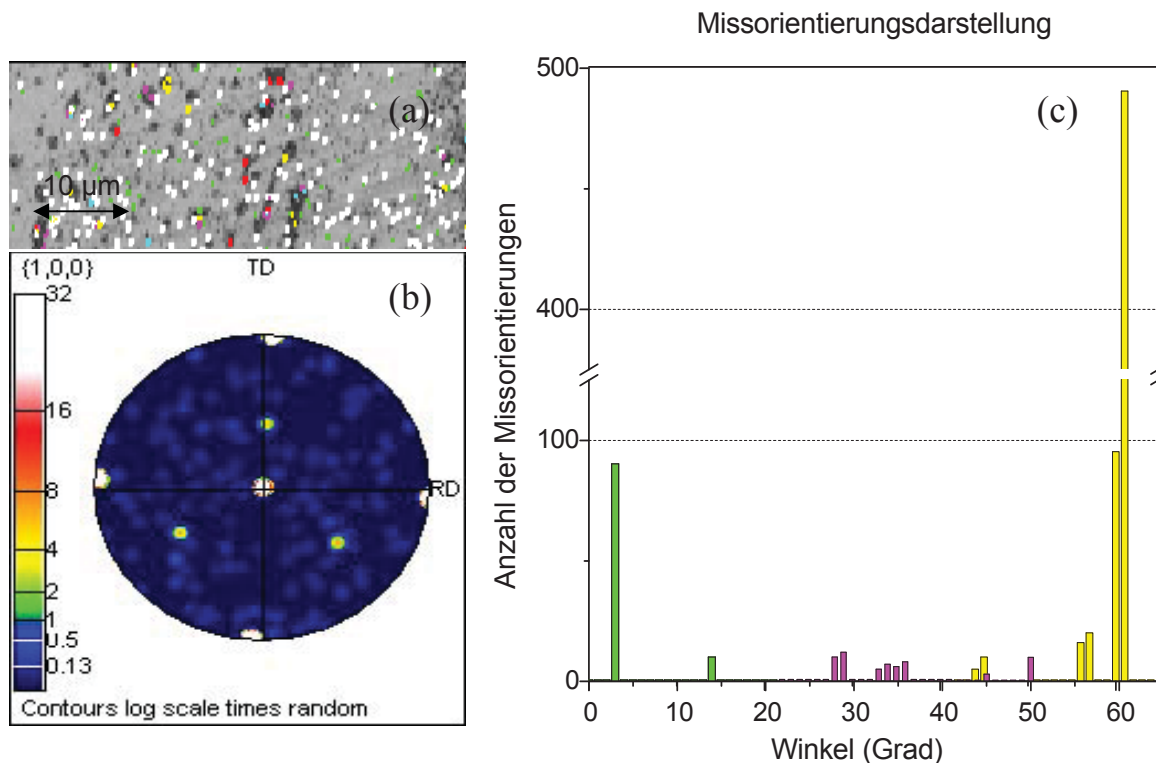


Abb.6- 20: (a) Qualitätspattern der EBSD-Messung (grau) mit Markierung der unterschiedlich orientierten Bereiche (Farben), (b) (100)-Polfigur, (c) die Missorientierungsdarstellung einer VN-Schicht auf MgO (100). (Beschichtungsserie 1)

Die Darstellung der Missorientierungen als Punkte an der Schichtoberfläche in Abb.6-21.a zeigt einen sehr hohen Anteil an unterschiedlichsten Orientierungen. Die (100)-Polfigur (Abb. 6-21.b) sowie die Missorientierungsdarstellung (c) der Oberfläche von VN-Schicht auf MgO (111) bestätigen den gestörten Schichtaufbau. Die drei inmitten der Polfigur verteilten Pole mit hoher Intensität (Abb. 6-21.b) deuten auf dominant (111)-orientierte Körner hin. Die Pole mit niedriger Intensität am Umfang bzw. innerhalb der Polfigur deuten auf (100) orientierte Körner hin. Die meisten Missorientierungen (Abb. 6-21.c) sind wiederum bei 3 Grad, 45 Grad und 60 Grad zu finden, was wiederum auf (220)-orientierte bzw. (111)-orientierte VN-Körner hinweist.

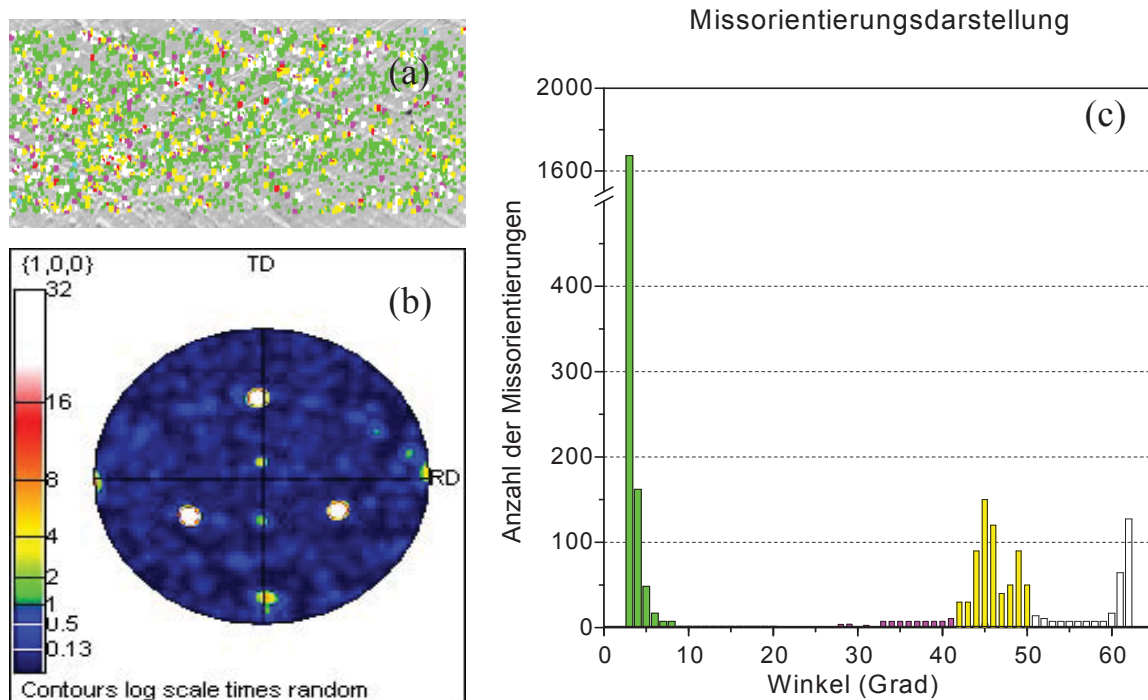


Abb.6- 21: a) Qualitätspattern der EBSD-Messung (grau) mit Markierung der unterschiedlich orientierten Bereiche (Farben), (b) (100)-Polfigur, (c) die Missorientierungsdarstellung einer VN-Schicht auf MgO (111). (Beschichtungsserie 1)

#### 6.4.2.2 EBSD-Analysen mit dem Feldemissionsrasterelektronenmikroskop

Um eine bessere Aussage über die Orientierung der TiN-, VN- bzw. Zweilagenschichtoberflächen treffen zu können, wurde im Weiteren das Feldemissionsrasterelektronenmikroskop (FE REM) eingesetzt. Damit konnte eine höhere Auflösung (Messbereich:  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ , Schrittweite:  $0,03\ \mu\text{m}$ ) erzielt werden. Abb.6- 22 zeigt ein Übersichtsbild der Orientierungen an der Schichtoberfläche (EBSD-Aufnahme) und die (100)- bzw. (111)-Polfiguren der TiN-Schicht abgeschieden auf MgO (100) bzw. MgO (111). In Abbildung 6-22.a ist eine TiN-Schicht abgeschieden auf MgO (100) und in Abb.6- 22.b auf MgO (111) dargestellt. Abbildung 6-22.a zeigt einen einfarbigen Bereich über die gesamte untersuchte Oberfläche, was einer gleichen Orientierung der wachsenden Körner entspricht. Die dunklen Stellen an der oberen, rechten Seite sind nicht identifizierte Bereiche. Aus den Polfiguren (Abb. 6-22.c) kann auf eine perfekte (100)-Orientierung des wachsenden TiN auf MgO (100) geschlossen werden. Hingegen lässt die Abb. 6-22.b mehrere Bereiche mit



verschiedenen Farben erkennen. Diese Missorientierungen sind hauptsächlich auf Oberflächenunebenheiten (z.B. Kratzer) bzw. Schmutz an der Oberfläche zurückzuführen (vgl. Kap. 6.2) und entstehen damit durch die Ablenkung bzw. diffusen Streuung des reflektierten Röntgenstrahles. Auch die Polfiguren (Abb. 6-22.d) der TiN-Schicht auf MgO (111) zeigt einen Anteil an Missorientierungen.

