Die approbierte Originalversion dieser Diplom-/Masterarbeit ist in der Hauptbibliothek der Technischen Universität Wien aufgestellt und zugänglich.
http://www.ub.tuwien.ac.at

The approved original version of this diploma or master thesis is available at the main library of the Vienna University of Technology.
http://www.ub.tuwien.ac.at/eng

TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN

DIPLOMA THESIS

Einfluss der Leerstellen auf die Struktur, mechanischen Eigenschaften und die thermische Stabilität von Hf-C und Ta-C Hartstoffschichten

zur Erlangung des akademischen Grades eines Dipom-Ingenieurs (Dipl.-Ing.)

von

Héloïse Lasfargues, BSc
Matrikelnummer: 1428106
Treustraße 64/10, 1200 Wien, Österreich

betreut von

Univ.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Paul Heinz Mayrhofer

und

Univ.Ass. Dipl.-Ing. Dr.techn. Helmut Riedl

Institut für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologien, E308
Technische Universität Wien
Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften

Wien, Augsut 2016

Eidesstattliche Erklärung:

Ich erkläre hiermit:

- dass ich die vorliegende Diplomarbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst und noch nicht anderweitig zu Prüfungszwecken vorgelegt habe.
- dass ich keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt, die den verwendeten Quellen wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfe bedient habe.
- dass die elektronisch abgegebene Arbeit mit der eingereichten Hardcopy übereinstimmt.

Ort, Datum *Unterschrift Studierende*

Danksagung

Ohne Hilfe, Hinweise, Wissensaustausch, Unterstützung, wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen. Es liegt mir daher am Herzen, mich bei allen zu bedanken, die in einer oder anderer Weise zur Seite gestanden sind.

Zunächst gilt mein größter Dank Herrn Professor Paul Heinz Mayrhofer für seine wertvolle Ratschläge und seine Bereitschaft mir das Vertrauen zu schenken am Lehrstuhl für Werkstoffwissenschaften meine Diplomarbeit zu schreiben. Sowie, Herrn Helmut Riedl, der meine Arbeit geführt und mich stets unterstützt hat. Zu jedem Zeitpunkt erreichbar, immer positiv, sehr motivierend, er hat viel Geduld gezeigt, ob es sich um das Warten auf eine Entscheidung oder das Wiederholen von Erklärungen auf Deutsch handelt.

Bei der ganzen Arbeitsgruppe möchte ich mich auch bedanken, für die gute Stimmung im Alltag. Bezüglich Technik bzw. Wissenschaft gilt mein Dank besonders Philipp, der im Labor immer hilfsbereit war, und Christian für seine Hilfe am TEM. Ebenfalls bin ich Herrn Professor Schwarz für seine hilfreiche Erklärungen dankbar.

Ich möchte mich nicht zuletzt auch bei meiner Familie und meinem Freund bedanken. Danke Eltern, Großeltern und Schwester, dass ihr während das ganze Studium unterstützt habt und immer zugehört habt. Danke Sia für dein Verständnis, deine Geduld und Unterstützung.

Merci Papa, Maman, Paté, Manette et Manon, sans qui je ne serais pas arrivée là.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis **iv**

Abbildungsverzeichnis **1**

Kurzfassung **3**

Abstract **5**

1 Einführung und Motivation **7**

2 Ultrahochtemperatur-Materialien **10**

2.1 Struktur der Übergangsmetallkarbide 10

2.1.1 Elemente im Periodensystem 10

2.1.2 Intermetallische Verbindungen 11

2.2 Bandstruktur von Übergangsmetallkarbiden 12

2.2.1 Theoretische Beschreibung der Bindungstypen 12

2.2.2 Bindungscharakter von TMCs 13

2.2.3 Einfluss von Leerstellen und Legierungselementen 16

2.3 Schmelzpunkt aus der Sicht der Thermodynamik 18

3 Herstellung dünner Schichten mittels PVD **21**

3.1 Grundlagen der PVD-Verfahren 21

3.2 Kathodenzerstäubung 22

3.2.1 Prinzip des Prozesses . . . 22
3.2.2 Magnetron Sputter Technologie . . . 23
3.2.3 Abscheidung von chemischen Verbindungen . . . 25
3.3 Vom Keim zur Schicht: Der Wachstumsprozess . . . 25
3.3.1 Keimbildung und Keimwachstum . . . 25
3.3.2 Koaleszenz . . . 25
3.3.3 Schichtwachstum . . . 26
3.4 Einfluss der Abscheideparameter auf die Schichteigenschaften . . . 26
3.4.1 Struktur-Zonen Modelle . . . 27
3.4.2 Orientierung . . . 30
3.4.3 Innere Spannungen in der Schicht . . . 30

4 Die binären Übergangsmetallkarbide HfC und TaC 32
4.1 Elektronische Eigenschaften . . . 32
4.2 Phasendiagramme . . . 32
4.3 Schmelzpunkt . . . 33
4.4 Mechanische Eigenschaften . . . 33
4.5 Zusammenfassung der Eigenschaften . . . 34

5 Charakterisierungsmethoden 37
5.1 Struktur, Morphologie und chemische Zusammensetzung . . . 37
5.1.1 Mechanische Schichtdickenbestimmung . . . 37
5.1.2 Elektronenmikroskopie . . . 38
5.1.3 Röntgendiffraktometrie . . . 39
5.1.4 Elastische Rückstreudetektionsanalyse . . . 41
5.1.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . 41
5.2 Mechanische Eigenschaften . . . 42
5.2.1 Härtebestimmung anhand Nanoindentation . . . 42

5.2.2 Eigenspannungsmessungen anhand optischer Profilometrie 43
5.3 Thermische Eigenschaften 43
5.3.1 Thermogravometrie 43
5.3.2 Differenz-Thermoanalyse und Dynamische Differenzkalorimetrie . . . 43

6 Ergebnisse und Diskussion **45**

Literaturverzeichnis **46**

Publication I **51**

Abbildungsverzeichnis

1.1 Typische Betriebstemperaturen sowie Haltbarkeitsanforderungen je nach Anwendungsgebiet und Temperatur (nach [9]). 8

2.1 Struktur und Schmelzpunkt einiger Übergangsmetallkarbide, in Verbindung mit der Affinität zu Kohlenstoff der entsprechenden Übergangsmetalle (Übergangsmetalle der 4. bis 6. Gruppe und 4. bis 6. Periode). 12
2.2 (a) Typische Zustandsdichte der frühen binären Übergangsmetallkarbiden mit NaCl Struktur [15] (b) berechnete partielle und gesamte Zustandsdichten von HfC und TaC [24]. 15
2.3 Gesamte Zustandsdichte von (a) Titankarbiden und (b) Tantalkarbiden mit verschiedenen Zusammensetzungen [25] 17
2.4 Der Einfluss der Bindungspartner in TMCs auf die Schmelztemperatur. 19

3.1 Spannungsverlauf für die DC Pulsed Kathodenzerstäubung (in dem Fall asymmetrisch und bipolar) nach [32]. 23
3.2 Unsymmetrisches Magnetron Kathodenzerstäubung System [33]. 24
3.3 Wachstumsmodi und entsprechende Bedingungen auf Obeflächen- und Grenzflächenenergien [30] (a) Frank - van der Merwe Modus (b) Vollmer - Weber Modus (c) Stranski - Krastanov Modus. 27
3.4 Strukturzonen-Modell nach Thornton [41] 28
3.5 Strukturzonen-Modell nach Anders [43]. 29

4.1 Phasendiagramme von (a) Hafniumkarbid [51] und (b) Tantalkarbid [52] (blaue Flächen stellen einphasige Bereiche dar). 35
4.2 (a) Kubisch flächenzentrierte Struktur von HfC_y und TaC_y [53] (b) Hexagonale Struktur von der geordneten Ta_2C Phase [54]. 36
4.3 Härte von TMCs als Funktion des C/M Verhältnisses [25]. 36

5.1 Prinzip des Kalottenschliffverfahren zur Schichtdickenbestimmung [60]. 38
5.2 Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit Probenmaterial (nach [63]). 39

5.3 Bragg-Brentano Konfiguration des Diffraktometers (nach [70]). 40
5.4 Prinzip der ERDA Analyse (nach [74]). 41
5.5 (a) Schematische Darstellung der Nanoindentation (b) Bestimmung der Härte und Indentationsmodulus [30]. 42
5.6 Prinzip der thermo-gravimetrischen Methode und der Differenz-Thermoanalyse. 44

Kurzfassung

Übergangsmetallkarbide wie Hf-C oder Ta-C weisen auergewöhnlich hohe mechanische und thermische Stabilität auf, welche sie für den Einsatz in Ultrahochtemperatur Umgebungen (über 2000 °C) empfehlen. Aufgrund ihrer eher geringen Duktilität ist die Anwendung in Form von dünnen Schichten überaus interessant. Ein besonderes Merkmal dieser binären Karbide ist die Erhöhung des Schmelzpunktes und somit auch der thermischen Stabilität durch Leerstellen am Kohlenstoffuntergitter. Im Rahmen dieser Studie wurde daher der Effekt von Vakanzen am Nichtmetalluntergitter auf die Eigenschaften von dünnen Schichten mittels Dichte-Funktional-Theorie (DFT) und physikalischer Gasphasenabscheidung (PVD) – nichtreaktives Magnetronsputtern – untersucht.

Um den Einfluss der Abscheideparameter auf den Kohlenstoffgehalt sowie die Morphologie der Schichten zu analysieren wurden die Temperatur, das Bias-Potential, oder auch die Plasmadichte für die Compound-Targets, $HfC_{0.89}$ oder $TaC_{0.97}$, variiert. Im Fall von TaC_y Schichten wurde auch der Effekt von Cosputtering eines reinen Kohlenstofftargets untersucht. Die Erhöhung der Oberflächendiffusion ermöglicht eine gezielte Variation des Kohlenstoffgehalts, wobei bei einer Abscheidetemperatur von 500 °C mit steigendem Bias-Potential Zusammensetzungen zwischen $HfC_{0.63}$ und $HfC_{0.76}$ bzw. $TaC_{0.58}$ und $TaC_{0.81}$ erzielt werden können. Durch die Erhöhung der Temperatur auf 700 °C stellen sich im Fall von TaC_y Substöchiometrien von $y = 0.72$ bis 0.80 ein. Durch die zusätzliche Zerstäubung eines Graphit-Targets in Kombination mit dem $TaC_{0.97}$ Compound ist die Abscheidung einer stöchiometrischen Schicht bei $T_{dep} = 700$ °C möglich. Alle HfC_y und TaC_y Schichten weisen eine sehr dichte und glatte Morphologie sowie einphasige, kubisch flächenzentrierte kristalline Phasen auf. Im Fall von TaC_y kann die einphasige Struktur erst ab einem Gehalt von $y > 0.75$ eingestellt werden. Niedrigere Kohlenstoffgehälter führen zur Bildung von geringen Anteilen an hexagonaler Ta_2C Phase.

Die abgeschiedenen Schichten weisen alle herausragende mechanische Eigenschaften auf, wobei für $TaC_{0.78}$ ein Maximum mit $H = 43.7 \pm 0.65$ GPa bzw. $E = 553.9 \pm 20$ GPa festgestellt werden konnte. Durch den Abscheideprozess können Druckspannungen bis zu 9 GPa in die Schichten eingebracht werden. Hinsichtlich der thermischen Stabilität zeigen

DFT-Berechnungen die Stabilisierung von unterstöchiometrischen Verbindungen bei hohen Temperaturen, wobei sich bei TaC_y ein höherer Leerstellengehalt als bei HfC_y einstellt. Die theoretischen Vorhersagen konnten durch experimentelle Wärmebehandlungen in inerter Atmosphäre bis zu 2400 °C bestätigt werden. HfC_y Schichten zeigen keine Phasenumwandlungen oder Massenverluste (besonders am Kohlenstoffuntergitter) bis 2400 °C. In den TaC_y Schichten kommt es teilweise zur weiteren Bildung der hexagonalen Ta_2C Phase durch die Umwandlung von kubischen Kristalliten ab 1625 °C, sowie zu einer Stabilisierung des Leerstellen Gehalts in der kubischen Phase.

Abstract

Transition metal carbides are known for their exceptional thermal stability and mechanical properties, notably governed by the carbon content and the prevalent vacancies on the non-metallic sublattice.

We study this influence in detail by *ab initio* calculations and experiments for HfC_y and TaC_y thin films. Using $HfC_{0.89}$ or $TaC_{0.97}$ targets and non-reactive magnetron sputtering in Ar atmosphere, chemical compositions between $HfC_{0.63}$ and $HfC_{0.76}$ as well as $TaC_{0.58}$ and $TaC_{0.81}$ are achieved, for 500 °C substrate temperature and varying the bias potential between floating and −100 V, respectively. Increasing the substrate temperature to 700 °C, leads to variations from $TaC_{0.72}$ to $TaC_{0.80}$. By co-sputtering a graphite target, stoichiometric TaC coatings are prepared. All HfC_y films are single-phase face-centered cubic, whereas the TaC_y films with C/Ta ratios below 0.75 also contain a small fraction of hexagonal Ta_2C phase. The amount of vacancies on the carbon sublattice of these crystalline defected structures is therefore controlled through enhanced surface diffusion adjusted by deposition parameters. The columnar thin films, withstanding residual stresses up to 9 GPa, show exceptional mechanical properties. The highest hardness and indentation modulus among all the coatings studied is obtained for $TaC_{0.78}$ with a hardness value of 43.7 ± 0.65 GPa as well as indentation modulus of 553.9 ± 20 GPa.

Ab initio calculations predict a temperature driven stabilization of defected structures at high temperatures, with fewer vacancies on the C sublattice for Hf-C than Ta-C. The defected fcc-HfC_y films are completely stable up to 2400 °C and keep their initial composition. Phase modification occurs in the case of TaC_y at 1625 °C; depending on the mean initial carbon content and the stoichiometry distribution of the fcc-crystallites, further hexagonal Ta_2C and stable fcc-grains with a defined y value are formed for TaC_y thin films.

The results obtained show concretely the promising possibility to utilize HfC_y and TaC_y as coating materials for applications in UHT environments. In general, it gives further insight in the development of transition metal carbides coatings using magnetron sputtering from compound targets and the influence of vacancies on the superior thermomechanical properties. Designing properties by tuning the carbon and hence vacancy content could be proven

both theoretically and experimentally, and is supposed to be a strong design tool in TMC thin films.

Kapitel 1

Einführung und Motivation

Ultrahoch Temperaturumgebungen stellen in verschiedensten industriellen Prozessen extremste Belastungen für die verwendeten Materialen dar, und sind daher ausschlaggebend für die Lebensdauer, Effizienz oder auch Verwendbarkeit. Solche Bedingungen sind besonders in Bereichen wie der Fräsbearbeitung, Verbrennungsprozessen, oder auch Raumfahrtindustrie unvermeidbar, wobei die eingesetzten Materialien Temperaturen weit über 1600 °C widerstehen müssen (siehe Abbildung 1.1). Unter der großen Anzahl an verfügbaren Werkstoffen eignen sich nur einige wenige Keramiken für den Einsatz bei solch hohen Temperaturen. Besonders interessant sind hier Silizium-basierte Keramiken wie Siliziumnitird, Si_3N_4 ($T_M \approx 1900\,°C$), oder auch Silizumkarbid, SiC ($T_M \approx 2700\,°C$), sowie Oxid-basierte Systeme wie Aluminumoxid, Al_2O_3 (Korund-Typ, $T_M \approx 2200\,°C$) [1]. Nichts desto trotz übersteigen bei diesen Systemen die maximalen Betriebstemperaturen nicht 1600 bis 2000 °C. Um z.B. höhere Effizienz in Verbrennungsprozessen zu erreichen und weitere Anwendungsmöglichkeiten zu eröffnen besteht ein hohes wirtschaftliches aber auch wissenschaftliches Potential um neue Hochtemperaturkeramiken zu entwickeln [1]. Dabei stellen Übergangsmetallbasierte Keramiken die vielversprechendsten Kandidaten dar.

Insbesondere gehören Karbide der Übergangsmetalle (im Englischen: Transition Metal Carbides, kurz: TMCs) zu den bekannten höchstschmelzenden Materialien. Die binären Karbide Hafnium-Karbid, HfC, und Tantal-Karbid, TaC, weisen eine Schmelztemperatur von ungefähr 3950 bzw. 3980 °C auf [2]; mit der ternären Verbindung Ta_4HfC_5 ($T_M \approx 3990\,°C$ [2]) sind sie daher die Materialien mit den höchsten bekannten Schmelzpunkten. Experimentelle Untersuchungen sowie Dichtefunktionaltheorie (DFT) Berechnungen haben auf die ausschlaggebende Rolle der Bandstruktur in diesen Systemen hingewiesen, welche für die hohen Bindungskräfte verantwortlich sind; damit können unterstöchiometrische (Vakanzen am Kohlenstoffuntergitter) Verbindungen oder auch Karbonitride noch höhere Schmelzpunkte aufweisen [2, 3]. Nicht nur Struktur und Morphologie spielen für die Eigenschaften eine Rolle; die Verteilung der Elektronen in den Valenzbändern (und somit die Bindungsstärke) hat

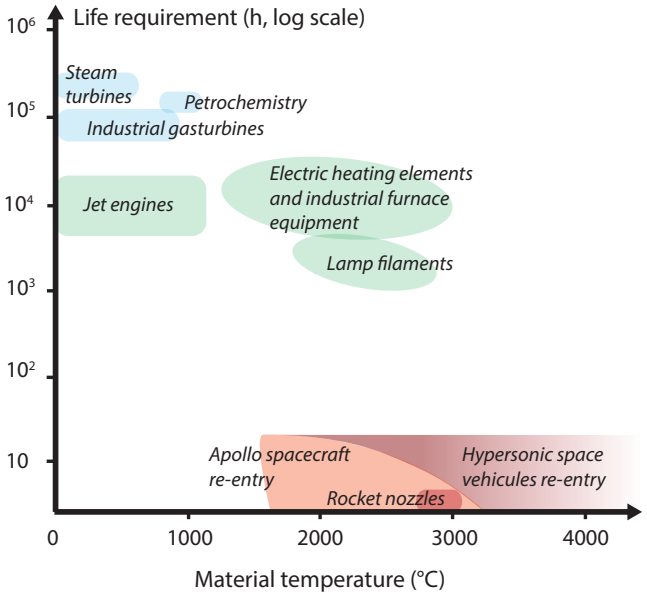


Abbildung 1.1: Typische Betriebstemperaturen sowie Haltbarkeitsanforderungen je nach Anwendungsgebiet (nach [9]).

sich auch als wichtiger Parameter für ausgezeichnete mechanische Eigenschaften wie hohe Härte erwiesen [4]. Des Weiteren besitzen diese Karbide sehr spezifische, aber auch metallähnliche Charakteristiken wie hohe Leitfähigkeit, hohen E-Modul, aber auch eine sehr hohe Übergangstemperatur für den Spröd-Duktil-Übergang [5–7]. Aufgrund dieses Übergangs gestaltet sich eine spanabhebende Bearbeitung der Karbide eher schwierig und rückt die Anwendung als Schichtmaterial in den Vordergrund.

Dünne Schichten sind für technologisch- und industrierelevante Anwendungen in den letzten Jahrzehnten unumgänglich geworden [8]. Sie erlauben einen gezielten Schutz vor aggressiven Umgebungen, wie thermischen, mechanischen oder auch chemischen Angriffen. Eine besondere Stellung hat in der Dünnschichttechnologie die physikalische Gasphasenabscheidung (im Englischen: Physical Vapor Deposition, kurz: PVD), welche es ermöglicht Schichtstrukturen und Phasen fern ab des thermodynamischen Geleichgewichts einzustellen. Durch die hohe Anzahl an Prozessparametern ist eine gezielte Einstellung von Eigenschaften wie Härte, Eigenspannungen, Mikrostruktur gut kontrollierbar. Durch diese Möglichkeiten, und auch wegen des Größeneffektes weisen PVD-Schichten sehr oft stark verbesserte Eigenschaften als die entsprechenden Bulkmaterialien auf [8].

Das Ziel dieser Arbeit ist es, dünne Schichten mittels PVD Magnetron-Sputtering herzustellen, welche extrem hohen Temperaturbedingungen in inerter Atmosphäre widerstehen können, sowie exzellente mechanische Eigenschaften aufweisen. Die Klasse der TMCs stellt hier das interessanteste Gebiet dar, wobei die grundlegende Erforschung der

Übergangsmetallkarbide Hf-C und Ta-C ausschlaggebend für jede weitere Entwicklung ist. Die Charakterisierung der hergestellten Schichten erfolgt durch verschiedenste Methoden wie X-Ray Diffraktion (XRD), Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM), Nanoindentation, oder auch Elastischer Rückstreudetektionsanalyse (ERDA). Die so gewonnen Informationen über Struktur und Morphologie werden mit der thermischen Stabilität (bis 2400 °C in He Atmosphäre) korreliert.

Kapitel 2

Ultrahochtemperatur-Materialien

Unter dem Begriff Ultrahochtemperatur-Materialien werden fast alle Keramiken, aber auch einige reine Elemente (C, W, Re), die Schmelzpunkte über 3000 K aufweisen, zusammengefasst. Bei den Keramiken handelt es sich um Nitride, Karbide, oder auch Boride der Übergangsmetalle; ein bekanntes Beispiel dafür ist SiC [10]. Der Schmelzpunkt eines Materials lässt sehr gute Rückschlüsse auf seine thermische Beständigkeit zu. Er entspricht die Temperatur, bei der ein Phasenübergang zwischen dem festen und dem flüssigen Aggregatzustand stattfindet. Durch eine Erwärmung werden Atome thermisch angeregt, wodurch thermische Schwingungen um die Ruheposition verursacht werden. Übersteigt die Schwingungsenergie die Kohäsionsenergie brechen die Bindungen auf und die Fernordnung wird zerstört [11]. Damit ist die Bindungsstärke in Festkörpern ein Maß für hohe Schmelztemperaturen und auch thermische Stabilität. Der Ursprung dieser Eigenschaften liegt in der Bandstruktur der Verbindungen, kann aber auch auf den Eintrag der Entropie zurückgeführt werden.