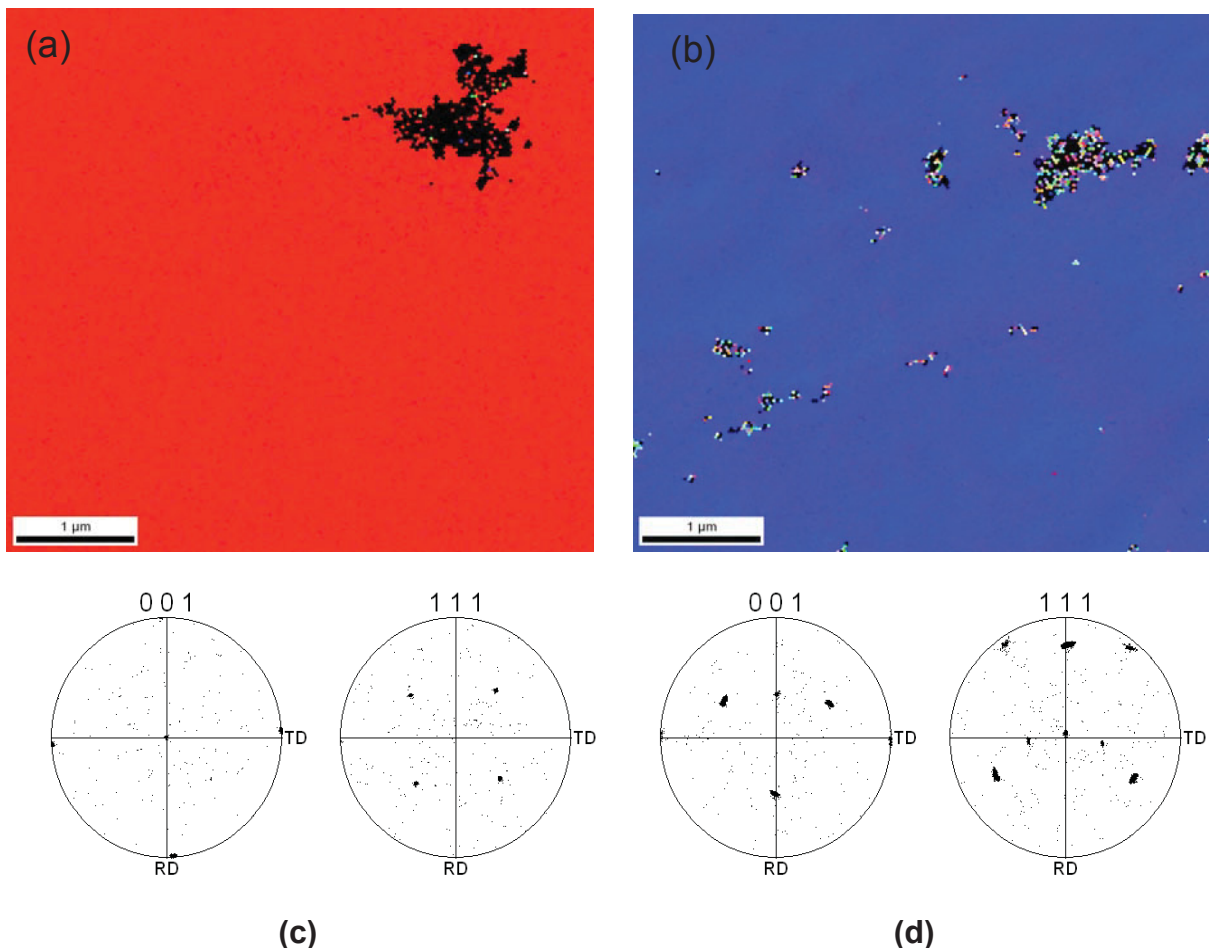


Abb.6- 22: (a, b) EBSD-Aufnahmen, (c, d) (100)- bzw. (111)- Polfiguren der TiN-Schichten abgeschieden auf MgO (100) bzw. MgO (111).

Abb.6- 23 zeigt die EBSD-Aufnahmen und (100)- bzw. (111)-Polfiguren der VN-Schichten abgeschieden auf MgO (100) bzw. MgO (111). Die Beschichtung entstammt wiederum der Beschichtungsserie 1 und hat damit eine Schichtdicke von  $\sim 0,95 \mu\text{m}$ . Abb. 6-23.a stellt die ebenfalls stark dominante (100) Orientierung der VN-Schichtoberfläche auf MgO (100) dar. Verglichen mit der Polfigur der auf MgO (100) aufgewachsenen TiN-Schicht, weist die Polfigur der VN-Schicht neben scharfen (100) Polen weitere Pole auf. Im Weiteren ist ersichtlich, dass die VN-Schicht auf MgO (111) verschiedene Farben und somit missorientierte Bereiche auf der Oberfläche

aufweist. Die EBSD Aufnahme zeigt jedoch deutlich die (111) epitaktische Orientierung (in blau). Wie schon zuvor dargestellt, tritt bei diesem Schichtsystem eine weitere Orientierung (lt. Röntgenographischen Untersuchungen in Kapitel 6.3.2 (100)) auf, welche in diesen EBSD Aufnahmen an der Oberfläche deutlich sichtbar ist.

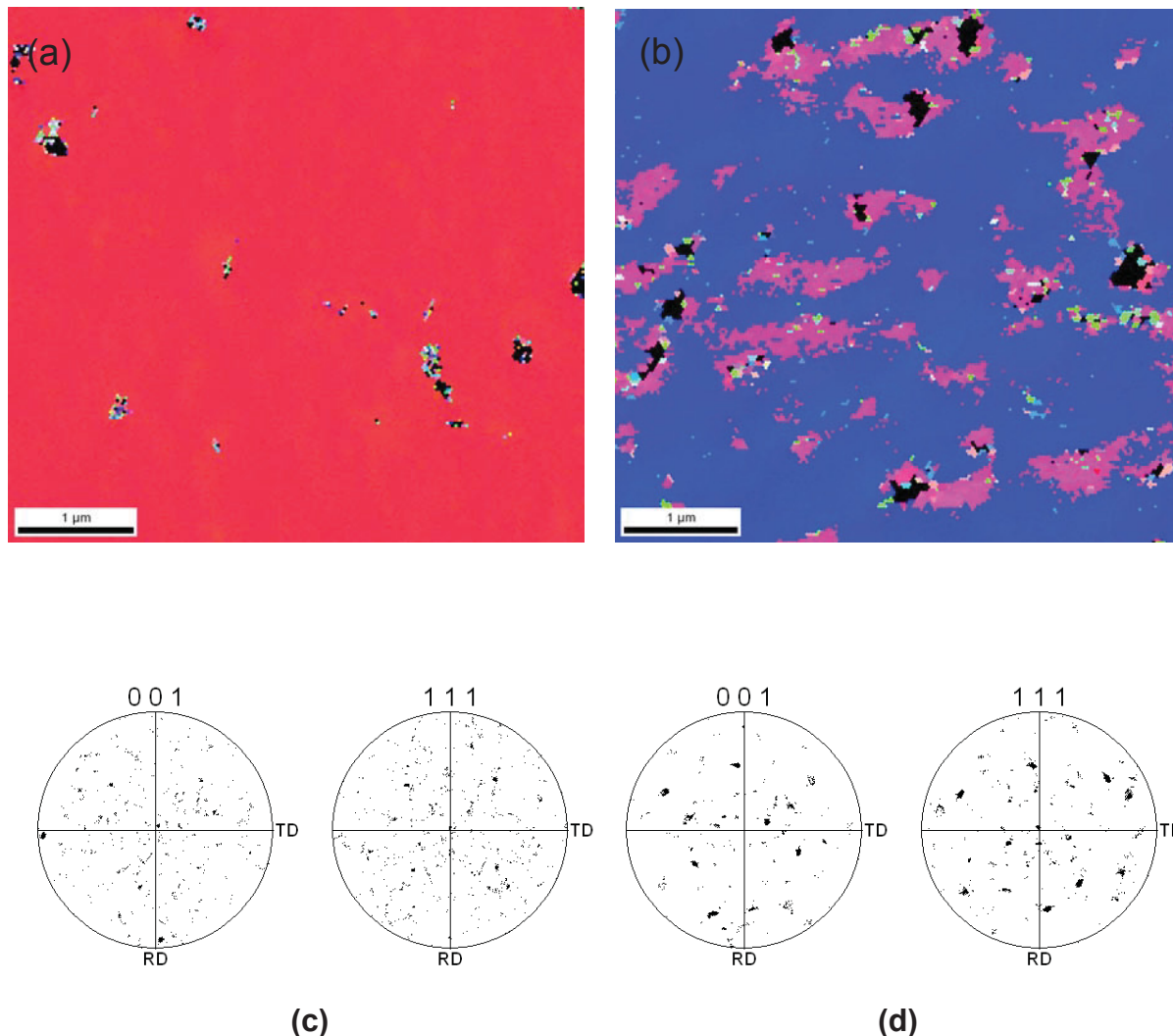


Abb.6- 23: (a, b) EBSD-Aufnahmen, (c, d) (100)- und (111)- Polfiguren von VN-Schichten abgeschieden auf MgO (100) bzw. MgO (111) (Beschichtungsserie 1).

Im Weiteren wurde die Schichtoberfläche der Zweilagenschicht auf den MgO (100) orientierten Substraten mit Hilfe vom FE REM analysiert. Abb.6- 24 zeigt eine TiN/VN-Zweilagenschicht mit einer Beschichtungszeit pro Lage von jeweils 30 Minuten (Beschichtungsserie 1). Es liegen neben den roten Bereichen, welche der (100)-Orientierung der wachsenden Körner entspricht, noch anders farbige Bereiche vor. Diese Bereiche zeigen wiederum Missorientierungen auf der VN-Schichtoberfläche, welche auch hier entweder auf die hohe Schichtdicke (0,7  $\mu\text{m}$ )

bzw. in jedem Fall auf eine Nukleation anders orientierter Keime an der Substratoberfläche oder in oberflächennahen Bereichen zurückzuführen ist.

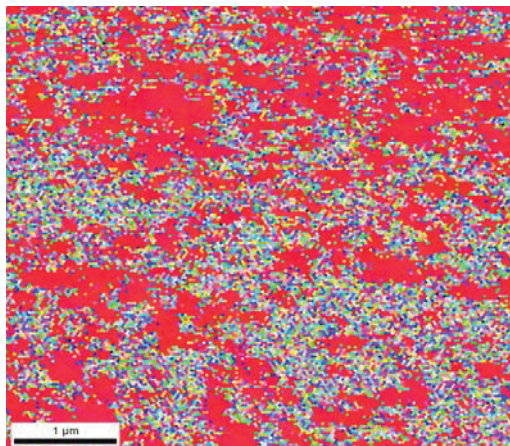


Abb.6- 24: (a) EBSD-Aufnahme der VN-Schichtoberfläche von TiN/VN-Zweilagenschichten auf MgO (100). Die Schicht entstammt der Beschichtungsserie 1.

Aus den vorangegangenen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die TiN-Schichten auf MgO (100) bzw. auf MgO (111) unter den angegebenen Beschichtungsparametern epitaktisch wachsen können. Die Missorientierungen sind zum großen Teil auf Korngrenzen und Oberflächenrauheiten zurückzuführen. Hingegen wachsen die vergleichsweise dicken VN-Schichten auf MgO (100) bzw. MgO (111) bei einer Beschichtungszeit von 60 Minuten nicht epitaktisch, sondern zeigen zumindest eine weitere Orientierung. Deswegen wurde bei der 2. Beschichtungsreihe, die im Weiteren zur transmissionselektronenmikroskopischen Analyse verwendet wurde, die Beschichtungszeit der VN-Schichten und der Zweilagenschicht verkürzt (siehe Tabelle 5-2), um zumindest den Effekt der erneuten Keimbildung der ja wie oben erwähnt bei zu dicken Schichten vorkommen kann ausschliessen zu können.

## 6.5 Transmissionselektronenmikroskopische Analysen

Die transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden zur Verifizierung der einkristallinen Struktur der TiN- und VN-Schichten bzw. der Zweilagenschichten verwendet. Mithilfe der Feinbereichsbeugung (FBB) wurde die Orientierung bzw. die Qualität der Epitaxie der Schichten und der Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht bestimmt.

### 6.5.1 Einlagenschichtsysteme

Abb.6- 25 zeigt eine Hellfeldaufnahme der TiN-Schicht abgeschieden auf MgO (100) sowie die Beugungsbilde des Substrats MgO (100), der Grenzfläche und der TiN-Schicht. Bei Betrachtung der Hellfeldaufnahme sieht man ein kontinuierliches, einkristallines Wachstum der TiN-Schichten auf dem MgO-Substrat. Bis zu der vorhandenen Schichtdicke kann kein Beginn von polykristallinem Wachstum festgestellt werden.

Aus den Beugungsaufnahmen, die mit einem Durchmesser der Selektorblende (FBB Blende) von 500 nm aufgenommen wurden, lässt sich die Orientierung der Schicht und des Substrats bestimmen. Bei Schichten auf dem (100)-orientierten MgO wurden Beugungsaufnahmen in [001] Zonenachse aufgenommen. Zum Ersten zeigen alle Beugungsbilder ein scharfes, punktförmiges Muster, was auf einen einkristallinen Messbereich schließen lässt. Die Vermessung der Abstände zwischen den einzelnen Reflexen und somit die Errechnung der Gitterabstände der jeweiligen Beugungsaufnahme zeigt dieselben Werte. Daraus ist zu erkennen, dass die auf MgO(100) abgeschiedene TiN-Schicht mit einer eindeutigen (100)-Orientierung wächst und sich perfekt an das Gitter von MgO anpasst.