Ziel dieses Teils ist es, am Beispiel der Übergangsmetall-Karbide der Gruppe 4 und 5 (im Folgenden als Karbide der 4. bzw. 5. Gruppe bezeichnet), die Einflüsse im Aufbau der Bandstruktur, die zu einem hohen Schmelzpunkt führen, zu beschreiben, sowie die Möglichkeiten zu erläutern, um die thermische Stabilität weiter zu erhöhen.

2.1 Struktur der Übergangsmetallkarbide

2.1.1 Elemente im Periodensystem

Übergangsmetall-Verbindungen sind interstitielle Verbindungen zwischen einem oder mehreren Übergangsmetallen sowie einem oder mehreren nichtmetallischen Elementen wie Stickstoff im Fall von Nitriden, oder auch Bor, und Kohlenstoff im Fall von Boriden und Karbiden.

Als Übergangsmetalle werden alle Elemente der dritten bis zwölften Gruppe sowie vier-

ten bis siebten Periode bezeichnet. Die Periode des Elements gibt die Anzahl der besetzen Schalen im Atom und die Gruppe gibt die Anzahl der Valenzelektronen, die an den Bindungen und meisten Transportphänomene teilnehmen. Besonders bei Übergangsmetallen ist das Vorhandensein von nicht voll besetzten inneren Schalen (die d-Schale) in der Bandstruktur interessant. Daher befinden sich Valenzelektronen nicht nur auf der äußersten Schale, sondern auch auf dieser unvollständig besetzten inneren Orbitale [12]. Übergangsmetalle der 4. bzw. 5. Gruppe haben 4 bzw. 5 Valenzelektronen, die eine s-Schale voll besetzen und eine d-Schale teilweise besetzen. Zur Ausbildung von kovalenten Bindungen ist die Elektronegativität (Maß um ein Elektronenpaar an sich zu ziehen) ein wesentlicher Beitrag, die bei den Übergangsmetallen der vierten und fünften Gruppe typischerweise unter 2 liegt [13].

Im Gegensatz dazu besitzt Kohlenstoff 6 Elektronen wobei 4 davon die äußerste Schale besetzen. Nur 4 Elektronen trennen ihn von der Edelgaskonfiguration, was seine hohe Elektronegativität von 2.55 erklärt [13].

2.1.2 Intermetallische Verbindungen

Eine Vielzahl von Karbiden sind intermetallische Phasen (durch A_xB_y gekennzeichnet), die sich von den Strukturen der einzelnen Elemente A und B unterscheiden und meist komplexe Kristallstrukturen aufweisen. Charakteristisch für intermetallische Phasen sind Eigenschaften wie hohe Härte, exzellente thermische Stabilität, und auch ein endlicher Existenzbereich [14]. Die Bildung von Karbiden hängt von folgenden Parametern ab: die Affinität der Metalle zu Kohlenstoff sowie das Verhältnis der Atomradien zwischen den Kohlenstoff- und Metall-Atomen [12]. Die Affinität zu Kohlenstoff ist bei niedrigeren Gruppen höher, wie es in Abbildung 2.1 zu sehen ist [15]. Die meisten TMCs sind intermetallische Verbindungen die der Klasse der Hägg'schen Phasen zugeordnet werden können, wobei sich die nichtmetallischen Anteile in den Oktaederlücken einlagern, wenn das Atomradienverhältnis (r_X/r_{Me}) zwischen 0.41 und 0.59 liegt [16]. Bemerkenswert bei den intermetallischen Verbindungen der Übergangsmetalle mit Kohlenstoff ist die Bildung eines einphasigen Bereiches, der meist eine kubisch flächenzentrierte Struktur (kfz, NaCl Typ, $Fm\bar{3}m$) aufweist (siehe Abbildung 2.1), und der stabile substöchiometrische Zusammensetzungen einschließt. Eine genauere Beschreibung dieser Struktur ist im Abschnitt 4.2 zu finden. Die kfz-Struktur weist in vielerlei Hinsicht Vorteile auf. Die dichtest gepackte Struktur verursacht im kfz-Gitter eine gute Steifigkeit wobei im Vergleich zur hexagonal dichtest gepackten Kristallstruktur auch eine gewisse Duktilität vorhanden ist [14]. Des Weiteren ist diese Struktur für die Schichtherstellung von Vorteil, da ihre Bildung bereits durch geringe Oberflächendiffusion begünstigt wird [15].

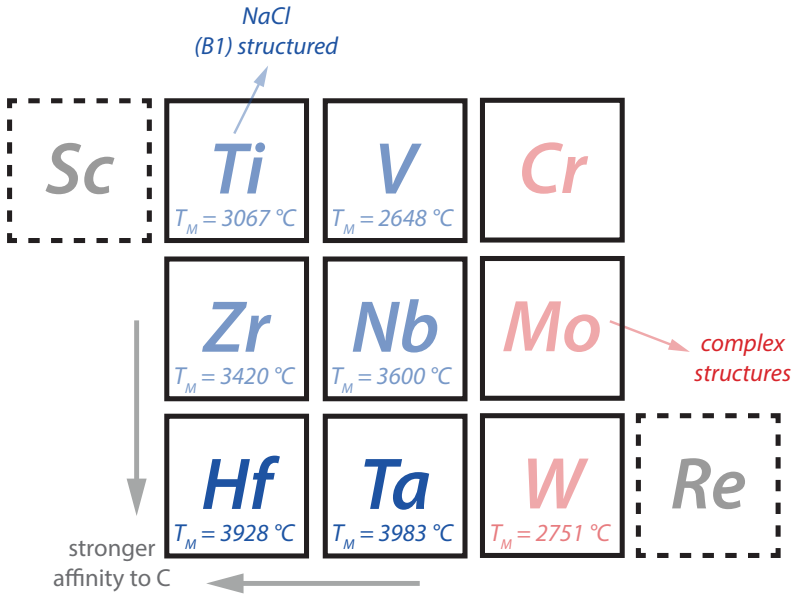


Abbildung 2.1: Struktur und Schmelzpunkt einiger Übergangsmetallkarbide, in Verbindung mit der Affinität zu Kohlenstoff der entsprechenden Übergangsmetalle (Übergangsmetalle der 4. bis 6. Gruppe und 4. bis 6. Periode).

2.2 Bandstruktur von Übergangsmetallkarbiden

Die außergewöhnliche Kombination von Eigenschaften, die TMCs aufweisen rührt im Wesentlichen von der Verteilung der Elektronen in den Orbitalen her und somit den auftretenden Bindungen her. Diese weisen einen Mischcharakter aus ionischen, kovalenten und metallischen Bindungen auf, der die teilweise metall- und keramik-ähnliche Eigenschaften erklärt [12].

2.2.1 Theoretische Beschreibung der Bindungstypen

Die Bindungstypen können nicht direkt und eindeutig durch Berechnungen festgelegt werden, sondern anhand verschiedener intermediärer Werkzeuge im Rahmen eines bestimmten Modells, und durch eine bestimmte Methode untersucht werden. Die Ladungsverteilung erlaubt eine Visualisierung der Elektronenkonzentration und des Ladungsübertrags. Die Darstellung der partiellen und gesamten Dispersionsrelationen und der Zustandsdichten (im Englischen: Density of States, kurz: DOS) der einzelnen Atome sowie der gesamten Struktur geben Hinweise über die kovalenten und metallischen Anteile der Bindungen. Diese werden anhand verschiedener Methoden und Annahmen über die Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Kernen berechnet; zum Beispiel durch Dichtefunktionaltheorie, oder die LCAO-

Methode (vom Englischen: Linear Combination of Atomic Orbitals, Linear-Kombination von Atomorbitalen) [17, 18].

Des Weiteren wird der Einfluss der Umgebung eines Atoms auf das Niveau seiner Energiezustände im Rahmen der Kristallfeldtheorie beschrieben. Sie beschreibt die Verschiebungen der Energiezustände eines Atoms in einem nicht sphärischen elektrostatischen Feld, der von herumliegenden Liganden erzeugt wird. In dem Fall der stöchiometrischen Übergangsmetallkarbide sitzt jedes Metallatom in einem von Kohlenstoffatomen gebildeten Oktaeder. Das Metall sitzt in einem oktaedrischen Feld; je nach Orientierung der d-Orbitale des Metalls, spüren seine Elektronen eine starke elektrostatische Abstoßung von den Elektronen der Kohlenstoffatome (im Fall der Orbitale dz_2 und d_{x2-y2}) und eine schwache Abstoßung von den Elektronen der Metallatome (Fall der Orbitale dxy, dyz und dxz). Somit tritt eine Spaltung beider Orbitale auf. Die zwei ersten (eg genannt) liegen bei höheren Energiewerte als die drei letzten (t_{2g} genannt) [19].

In Fall von substöchiometrischen Verbindungen (Anwesenheit von Leerstellen am Kohlenstoff-Untergitter) ist die oktaedrische Symmetrie verletzt. Der frei werdende Platz der Leerstelle spielt eine große Rolle, sowie die Anzahl der Leerstellen pro Einheitszelle. Im Fall von einer geordneten Struktur wobei zwei Kohlenstoffatome im Oktaeder fehlen, wird die Symmetrie des Feldes vierfach gespalten (im Englischen: square planar). Dies entspricht eine Substöchiometrie von 0.75 für das Verhältnis Kohlenstoff zu Metall; die elektrostatische Abstoßungen zwischen den Orbitalen führt zu einer anderen Aufhebung der Entartung als für die stöchiometrische Verbindung [20]. Der Bindungsmechanismus hängt also stark von der Stöchiometrie ab, welche nicht nur durch Valenzelektronenkonzentration geändert wird.

2.2.2 Bindungscharakter von TMCs

Die drei Bindungstypen

Bei der kovalenten Bindung werden Elektronen geteilt, so dass Valenzelektronenpaare zwischen Nachbaratomen entstehen und die Edelgaskonfiguration annähert wird. Molekülorbitale teilen sich in bindenden und antibindenden Orbitale. Die ersteren liegen bei niedrigeren Energieniveaus und die Elektronenkonzentration ist zwischen beiden Atomrümpfe am höchsten; die letztere besetzen hingegen ein höheres Energieniveau. Orbitale mit passender Symmetrie, das heißt Orbitale, die hinreichend überlappen, sind in der Lage neue Orbitale zu bilden; diese führen dann zur Ausbildung der Bindung. Stabilität und Stärke der Bindung werden durch die Energieniveaus und die Besetzung der Orbitale bestimmt. Das Auffüllen der Orbitale erfolgt ab dem tiefsten Energieniveau, und bestimmt die Lage der Fermi-Energie, E_F (Grenze zwischen gefüllten und leeren Orbitalen bei 0 K). Die Besetzung von mehr bindenden Orbitalen verstärkt die Bindung, wohingegen antibindende Orbitale die Bindung schwächen. Tiefer liegende Orbitale sind für eine stabilere Bindung verantwortlich [21]. Dies

spiegelt auch den Einfluss der Elektronegativität der Partneratome wieder. Die bindenden Orbitale der Verbindung sind den Orbitalen des elektronegativeren Atoms ähnlich, und die antibindenden Orbitale ähneln eher dem wenig elektronegativen Bindungspartner [22]. Bei der ionischen Bindung handelt es sich um eine elektrostatische Anziehung zwischen einem Anion und einem Kation. Der ionische Charakter einer Bindung hängt mit den Elektronegativitätsdifferenzen zusammen: der elektronegativere Bindungspartner zieht die Elektronen des anderen Partners zu ihm, was zu einem Ladungsübertrag führt. Im eigentlichen Sinne tritt eine rein ionische Bindung auf, wenn der Elektronegativitätsdifferenzen groß genug ist, so dass ein Übertrag der Ladungsträger von einem Atom zum anderen vollständig stattfindet [23].

Metallische Bindungen treten zwischen Metallatomen auf; die positive Atomrümpfe sitzen in dem von allen Valenzelektronen gebildeten Elektronengas [13]. In TMCs sind Metallatome keine direkten Nachbarn, daher kommt es nicht zur Ausbildung eines Elektrongengases.

Aufbau der Bindungen aus Sicht der elektronischen Struktur

Die Berechnung der Zustandsdichten von diversen Übergangsmetallverbindungen hat den Mischcharakter von Karbidbindungen bestätigt. Bei Übergangsmetallkarbiden der Gruppen 3 und 4 entstehen kovalente Sigma und Pi Bindungen durch Überlappung der 2p Orbitale des Nichtmetallatoms und der d Orbitale (e_g und t_{2g}) des Metallatoms [12, 18, 24]. Daraus resultieren bindende Orbitale, die den niederenergetischen 2p Orbitalen des Nichtmetallatoms ähnlich sind [20]. Sie bilden ein Energieband, dass dem zweiten Hauptband der Zustandsdichte im Abbildung 2.2 (a) entspricht. Bei höheren Energieniveaus liegen die antibindenden Zustände, welche durch eine Pseudolücke von den bindenden Zuständen getrennt sind (Abbildung 2.2 (a)). Bei den Übergangsmetallkarbiden liegt generell die Fermi-Energie in dieser Pseudolücke. Je näher die Zustandsdichte an der Fermi-Energie liegt, desto höher ist der Anteil an metallischen Bindungen [15, 20]. Des Weiteren ist auch ein Anteil an kovalenten Metall-Metall d-d Sigma Bindungen vorhanden [12, 25]. Die Darstellung der Elektronenverteilung zeigt auch den kovalenten Charakter der Bindung, und gibt ebenfalls Auskunft über ihren ionischen Teil. Generell wird ein Ladungsübertrag vom Metallatom zum Nichtmetallatom beobachtet [26], wie zum Beispiel bei HfC [3] und TiC [12].

Bei Karbiden der 4. Gruppe liegt die Fermi-Energie am Minimum der Pseudolücke. Bei gleicher Periode besetzen die Metalle der 5. Gruppe ein Valenzelektron mehr als die der 4. Gruppe; damit ist zu erwarten, dass die Fermi-Energie bei Karbiden der 5. Gruppe im antibindenden Band liegt und dass diese Karbide einen größeren metallischen Charakter als Karbide der 4. Gruppe aufweisen [24]. Abbildung 2.2 (b) und (c) zeigt die berechneten Zustandsdichten von HfC und TaC. Des Weiteren weisen Karbide der 4. Gruppe einen größeren ionischen Bindungsteil als Karbide der 5. Gruppe bei gleicher Periode auf, das auf den Un-

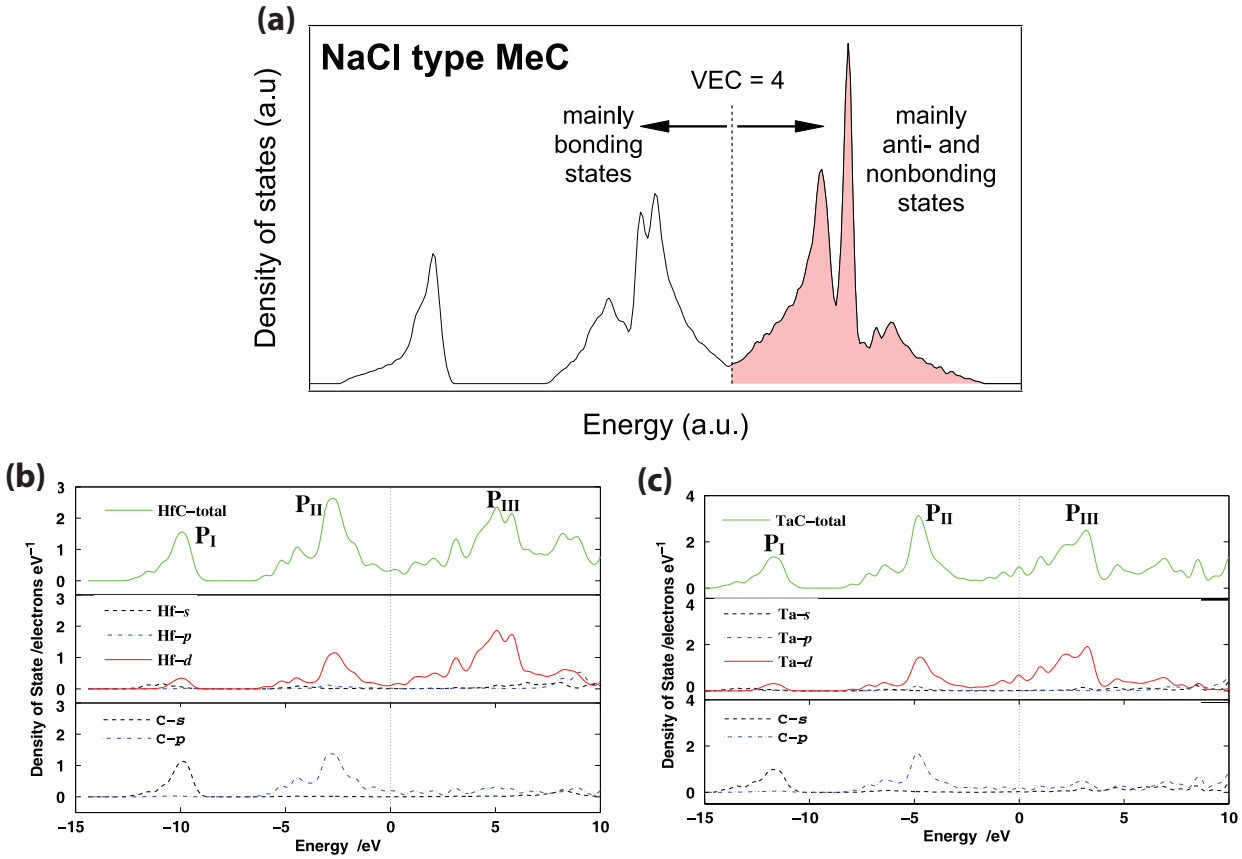


Abbildung 2.2: (a) Typische Zustandsdichte der frühen binären Übergangsmetallkarbiden mit NaCl Struktur [15] (b) berechnete partielle und gesamte Zustandsdichten von HfC und TaC [24].

terschied in der Elektronegativität zurückgeführt werden kann [24]. Der Einfluss der Periode auf den Bindungscharakter drückt sich durch die Lokalisierung der Orbitale des Metallatoms aus.

Bedingungen für einen hohen Schmelzpunkt

Die Untersuchung des Bindungscharakters zeigt die wichtigsten Parameter für starke Bindungen und somit hohe Schmelzpunkte auf: die Anwesenheit einer Bindung mit den zwei nächsten Nachbarn [3, 12] und das Niveau der Fermi-Energie sowie der Zustandsdichte bei dieser sind ausschlaggebend. Die Lage der Fermi-Energie hängt mit der Besetzung der Orbitale zusammen und damit auch mit der Valenzelektronenkonzentration. Diese kann für eine Verbindung A_xB_y für eine Einheitszelle anhand Gleichung 2.1 berechnet werden [14]:

$$VEK = \frac{x \cdot V_A + y \cdot V_B}{x + y}. \tag{2.1}$$

Gleichung 2.1 zeigt die Möglichkeit der Einstellung der Fermi-Energie durch Legieren; daraus folgt, dass durch die Wahl der einzelnen VEK-Werte V_A und V_B der Atomsorten A und B oder beim Einsetzen von Leerstellen die Fermi-Energie getriggert werden kann. Diese Möglichkeiten werden im Abschnitt 2.2.3 noch im Detail diskutiert. Die VEK beinflusst nur bedingt die Lage der Fermi-Energie, da die Besetzung der Energieniveaus auch von der Form der Orbitale abhängt. Deshalb ist bei den stöchiometrischen Karbiden eine detaillierte Betrachtung des komplexen Bindungszustands notwendig. Die VEK erlaubt jedoch eine schnelle Abschätzung der Lage der Fermi-Energie bei TMCs.

Zusammenfassend können generelle Tendenzen und Bedingungen für einen hohen Schmelzpunkt wie folgt ausgedrückt werden: Karbide der 4. Gruppe sind stabiler als Karbide der 5. Gruppe, da sie eine geringere Elektronegativität aufweisen, sowie einen kleineren Anteil an metallischen Bindungen und insbesondere die Lage der Fermi-Energie nahe am Minimum der Zustandsdichte liegt; die optimale VEK liegt bei circa 4 [15], wobei die VEK der TMCs im Bereich von 4.0 bis 5.0 liegt.

2.2.3 Einfluss von Leerstellen und Legierungselementen

Leerstellen im Kohlenstoffuntergitter

Beim Einbringen von Leerstellen im Kohlenstoffuntergitter, ändern sich die Bindungen zwischen den Atomen, und damit die Bildung der bindenden und antibindenden Orbitale, wie im Rahmen der Kristallfeldtheorie schon erklärt (siehe Abschnitt 2.2.1). Phasendiagramme der binären Karbide zeigen, dass leicht unterstöchiometrische Verbindungen bei höheren Temperaturen schmelzen, als die entsprechenden stöchiometrischen Verbindungen (siehe zum Beispiel Phasendiagramme im Abschnitt 4.2). Einbringen von Leerstellen hat zwei Haupteinflüsse. Durch die Erniedrigung der Valenzelektronenkonzentration kann eine Verschiebung der Fermi-Energie zu niedrigeren Energiewerten verursacht werden. Man kann erwarten, dass die Stärke dieser Verschiebung gering ist, wie es am Beispiel von Titan-Karbid gezeigt wurde [26] (siehe Abbildung 2.3 (a)). Des Weiteren wird der Anteil an metallischen Bindungen größer, da einige Metallatome unmittelbar benachbart werden. Dadurch verschwindet die Pseudolücke in der Zustandsdichte von Titan-Karbid [26]. Einher geht auch eine Erniedrigung des kovalenten Charakters durch die Reduzierung der bindenden pd Zustände (Erniedrigung des Peaks bei ungefähr 50% in Abbildung 2.3 (b)) [25].