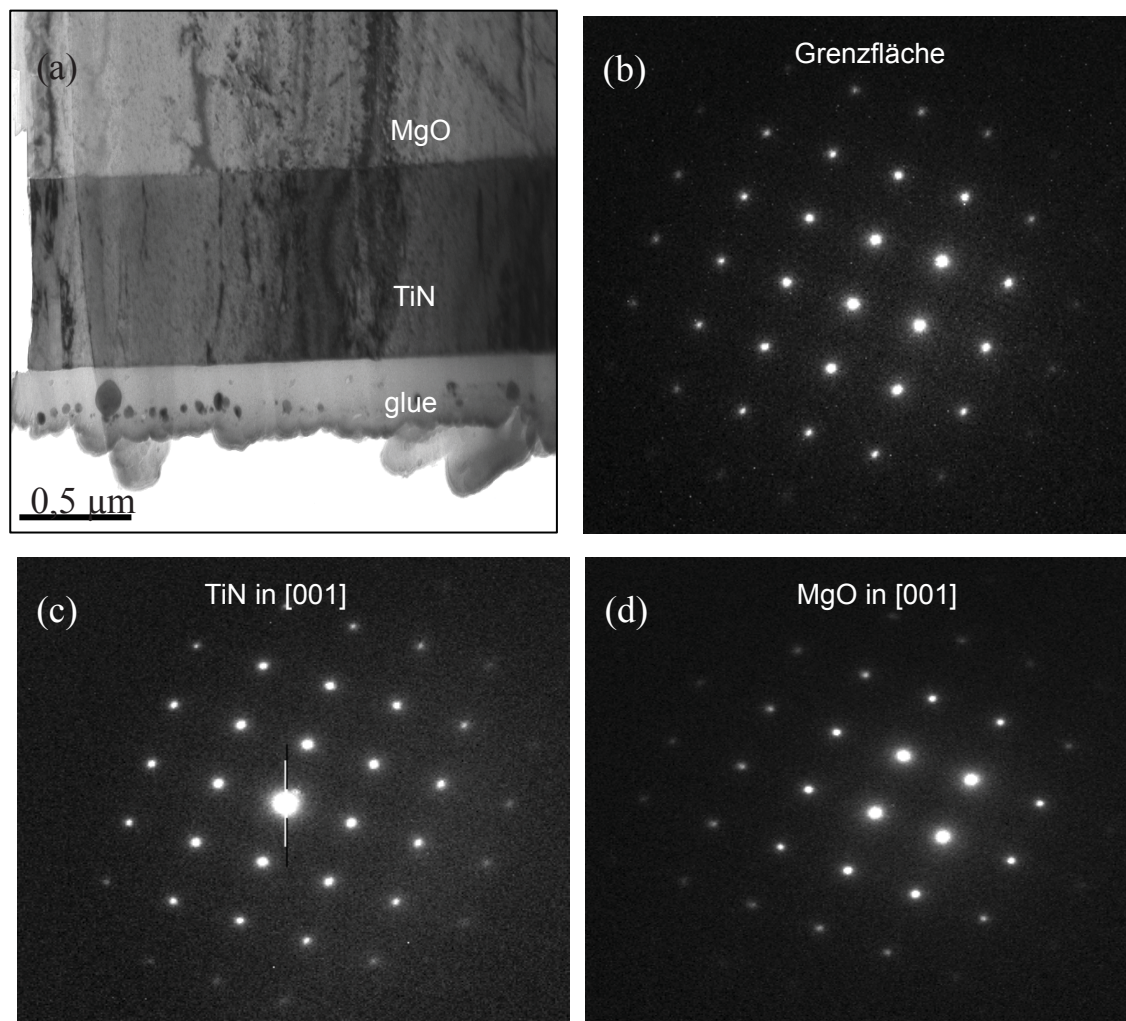


Abb.6- 25: (a) TEM-Hellfeldaufnahme und FBB-Bilder (b) der Grenzfläche, (c) der TiN-Schicht, (d) des MgO (100) Substrats.

Die Struktur der VN-Schicht abgeschieden auf MgO (100) wird in Abb.6- 26 dargestellt. Diese VN-Schicht entstammt der 2. Beschichtungsserie, wodurch eine dünne (0,6  $\mu\text{m}$ ) epitaktische VN-Schicht auf MgO (100) erzeugt wurde. In der Hellfeldaufnahme (Abb 6-26.a) bzw. Dunkelfeldaufnahme (Abb.6- 26.b) können Versetzungen, die in der Dunkelfeldaufnahme als weisse Linien bezeichnet werden, erkannt werden. Solche Versetzungen entstehen aufgrund der Gitterfehlpassung und erstrecken sich entlang der Schichtwachstumsrichtung. Verglichen mit dem Misfit zwischen MgO und TiN von nur 0,7 %, weist der Misfit zwischen MgO und VN 1,9 % auf. Dies verursacht mehrere Misfit-Versetzungen, um die erhöhte Verzerrungsspannung zu kompensieren. Die Beugungsaufnahmen von MgO (Abb 6-26.c) und VN (Abb. 6-26.d) zeigen gleiches Muster und gleiche Gitterabstände, wodurch wiederum ein epitaktisches Wachstum der VN-Schicht auf MgO (100) bestätigt wird.

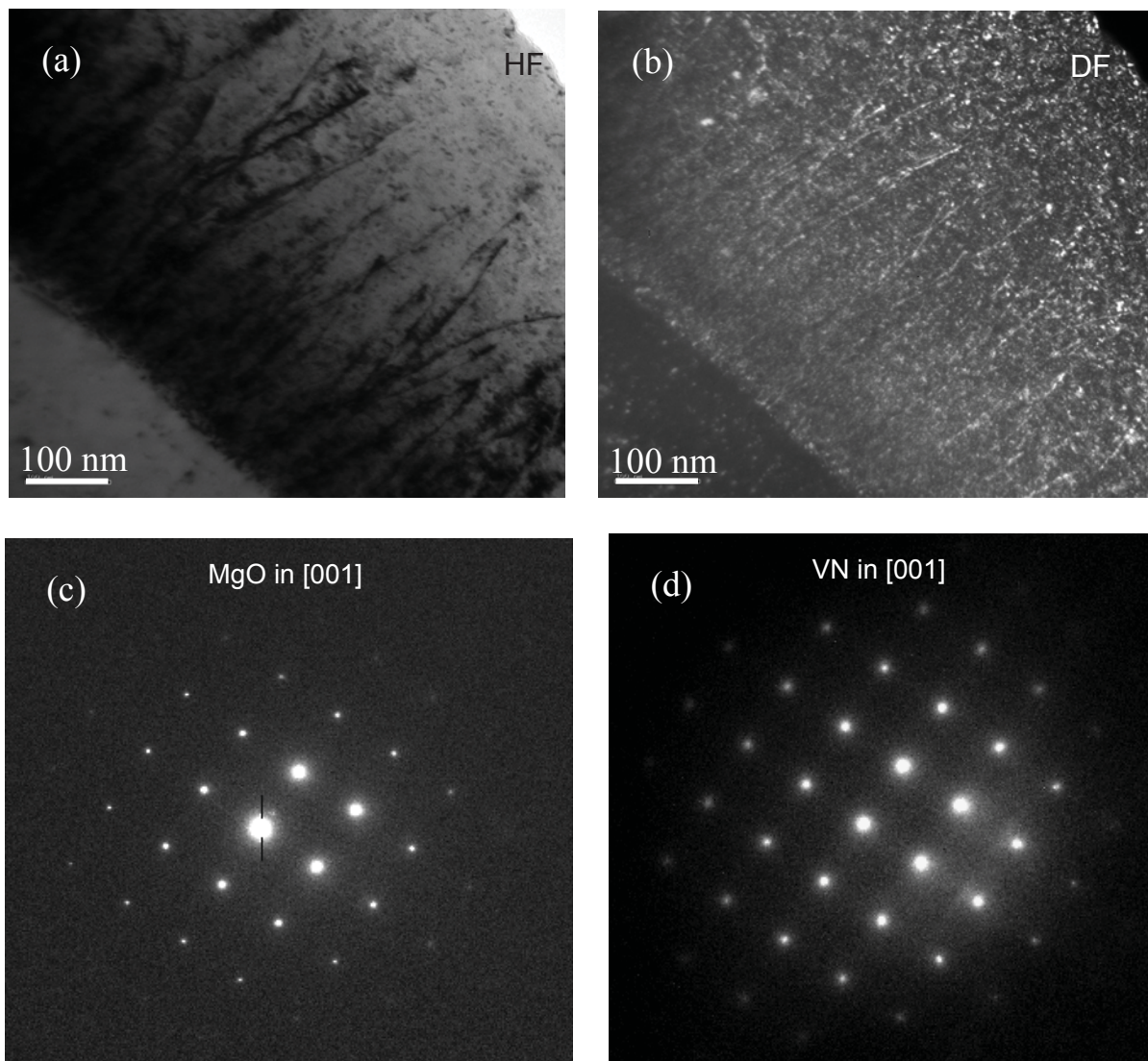


Abb.6- 26: (a) TEM Hellfeldaufnahme(HF), (b) Dunkelfeldaufnahme (DF) und FBB-Bilder (c) des MgO (100) Substrats und (d) der VN-Schicht.

Abb.6- 27 zeigt die TEM-Hellfeldaufnahme, die TEM-Dunkelfeldaufnahme bzw. die FBB-Bilder der VN-Schicht abgeschieden auf MgO (111). Die TEM-Aufnahmen zeigen, dass mehrere VN-Körner epitaktisch aufwachsen. Es bilden sich Versetzungen zum Kompensieren der Verzerrungsspannung aus, welche durch rote Pfeile gekennzeichnet sind. Es konnte auch hier in den einzelnen sich bildenden Stängeln epitaktisches Wachstum nachgewiesen werden. Beim (111)-orientierten MgO wurde die Probe in [110]-Zonenachse gekippt. Durch die dargestellten Beugungsaufnahmen wird bestätigt, dass die VN-Schicht mit der gleichen Orientierung des Substrats epitaktisch weiter aufwächst.



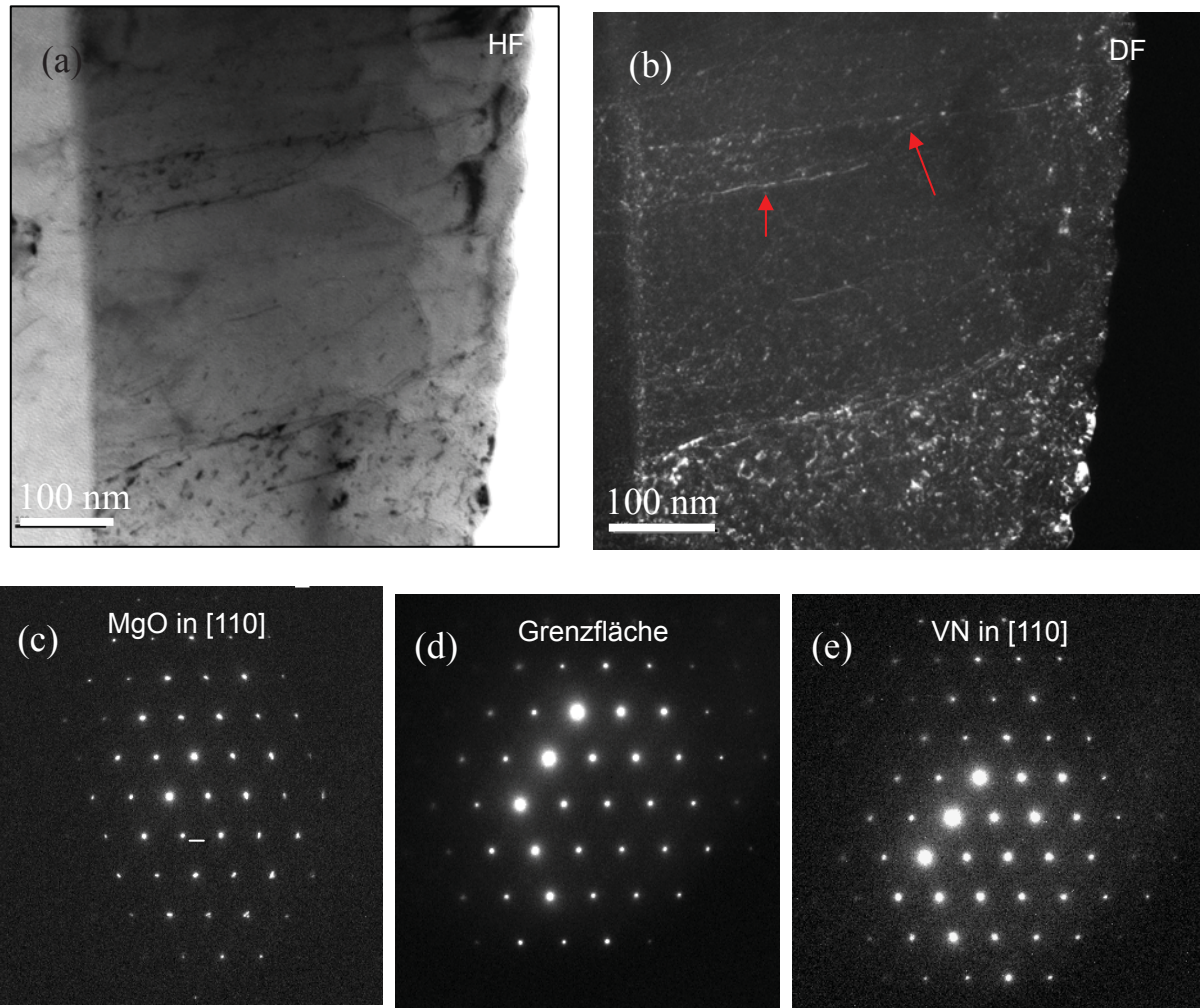


Abb.6- 27: (a) TEM Hellfeldaufnahme (HF), (b) Dunkelfeldaufnahme(DF) und FBB-Bilder von (c) MgO (111), (d) der Grenzfläche und der (e) VN-Schicht.



## 6.5.2 Zweilagenschichtsysteme

Im Weiteren wurde das Aufwuchsverhalten der Zweilagenschichten auf MgO (100) von beiden Beschichtungsserien, d.h. mit unterschiedlichen Schichtdicken, analysiert. Bei den Zweilagenschichten wurde zusätzlich die Grenzfläche zwischen TiN und VN untersucht, um eine Aussage über das epitaktische Aufwachsen von VN auf TiN treffen zu können.

Abb.6- 28.a und b zeigen TEM-Hellfeldaufnahmen bei unterschiedlichen Vergrößerungen der Zweilagenschicht der 1. Beschichtungsserie. Die Beschichtung erfolgte mit einer Beschichtungszeit je Lage von 30 Minuten. Zwischen Substrat und TiN als erster Lage ist ein grauer Bereich erkennbar. An das Substrat schließt unmittelbar eine schmale Schicht von wenigen 10 nm an, welche durch rote Pfeile in der TEM-Hellfeldaufnahme angezeigt wird. Die elementare Zusammensetzung zeigt, dass diese Schicht hauptsächlich aus Ti besteht, aber auch V konnte detektiert werden. Die Ursache dieser ungewollten Zwischenschicht ist vermutlich das Sputterreinigen der beiden gleichzeitig im Rezipienten eingebauten Targets vor der Beschichtung. Auf dieser Grenzfläche beginnen die TiN-Körner mit verschiedenen Orientierungen zu wachsen. Aufgrund der daraus entstehenden schlechten Gitteranpassung mit dem MgO-Substrat bildet das TiN eine Stängelstruktur aus. Es ist ersichtlich, dass bei gleicher Beschichtungszeit die VN-Schicht eine höhere Schichtdicke aufweist. Auch die Grenzfläche von TiN und VN (blaue gestrichelte Linie) zeigt einen gestörten Strukturaufbau mit einzeln wachsenden Körnern. Das FBB-Bild (Abb.6- 28.c) wurde von der Grenzfläche zwischen dem TiN Korn und dem VN Korn (Siehe Abb.6- 28.b) aufgenommen. Das Beugungsbild zeigt eine gute Überlappung, der Reflexe, was auf ein epitaktisches Wachstum des VN Kornes auf dem TiN Korn hinweist. Das Auftreten weiterer Beugungspunkte (Satelliten, Abb.6- 28.c, rote Ellipse), deutet auf anders orientierte Körner neben dem TiN bzw. VN Korn hin, welche im äußeren Bereich aufgrund der großen Blende im Feinbeugungsbild mitgemessen wurden (vergleiche Abb.6- 28.b).