Leerstellen im Metalluntergitter

Ein nicht vollständig besetztes Metalluntergitter entspricht einem Kohlenstoffanteil von mehr als 50 at.% in der Verbindung. Bei dieser Zusammensetzung zeigen Phasendiagramme der Übergangsmetallkarbide einen zweiphasigen Bereich mit einer stöchiometrischen Phase in der NaCl Struktur, wie sie auch bei stöchiometrischen Karbiden aufscheint, sowie der Graphit-

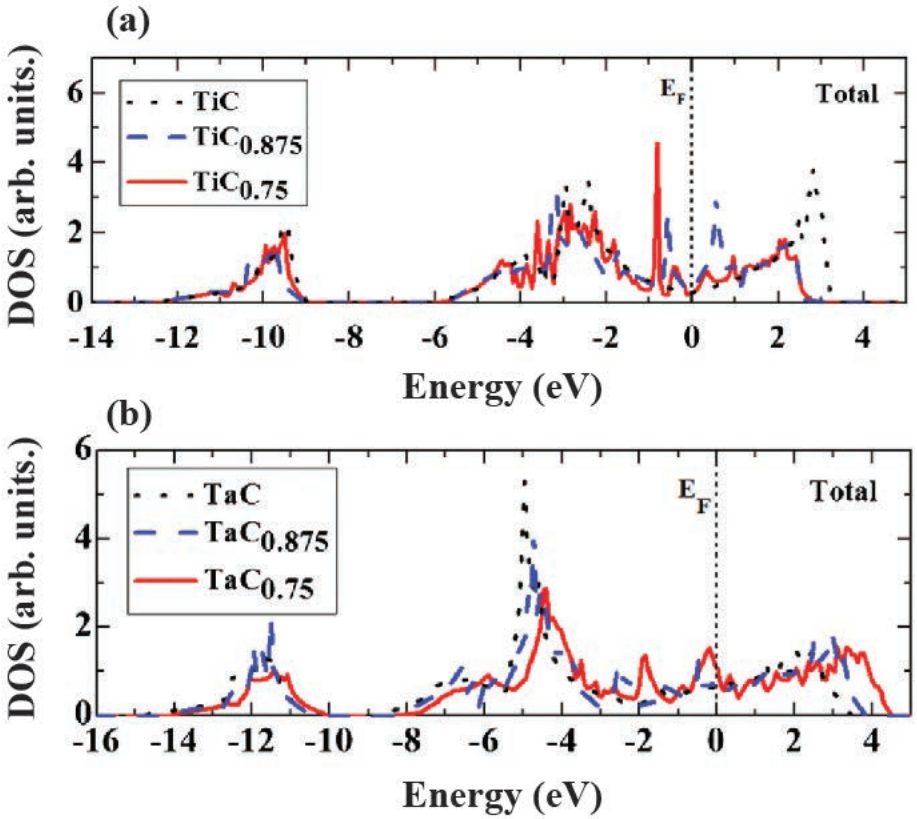


Abbildung 2.3: Gesamte Zustandsdichte von (a) Titankarbiden und (b) Tantalkarbiden mit verschiedenen Zusammensetzungen [25].

phase. Daher ist es energetisch sehr ungünstig Leerstellen am Metalluntergitter einzubringen. Zusätzlich ist die C-C Bindung stärker als die Übergangsmetall-Kohlenstoff Bindung; in einer Struktur mit Leerstellen im Metalluntergitter wäre der Beitrag von C-C Bindungen größer als im stöchiometrischen Karbid, damit würden die Kohlenstoffatome nach einer Abscheidung streben, um Graphit zu bilden. Graphit besitzt einen Schmelzpunkt im Bereich von 3800 K; die im Gleichgewicht überstöchiometrische Konfiguration kombiniert also zwei hochschmelzende Phasen, wodurch die Erhöhung begünstigt wird.

Auch im Fall von metastabilen Phasen, die zum Beispiel durch PVD Prozesse sich möglicherweise bilden, werden Leerstellen im Metalluntergitter bei überschüssigem Kohlenstoff in Bezug auf den stöchiometrischen Gehalt experimentell nicht beobachtet. Ein typischer PVD Prozess bewirkt nämlich Phasen fern ab des thermodynamischen Gleichgewichts; die Schichten bestehen nicht notwendigerweise aus den im Phasendiagramm angezeigten Phasen [27]. Die durch reaktives Sputtern abgeschiedene Schichten (Überfluss an C vorhanden) wachsen aus Karbid-Kristalliten in einer amorphen Kohlenstoff-Matrix auf, wobei die Kristallite generell unterstöchiometrisch sind [15]. Die erhaltene Menge an amorpher Korngrenzenphase steigt mit steigendem Kohlenstoff-Gehalt [15]. Die amorphe Korngrenzenphase begünstigt

eine Erniedrigung der Schmelztemperatur. Zusammenfassend sind Leerstellen im Metalluntergitter nicht nur im thermodynamischen Gleichgewicht nicht vorhanden.

Legieren im Metalluntergitter

Durch Legieren wird ein Teil der Atome des Metalluntergitters durch ein weiteres Element von z.B. Übergangsmetall ersetzt. Die Wahl der Valenzzahl und Mengenanteil der zweiten Sorte erlaubt ein „Tuning“ der Fermi-Energie. Im Fall von Tantal-Karbid ist es vorteilshaft Tantal Atome durch Hafnium Atome zu ersetzen, so dass insgesamt eine geringere Anzahl an Elektronen die antibindenden Bänder besetzen [3]. Die Stärke der Bindung wird nicht nur von der Anzahl an Elektronen beeinflusst, sondern auch von der Metallsorte (zum Beispiel durch ein anderes Kristallfeld).

Legieren im Nichtmetalluntergitter

Ein „Tuning“ der Fermi Energie ist auch durch Änderungen im Nichtmetalluntergitter möglich. Das Ersetzen von Kohlenstoff durch Stickstoff in der Verbindung verändert die Zustandsdichte nur sehr gering, da beide Nichtmetallatome eine ähnliche Struktur aufweisen. Stärkere kovalente Bindungen können bei Karbiden erwartet werden, jedoch ein größerer Beitrag von ionischen Bindungen bei Nitriden, wie es bei Tantal-Verbindungen beobachtet worden ist [28]. Karbide wären also für die Erhöhung des Schmelzpunkts günstiger als Nitride, was auch auf das zusätzliche Valenzelektron im Stickstoff zurückzuführen ist. Jedoch existiert ein optimales Verhältnis zwischen Stickstoff und Kohlenstoff im Sinne der Erhöhung der Schmelztemperatur; die theoretische Untersuchung von Karbonitriden bestätigt diesen Ansatz [3, 4], sowie thermodynamische Betrachtungen (siehe Abschnitt 2.3).

2.3 Schmelzpunkt aus der Sicht der Thermodynamik

Die Betrachtung der Thermodynamik erlaubt im Vergleich zu den Bindungszuständen eine einfachere und direktere Berücksichtigung der Phänomene und Merkmale, die zur Erhöhung der Schmelztemperatur führen. Die thermodynamische Definition der Schmelztemperatur (Gleichung 3.1) zeigt die Rolle der Schmelzenthalpie ΔH und der Schmelzentropie ΔS.

$$T_M = \frac{\Delta H}{\Delta S}. \tag{2.2}$$

Die Enthalpie ist mit der Bindungsstärke im Karbid verbunden, das heißt mit der vorhandenen Zustandsdichte der verschiedenen Elementen (Übergangsmetalle und Kohlenstoff). Mit steigender Bindungskraft steigt die Schmelzenthalpie. Die Entropie hängt von den Punktfehlern im Kristallgitter zusammen, was wiederum direkt mit der Stöchiometrie (im Kohlenstoffuntergitter) verbunden ist.

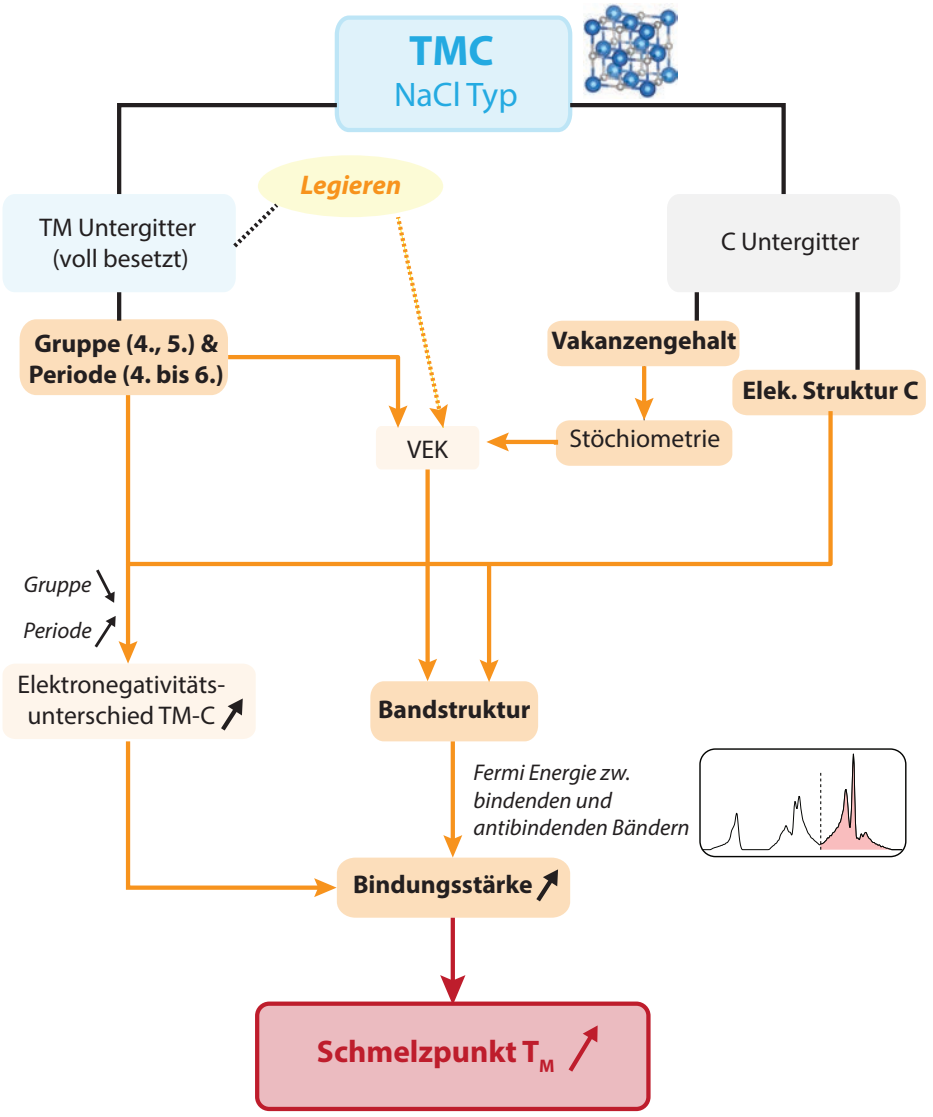


Abbildung 2.4: Der Einfluss der Bindungspartner in TMCs auf die Schmelztemperatur.

Man könnte auch erwarten (Lindemanns Kriterium [29]), dass Leerstellen eine Erniedrigung des Schmelzpunktes dadurch fördern, dass sie größere Schwingungsamplituden erlauben. Leerstellen im Gitter erhöhen jedoch die Entropie des Kristalls und damit erniedrigen sie laut Gleichung 3.2 die Schmelzentropie (wobei S_l die Entropie der Schmelze und S_s die Entropie des Kristalls ist).

$$\Delta S = S_l - S_s. \tag{2.3}$$

Sie wirken also in Richtung einer Erhöhung der Schmelztemperatur. Berechnungen an HfC haben gezeigt, dass eine Erhöhung der Schmelzenthalpie durch Einbringen von Leerstellen begünstigt wird [3].

Wie im Abschnitt 2.2.3 schon bemerkt, existiert es eine gewisse Substöchiometrie, bei der die entsprechende Phase den höchsten Schmelzpunkt aufweist. Bei dieser Substöchiometrie überkompensiert der Unterschied der Entropieänderung die von der Substöchiometrie verursachte Erniedrigung der Enthalpie [3]. Bei Karbonitriden kann eine Stabilisierung der festen Phase bei hohen Temperaturen durch den Einfluss von Stickstoff im Vergleich zum entsprechenden Karbid erwartet werden, wie es für Hf-C-N bereits durch Berechnungen gezeigt wurde [3]. Die Neigung von Stickstoff N-N und N-C Bindungen zu bilden ist nämlich schwächer als die Neigung von Kohlenstoff sich mit weiteren C Atomen zu binden.

Zusammenfassend sollten für extrem hohe Schmelztemperaturen sehr starke Bindungen vorhanden sein, was von der Zustandsdichte des Karbids abhängt, und das Karbid sollte wiederum eine bestimmte Substöchiometrie aufweisen, welche aber indirekt die Bandstruktur und somit die Zustandsdichte beeinflusst (Abbildung 2.4).

Kapitel 3

Herstellung dünner Schichten mittels PVD

Zur Herstellung dünner Schichten steht eine Vielzahl von Methoden zur Verfügung, wie z.B. physikalische Gasphasenabscheidung (im Englischen: Physical Vapor Deposition, kurz: PVD), chemische Gasphasenabscheidung (im Englischen: Chemical Vapor Deposition, kurz: CVD), thermische Spritzverfahren, Plattieren, und noch viele mehr. Durch die Vielfalt an kontrollierbaren Parametern, hat die Abscheidung mittels PVD-Verfahren große Vorteile, da sehr spezifische Eigenschaften eingestellt werden können [8]. Weitere Vorteile von PVD sind niedrigere Prozesstemperaturen um eine thermische Belastung der Substrate zu minimieren, sowie die Vermeidung von giftigen Trägergasen wie sie typischerweise in CVD-Prozessen zum Einsatz kommen.

3.1 Grundlagen der PVD-Verfahren

Bei PVD Verfahren wird das zu beschichtende Material direkt von der festen in die Gasphase überführt, wobei dies entweder durch Heizen wie im Fall von Aufdampfverfahren, oder durch Impulsübetragung im Fall von Kathodenzerstäubung, oder auch Sputtern genannt, passiert. Der Prozess besteht im Wesentlichen aus drei Hauptschritten:*(i)* die Beschichtungsmaterialien werden zunächst in die Gasphase überführt; *(ii)* die sich in der Gasphase befindlichen Materialen werden zum Substrat überführt; *(iii)* folgt die Kondensation, Keimbildung und Wachstum als letzter Schritt [8, 30]. Zur Erzeugung von harten keramischen Schichten wird generell die Kathodenzerstäubung bevorzugt, die im Folgenden genauer beschrieben wird. Sie erlaubt die Abscheidung von hochschmelzenden Materialien, was anhand von Aufdampfverfahren nur schwierig möglich ist.

3.2 Kathodenzerstäubung

3.2.1 Prinzip des Prozesses

Das zu verdampfende Material (auch Target genannt) wird durch Impulsübertrag von beschleunigten Ionen, welche sich in einem Plasma befinden, in die Gasphase überführt. Damit können fast alle Materialien zerstäubt werden: Sputtern grenzt sich von anderen PVD-Verfahren durch diese extrem Breite der Anwendbarkeit ab [8]. Im Detail geschieht der Prozess in einer Hochvakuumkammer, wobei zwischen dem Target (Kathode) und dem Substrat (Anode) auf dem die Schicht abgeschieden wird, ein Potential angelegt wird. Zur Erzeugung des notwendigen Plasmas wird meist Argon (Ar) als inertes Arbeitsgas verwendet. Typische Ar-Drücke für PVD sind im Bereich von 0.5 bis 5 Pa. Die Gasteilchen werden in einer Glimmentladung ionisiert; Elektronen werden freigesetzt und tragen damit zur weiteren Ionisation von Ar-Atomen bei, sowie Sekundärelektronen, die durch den Ionenbeschuss des Targets emittiert werden. Diese Kettenreaktion führt zu einem stabilen Plasma, dass durch die emittierten Elektronen selbst zum weiter Bestehen anregt [30]. Am Target bzw. Kathode herrscht ein sehr viel negativeres Potential als im Rest der Kammer, so dass die positiven Ar-Ionen die Kathodenoberfläche mit einer großen kinetischen Energie beschießen, was eine Stoßkaskade unter der Kathodenoberfläche verursacht. Die dadurch emittierten Atome, Atomcluster und Moleküle werden in Richtung Substrat beschleunigt, wobei verschiedenste Parameter den Weg dorthin beeinflussen können (siehe auch Abschnitt 3.4). Die Sputterausbeute Y (Gleichung 3.1) quantifiziert die Effizienz der Abtragung am Target. Sie entspricht die Anzahl an herausgeschlagenen Atomen pro auftreffendes Ion. Sie hängt von den Eigenschaften der Targetatome (Masse M_t, Bindungsenergie U_t) und der ankommenden Ionen des Arbeitsgases (Masse M_i, kinetische Energie E_i, Parameter α) ab.

$$Y = \alpha \cdot \frac{M_t \cdot M_i}{(M_t + M_i)^2} \cdot \frac{E_i}{U_t} \tag{3.1}$$

Je nach zeitlichen Verlauf des angelegten Potentials unterscheidet man zwischen DC, DC Pulsed, und Wechselspannung (RF) Kathodenzerstäubung. Die elektrische Leitfähigkeit des Targetmaterials ist für die Wahl der Methode entscheidend: für die Abscheidung von wenig leitfähigen Materialien ist die einfache DC Kathodenzerstäubung eher ungünstigt, da die positiven Gasionen sich auf der negativ geladenen isolierenden Targetoberfläche ablagern. Die daraus resultierenden Lichtbogen verursachen einen immer instabileren Verlauf des Prozesses. Negative Folgen sind in der Struktur, Morphologie aber auch Zusammensetzung und Eigenschaften der aufwachsenden Schicht zu sehen . Eine änderung des Potentials durch Verwendung von Pulsed DC- (Abbildung 3.1) oder RF-Signalen vermeidet bei ausreichend kurzen Implusen diese positive Aufladung des Targets [31].

Bedingungen am Substrat können auch gezielt eingestellt werden. Eine Möglichkeit liegt darin eine negative Spannung (Bias-Spannung) am Substrat anzulegen, um ein Ionenbom-

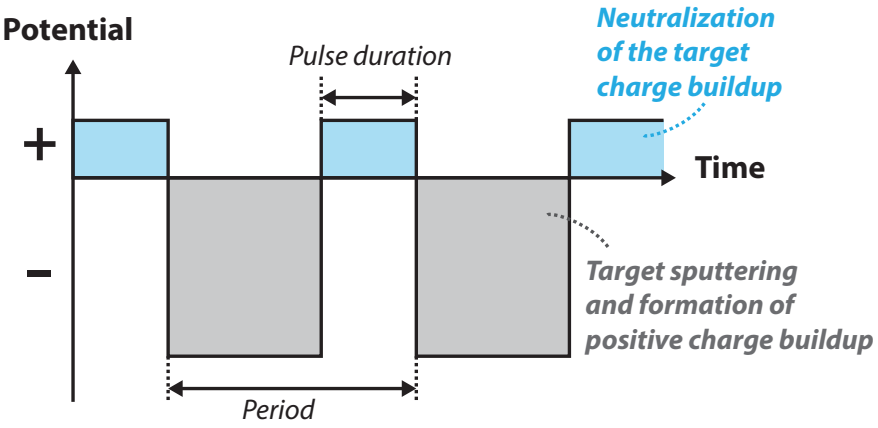


Abbildung 3.1: Spannungsverlauf für die DC Pulsed Kathodenzerstäubung (in dem Fall asymmetrisch und bipolar) nach [32].

bardement zu verursachen. Vorteile dieses Ionenbeschusses sind unter anderen eine erhöhte kinetische Energie der Beschichtungsteilchen beim Erreichen des Substrats und auch eine erhöhte Beweglichkeit der schon kondensierten Atome [8]. Die Verdichtung der Schicht durch verbesserte Oberflächendiffusion sowie das sogenannte Resputtering durch das Anlegen einer hohen Spannung führen aber zu niedrigeren Beschichtungsraten [8, 30]. Verschiedenste Kathodenzerstäubungssysteme sind entwickelt worden, um die Effizienz des Prozesses zu erhöhen, wobei die oben besprochenen Betriebsmodi (DC, DC Pulsed, RF, Bias-Spannung) verwendet werden können. Auch in Kombination mit den erwähnten Betriebsmodi kann die Ausbeute der Sputterrate nur gering gesteigert werden, im Vergleich zu Magnetronsputtern, wodurch die Anwendung von speziellen Magnetsystemen eine massive Steigerung erzeilt werden kann, welche entscheidend für einen sehr breiten Einsatz von PVD-Verfahren ist.

3.2.2 Magnetron Sputter Technologie

Um die Sputterausbeute zu steigern, ist es notwendig die Anzahl an Ionen (z.B. Ar^+) an der Targetoberfläche zu erhöhen und zu konzentrieren. Die Anzahl der Ionen kann aber nur durch mehr Elektronen, welche das Arbeitsgas ionisieren, gesteigert werden. Um solch einen Zustand zu erzwingen, kann einerseits die Leistungsdichte am Target erhöht werden, was aber aufgrund begrenzter Kühlleistungen nur zu einem gewissen Grad möglich ist. Eine andere Möglichkeit ist die Anwendung von permanenten Magneten an der Rückseite der Kathode. Diese Magnete überlagen die Kathode mit einem zum elektrischen Feld, E, senkrecht stehenden Magnetfeld, B, dass nur auf die Elektronen in der Nähe der Targetoberfläche durch die Lorentz Kraft wirkt. Die Elektronen werden gezwungen entlang der Feldlinien in kreisförmigen Bahnen B zu zirkulieren, wodurch es zu häufigen Zusammenstößen mit Arbeitsgasatomen kommt und somit zu einer erhöhten Ionisation [8]. Ein zirkulares Magnetronsystem ist in Abbildung 3.2 dargestellt. In diesem Fall wird ein zentraler Magnet

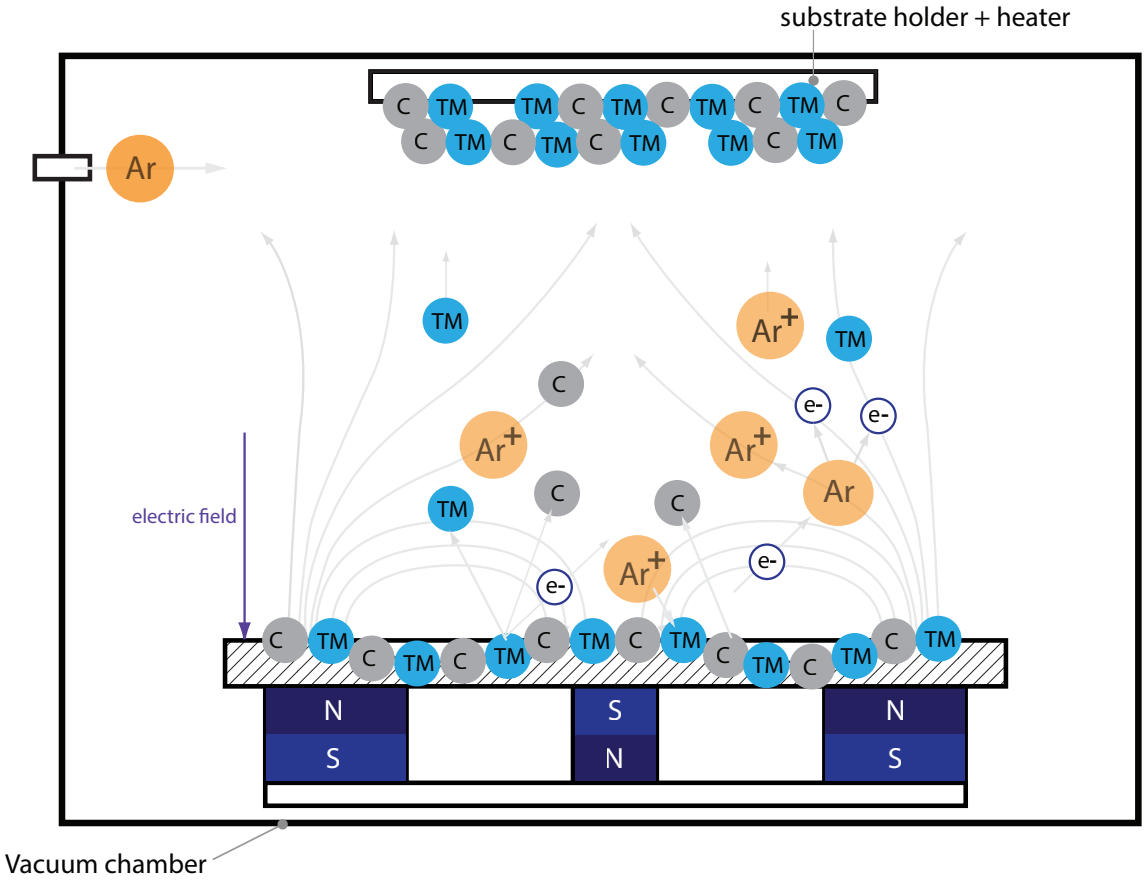


Abbildung 3.2: Unsymmetrisches Magnetron Kathodenzerstäubung System [33].

verwendet, der von anders gepolten Magneten am Rand der Kathode umringt wird. Die Magnetfeldstärke und die geometrische Ausrichtung sind für die Richtung der Magnetfeldlinien entscheidend. Sind die äußeren Magnete so stark wie das innere, bilden sich geschlossene Magnetfeldlinien zwischen beiden Magnetsätzen. Zusätzlich zur Bias-Spannung bewirkt ein unsymmetrisches Magnetron-System mit stärkeren äußeren Magneten das Entstehen nicht geschlossener Bahnen, welche es den Elektronen erlaubt die Targetoberfläche zu verlassen und das Susbstrat zu erreichen. Dadurch wird des Teilchenflusses zum Substrat erhöht (Abbildung 3.2).

Dadurch entstehen nicht geschlossene Bahnen welche es den Elektronen erlauben die Targetoberfläche zu verlassen und das Substrat zu erreichen [33]. Weitere Vorteile des Magnetron-Sputtern sind niedrigerer Arbeitsdrücke (geringe Scatteringeffekte, folglich höhere Sputterausbeute), höhere Beschichtungsraten, und auch eine reduzierte Erwärmung des Targets [31, 34].

3.2.3 Abscheidung von chemischen Verbindungen

Bei der Abscheidung von chemischen Verbindungen kommen die Komponenten entweder ausschließlich von der festen Phase (Target), oder von einer festen und gasförmigen Phase. In diesem Fall spricht man von reaktiven Kathodenzerstäubung. Die Komponenten reagieren dabei auf der Substratoberfläche zur gewünschten Verbindung. Diese Reaktionen finden aber auch auf dem Target statt, was zur sogenannten Vergiftung des Targets führen kann [35]. Im Fall des nichtreaktiven Sputtern, haben die einzelnen Komponenten der gesputterte Legierung unterschiedliche Abtragsraten. Zunächst werden die Teilchen mit der höchsten Sputterrate freigesetzt. Die relative Menge an dieser Atomsorte nimmt daher ab und damit nimmt die Wahrscheinlichkeit der Zerstäubung von Atomen mit niedriger Sputterausbeute zu. Dadurch wird die Differenz der Sputterausbeute über die Zeit ausgeglichen. Bei einer Vernachlässigung von Scatteringeffekten sollte theoretisch die chemische Zusammensetzung der Schicht mit der der Ausgangslegierung des Targets übereinstimmen [8].

3.3 Vom Keim zur Schicht: Der Wachstumsprozess

Generell wird das Wachstum von dünnen Schichten von verschiedenen Diffusionsprozessen gesteuert welche durch die Abscheidungsparameter kontrolliert werden können.

3.3.1 Keimbildung und Keimwachstum

Die adsorbierten Atome bewegen sich zunächst zufällig auf der Substratoberfläche. Die Adatome werden entweder desorbieren oder sammeln sich an aufgrund von thermodynamisch günstigeren Zuständen, was zur Bildung von Keimen führt. Diese primäre Nukleation gewährleistet noch kein Wachstum der Schicht; Keime sind erst ab einer gewissen Größe stabil, und instabile Keime können sich wieder in ihre Einzelatome trennen. Thermodynamisch gesehen entspricht diese Größe dem Optimum zwischen der Zunahme der freien Enthalpie aufgrund der Bildung von neuen Oberflächen, ΔG_S, und ihre Abnahme in Bezug zur Bildung einer neuen Phase, ΔG_{ph}. Die Bildungsenethalpie für die Nukleation ΔG_N (Gleichung 3.2) muss übergeschritten werden. In Gleichung 3.2 bezeichnet r die Größe des Keims, γ die Oberflächenenergie und ΔG_V die freie Volumensenthalpie. Keime mit einer überkritischen Größe wachsen weiter auf Kosten der kleineren, unterkritischen Keimen.

$$\Delta G_N = \Delta G_S + \Delta G_{ph} = \gamma \cdot 4\pi \cdot r^2 + \Delta G_V \cdot \frac{4\pi \cdot r^3}{3} \tag{3.2}$$

3.3.2 Koaleszenz

Zwei sich berührenden Inseln-Kristallite, die sich beim Keimwachstum durch Oberflächendiffusion gebildet haben, können aus energetischen Gründen koaleszieren. Der Prozess wird durch Vo-

lumensdiffusion gesteuert. Leichte Orientierungsunterschiede zwischen den Keimen können überwunden werden, da die gewonnene Oberflächenenergie den Prozess günstig macht. Zwischen den durch Koaleszenz gebildeten Inseln findet sekundäre Nukleation statt, die die Kanäle zwischen den Inseln auffüllt bis einer durchgehenden Schicht vorhanden ist [36].

3.3.3 Schichtwachstum

Thermodynamisch gesehen erflogt das Wachstum durch Minimierung der freien Energie des Systems Substrat-Schicht, welche sich in einem Konkurrenzprozess zwischen den verschiedenen Oberflächen- und Grenzflächenenergien ausdrückt: Oberflächenenergie des Substrates σ_s, Oberflächenenergie der Schicht σ_f, Grenzflächenenergie zwischen Substrat und Schicht σ_{if} und Grenzflächenenergie innerhalb der Schicht σ_{if-f}, zwischen Körner oder Schichten. Oberflächen der minimalen Oberflächenenergie werden daher maximiert und Grenzflächen minimiert. Drei typische Wachstumsmodi beschreiben die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen diesen Energien. Noch zu berücksichtigen ist die Geschwindigkeit der Diffusionsprozesse, die großen Einfluss auf das Wachstum hat. Abbildung 3.3 stellt die verschiedenen Wachstumsmodi mit den entsprechenden Bedingungen dar. Sind die Adatome stärker am Substrat gebunden als zueinander, folgt ein „layer by layer“ Wachstum (Abbildung 3.3 (a)), das von Frank und van der Merwe beschrieben wurde [37]. Im Gegensatz dazu spricht man von einem Insel Wachstum wenn die Atome stärker zu einander gebunden sind (auch Volmer-Weber genannt [38], Abbildung 3.3 (b)). Bei dem gemischten Wachstumsmodus nach Stranski-Krastanov [39] (Abbildung 3.3 (c)) bilden sich zunächst Schichten von Atomen auf dem Substrat; Inseln wachsen dann auf diesen Schichten auf. Die zwei letzten Modi sind üblicherweise zur Beschreibung des Wachstums von polykristallinen Schichten verwendet. Diese Prozesse sind für die Adhäsion der Schicht am Substrat verantwortlich. Verunreinigungen können den Wachstumprozess durch Renukleation stören, was zu einer feinkörnigen Struktur führen kann [8, 30, 36].

3.4 Einfluss der Abscheideparameter auf die Schichteigenschaften

Die Eigenschaften der Schicht hängen von ihrer Struktur und Morphologie ab. Daher ist der Einfluss der Abscheideparameter auf die Schichtstruktur ein grundlegender Aspekt um gezielt Eigenschaften in dünnen Schichten einzustellen. Materialabhängige Parameter sind für ein fixes System nicht veränderbar, spielen aber durch aus eine Rolle, wie bereits am Beispiel der Sputterausbeute gezeigt wurde (Abschnitt 3.2.1). Restdruck, Prozessdruck, Abstand zwischen Target und Substrat, Orientierung des Targets gegenüber des Substrats, Bias-Spannung, Substrattemperatur triggern das Wachstum der Schicht und somit ihre Ei-

genschaften. Je nach Anlagentyp sind gewisse Gegebenheiten vorhanden, jedoch können die Zusammenhänge durch sogenannte Struktur-Zonen-Modelle (SZM) beschrieben werden.

3.4.1 Struktur-Zonen Modelle

Thermodynamisch gesehen sind PVD-Verfahren keine Gleichgewichtsprozesse; Schichten wachsen typischerweise Atom pro Atom auf. Die lokalen Umgebungsbedingungen beim Ankommen am Substrat spielen daher eine große Rolle fürs Wachstum. Struktur-Zonen-Modelle beschreiben den Zusammenhang zwischen Schichtstruktur und den wichtigsten Parametern. Bei rein thermisch verdampfen Schichten ist der Einfluss der Homologtemperatur (Verhältnis zwischen Abscheidetemperatur am Substrat, T, und Schmelztemperatur T_m des Targetmaterials) entscheidend, welche erstmals von Movchan und Demchishin [40] in Betracht gezogen wurde. Bei Sputterprozesse sind zwei weitere Parameter wie der Prozessdruck und die Ionenenergie wesentlich, welche im SZM von Thornton [41] (Abbildung 3.4) bzw. Messier [42] eingeführt wurden. Um auch ein negatives Schichtwachstum (Ätzen) betrachten zu können wurde von Anders [43] ein erweitertes SZM entwickelt (siehe Abbildung 3.5). Im Vergleich zu dem Modell nach Thornton weisen die Parameterachsen eine allgemeinere Bedeutung auf: die allgemeine Temperatur T^* beinhaltet nicht nur die Homologtemperatur sondern auch den Einfluss der potentiellen Energie der einfallenden Teilchen auf die Temperatur; durch die normierte Energie, E^*, wird die von der kinetischen Energie der einfallenden Teilchen verursachten Verschiebungs- und Erwärmungseffekten beschrieben; die Netto-Schichtdicke, t^*, erlaubt eine Darstellung der durch Verdichtung und Sputtern verringerte Dicke [43].

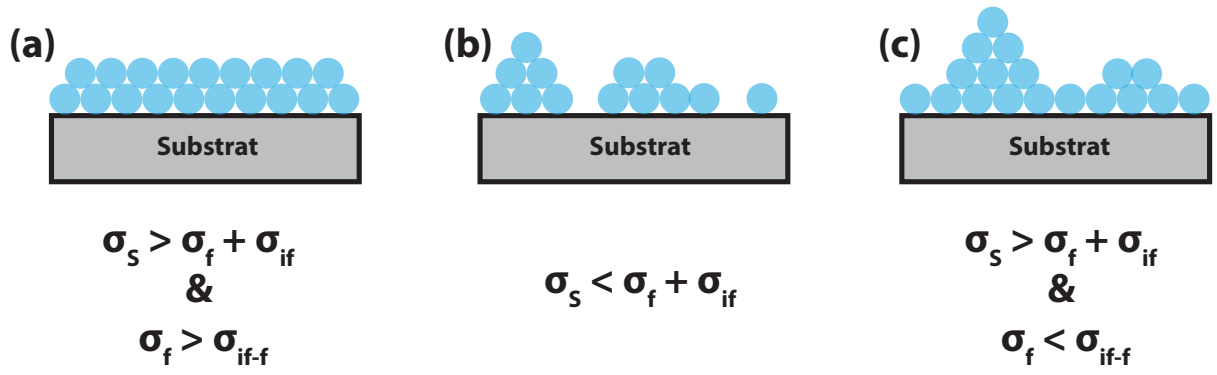


Abbildung 3.3: Wachstumsmodi und entsprechende Bedingungen auf Obeflächen- und Grenzflächenenergien [30] (a) Frank - van der Merwe Modus (b) Vollmer - Weber Modus (c) Stranski - Krastanov Modus.

Einfluss der Substrattemperatur

Oberflächen- und Volumendiffusion hängen für ankommende Teilchen am Substrat direkt mit der Substrattemperatur zusammen. Je nach Homologtemperatur kann man vier Zonen im SZM unterscheiden (Zone 1, T, 2 und 3, in Abbildung 3.4 und 3.5). Bei niedrigen Homologtemperaturen (Zone 1) können Abschattungseffekte aufgrund geringer Diffusion der Adatome nicht ausgeglichen werden; es entsteht eine nadelförmige, undichte, poröse Struktur. Bei zunehmender Temperatur spielt die Diffusion eine bedeutende Rolle; zunächst wird durch Oberflächendiffusion der sogenannte Abschattungseffekt teilweise ausgeglichen, was zu einer dichten nadelförmigen Struktur (Zone T) führt. Das Wachstum wird dann von der Oberflächendiffusion bestimmt, wobei sich eine kolumnare Schicht bildet (Zone 2). Die Zone 3 stellt ein kristallisiertes Gefüge dar, das durch Volumendiffusion entstanden ist und aus großen Körnern besteht [41, 43].

Einfluss des Prozessdrucks

Der Prozessdruck bestimmt die mittlere freie Weglänge der zerstäubten Atome, welcher der Distanz entspricht, die sie ohne Zusammenstöße zurücklegen können [44]. Er ist also für die kinetische Energie der abgesputterten Atome beim Erreichen des Substrats ausschlaggebend. Energiereiche Teilchen verbinden sich stärker mit dem Substrat. Sie besitzen auch eine höhere Beweglichkeit und tragen dazu bei, dass die Beweglichkeit der schon abgelagerten Atome erhöht wird bzw. verursachen ein Abtragen der bereits vorhandenen Teilchen am

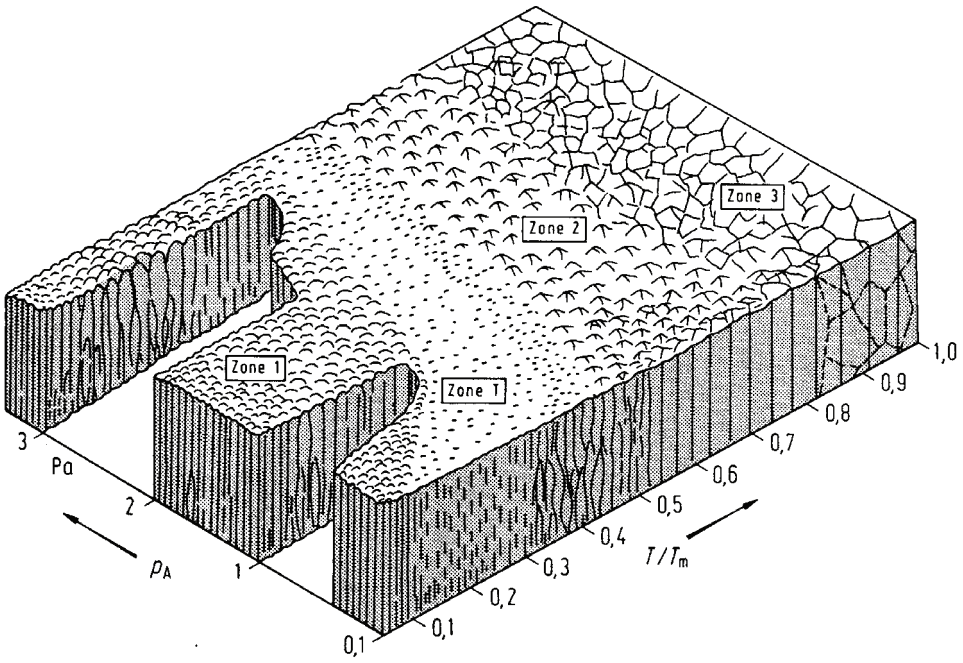


Abbildung 3.4: Strukturzonen-Modell nach Thornton [41].

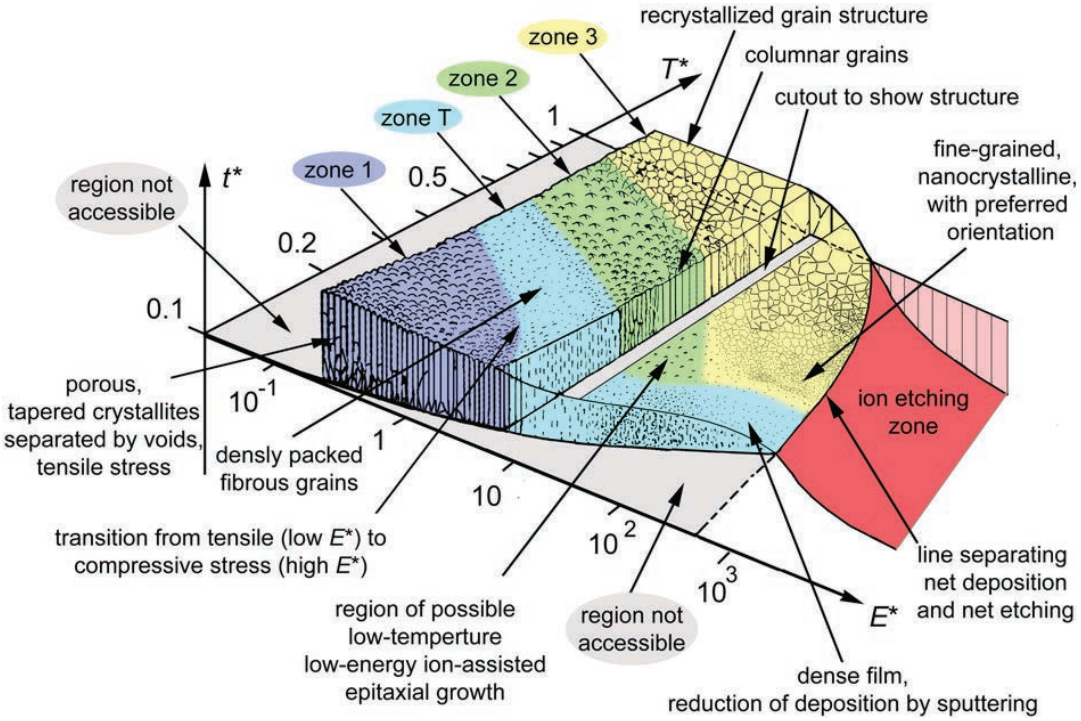


Abbildung 3.5: Strukturzonen-Modell nach Anders [43].

Substrat (Resputtering). Es entstehen auch Oberflächendefekte, die die Keimdichte erhöhen können. Energiereiche Teilchen (geringere Prozessdrücke, größere E^* Werte) ermöglichen das Wachstum von dichteren Strukturen auch bei niedrigeren Temperaturen, weshalb die Zonen zu niedrigeren Verhältnissen von T/T_m bei abnehmenden Prozessdrücken verschoben wird (Abbildung 3.4 und 3.5) [8].