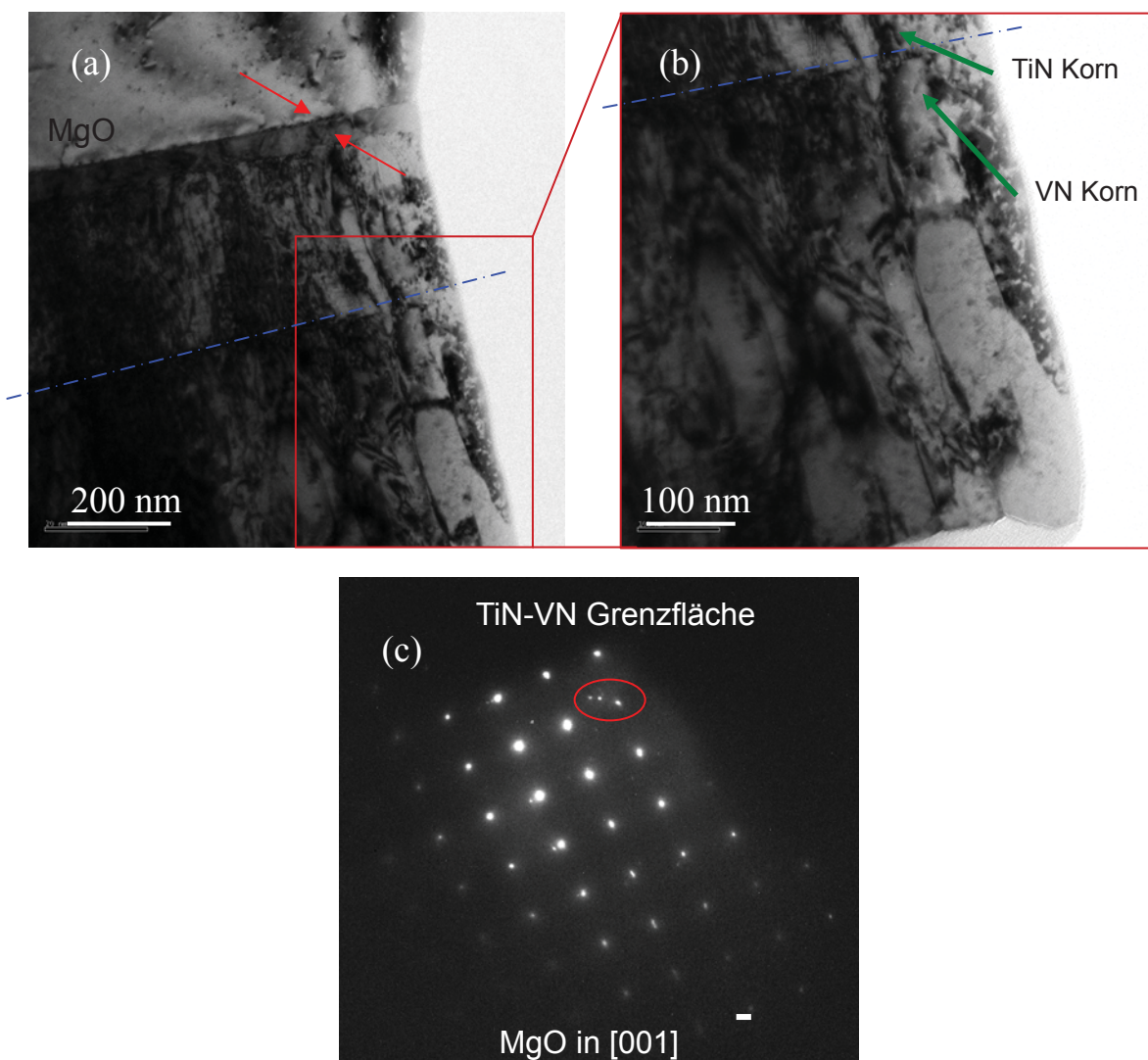


Abb.6- 28: (a, b) TEM-Hellfeldaufnahmen bzw. (c) FBB-Bild an der Grenzfläche der Zweilagenschicht auf MgO (100) der 1. Beschichtungsserie.

blaue strichpunktierte Linie: Grenzfläche von TiN und VN, rote Pfeile: Zwischenschicht an der Grenzfläche Substrat/TiN, grüne Pfeile: Übergang zwischen TiN und VN, rote Ellipse: Reflexe anderer Orientierungen im Meßbereich.

Abb.6- 29 zeigt TEM-Hellfeldaufnahmen der TiN/VN-Zweilagenschicht auf MgO (100) der 2. Beschichtungsserie. Während die Beschichtungszeit für die TiN-Schicht wiederum 30 Minuten betrug, wurde die Beschichtungszeit für die VN-Schicht von 30 Minuten auf 11 Minuten reduziert. Zwischen der TiN und der VN-Lage ist deutlich ein dunkler Bereich erkennbar (blaue gestrichelte Linie), welcher auf einen Übergangsbereich zwischen VN und TiN schließen lässt. Die Pfeilrichtung bezeichnet die Schichtwachstumsrichtung. Es ist deutlich zu erkennen, dass an der

Grenzfläche einige VN-Stängel direkt auf TiN-Körnern weiter wachsen, bzw. keine zusätzliche Korngrenze beim Übergang bilden. Das heißt, einige VN-Körner und TiN-Körner bilden miteinander eine epitaktische Struktur aus.

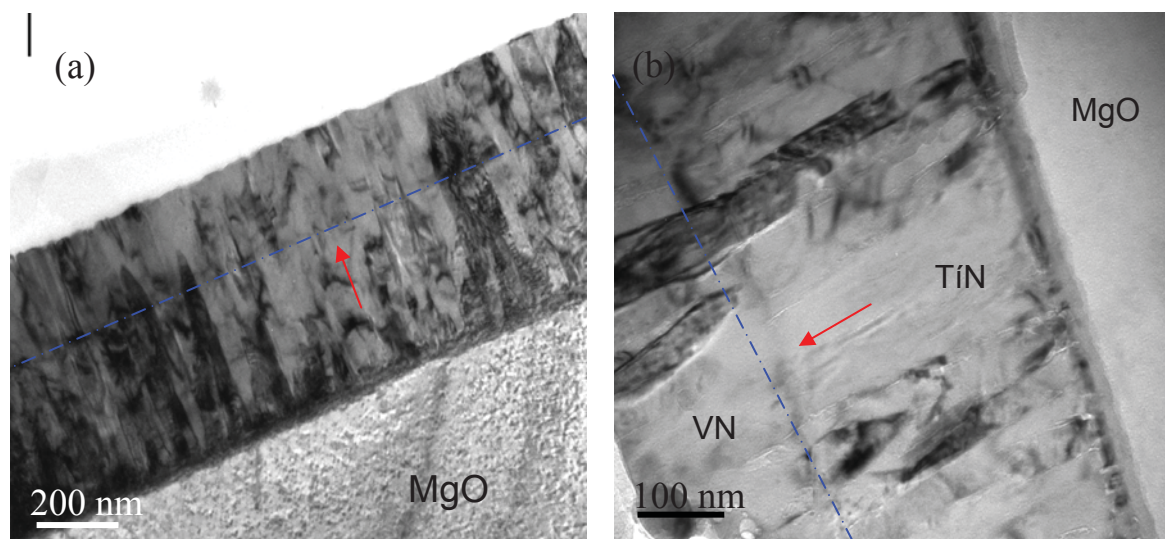


Abb.6- 29: (a, b) TEM-Hellfeldaufnahmen der Zweilagenschicht auf MgO (100) der 2. Beschichtungsserie in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die Pfeilrichtung bezeichnet die Wachstumsrichtung, die blaue gestrichelte Linie kennzeichnet die Grenzfläche von TiN und VN.

## 6.6. Schichthärte

Die abgeschiedenen Hartstoffschichten weisen sehr hohe Härten auf. Die Härtewerte der TiN- bzw. VN-Einlagenschichten abgeschieden auf MgO (100) bzw. MgO (111) wurden mit einem Nanoindenter gemessen und sind in Abb.6- 30 veranschaulicht. Die Orientierung des Substrats und die Beschichtungsparameter stellen die wichtigsten Einflussgrößen für die Schichthärte dar. Die Nanohärte der TiN-Schichten weist Werte im Bereich von 29 bis 35 GPa auf. Bei den TiN-Schichtsystemen lässt sich eine geringfügige Abnahme der Härte bei der (111)-Orientierung im Vergleich zur (100)-Orientierung des Substrats feststellen. Bei den TiN-Schichten ist weiters zu beobachten, dass bei gleichen Beschichtungsbedingungen während der beiden Beschichtungsserien die Härtewerte der auf MgO (100) wachsenden TiN-Schichten einen geringen Unterschied aufweisen (30 GPa zu 34 GPa), der an dieser Stelle nicht geklärt werden kann.

Bei der Nanohärtemessung der VN-Schichten wurden ähnliche Effekte erkannt. Die

ermittelte Härte­werte für VN-Schichten liegen im Bereich von 13 bis 22 GPa. Die Härte­werte zeigen die gleiche Tendenz der Abnahme der Härte mit der (111)-Orientierung des Substrats. Die VN-Schichten der Beschichtungsserie 1 zeigen wesentlich höhere Härte­werte (17 bis 23 GPa) als jene der Beschichtungsserie 2 (13 bis 15 GPa). Die höhere Nano­härte der dickeren Schicht der Beschichtungsserie 1 ist auf das mögliche Auftreten der polykristallinen Struktur zurückzuführen. Dies kann dadurch erklärt werden, dass an den Korngrenzen Versetzungen aufgestaut werden, die lokale Versetzungsdichte erhöht wird und dadurch durch die Korngrenzen ein größerer Kraftaufwand für die Versetzungsbewegung resultiert [31].