Einfluss der Verunreinigungen

Verunreinigungen spielen nicht nur in Hinblick auf die chemische Zusammensetzung der abgeschiedenen Schichten eine wichtige Rolle, sie haben auch einen großen Einfluss auf das Aufwachsen der Schicht. Typischerweise gibt es zwei Quellen für Verunreinigungen: Targets und die Prozesskammer bzw. das erreichte Vakuum. Verunreinigungen sind Ausgangspunkte für neue Nukleationsprozesse, was zur Bildung von kleineren Körnern führen kann und dadurch die Zone 1 im SZM zu höheren Temperaturen verschiebt [36, 45].

3.4.2 Orientierung

Einfluss der Schichtdicke

Bei niedrigeren Schichtdicken ist die Oberflächenenergie für die Orientierung der Kristallite bestimmend. Mit zunehmender Schichtdicke, werden die Spannungen in der Schicht größer; um die Dehnungsenergie zu minimieren wird also die Orientierung mit dem kleinsten Youngs Modulus bevorzugt [46].

Einfluss der Oberflächendiffusion

Die Oberflächendiffusion hängt mit der Orientierung der Kristallite zusammen. Körner mit niedrigerer Oberflächendiffusion wachsen schneller, da die Adatome länger in den vorhanden Diffusionspfaden bleiben oder nur auf kurzen Strecken diffundieren können. Kristallite mit erhöhter Oberflächendiffusion werden dadurch von den anderen abgeschottet [46].

3.4.3 Innere Spannungen in der Schicht

Intrinsische und extrinsische Spannungen tragen zu inneren Druck- oder Zugspannungen - auch Eigenspannungen genannt bei. Intrinsische Spannungen werden von den Wachstumsfehlern verursacht. Sie rühren zum Beispiel von adsorbierten Atomen her, die sich nicht an der energetisch günstigsten Stelle befinden oder von inkorporierten Fremdatomen, die eine Änderung des Potentialverlaufs über das Gitter verursachen. Extrinsische Spannungen rühren von externen Faktoren her, die meistens dem Unterschied zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schicht zugeschrieben werden können und beim Abkühlen entstehen [47]. Die thermischen Spannungen, σ_T, können anhand von Gleichung 3.3 berechnet werden, wobei T_m bzw. T_B die Substrattemperatur während der Beschichtung bzw. während der Messung ist und α_S bzw. α_F der thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Substrat bzw. der Schicht sind [48].

$$\sigma_T = E_s \cdot (\alpha_F - \alpha_S) \cdot (T_B - T_m) \tag{3.3}$$

Die Eigenspannungen führen zu einer Biegung der Probe, je nach Steifigkeit, E_S, Poissonzahl, ν_S und Dicke, t_S, des Substrats sowie Dicke der Schicht, t_F. Die Stoney Gleichung 3.4 [49] gibt den Zusammenhang zwischen diesen Größen, dem Krümmungsradius, κ, der beschichteten Probe und den Eigenspannungen, σ, der Schicht wieder.

$$\sigma = \frac{E_s \cdot t_S^2 \cdot \kappa}{6 \cdot t_F \cdot (1 - \nu_S)} \tag{3.4}$$

Wichtige Annahmen zur Gültigkeit dieser Gleichung sind konstante Schicht- und Substratdicken sowie $t_F << t_S << \kappa$ [49]. Für ein System mit definierter Adhäsion zwischen Substrat und Schicht wird die erreichbare Schichtdicke von den inneren Spannungen beeinflusst, da

diese mit der Schichtdicke steigt. Somit kann es schon während des Prozesses zum Abplatzen oder zur Bildung von Rissen in den Schichten kommen, falls eine kritische Schichtdicke erreicht wird. Dieser Prozess ist beim Abkühlen der Substrate noch ausschlaggebender, wobei die Spannungen ihren kritischen Wert für die Schichtdicke aufgrund der thermischen Spannungen überschreiten. Im Fall von $\alpha_S > \alpha_F$ bzw. $\alpha_S < \alpha_F$, bilden sich beim Abkühlen Druckspannungen bzw. Zugspannungen, die die bereits vorhandenen Spannungen überlagern [8, 48].

Kapitel 4

Die binären Übergangsmetallkarbide HfC und TaC

4.1 Elektronische Eigenschaften

Mit der Ordnungszahlen 72 und 73 haben Hafnium (Hf) und Tantal (Ta) eine ähnliche elektronische Struktur. Hf (Element der 4. Gruppe) sowie Ta (5. Gruppe) gehören beide zur 6. Periode und besetzen auch f-Orbitale mit Elektronen, was die Analyse der Zustandsdichte noch komplexer gestaltet. Die Elektronegativität von HfC ist mit 1.3 kleiner als die von TaC (1.5) [13].

4.2 Phasendiagramme

HfC und TaC weisen einen breiten kfz-Bereich (NaCl Struktur, Raumgruppe 225, $Fm\bar{3}m$) in ihren Phasendiagrammen auf. Die kfz stöchiometrische Struktur kann je nach Temperatur eine Unterstöchiometrie am Kohlenstoffgitter kompensieren: bei 500 °C von $HfC_{0.65}$ bis zu HfC sowie von $TaC_{0.8}$ bis TaC (Abbildung 4.1 (a) und (b)). Der Unterschied der Phasendiagramme spiegelt wieder, dass Hf ein stärkerer Karbidbildner als Ta ist: der kfz stabile Bereich bei HfC erstreckt sich über einem größeren Zusammensetzungsintervall als bei TaC. Beim letzteren bildet sich bei größeren Unterstöchiometrien die hexagonale Phase $TaC_{0.5}$. Diese Struktur ist mit einem „Vacancy-Ordering“ Mechanismus verbunden. In einem ungeordneten unterstöchiometrischen Karbid sind die Leerstellen statistisch geordnet. Thermodynamisch gesehen existiert eine Übergangstemperatur, unter der der geordnete Zustand stabil ist; das heißt, dass die Leerstellen dazu tendieren sich zu ordnen. Bei $TaC_{0.5}$ liegt diese Übergangstemperatur bei 1527 °C (Abbildung 4.1 (b)). Bei TaC existieren weitere übergänge zwischen geordnet-ungeordneten Phasen, wie es z.B. für Ta_6C_5 der Fall ist [50]. Das Erreichen dieser Phasenfelder ist durch gezielte Wärmebehandlungen möglich.

Die kfz und hexagonale Kristallstrukturen sind in Abbildung 4.1 (a) und (b) gezeichnet. Wie im Abschnitt 2.1.2 schon erwähnt bilden die Metallatome ein kfz-Gitter, wobei die Kohlenstoffatome die Oktaederlücken füllen. Im Fall der hexagonalen Phase Ta_2C bilden die Metallatome eine hexagonale dichtest gepackte Struktur, wobei die Hälfte der Oktaederlücken von Kohlenstoffatomen besetzt wird (Abbildung 4.2 (b)).

4.3 Schmelzpunkt

Im Abschnitt 2.2 ist schon erklärt worden, dass der Schmelzpunkt von Übergangsmetallkarbiden für eine Substöchiometrie am Kohlenstoffuntergitter am höchsten ist. Eine genaue Angabe dieses Wertes ist aber je nach Analyse-Methode unterschiedlich und verschiedenste Studien zeigen folgende Substöchiometrien: $TaC_{0.88}$ und $HfC_{0.94}$ laut E.Rudy mit Schmelzpunkten von $3983 \pm 15\,°C$ bzw. $3928 \pm 20\,°C$ [2]. Aktuelle ab initio Berechnungen zeigen dass sich eine Schmelztemperatur von $3989 \pm 27\,K$ für die Zusammensetzung $HfC_{0.81}$ sowie ein Maximum der Schmelzenthalpie bei $HfC_{0.94}$ einstellt [3, 55].

4.4 Mechanische Eigenschaften

Die Kombination von metallähnliche Eigenschaften wie eine relativ hohe Duktilität und keramikähnliche Eigenschaften wie eine hohe Steifigkeit und eine hohe Härte sind bei HfC und TaC, wie bei den anderen Übergangsmetallkarbiden sehr stark ausgeprägt. Der Zusammenhang zwischen mechanischen Eigenschaften und der Stöchiometrie ist für TaC und HfC am Beispiel der Härte gezeigt worden (Abbildung 4.3). Bei HfC steigt die Härte mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt, wohingegen TaC einen abnormalen Härteverlauf aufweist, bei dem das Maximum bei einer Unterstöchiometrie von circa 0.85 liegt [56, 57].

Das „Vacancy-Ordering“ spielt im Fall von TaC eine große Rolle für den Härteverlauf [25]. Des Weiteren weisen Übergangsmetallkarbide einen Spröd-Duktil-Übergang auf, wobei die übergangstemperaturen generell hoch sind. Über dieser Temperatur sind die Karbide fähig, sich plastisch zu verformen. Bei TaC liegt diese Temperatur beispielsweise im Bereich $1750 - 2000\,°C$ [7, 56].

4.5 Zusammenfassung der Eigenschaften

Tabelle 4.1: Überblick der Eigenschaften von Hf- und Ta-C.

Strukturelle Eigenschaften	**Systeme**	
	Ta-C	**Hf-C**
Radius (C) / Radius (Metall)	0.529 [6]	0.486 [6]
Gitterparameter [Å]	4.446 [58]	4.608 [58]
Aktivierungsenergie Diffusion von C in M [eV/atom]	0.83 ± 0.27 [59]	-
Bindungsenergie Metall-C [eV]	16.98 [12]	17.01 [12]
Oberflächenenergie [eV/atom]	0.88 [60]	0.59 [60]
Austrittsarbeit [eV]	4.36 [60]	4.45 [60]
Schmelzenthalpie [eV/atom]	-	0.83 [3]
Kohäsionsenergie [eV/atom]	6.15 [58]	5.65 [58]
Zustandsdichte am Fermi-Niveau [eV^{-1}]	0.916 [24]	0.324 [24]
Thermische Eigenschaften		
Thermischer Ausdehnungskoeff. bei RT [$10^{-6}\,K^{-1}$]	6.3 [5]	6.6 [6]
Mechanische Eigenschaften		
Härte [GPa]	16.7 [5]	26.1 [6]
E-Modul [GPa]	$285 - 560$ [5]	$350 - 510$ [6]
Physikalische Eigenschaften		
Elektrischer Widerstand bei RT [$Ohm \cdot m^{-1}$]	$2.5 \cdot 10^{-7}$ [12]	$3.7 \cdot 10^{-7}$ [12]

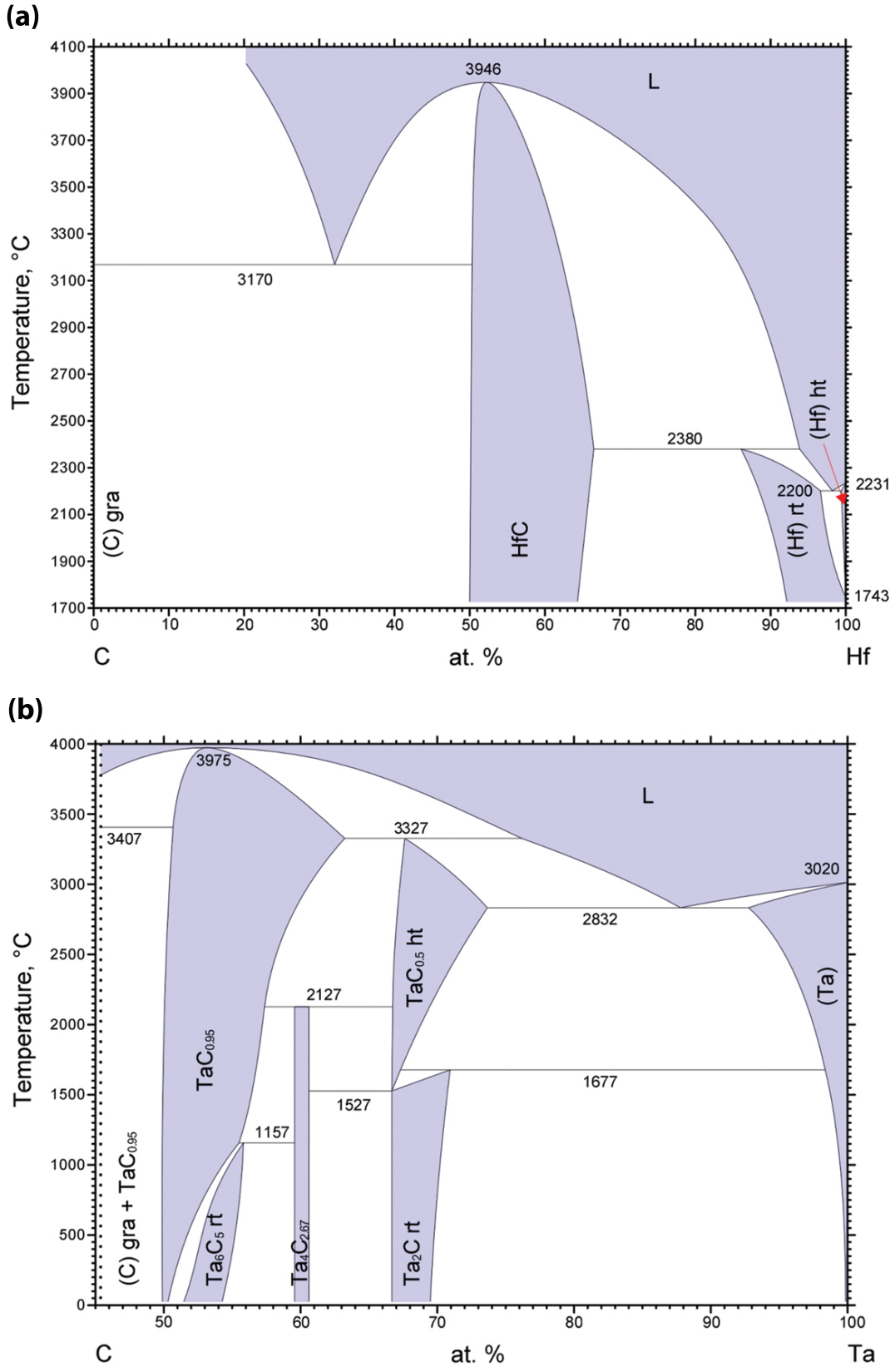


Abbildung 4.1: Phasendiagramme von (a) Hafniumkarbid [51] und (b) Tantalkarbid [52] (blaue Flächen stellen einphasige Bereiche dar).

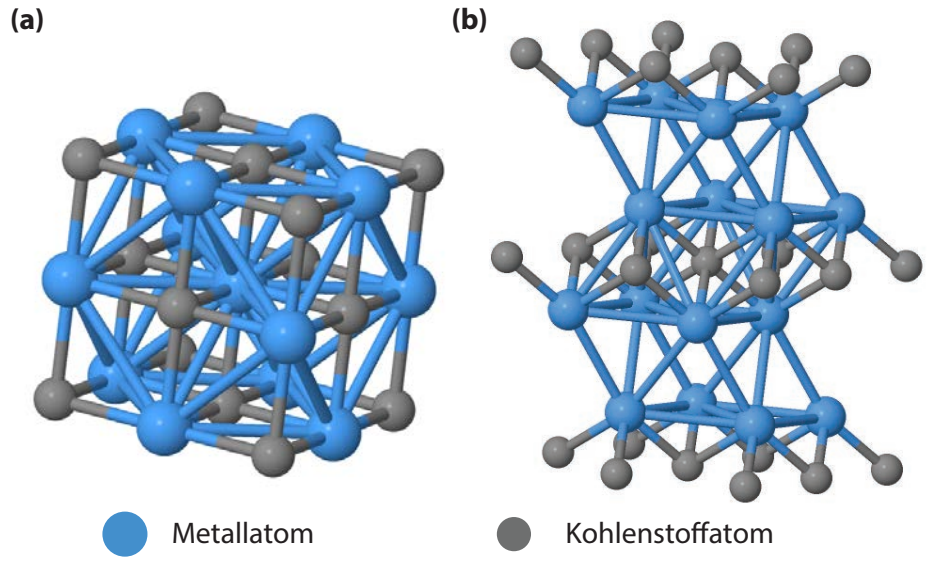


Abbildung 4.2: (a) Kubisch flächenzentrierte Struktur von HfC_y und TaC_y [53] (b) Hexagonale Struktur von der geordneten Ta_2C Phase [54].

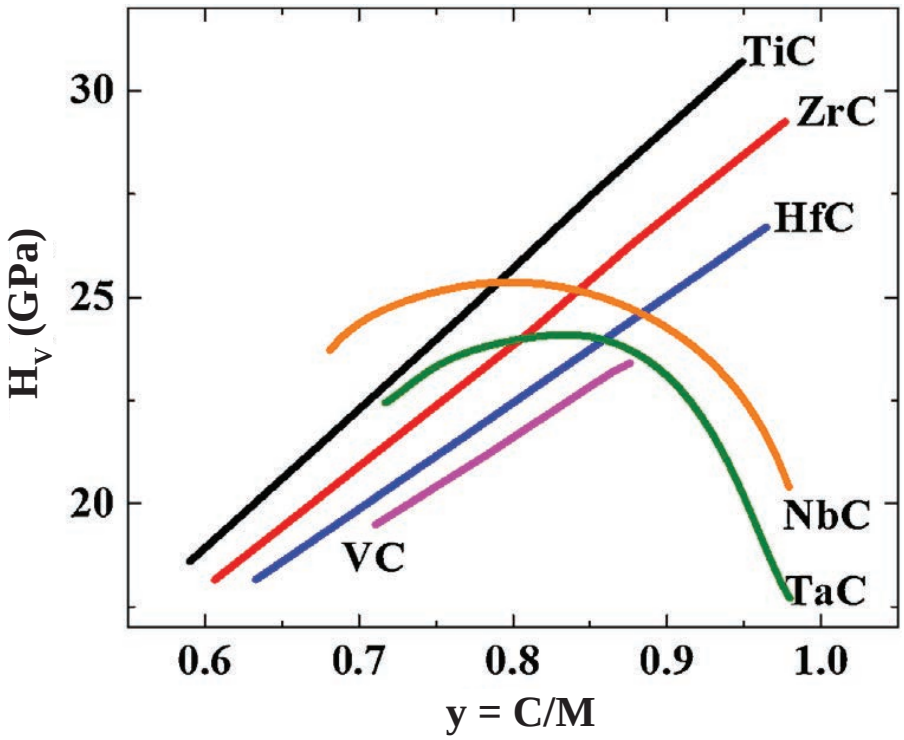


Abbildung 4.3: Härte von TMCs als Funktion des C/M Verhältnisses [25].

Kapitel 5

Charakterisierungsmethoden

Zur Charakterisierung von dünnen Schichten gibt es eine Vielzahl von Methoden, wobei im folgenden Kapitel auf die für diese Studie am bedeutendsten eingegangen werden soll.

5.1 Struktur, Morphologie und chemische Zusammensetzung

5.1.1 Mechanische Schichtdickenbestimmung

Die Schichtdicke bzw. Wachstumsrate sind sehr einfache aber wichtige Parameter um schnelle Aussagen über die Qualität der Schicht und den Wachstumsprozess treffen zu können. Eine einfache Methode zur Bestimmung ist die lichtmikroskopische Vermessung einer Kalotte die durch die Schicht geschliffen wurde. Sie wird typischerweise mit Stahl oder Keramikkugeln auf harte Substrate (Stahl, Saphir, usw.) geschliffen. Das Prinzip der Methode ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Durch die Rotation der Kugel (Radius R) wird ein Loch durch die Schicht bis zum Substrat geschliffen. Dafür kann die Umlaufgeschwindigkeit, ω, und die Dauer angepasst werden. Diamantpaste kann als Schleifhilfsmittel benutzt werden. Die erhaltenen Durchmesser der Kalotte an der Oberfläche sowie Grenzfläche Schicht/Substrat können mittels Gleichung 5.1, mit einer Genauigkeit von ungefähr $0.3 - 0.5\,\mu$m in eine Schichtdicke umgerechnet werden. Die Messungenauigkeit des äußeren und inneren Durchmesser, D und d, definiert die Abweichung [61].

$$t = \frac{D^2 - d^2}{8 \cdot R} \tag{5.1}$$

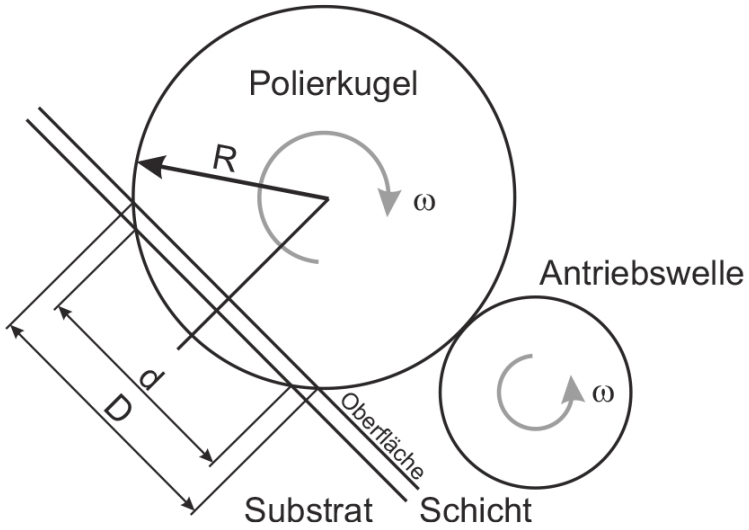


Abbildung 5.1: Prinzip des Kalottenschliffverfahren zur Schichtdickenbestimmung [61].