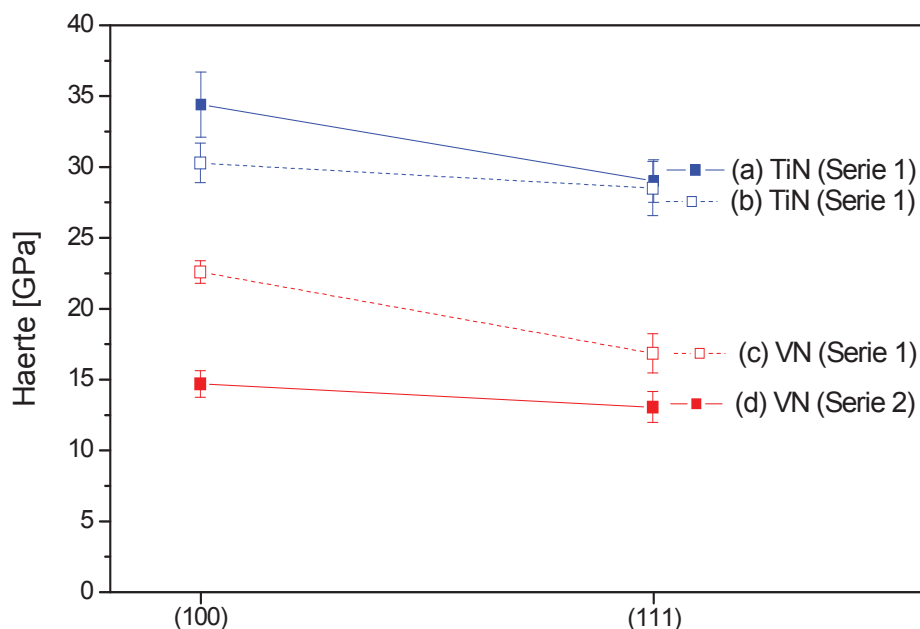


Abb.6- 30: Einfluss der Orientierung des Substrats bzw. der Beschichtungsparameter auf die Nano­härte der TiN- bzw. VN-Schichten. (a) und (b) TiN aus der Beschichtungsserie 1, 0,5 A, ohne Ionenätzen. (c) VN aus der Beschichtungsserie 1, 0,5 A, Beschichtungszeit: 60 Minuten und (d) aus der Beschichtungsserie 2, 0,5 A, Beschichtungszeit: 30 Minuten.

## 7. Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit war, Einlagenschichten aus TiN und VN bzw. eine Zweilagenschicht (TiN/VN) auf den Substraten MgO (100) bzw. (111) epitaktisch abzuscheiden. Die Schichten wurden mittels reaktiven DC-Magnetron-Sputtern von Ti- bzw. V-Targets hergestellt und hinsichtlich ihrer kristallographischen Struktur, der Qualität der Epitaxie und der mechanischen Eigenschaften untersucht. Dabei kamen Profilometer, ein Röntgendiffraktometer (XRD), ein Elektronen- bzw. Feldemissionselektronenmikroskop mit einem Elektronenrückstreudiffraktometer (EBSD), ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) und ein Nanoindenter zum Einsatz.

Die Schichten wurden in zwei Beschichtungsserien hergestellt. Bei der 1. Beschichtungserie wurden unterschiedliche Beschichtungsparameter gewählt und deren Einfluss auf die Schichten festgestellt. Zum Einen wurde der Magnetronstrom zwischen 0,5 und 1 A variiert, zum Anderen wurde der Einfluss eines vor der Beschichtung geschalteten Ionenätzprozess studiert. Es zeigte sich, dass die Schichtdicke mit steigender Stromstärke aufgrund der höheren Sputterausbeute deutlich zunimmt. Es wurde auch festgestellt, dass bei konstanten Beschichtungsbedingungen die VN-Schichtdicken deutlich höhere Schichtdicken aufweisen als die TiN-Schichten. Sowohl der erhöhte Magnetronstrom auf 1A als auch der Ionenätzprozess führte zu unerwünschten Spannungen in der Schicht.

Rauigkeitsmessungen mittels Profilometer zeigten, dass Schichten abgeschieden auf MgO (100) Schichten im Allgemein eine sehr glatte Oberfläche im Vergleich zu den Schichten auf MgO (111) aufweisen, das wiederum auf die schlechtere elektrochemische Polierbarkeit des MgO (111) Substrates zurückzuführen ist. Die Rauheit steigt mit zunehmender Stromstärke ebenfalls an, was hauptsächlich auf die erhöhte Schichtdicke und somit einen Aufbau der Substratrauhigkeit über die Schichtdicke zu erklären ist.

In röntgenographischen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass gute epitaktische Qualitäten von TiN bzw. VN-Schichten bei geringem Strom (0,5 A), ohne Ionenätzen und bei einer Beschichtungszeit von 60 Minuten für TiN bzw. 30 Minuten für VN-Schichten insbesondere auf MgO (100) Substraten aber auch auf MgO (111) Substraten erzeugt werden können. Auch Zweilagenschichten konnten mithilfe der oben angegebenen Beschichtungsparameter zumindest grobstängelig, epitaktisch auf



MgO (100) wachsen. Mithilfe von EBSD Messungen und der Analyse der daraus entstehenden Polfiguren im Rasterelektronen- bzw. Feldemissionselektronenmikroskop konnten die röntgenographischen Ergebnisse gut bestätigt werden.

TEM Hellfeld- bzw. Dunkelfeldaufnahmen als auch SAD Pattern an der TiN-Schicht, dessen Gittermisfit zum Substrat mit 0,7% sehr gering ist, zeigen ein nahezu perfektes epitaktisches Aufwachsen auf das MgO (100) Substrat. Es konnte auch gezeigt werden, dass VN-Schichten auf MgO (100) bzw. (111) epitaktisch auf den Substraten aufwachsen. Der größere Gittermisfit (1,9%) und die dadurch höheren Verzerrungsspannungen zwischen Schicht und Substrat werden in diesem Fall durch Versetzungen kompensiert. Bei der Herstellung der Zweilagenschicht (MgO/TiN/VN) wurde zwischen der TiN-Schicht und dem MgO eine Zwischenlage – vermutlich durch den Reinigungsprozess der Targets vor der Beschichtung – gebildet, die das optimale Wachstum der epitaktischen Schicht störte. Nichtsdestotrotz konnten VN-Körner in der Größe von 100-200nm epitaktisch auf TiN-Körnern aufgewachsen werden. Beugungsbilder bestätigten dieses Aufwachsverhalten.

Die Härte von epitaktisch aufwachsenden VN-Schichten nimmt Werte von 13-15 GPa an, während die Härte der TiN-Schichten wesentlich höher im Bereich von 29-34 GPa liegt. Im Fall von dicken VN-Schichten konnten wesentlich höhere Schichthärten von 22 GPa gemessen werden.