5.1.2 Elektronenmikroskopie

Unter Elektronenmikroskopie versteht man generell hochauflösende bildgebende Verfahren. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) basieren auf Wechselwirkungen eines sehr dünnen, definierten Elektronenstrahls mit entsprechenden Probenmaterialien. Die bei dieser Wechselwirkungen entstehenden Signale sind in Abbildung 5.2 zusammengefasst. Die Emission der Elektronen erfolgt entweder durch eine Glühkathode oder eine Feldemissionskathode, wobei in beiden Fällen die austretenden Elektronen durch Spulensysteme weiter beschleunigt werden. Bei der Glühkathoden handelt es sich meist um LaB_6 Kristalle. Wird der Kristall stark genug erhitzt, treten aufgrund der geringen Austrittsarbeit Elektronen aus der Oberfläche aus. Eine Feldemissionskathode ist typischerweise eine Wolfram Spitze, an der eine hohe Spannung (1 keV) angelegt wird, so dass das resultierende elektrische Feld Werte im Bereich von 10^{10} V/m erreicht, und dadurch den Elektronen den Austritt über einen sogenannten Tunneln ermöglichen. Anschließend fokussieren elektromagnetische Linsen den Elektronenstrahl auf die entsprechende Probe. Die erreichbare Auflösung wird durch die Wellenlänge der Elektronen sowie durch den kleinsten Strahldurchmessers (im Englischen sogenannten Crossover) des Elektronenstrahls bestimmt [62, 63].

Die TEM basiert auf der Detektion der transmittierten Elektronen. Dafür ist eine sehr dünne, elektronentransparente Probe notwendig, welche eine hinreichende Menge an Elektronen durchlassen muss. Typischerweise werden Probendicken von weniger als 150 nm verwendet Je nach atomarer Struktur der Probe werden Elektronen gestreut. Auflösungen im atomaren Bereich werden heutzutage mit TEM erreicht. Dafür sind hohe Helligkeit und Kohärenz

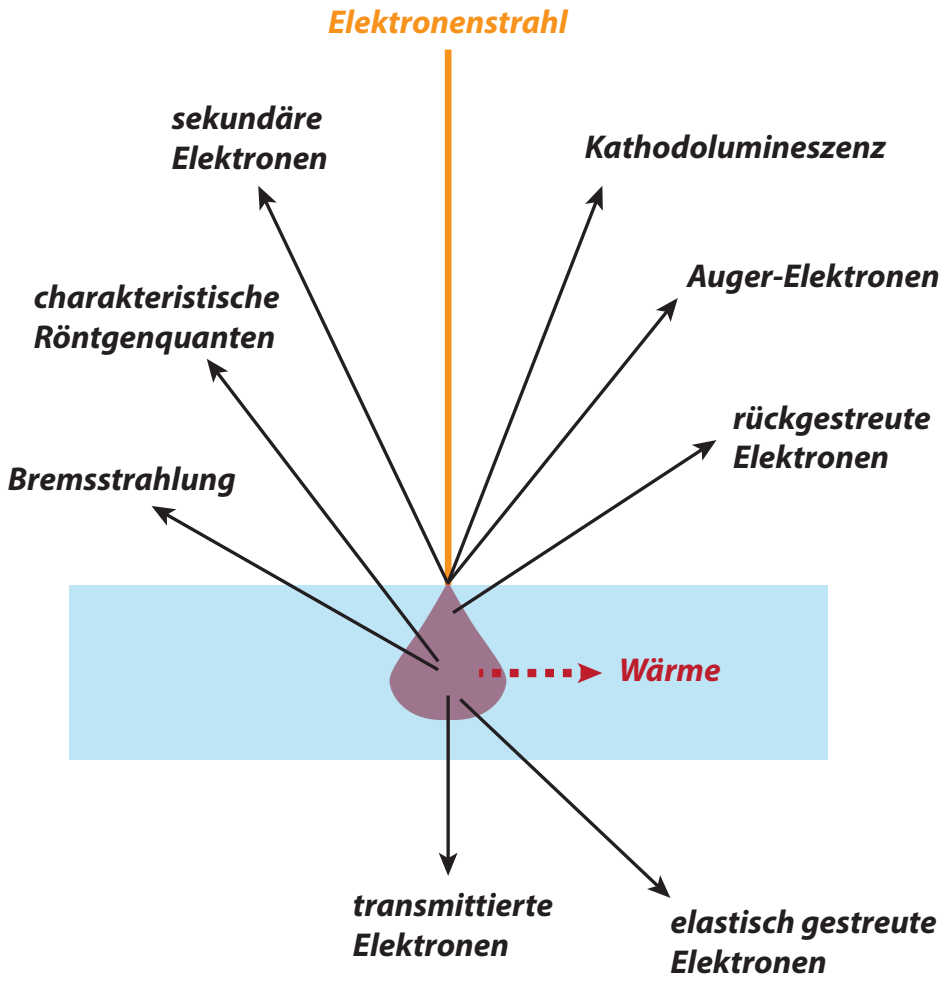


Abbildung 5.2: Wechselwirkung eines Elektronenstrahls mit Probenmaterial (nach [64]).

ausschlaggebende Bedingungen, die besonders mit Feldemissionsquellen erreichbar sind [62, 65, 66].

Die REM basiert generell auf der Analyse von rückgestreuten und Sekundär-Elektronen. Trifft ein Elektron mit hinreichender Energie ein Atom, kann wiederum ein Elektron dieses Atoms herausgeschlagen werden (Sekundärelektron). Diese erlauben die Abbildung der Topographie der Probe. Die rückgestreute Elektronen geben den sogenannten Ordnungszahl-Kontrast einer Probe wieder. Eine Auflösung von wenigen Nanometern kann durchaus erreicht werden. Die Leitfähigkeit der untersuchten Probe ist hier ausschlaggebend, welche auch durch Aufsputtern von z.B. Gold verbessert werden kann [67].

5.1.3 Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie (im Englischen: X-Ray diffraction, kurz: XRD) dient zur Bestimmung der Chemie, Struktur, Textur sowie inneren Spannungen von kristallinen Materialien.

Sie basiert auf der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit der kristallinen Materie. Treffen Röntgenstrahlen auf ein kristallines Material, werden diese an Gitterebenen gestreut. Bei XRD werden nur die konstruktiven Interferenzen detektiert; diese treten nur für bestimmte Orientierungen des Röntgenstrahls gegenüber der Gitterebenen auf. Diese Bedingung wird durch das Bragg'sche Gesetz ausgedrückt (Gleichung 5.2) [68].

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot \sin(\Theta) \tag{5.2}$$

Sie gibt die Beziehung zwischen Einfallswinkel Θ des Strahls zum Gitter, Wellenlänge λ des Röntgenstrahls, Beugungsordnung n, und Gitterabstand d, bei dem die gestreuten Wellen konstruktiv interferieren. Wird nun die Intensität des Signals nach Wechselwirkung mit dem zu untersuchenden Kristall einem bestimmten Winkel zugeordnet, erhält man ein Diffraktogramm, das materialcharakteristischen Peaks aufweist und eine Art Fußabdruck des Materials darstellt. Dadurch sind besonders kristalline Strukturen, die vorhanden Phasen, ihre Anteile sowie Gitterparameter zu erkennen. Die Form und Position der Peaks hängen nicht nur von der Probe selbst sondern auch von Gerätparametern ab. Eine quantitative Phasenanalyse ist durch die Rietveld-Verfeinerung möglich [69, 70]: ausgehend von Referenzpattern von den in der Probe anwesenden Phasen wird die iterative Methode der kleinsten Quadrate angewendet, um den optimalen Parametersatz zur Anpassung der Messung zu finden. Bei der exakten Bestimmung des Gitterparameters durch Rietveld-Analyse in Pulverproben ist die Beimengung eines Standardpulvers von Vorteil. Dadurch kann ein möglicher Ausrichtungsfehler beim Einbau angepasst werden. Typischerweise wird LaB_6 Pulver als Standardmaterial verwendet. Die bekannte exakte Lage der vom Standard verursachten Peaks erlaubt eine Korrektur des ganzen Diffraktogramms.

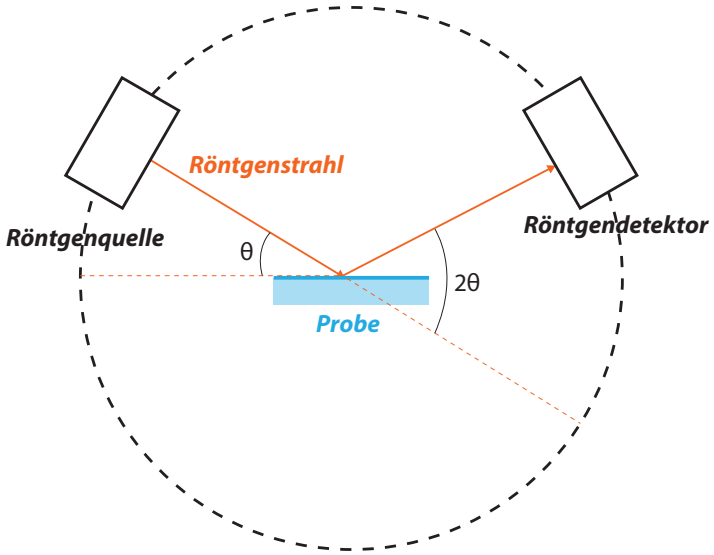


Abbildung 5.3: Bragg-Brentano Konfiguration des Diffraktometers (nach [71]).

5.1.4 Elastische Rückstreudetektionsanalyse

Die Methode der elastischen Rückstreudetektionsanalyse (ERDA) zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Probe beruht auf der elastischen Streuung von Atomen der zu untersuchenden Probe mit hochenergetischen Ionen (MeV Bereich). Beim Zusammenstoß geben die beschleunigten Ionen einen Teil ihrer Energie an die Probenatomen ab. Bei hinreichend hoher Primärenergie, werden die Atome der untersuchten Probe rückgestreut und nach einer gewissen Weglänge emittiert (Abbildung 5.4); diese werden schließlich zur Analyse des Materials detektiert. Verschiedenste Analysemethoden basieren auf der Messung der Energie von rückgestreuten Atomen. Der Vorteil bei ERDA ist die Detektion von sehr leichten Elementen, wie Kohlenstoff, die sich in einer schweren Matrix befinden. Die kann durch eine entsprechende Wahl der Primärenergie gesteuert werden [72]. Bei der sogenannten Laufzeit-ERDA (im Englischen: Time-of-flight ERDA, kurz: TOF-ERDA) werden üblicherweise Chlor oder Gold Ionen mit Energien von 1 bis mehreren Zehn MeV verwendet. Die Analyse erfolgt durch Messung der Energie und Geschwindigkeit der rückgestreuten Kernen; damit können die Elemente je nach Maße abgetrennt werden [73, 74].

5.1.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Die Detektion von charakteristischen Röntgenstrahlen wird bei energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) ausgenützt, um auf chemische Zusammensetzung rückschließen zu können. Durch das bereits im Abschnitt 5.1.2 beschriebene Herausschlagen von Elektronen durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl kann es auch zur Freisetzung von Elektronen der inneren Schale kommen. Um diesen Platz wieder aufzufüllen fällt ein Elektron aus der äußersten Schale auf den freien Platz hinunter, so dass sich das Atom wieder im Grundzustand befindet. Durch diesen Prozess wird Energie in Form eines Röntgenquants freigesetzt. Diese Energie kann spezifisch jedem Element zugeordnet werden. Zur quantita-

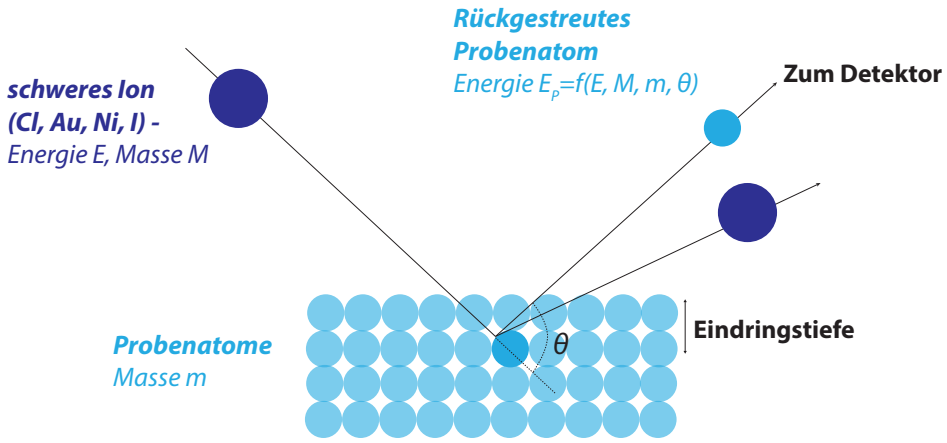


Abbildung 5.4: Prinzip der ERDA Analyse (nach [75]).

tiven Untersuchung werden die Röntgenstrahlen von einem Detektor gezählt, typischerweise einem Halbeiterdetektor. Der große Nachteil dieser Methode ist die niedrige Sensitivität für leichte Atome (typischerweise Ordnungszahl kleiner 11). Bei leichten Elementen trägt die Auger-Emission mehr zum atomaren Photoeffekt bei als die Fluoreszenz [76].

5.2 Mechanische Eigenschaften

5.2.1 Härtebestimmung anhand Nanoindentation

Zur Bestimmung der Härte von dünnen Schichten wird üblicherweise die Fähigkeit gegen das Eindringen eines Prüfkörpers gemessen. Die auf diesem Prinzip basierende, für Dünnschichten gebräuchlichste, Methode ist die sogenannte Nanoindentation, wobei Kraft und Wegänderung der Spitze während Belastung und Entlastung gemessen werden. Unter der Wirkung des Eindringkörpers verformt sich das Material zunächst elastisch, dann plastisch (siehe Abbildung 5.5 (a)). Beim Entlasten lässt die Spitze einen Abdruck in der Schicht [8]. Nach Oliver und Pharr [77] kann die Härte H anhand die Belastung-Entlastungskurven berechnet werden (siehe Abbildung 5.5 (b)). Sie lässt sich durch die maximale Kraft P_{max} und die Fläche A des Eindrucks berechnen (Gleichung 5.3).

$$H = \frac{P_{max}}{A} \tag{5.3}$$

Die von der Geometrie des Eindringkörpers abhängige Fläche kann durch die Tiefe des Eindrucks bestimmt werden. Diese wird aus der Kraft-Wegänderungs-Kurve abgelesen, unter der Annahme, dass nur der elastische Teil der Verformung beim Entlasten sich rückverformt. Mit der Steigung der Entlastungskurve bei maximaler Kraft kann ein Indentationsmodul (Elastizitätsmodul) bestimmt werden [8, 30].

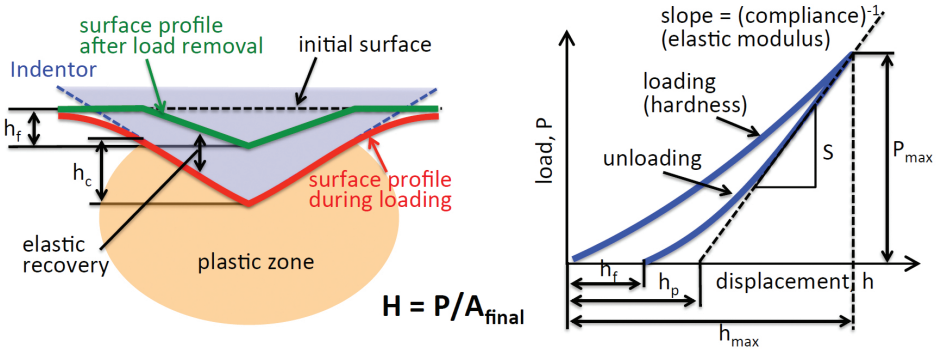


Abbildung 5.5: (a) Schematische Darstellung der Nanoindentation (b) Bestimmung der Härte und Indentationsmodulus [30].

5.2.2 Eigenspannungsmessungen anhand optischer Profilometrie

Wie im Abschnitt 3.4.3 bereits erwähnt können Eigenspannungen durch die Messung der Krümmung des Substrats bestimmt werden. Die Krümmung kann beispielsweise durch Darstellung der Oberflächenform der Probe erhalten werden.

Die optische Profilometrie ist eine berührungslose Methode zur Bestimmung der Textur und Form der Probenoberfläche. Eine effiziente Möglichkeit ist die chromatische konfokal Technik. Ein weißer Lichtstrahl wird beim Durchstrahlen eines optischen Linsensatz in seine Einzelwellenlängenkomponenten getrennt. Nur eine bestimmte Wellenlänge befindet sich im Fokus bei entsprechender Probenpositionen, was wiederum auf die Höhe dieses Punktes rückschließen lässt [78].

5.3 Thermische Eigenschaften

Unter thermischen Analyse versteht man die experimentellen Methoden zur Charakterisierung eines Systems durch die Messung der Änderungen von physikalisch-chemischen Eigenschaften als Funktion der Temperatur, wobei das System einem Temperaturprogramm ausgesetzt wird. Wichtige vertretende Methoden sind die sogenannten Differenz-Thermoanalyse (DTA), Dynamische Differenzkalorimetrie (im Englischen: Differential scanning calorimetry, kurz: DSC) und thermo-gravimetrische Methode (TG). Anahnd dieser Techniken können eine Vielfalt von endo- und exotherme Prozesse wie Phasenübergänge, Oxidation, Zersetzung, usw. detektiert werden, sowie die Temperatur bei der sie auftreten [79].

5.3.1 Thermogravometrie

Bei der Thermo-gravimetrische Methode (TG) werden die Massenunterschiede zwischen der Probe und einer Referenz während eines Temperaturverlaufs gemessen, wobei die Masse der Referenz konstant bleibt (Abbildung 5.6). Die Messung erfolgt anhand einer kompensierenden Waage. Damit können volatile Reaktionen oder auch Massenzunahmen der zu analysierenden Proben detektiert und quantifiziert werden [80].

5.3.2 Differenz-Thermoanalyse und Dynamische Differenzkalorimetrie

Die DTA und die DSC basieren auf der Messung von Temperaturunterschieden zwischen der zu analysierenden Probe und einer Referenz und liefern vergleichbare Informationen über die in der Probe auftretenden Prozesse. Die durch die Wärmebehandlung entstehenden Reaktionen wie z.B. Phasenumwandlungen oder Rekristallisation benötigen im Vergleich zur Referenz (meist leerer Tiegel) eine gewisse Menge an Wärme, die Rückschlüsse auf den auftretenden Mechanismus zulässt. Durch den Verbrauch oder auch Freisetzen von Energie kann die

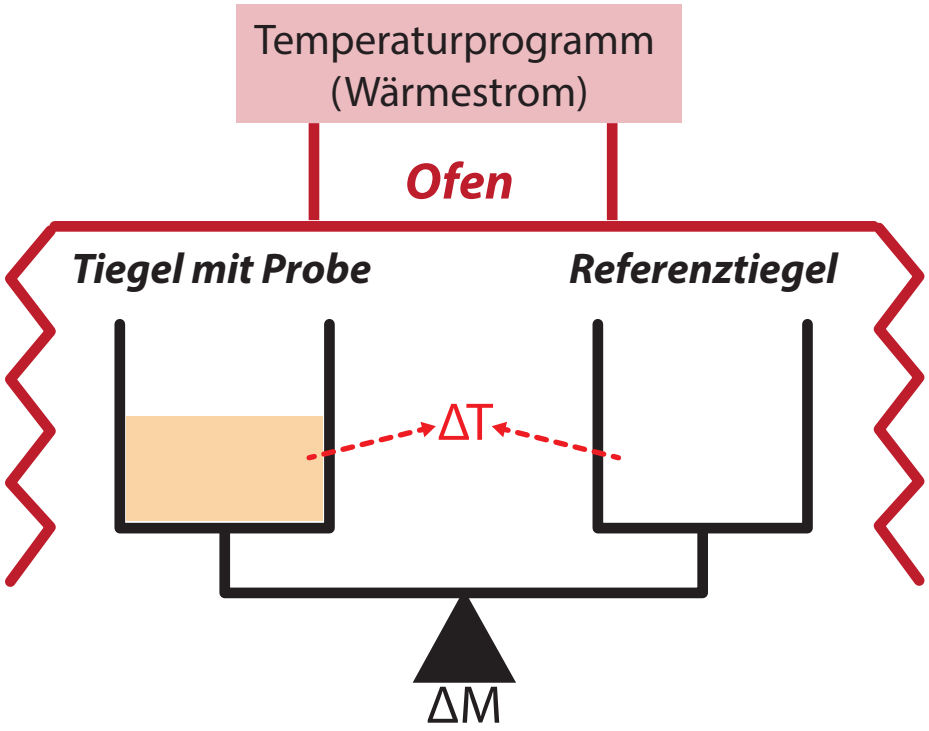


Abbildung 5.6: Prinzip der thermo-gravimetrischen Methode und der Differenz-Thermoanalyse.

Probe den Temperaturverlauf nicht folgen. Der verursachte Temperaturunterschied wird zu einem Wärmestromunterschied umgerechnet. Befinden sich Probe und Referenz in zwei voneinander getrennten Öfen, die dem gleichen Temperaturprofil ausgesetzt sind, wird der Leistungsunterschied gemessen, der dazu führt, die Temperaturänderungen auszugleichen. Dieser Leistungsunterschied entspricht in diesem Fall auch dem Wärmestromunterschied zwischen Probe und Referenz. Meist können TG Messungen zusammen mit DSC oder DTA Messungen in einem System durchgeführt werden (Abbildung 5.6). Damit können auch Vorgänge, die mit keiner Massenänderung verbunden sind, gemessen werden [80, 81].

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund von wissenschaftlichen Standards sind alle experimentell gewonnen Ergebnisse und die dazugehörigen Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen sowie die daraus resultierende Diskussion in Englischer Sprache zu einer Publikation zusammengefasst worden. Das Manuskript befindet sich in der finalen Bearbeitung und wird zur Veröffentlichung eingereicht.

Literaturverzeichnis

[1] J. H. Perepezko, Science **326**, 1068 (2009).

[2] J. Arblaster, Anal. Bioanal. Chem. **407**, 6589 (2015).

[3] Q.-J. Hong and A. van de Walle, Phys. Rev. B Condens. Matter **92**, 020104 (2015).

[4] S.-H. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Nature **399**, 132 (1999).

[5] H. O. Pierson, *Carbides of Group V - Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* (Elsevier, 1996) pp. 81–99.

[6] H. O. Pierson, *Carbides of Group IV - Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* (Elsevier, 1996) pp. 55–80.

[7] W. G. Fahrenholtz, E. J. Wuchina, W. E. Lee, and Y. Zhou, *Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environment applications* (John Wiley & Sons, 2014).

[8] A. Bergauer and C. Eisenmenger-Sittner, *Skriptum Technologie und Physik dünner Schichten* (2015).

[9] G. W. Meetham and M. H. Van de Voorde, *Materials for High Temperature Engineering Applications*, Engineering Materials (Springer Berlin Heidelberg, 2012).

[10] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, and I. Talmy, the electrochemical society interface **16**, 30 (2007).

[11] N. W. Ashcroft, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston, New (1976).

[12] H. O. Pierson, in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* (Elsevier, 1996) pp. 17–54.

[13] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, M. Scheffler, F. Scheffler, M. Krüger, and H. J. Möhring, *Materialwissenschaften und Werkstofftechnik: Eine Einführung* (VCH, 2012).

[14] P. H. Mayrhofer, *Skriptum zu Werkstoffkunde metallischer Werkstoffe* (2013).

[15] U. Jansson and E. Lewin, Thin Solid Films **536**, 1 (2013).

[16] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen Der Materialkunde*, Springer-Lehrbuch (Springer, 2001).

[17] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B Condens. Matter **54**, 11169 (1996).

[18] K. Schwarz, J. Phys. C: Solid State Phys. (1977).

[19] "Crystal field theory," `http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch12/crystal.php`, accessed: 2016-8-4.

[20] Y. Kumashiro, *Electric Refractory Materials* (CRC Press, 2000).

[21] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials* (John Wiley & Sons, Inc., 2005) pp. 229–267.

[22] "Foundations to chemistry - chapter 11 - adapted from "chemistry, matter and the universe"," `http://www.chem.ox.ac.uk/vrchemistry/orbitals/html/page01.htm` (2016), accessed: 2016-8-5.

[23] "Electronegativity," `http://www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/electroneg.html` (2016), accessed: 2016-8-5.

[24] H. Li, L. Zhang, Q. Zeng, K. Guan, K. Li, H. Ren, S. Liu, and L. Cheng, Solid State Commun. **151**, 602 (2011).

[25] X.-X. Yu, G. B. Thompson, and C. R. Weinberger, J. Eur. Ceram. Soc. **35**, 95 (2015).

[26] Ivashchenko, Turchi, Shevchenko, Ivashchenko, and Porada, Condens. Matter Phys. **7**, 79 (2004).

[27] H. Riedl, *High temperature, oxidation, and wear resistant coatings*, Ph.D. thesis, TU Wien (2015).

[28] C. Fan, L. Sun, Z. Wei, M. Ma, R. Liu, S. Zeng, and W. Wang, Sci. China Ser. G-Phys. Mech. Astron. **50**, 737 (2007).

[29] F. A. Lindemann, Phys. Z. , 609 (1910).

[30] P. H. Mayrhofer, *Skriptum zu Oberflächentechnik* (2013).

[31] P. J. Kelly and R. D. Arnell, Vacuum **56**, 159 (2000).

[32] A. Belkind, A. Freilich, J. Lopez, Z. Zhao, W. Zhu, and K. Becker, New J. Phys. **7**, 90 (2005).

[33] W. D. Sproul, Surf. Coat. Technol. **49**, 284 (1991).

[34] W. D. Westwood, *Sputter deposition*, AIP Conference Proceedings Series (AVS, New York, 2003) p. 285.

[35] Y. P. Purandare, A. P. Ehiasarian, and P. E. Hovsepian, J. Vac. Sci. Technol. A **34**, 041502 (2016).

[36] D. Magnfält, *Fundamental processes in thin film growth : The origin of compressive stress and the dynamics of the early growth stages*, Ph.D. thesis (2014).

[37] F. C. Frank and J. H. van der Merwe, of the Royal (1949).

[38] M. Volmer and A. Weber, Z. Phys. Chem. (1926).

[39] I. N. Stranski and L. Krastanow, Monatshefte für Chemie **71**, 351 (1937).

[40] B. A. Movachan and A. V. Demchishin, Met. Metall (1969).

[41] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. **11**, 666 (1974).

[42] R. Messier, J. Vac. Sci. Technol. A **2**, 500 (1984).

[43] A. Anders, Thin Solid Films **518**, 4087 (2010).

[44] W. Demtröder, *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme* (Springer-Verlag, 2008).

[45] H. Riedl, C. M. Koller, F. Munnik, H. Hutter, F. Mendez Martin, R. Rachbauer, S. Kolozsvári, M. Bartosik, and P. H. Mayrhofer, Thin Solid Films **603**, 39 (2016).

[46] G. H. Gilmer, H. Huang, T. D. de la Rubia, J. Dalla Torre, and F. Baumann, Thin Solid Films **365**, 189 (2000).

[47] P. J. Withers and H. K. D. H. Bhadeshia, Mater. Sci. Technol. **17**, 366 (2001).

[48] H. M. Soliman and A. F. Waheed, Journal of Materials Science & Technology (China) (1999).

[49] X. Feng, Y. Huang, and A. J. Rosakis, J. Appl. Mech. **74**, 1276 (2007).

[50] A. A. Rempel', Phys. Usp. **39**, 31 (1996).

[51] H. Bittermann and P. Rogl, JPEN J. Parenter. Enteral Nutr. **18**, 344 (1997).

[52] A. I. Gusev, A. S. Kurlov, and V. N. Lipatnikov, J. Solid State Chem. (2007).

[53] G. V. Samsonov and I. Timofeev, RSR Seriya Science **46** (1970).

[54] F. Lissner and T. Schleid, Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. **216**.

[55] Q.-J. Hong, *Methods for melting temperature calculation*, Ph.D. thesis, California Institute of Technology (2015).

[56] X. Zhang, M. U. of Science, and Technology, *Densification and Mechanical Properties of Tantalum Carbide and Tantalum Diboride Ceramics* (Missouri University of Science and Technology, 2008).

[57] I. M. Vinitskii, Powder Metal. Metal Ceram. **11**, 488 (1972).

[58] G. Sai Gautam and K. C. Hari Kumar, J. Alloys Compd. **587**, 380 (2014).

[59] B. H. Eckstein and R. Forman, J. Appl. Phys. **33**, 82 (1962).

[60] H. W. Hugosson, O. Eriksson, U. Jansson, A. V. Ruban, P. Souvatzis, and I. A. Abrikosov, Surf. Sci. **557**, 243 (2004).

[61] *Praktikumsunterlagen zur Schichtdickenmessung* (TU Ilmenau, 2015).

[62] D. B. Williams and C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* (Springer US, 1996).

[63] A. Stetter, *Raserelektronenmikroskopie* (Universität Regensburg, 2004).

[64] H. Reingruber and A. Zankel, *Vorbereitungsunterlagen zur Praktikumsübung Rasterelektronenmikroskopie* (Universität Ulm, 2010).

[65] R. Erni, M. D. Rossell, C. Kisielowski, and U. Dahmen, Phys. Rev. Lett. **102**, 096101 (2009).

[66] D. Rao, K. Muraleedharan, and others, Microscopy: Science, (2010).

[67] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis: Ludwig Reimer* (Springer, 1985).

[68] W. L. Bragg, Papers of a Mathematical and Physical Character (1914).

[69] H. M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. **2**, 65 (1969).

[70] H. M. Rietveld, Acta Crystallogr. **22**, 151 (1967).

[71] "Powder x-ray diffraction," `http://chem.libretexts.org/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Diffraction/Powder_X-ray_Diffraction` (2013), accessed: 2016-8-8.

[72] W. M. A. Bik and F. H. P. M. Habraken, Rep. Prog. Phys. **56**, 859 (1993).

[73] "Time-of-Flight elastic recoil detection analysis, ToF-ERDA — fysiikan laitos," https://www.jyu.fi/fysiikka/en/research/accelerator/abasedmat/research/characterizations/tof-erda (2012), accessed: 2016-8-8.

[74] W. Assmann, H. Huber, C. Steinhausen, M. Dobler, H. Glückler, and A. Weidinger, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **89**, 131 (1994).

[75] "Ionen als detektive - Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, HZDR," https://www.hzdr.de/db/Cms?pOid=13560&pNid=0 (2016), accessed: 2016-8-8.

[76] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis* (Springer US, 2003) pp. 453–536.

[77] W. Oliver and G. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).

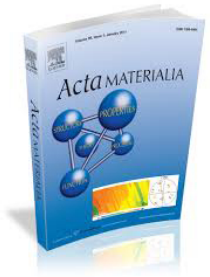
[78] "Nanovea," http://nanovea.com/wp-content/themes/wp-nanovea/brochures/profilers.pdf (2016), accessed: 2016-6-13.

[79] T. Meisel, K. Seybold, and D. Schultze, Critical Revs. in Analytical Chem. **12**, 267 (1981).

[80] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel, (2003).

[81] G. W. H. Höhne, W. F. Hemminger, and H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry* (Springer Berlin Heidelberg, 2003).

Publication I



Impact of carbon vacancies on the structure, mechanical properties, and thermal stability of Ta-C and Hf-C thin films

H. Lasfargues, T. Glechner, C.M. Koller, V. Paneta, D. Primetzhofer, S. Kolozsvári, D. Holec, H. Riedl, and P.H. Mayrhofer

Manuscript in final preparation.

Impact of carbon vacancies on the structure, mechanical properties, and thermal stability of Ta-C and Hf-C thin films

H. Lasfargues,[1,*] T. Glechner,[1] C. M. Koller,[1] V. Paneta,[2]
D. Primetzhofer,[2] S. Kolozsvári,[3] D. Holec,[4] H. Riedl,[1] and P.H. Mayrhofer[1]

[1] *Institute of Materials Science and Technology, TU Wien, A-1060 Vienna, Austria*
[2] *Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, SE-75120 Uppsala, Sweden*
[3] *Plansee Composite Materials GmbH, D-86983 Lechbruck am See, Germany*
[4] *Department Physical Metallurgy and Materials Testing, Montanuniversität Leoben, A-8700 Leoben, Austria*

(Dated: August 11, 2016)

Transition metal carbides are known for their exceptional thermal stability and mechanical properties, notably governed by the carbon content and the prevalent vacancies on the non-metallic sublattice. We study this influence in detail by experiments and *ab initio* calculations for HfC_y and TaC_y thin films. Using $HfC_{0.89}$ or $TaC_{0.97}$ targets and non-reactive magnetron sputtering, chemical compositions between $HfC_{0.66}$ and $HfC_{0.76}$ or $TaC_{0.58}$ and $TaC_{0.81}$ are achieved, for a substrate temperature of $T_{sub} = 500\,^{\circ}C$ and varying the bias potential between floating and $-100\,V$, respectively. Increasing T_{sub} to $700\,^{\circ}C$ leads to variations from $TaC_{0.72}$ to $TaC_{0.80}$, and to stoichiometric TaC coatings by co-sputtering a graphite target. All HfC_y films are single-phase face-centered cubic, whereas the TaC_y films with C/Ta ratios below 0.75 also contain a small fraction of hexagonal Ta_2C phase. The highest hardness and indentation modulus among all the coatings studied is obtained for $TaC_{0.78}$ with $H = 43.7 \pm 0.65\,GPa$ and $E = 553.9 \pm 20\,GPa$. *Ab initio* calculations predict a nearly increase in energy of formation for one C-vacancy with increasing vacancy content. Furthermore, also the stable configuration (defined as $\partial G/\partial y = 0$) changes almost linearly from $TaC_{0.91}$ to $TaC_{0.79}$ and $HfC_{0.99}$ to $HfC_{0.91}$ with increasing temperature 25 to $4000\,^{\circ}C$, respectively. As the formation of Ta or Hf vacancies is extremely expensive, no phase evolution is expected for both coating types (HfC_y and TaC_y) upon annealing in vacuum, in agreement with our experiments up to $2400\,^{\circ}C$. This is further confirmed by the only small decrease in lattice parameter during the initial temperature segment due to stress relaxation, but these are unchanged between 1625 and $2400\,^{\circ}C$.

Keywords: Vacancies; Transition metal carbides; UHTC; Sputter deposition; Density Functional Theory (DFT).

I. INTRODUCTION

The combination of outstanding properties like very high hardness and Young's modulus but also extremely high melting points [1, 2] characterizes transition metal carbides (TMCs). They belong to the group of ultra-high temperature ceramics (UHTC), which exhibit an excellent thermal stability exceeding $2000\,^{\circ}C$ [3] and have thereby attracted an increasing attention for various potential industrial and technological applications [4–6]. Such extremely high temperature environments are indeed unavoidable like in combustion processes or aerospace industry and mostly trigger the efficiency of these applications [7, 8]. Their high brittleness with a high fracture appearance transition temperature (FATT) of about 0.5 of their melting point (T_M) limits their use as structural component materials [9]. Applying them as coating materials is highly valuable, but also relatively unexplored, especially for HfC_y and TaC_y. These binary carbides, along with their ternary mixture, – belonging to the intermetallic Hägg-phases with their typically high hardness and excellent thermal stability [10] – exhibit the highest melting temperatures among all materials when slightly substoichiometric ($T_M = 3928\,^{\circ}C$ for $HfC_{0.94}$ and $3983\,^{\circ}C$ for $TaC_{0.88}$ [11]). Therefore, HfC_y and TaC_y have gained a high momentum not only in experimental research as bulk materials, but also in calculations. Notably, the thermal stability of these carbides in ultra-high temperature environments has been investigated in detail on bulk materials by Cedillos et al. [12]. Computational studies highlight that the exceptional properties of face-centered cubic HfC_y and TaC_y stem from their electronic structure and prevalent bonding states with a mixed metallic-covalent character [13–15]. Carbon vacancies influence the electronic structure (interactions between atoms in the lattice and valence electron concentration), and can be therefore used to tune the Fermi level, whose position with respect to the pseudo gap between bonding and antibonding states is decisive for the bond strength. Depending on the number of valence electrons, slightly substoichiometric conditions are therefore favorable for higher melting temperatures and hardness values [14, 16–18].

Experimental studies on transition metal carbide thin films highlight the strong influence of the carbon content on their structure and thermomechanical properties [19–21]. Jansson and Lewin summarized these cor-

* heloise.lasfargues@tuwien.ac.at

relations in their comprehensive review for sputter deposited carbides [22]. Transition metal carbides (TMCs) with C/TM ratios (y) slightly below or over 1 often exhibit nanocomposite structures, where carbide crystallites are embedded in an amorphous carbon matrix, which is responsible for their very low friction coefficients [23–26].

Among the experimental investigations of HfC_y and TaC_y, thin films were prepared by various methods such as chemical vapor deposition [27, 28], pulsed laser ablation [29], and magnetron sputtering [25, 30–32]. However, only little information is available for non-reactively sputtered thin films, although this technique presents advantages over its reactive counterpart (e.g., easier process control, fewer scattering effects). The chemical composition of reactively sputtered HfC_y and TaC_y coatings significantly influences their mechanical properties [25, 32, 33]; hardness values between 10 and 34.4 GPa are obtained for C/TM ratios between 0.1 and 1.6 [25]. In addition, carbon content governed microstructures can also be tuned for extremely high fracture toughness K_{IC}. For example, values up to 3.6 and 9.7 $MPa \cdot m^{1/2}$ are obtained for the face-centered cubic $TaC_{0.80}$ and the hexagonal Ta_2C phases, respectively [34], and the trigonal Ta_4C_{3-x} phase shows even higher values, up to 13.4 $MPa \cdot m^{1/2}$ [35]. The bias potential applied during coating deposition also plays an important role on the mechanical properties, where Evans et al. observed a variation in hardness between 14 and 20 GPa when varying the bias potential between −50 and −150 V [32]. However, the thermal stability of HfC_y and TaC_y thin films in the ultra-high temperature range (beyond 2000 °C) is still unexplored.

Therefore, we use non-reactive magnetron sputtering of HfC and TaC targets in pure Ar atmosphere to prepare TaC_y and HfC_y coatings and study their mechanical properties and thermal stability by annealing experiments in vacuum up to 2400 °C. The chemical composition (in terms of the C/Ta or C/Hf ratio, y) – investigated by elastic recoil detection analysis – strongly depends on the bias potential applied, the substrate temperature but also the tilting angle of the target with respect to the substrate. This study classifies the binary TMCs HfC_y and TaC_y as highly relevant for thin materials in UHT environments and give a deeper insight on the effect of vacancies on the thermal stability and mechanical properties.

II. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

HfC_y and TaC_y coatings were deposited using an ultra-high vacuum laboratory-scaled unbalanced magnetron sputtering system (AJA Orion 5) equipped with 3 inch compound targets, either $HfC_{0.89}$ or $TaC_{0.97}$ (Plansee Composite Materials GmbH). A 2 inch carbon target (Kurt J. Lesker Company Ltd, purity 99.999%) was additionally co-sputtered to the $TaC_{0.97}$ target for selected TaC_y thin films. The detailed chemical compositions of the compound targets, investigated by hot gas extraction analysis can be found in Table A.1 in the Appendix. The deposition process was carried out in Ar atmosphere (10 sccm flow rate, purity 99.999%) at a working gas pressure of 0.4 Pa, and substrate temperatures of $T_{sub} = 500$ or 700 °C. The base pressure, prior to the depositions but measured at room temperature, was always lower than 10^{-4} Pa. The substrate holder was rotated with a frequency of 1 Hz and DC bias potentials up to −100 V were applied to the substrates. The TMC targets were operated by an ENI RPG-50 DC-pulse plasma generator (pulse frequency 150 kHz and pulse width of 2576 ns) with current controlled signals, whereas a Sairem DCXS-750-4 was used for the carbon target, operating in DC mode. Power densities of 7 and 8 W/cm^2 were achieved for the $TaC_{0.97}$ and $HfC_{0.89}$ targets respectively, while the C target was operated with 3.5 to 7.5 W/cm^2, when used. The targets and substrates were sputter-cleaned in Ar atmosphere at a total pressure of 7 Pa for 5 and 10 min, respectively. All coatings were deposited on: single crystalline Si strips (100 oriented, $20 \times 7 \times 0.38\,mm^3$), polished polycrystalline Al_2O_3 platelets ($20 \times 7 \times 0.5\,mm^3$), polished austenite platelets ($20 \times 7 \times 0.8\,mm^3$), as well as single crystalline Al_2O_3 platelets (0001 orientation, $10 \times 10 \times 0.53\,mm^3$). In addition, selected samples were also deposited on 0.05 mm thin steel foils. After the deposition, these foils were dissolved in 20% hydrochloric acid at about 45 °C and the remaining HfC_y and TaC_y flitters were mechanically ground to powders, for detailed X-Ray diffraction (XRD) and differential thermal analysis (DTA) [36].

DTA experiments, combining differential scanning calorimetry (DSC) and thermo-gravimetric analysis (TG), are conducted with a Netzsch STA 449F1, equipped with a tungsten furnace for ultra-high temperature measurements up to 2400 °C in He atmosphere. To avoid substrate interference, coating powders (removed from their substrate) are used. All samples are thermally cleaned (for 20 min) within the DTA at 50 and 150 °C for annealing processes up to 1625 and 2400 °C, respectively, to remove residuals from the preparation procedure. The heating rate to the maximum temperature of 1625 and 2400 °C – where the samples were isothermally treated for 10 min – was 20 K/min. The cooling rate down to 150 °C could be controlled with 50 K/min, but for lower temperatures, it slowed down.

The chemical composition of all coatings was investigated by elastic recoil detection analysis (ERDA) with a 38 MeV I^{8+} ion beam and a detection angle of 45 °. To take care of the unavoidable outer most surface contamination layers, the chemical compositions were evaluated below analysis depth of 300 nm (overall about 800 nm), fitting the recorded spectra using the NDF software [37]. Coatings on Si substrates were investigated by XRD in grazing incidence configuration, and selected coating powders (before and after the thermal investigations by

DTA) were studied by XRD in Bragg Brentano configuration. These XRD investigations were conducted with an Empyrean Panalytical diffractometer equipped with a Cu-$K\alpha$ radiation source (wave length $\lambda = 1.54\,\text{Å}$). The coating powders were mixed with a reference powder (LaB_6, NIST SRM 660b) for a precise evaluation of the XRD peak positions and thus the lattice parameters of the face-centered cubic phases, a_c [38].

The growth morphology of the coatings on Si substrates was studied by scanning electron microscopy (SEM, FEI FEGSEM Quanta 200 operated at 10 keV) using fracture cross sections and by cross-sectional and plan view transmission electron microscopy (TEM, FEI Technai F20, field emission gun, acceleration voltage of 200 keV), combined with selected-area electron diffraction (SAED) analysis.

The mechanical properties of the coatings on polished single crystalline Al_2O_3 and Si substrates were investigated by nanoindentation using an ultra-micro-indentation system (UMIS) equipped with a Berkovich tip. The indentation curves were analysed after Oliver and Pharr [39] to obtain hardness and indentation modulus. Residual stresses within our HfC_y and TaC_y thin films are obtained by analyzing the curvature of coated Si and polished single crystalline Al_2O_3 substrates by optical profilometry (Nanovea PS50) using the modified Stoney equation [40].