Die Ergebnisse der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass aufgrund des geringen Misfits zwischen TiN, VN und MgO die Schichtsysteme TiN und VN auf MgO (100) und MgO (100) und als auch die TiN/VN Zweilagenschichten auf MgO (100) unter der Berücksichtigung adäquater Beschichtungsparameter, die zu langsamem, spannungsfreiem Aufwachsen führen, epitaktisch abgeschieden werden können.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] **K. Kutschej, P.H. Mayrhofer, M. Kathrein, P. Polcik, C. Mitterer**; Surf. Coat. Technol. Vol. 200, Issues 5-6, 2005, 1731.
- [2] **W.-D. Münz, H. Jehn**; in H. Fischmeister, H. Jehn. (eds.), Hartstoffschichten zur Verschleißminderung, DGM Informationsgesellschaft-Verlag, Oberursel, 1987, 129.
- [3] **J.A. Thornton**, in R.F. Bunshah (ed.), Deposition Technologies for Films and Coatings, Noyes Publications, 1982, Park Ridge, New Jersey, 19.
- [4] **W.-D. Münz, D. Hoffmann**; Metalloberfläche, 37(7) (1983), 279.
- [5] **C. Mitterer**; Herstellung dekorativer Hartstoffschichten auf Boridbasis durch Hochleistungskathodenzerstäubung, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 1994.
- [6] **H.S. Randhawa, L.R. Erickson, C.Boulder**; Verfahren und Vorrichtung zur Vakuumlichtbogenplasmaablagerung dekorativer und abnutzungsfester Beschichtungen, Deutsche Offenlegungsschrift DE 3731127 A1, 1988.
- [7] **H.M. Gabriel**; Ionenplattieren – Verfahren und Anwendungen, internationale Tagung „Verschleiß- und Korrosionsschutz durch Ionen- und plasmagestützte Vakuumbeschichtungstechnologien“, TH-Darmstadt, 1983, 37.
- [8] **K.-P. Müller**; Praktische Oberflächentechnik, 2.Auflage, Vieweg-Verlag, Braunschweig, 1996
- [9] **R. A. Haefler**; Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Teil 1: Beschichten von Oberflächen, Springer-Verlag, Berlin 1987.
- [10] **B. Rother und J. Vetter**; Plasmabeschichtungsverfahren und Hartstoffschichten, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1992,22.
- [11] **M. Konuma**; Film Deposition by Plasma Techniques, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [12] **G. Franz**; Oberflächentechnologie mit Niederdruckplasmen, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, 1994
- [13] **S.M. Rossnagel**; in J.L. Vossen, W. Kern (eds.): Thin Film Processes, Academic Press, San Diego, CA, 1991, 11
- [14] **H. Frey**; in H. Frey (ed.), Vakuumbeschichtung 1, Plasmaphysik- Plasmadiagnostik- Analytik, VDI Verlag, Düsseldorf, 1995, 1.
- [15] **S.M. Rossnagel**; in J.L. Vossen, W. Kern (eds.): Thin Film Processes, Academic Press, San Diego, CA, 1991, 12.
- [16] **K.-U. Riemann**; in H. Fischmeister, H. Jehn. (eds.), Hartstoffschichten zur Verschleißminderung, DGM Informationsgesellschaft-Verlag, Oberursel, 1987, 113.
- [17] **G. Kienel**; Kathodenzerstäuben – Ein Verfahren zum Abscheiden funktioneller Oberflächenschutzschichten, internationale Tagung „Verschleiß- und Korrosionsschutz durch Ionen- und plasmagestützte Vakuumbeschichtungs- technologien“, TH-Darmstadt, 1983, 59.
- [18] **G.D. Magnusen, C.E. Carlston**; J. Appl. Phys., 34 (1963) 3267.
- [19] **Y. Pauleau**; in W. Gissler und H. Jehn (eds.), Advanced Techniques for Surface Engineering, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1992, 135.



- 
- [20] **P.H. Mayrhofer**; Materials Science Aspects of Nanocrystalline PVD Hard Coatings, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 2001.
- [21] **L.I. Maissel**; in L.I. Maissel (Ed.), Handbook of thin Film, McGraw-Hill, New York, 1983.
- [22] **B.N. Chapman**; Glow Discharge Processes, John Wiley, New York, 1984.
- [23] **J. Ganz**; Metalloberfläche, 45, (1991),11.
- [24] **H. Jehn**; in H. Fischmeister, H. Jehn. (eds.), Hartstoffschichten zur Verschleiß minderung, DGM Informationsgesellschaft-Verlag, Oberursel, 1987, 45.
- [25] **P.B. Barna**; in L. Eckertova und T. Ruzicka (eds.), Diagnostics and Applications of thin Films, Inst. of Physics Publishing, Bristol, 1992, 295.
- [26] **M.A. Herman, H. Sitter**; Molecular Beam Epitaxy, Springer Verlag, Berlin, 1989.
- [27] **W. Bergmann**; Werkstofftechnik, Teil 2, Carl Hanser Verlag München Wien, 1987.
- [28] **E.S. Machlin**; Material Science in Microelectronics, 1.The Relationship between Thin Film Processing and Structure, Giro Press, New York, 1995, 181.
- [29] **L.Royer**; Bull. Soc. Fr. Mineral. Crist. 51/7 (1928).
- [30] **J.W. Matthews**; Thin Solid Films, Vol. 26, Issue 1, 1975, 129.
- [31] **G. Gottstein**; Physikalische Grundlagen der Materialkunde, 2. Auflage, Springer Verlag, 2001.
- [32] **H.F. Fischmeister**; Z. Metallkde., 77(12) (1986) 771.
- [33] **B.A. Movchan, A.V. Demchishin**; Phys. Met. Metal, 28 (4) (1969).
- [34] **J.A. Thornton**; J. Vac. Sci. Technol., 11(4) 1974.
- [35] **H. Holleck**; Metall, 43 (7), 1989.
- [36] **G. Gassner**; A New Low Friction Concept for High Temperatures: Lubricious Oxide Formation on Nitride Coatings, Diplomarbeit, Montanuniversität Leoben, 2003.
- [37] **H.A. Jehn und B. Rother**; Diagnostic and Applications of thin Films, IOP Publishing Ltd., 1992, 207.
- [38] **W. Schatt**; H. Worch (eds.), Werkstoffwissenschaft, Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Stuttgart, 1996, 45.
- [39] **O.N. Carlson, J.F. Smith, R.H. Nafziger**; in T.B. Massalski (eds.), Binary Alloy Phase Diagrams, 2<sup>nd</sup> edition, Vol. 3, ASM International, Materials Park, Ohio, 1990, 2709.
- [40] **Chan UK Bang, Yong Cheol Hong, Han Sup Uhm**; Surf. Coat. Technol., Vol. 201, Issues 9-11, 2007, 5007.
- [41] **G. Abadias, Y.Y. Tse**; Surf. Coat. Technol. 180-181 (2004) 33-40.
- [42] **K. Pagh Andreasen, J. Bottiger, J. Chevallier, N. Schell**; Surf. Coat. Technol. 200 (2005) 1-6.
- [43] **F. Levy, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjines, M. Diserens, C. Wiemer**; Surf. Coat. Technol. 120-121 (1999) 284-290.
- [44] **Brian W. Karr, I. Petrov, P. Desjardins**; Surf. Coat. Technol. 94-95 (1997) 403-408.
- [45] **Philip C. Yashar, William D. Sproul**; Vacuum 55 (1999) 179-190.
- [46] **Sung Hoon Kim, Young Joon Baik, Dongil Kwon**; Surf. Coat. Technol. 187 (2004) 47-53.
- [47] **Ming Kong, Nan Shao, Yunshan Dong, Jianling Yue, Geyang Li**; Materials Letters 60 (2006) 874-877.
- [48] **Technical reference manual**; Wyko surface profilers, Veeco metrology group, Sept. 1999.

- [49] **Handbuch ALPHA-STEP 200**; Erich Schmid Institut, 1995.
- [50] **K.G. Schmitt-Thomas**; Band 1 Aufbau und Eigenschaften metallischer Werkstoffe. Zweite Auflage, Springer-Verlag Berlin, 1990.
- [51] **F.J. Humphreys**; Journal of Materials Science 36 (2001) 3833-3854.
- [52] **B. Ilchner**; Werkstoffwissenschaften, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York 1982, 23.
- [53] **L. Reimer**; Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959.
- [54] **H. Jehn, U. Kopacz**; in H.M. Ortner, H. Bildstein (eds.), Proceedings 11<sup>th</sup> International Plansee Seminar 1985.
- [55] **W.C. Oliver, G.M. Pharr, J. Mater**; Res., 7(6) (1992) 1564.
- [56] **H. Holleck**; J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 4, No. 6, 1986.
- [57] **E. Kelesoglu**; Gesputterte Nitrid- und Boridschichten des Titans und Zirkons: Auswirkung des Ionenbombardements auf Struktur, mechanische Eigenschaften und Korrosionsschutz, Dissertation, Montanuniversität Leoben, 1998.