To investigate the impact of carbon and metal vacancies on the energy of formation and free energy of mixing at high temperatures of face-centered cubic HfC_y and TaC_y structures (rock-salt NaCl structured B1 [41]), density functional theory (DFT) calculations were performed applying the Vienna *ab initio* simulation package (VASP) [42, 43]. The projector augmented plane wave method combined with the generalized gradient approximation (GGA) as parameterized by Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [44] were used to account for exchange and correlation. To guarantee for a total energy accuracy of meV/atom, we used a plane wave cut-off of 600 eV and a minimum of 42875 k-point atoms (number of k-points is given in the whole Brillouin zone). From the perfect HfC and TaC $2 \times 2 \times 2$ sized supercells containing 64 atoms and whose shape was kept constant, either carbon or metal ions were sequentially removed to study defected structures. To this end, the Special Quasi-random Structure (SQS) approach [45] was applied and the atat package [46] was utilized. The optimized structures – with respect to lattice parameter and vacancy positions – were evaluated after Birch-Murnaghan fits [47].

III. RESULTS AND DISCUSSION

Investigations of our HfC_y and TaC_y coatings by ERDA suggest the presence of Ar, N, O, Zr and Fe impurities. Nitrogen and Zr are only detected within HfC_y films (Zr in HfC is unavoidable [48]) and Fe is only detected within the TaC_y films, due to their significant

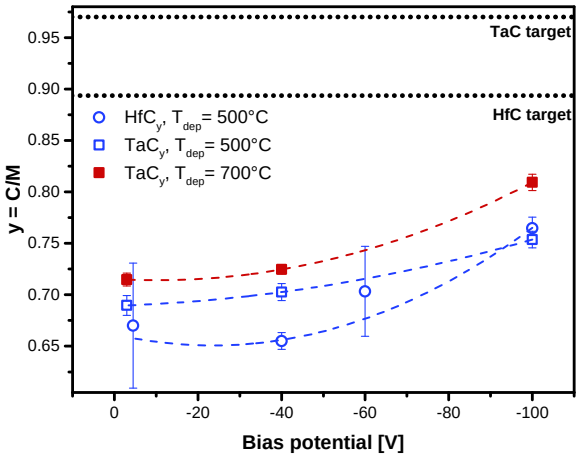


FIG. 1. Evolution of the chemical composition of HfC_y and TaC_y coatings with increasing bias potential and influence of the deposition temperature applied. The error bars are most likely in the range of the symbol size; the larger ones were obtained on delaminated coatings. The dotted lines represent 2^{nd} order polynomial fits.

presence in the $HfC_{0.89}$ and $TaC_{0.97}$ targets, respectively. The O content is below 2.6 at.% for HfC_y coatings and below 0.6 at.% for TaC_y coatings, due to the 3.56 and 0.32 at.% O present in the $HfC_{0.89}$ and $TaC_{0.97}$ targets, respectively. The Ar content is below 4.2 at.% for HfC_y coating and 1.5 at.% for TaC_y coatings, with no significant correlation to the bias potential applied (between floating potential of about -5 V and -100 V). Detailed composition of the targets and coatings is presented in Table A.1 and Table A.2 respectively, along with the deposition parameters used. Impurities are not considered in the nomenclature of the coatings – normalized to the metal content – where variations from $HfC_{0.63}$ to $HfC_{0.76}$ and $TaC_{0.58}$ to $TaC_{1.04}$ are obtained by increasing the bias potential, temperature, or adding a graphite target. For all figures presented, circular and square symbols will be used for HfC_y and TaC_y thin films, respectively. The deposition temperature of 500 and 700 °C is represented by blue and red data points, respectively.

The C content in the coatings is significantly lower than in the respective targets, and increases with increasing bias potential and temperature – see Figure 1. Moreover, it is here to be noted that all HfC_y coatings deposited are prepared with an off-centered target-to-substrate alignment. This configuration leads to a C/Ta ratio of only 0.58 ($TaC_{0.58}$) when using a deposition temperature $T_{sub} = 500$ °C and $U_{bias} = -20$ V. By centering the cylindrical target to the substrates, the C/Ta ratio could be increased to 0.69. This suggests a smaller sputter angular distribution for C than for Ta.

Loss of light elements during sputtering from compound targets are explained in literature by background gas scattering, resputtering effects [49, 50], as well as

chemical etching processes [51]. In our study, etching phenomena play no significant role due to the very low gas impurity content. Resputtering effects are definitely active, but in our study we observe an increase in carbon content with increasing bias potential. Consequently, based on our experiments, we attribute the highest effect on the C to metal ratio to the sputter angular distribution. This has already been theoretically and experimentally investigated in the literature. Results show a dependence on the mass ratio of the compound targets, and the mass ratio to the bombarding ion mass, their binding energy, segregation effects at the target surface, the nature of the bombarding ions, the fractions of compound and pure phases present in the target, and the scattering cross section of the elements [52–56]. In general, the lighter component preferentially shows a smaller sputter angular distribution [52], but due to the complexity of the phenomenon, this may not be observed [56].However, these general predictions fit to our general observations of an increased C to metal ratio when centering the target-to-substrate alignment.

As already mentioned, the carbon content in the coatings can be increased by increasing bias potential and deposition temperature – see Figure 1 – which both lead to enhanced adatom mobility, through stronger ion bombardment of the substrates and enhanced surface diffusion, respectively. Notably the carbon atoms can therefore faster reach energetically favorable positions and thus more strongly bind with the metal atoms, before desorbing. Consequently, with increasing bias potential and substrate temperature, a competition between mobility and desorption takes place.

Enhanced mobility of the adatoms (higher bias potentials and deposition temperature) also leads to densification effects, which is reflected by the decreasing deposition rate with increasing bias potential and deposition temperature. The deposition rate (for the coatings prepared at $T_{sub} = 500\,^{\circ}C$) decreases linearly from 24.6 to 21 $nm \cdot min^{-1}$ for HfC_y and from 27.3 to 24.4 $nm \cdot min^{-1}$ for TaC_y with increasing bias potential. Thus, the dependence on the bias potential is larger for HfC_y ($-0.061\,nm \cdot min^{-1} \cdot V^{-1}$) than for TaC_y ($-0.029\,nm \cdot min^{-1} \cdot V^{-1}$). With increasing Tdep to 700 °C, the deposition rate of TaC_y decreases (from 30.7 to 24 $nm \cdot min^{-1}$ are) and exhibits a more pronounced dependence on the bias potential of $-0.059\,nm \cdot min^{-1} \cdot V^{-1}$.

To further increase the carbon content of the coatings, cosputtering from the $TaC_{0.97}$ target and a pure C target was carried out, with increasing power densities on the C target and decreasing on the compound target, respecitvely. Only for high ratios of power densities between the C and compound target (in the range of 2), a coating with approximately stoichiometric composition could be prepared. Apart from this sample, no higher carbon contents could be reached with the applied configuration. Cosputtering is not efficient to compensate for the loss of carbon due to the reduction of the power densities on the compound target, which may also affect stronger the carbon than the metal contribution. The carbon content in HfC_y and TaC_y coatings and more generally in transition metal carbide coatings has been reported to be decisive for the structure and morphology, notably with the formation of an amorphous carbon phase at the grain boundaries for higher overall carbon contents; carbon is indeed likely to accumulate at grain boundaries [22].

Structural investigations by XRD on our coatings deposited on Si substrates (Figure 2 (a)) reveal, that all HfC_y coatings exhibit mostly crystalline face-centered-cubic (fcc) structures in the as deposited state. This is additionally supported by X-Ray powder diffraction

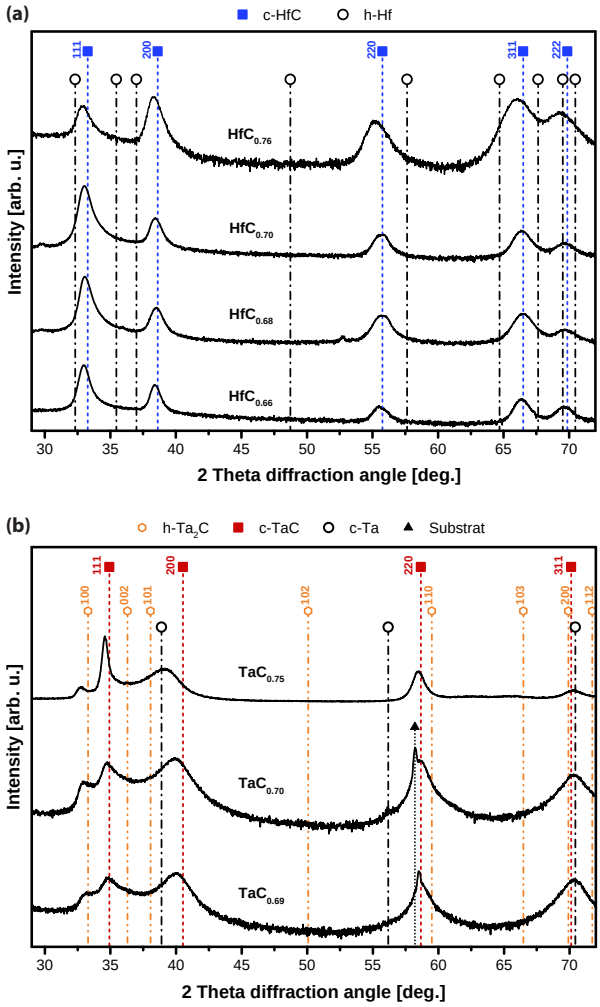


FIG. 2. XRD patterns of (a) HfC_y and (b) TaC_y coatings deposited on Silicon at 500 °C, in as deposited state. The 2θ peak positions for the cubic phases c-HfC [57] and c-TaC [58] are labelled with solid squares and those for the hexagonal phase h-Ta_2C [59] with open hexagons. The 2θ peak positions for h-Hf [60] and c-Ta [61] are labelled with open circles.

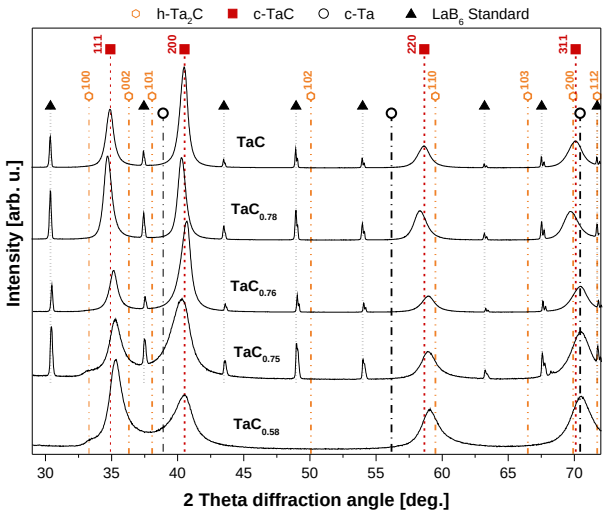


FIG. 3. X-Ray powder diffraction patterns of TaC_y thin films in as deposited state. The 2θ peak positions for c-TaC [58], h-Ta_2C [59] and c-Ta [61] are labelled with solid squares, open hexagons and open circles, respectively.

investigations. The TaC_y thin films, also deposited at 500 °C, exhibit a very small fraction of hexagonal phase Ta_2C, especially visible by the (100) peak at around 33 ° (Figure 2 (b)), also visible on the X-Ray powder diffraction patterns (Figure 3). It can therefore reasonably be assumed that the TaC_y thin films are formed of crystallites with different stoichiometries, among both fcc and hexagonal crystallites, leading to the overall stoichiometry determined by ERDA.

Detailed XRD analyses of powdered TaC_y thin films samples (removed from their substrates, see Experimental) reveal that for C/Ta ratios above 0.75 (hence from $TaC_{0.76}$ on), no hexagonal Ta_2C phase can be detected (Figure 3). Consequently, the fcc phase within the two-phased TaC_y thin films (composed of fcc and hexagonal phases) most likely exhibits a chemical composition of $TaC_{0.76}$. The phase diagrams for Hf-C and Ta-C suggest equilibrium cubic structures for compositions in the range of $HfC_{0.63}$ to HfC [62] and $TaC_{0.80}$ to TaC [63] at 500 °C, respectively. The formation of the hexagonal Ta_2C phase ranges from $TaC_{0.43}$ to $TaC_{0.50}$ at 500 °C [63]. Figure 2 (b) and Figure 3 furthermore suggest that this hexagonal phase forms only in samples with lower carbon contents ($y \leq 0.75$). Despite the low carbon content of $TaC_{0.58}$, the sample $TaC_{0.75}$ contains more hexagonal phase (Figure 3). This can be attributed to the higher deposition temperature, which allows a larger surface diffusion (the hexagonal phase can therefore more easily form in strongly defected zones). At lower deposition temperatures, very substoichiometric fcc crystallites can therefore be expected in the TaC_y coatings with low carbon contents, due to the non-equilibrium states reached during PVD processes [64]. The $TaC_{0.58}$ coating was furthermore deposited with an off-centered target-to-substrate alignment, due to which the plasma density at the substrate and the deposition rate is lower as for comparable deposition conditions with a centered target-to-subatrate alignment. Low plasma densities could therefore be another factor leading to the formation of TaC_y coatings exhibiting almost only fcc phase, even for the relatively low C/Ta ratio of 0.58.

In both systems, background and peaks of the patterns from the coatings on Si do not undergo visible changes with increasing carbon contents; we can therefore reasonably assume that the grain boundaries contain a similar but very small amount of carbon in all coatings deposited. Moreover, grain sizes estimated from Rietveld refinement [65] on X-Ray powder diffraction patterns are in the same range for all coatings investigated. As a result, for a comparison between samples in terms of carbon content, the adopted notation MC_y also refers to the mean composition of the crystallites themselves, and can be converted into a vacancy content on the carbon sublattice of the crystallites (vacancies in the metal sublattice are indeed unlikely to form as also confirmed by DFT calculations presented later in this study and therefore assumed to be absent).

Further observation of the XRD patterns confirms the relative carbon contents between samples obtained by ERDA; slight peak shifts to smaller angles of a few 0.1 ° are indeed recognizable in Figure 2 (a) and (b) with increasing carbon contents, indicating an increase in the lattice parameter. This trend is also in excellent agreement with further literature reports [33]. The orientation of the HfC_y crystallites was investigated by calculating after [66] (JPDF files 04-003-6210; considered reflexes (111), (200), (220) and (311)). A change in the texture occurs between $HfC_{0.70}$ and $HfC_{0.76}$, from the (111) to the (311) orientation, with TC(111) changing from 3.4 to 0.4 and TC(311) from 1.9 to 1.3.

TaC_y thin films with higher carbon contents a (200) orientation is observed, whereas for lower C contents, the fcc crystallites tend to be randomly oriented (Figure 3). All coatings investigated exhibit a very dense, smooth and V-shaped columnar structure – see Figure 4. The cross-sectional morphology observed is strongly dependent on the fractured surface (compare Figure 4 (c) and (d)). Nevertheless, for TaC_y thin films a densification of the morphology with increasing C vacancies is recognizable, through more fibrous like columns (compare Figure 4 (b) and (d)). The latter coating is significantly thinner because when cosputtering the C-target, we also reduced the sputter power density of the $TaC_{0.97}$ target. Cross-sectional TEM bright field images of the coatings also reveal a preferred columnar growth (e.g. Figure 5 (a) for $HfC_{0.68}$). SAED investigations (Figure 5 (a) and Figure 5 (c)) yield the lattice parameter of $HfC_{0.68}$ and $TaC_{0.58}$ coatings: 4.66 Å and 4.44 Å, respectively. This is in excellent agreement with results from Rietveld analysis: values between 4.65 and 4.68 for the HfC_y powder samples fitted (in particular 4.66 Å for $HfC_{0.68}$) and be-

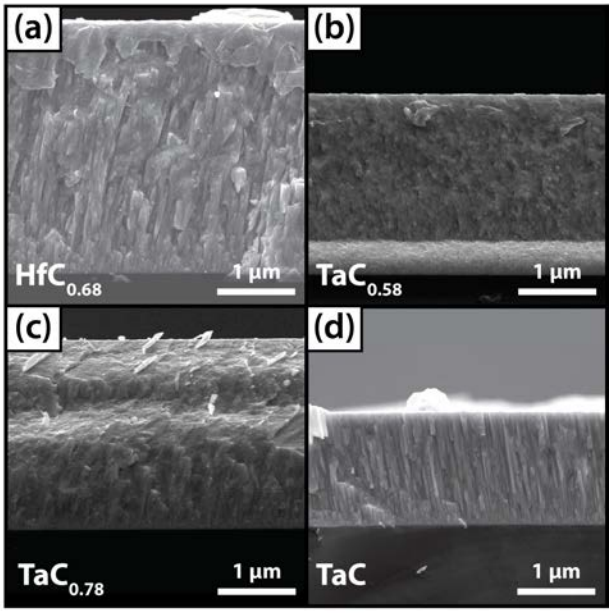


FIG. 4. Cross-sectional SEM images of (a) $HfC_{0.68}$ (T_{sub} = 500 °C, U_{bias} = floating), (b) $TaC_{0.58}$ (T_{sub} = 500 °C, U_{bias} = floating) (c) $TaC_{0.78}$ (T_{sub} = 700 °C, U_{bias} = −10 V) and (d) $TaC_{1.04}$ (T_{sub} = 700 °C, U_{bias} = −10 V).

tween 4.44 and 4.47 Å for TaC_y are obtained. Crystallite sizes, obtained by dark field investigations, yield 30 to 70 nm for $HfC_{0.68}$ and about 20 to 40 nm for $TaC_{0.58}$, which is in excellent agreement with the Rietveld analysis. Grains of some dozens of nm are highlighted in the high resolution images presented in Figure 5 (b) and Figure 5 (d) for $HfC_{0.68}$ and $TaC_{0.58}$, respectively. The grain size for $HfC_{0.68}$ may be underestimated because of the difficulty to identify the grain boundaries, due to the FIB sample preparation procedure [67].

All coatings deposited exhibit compressive stresses, which scale even up to −8.2 GPa for $HfC_{0.68}$ and −9.4 GPa for $TaC_{0.70}$. These values were only obtained for coatings deposited on sapphire substrates, whereas the simultaneously prepared coatings on Si substrates cracked for too high thicknesses and/or bias potentials applied. The mismatch in thermal expansion coefficient between coating ($\alpha = 6.6 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$ and $6.3 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$ for both HfC [2] and TaC [1], respectively) and substrate ($\alpha_{Si} \approx 3.0 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$, $\alpha_{Sap} \approx 5.0 \cdot 10^{-6}\,K^{-1}$) leads to thermally induced tensile stress component while cooling down from the deposition temperature This thermally induced tensile component is in the range of 0.33 to 0.81 GPa for HfC_y coatings deposited at 500 °C and 0.52 to 0.88 GPa for TaC_y coatings deposited at 500 and 700 °C. Especially, the TaC_y coatings deposited at 700 °C exhibit a pronounced increase in compressive stresses, from −3.4 to −5.9 GPa (measured on Si substrate), with increasing U_{bias} from floating to −100 V. Generally, the compressive stresses are higher but less dependent on the bias potential for films deposited at 500 °C, with values ranging from −4.9 to −5.6 GPa (measured on Si substrate), with increasing U_{bias} from floating to −100 V. Contrary to the stresses, the hardness values of HfC_y and TaC_y coatings (prepared at T_{sub} = 500 °C and with an off-centered target-to-substrate alignment) show no trend with the bias voltage. Therefore, we focus the further investigations of mechanical properties on their dependence on the carbon content. The hardness of our HfC_y coatings, with values between 34.5 ± 1.58 and 36.4 ± 1.80 GPa, shows no dependence on their carbon content (Figure 6). On the contrary, the indentation modulus clearly increases from 409 ± 16.2 to 468 ± 12.4 GPa with increasing carbon content y from 0.66 to 0.76.

Our TaC_y coatings exhibit even superior mechanical properties, with indentation moduli clearly increasing from 475 ± 9.06 and 554 ± 20 GPa with increasing carbon content y from 0.74 to 1.04 (Figure 6). Depending on the carbon content, extremely high hardness values up to 43.7 ± 0.65 GPa (for $TaC_{0.78}$) are measured. This maximum is in good agreement to the VEC dependence of the hardness predicted by [16] with about 8.3 compared to 8.12 for $TaC_{0.78}$. Furthermore, the generally lower hardness values of HfC_y coatings correlates with this observation (VEC of stoichiometric HfC is 8.0). Compared to stoichiometric bulk compounds (reported elastic moduli in the ranges 350 to 510 GPa [2] and 285 to 560 GPa [1] for HfC and TaC respectively and hardness values of about

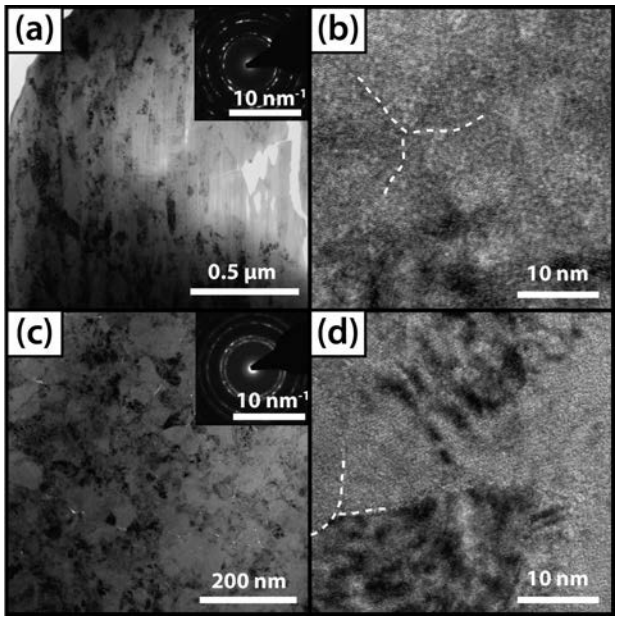


FIG. 5. Cross-sectional TEM images of $HfC_{0.68}$ coating (500 °C, −50 V bias potential) (a) overview and SAED (b) high resolution. Plan view TEM images of $TaC_{0.58}$ coating (500 °C, −20 V bias potential) (c) overview and SAED (d) high resolution.

26 GPa [2] and 17 GPa [1] for HfC and TaC respectively). Hardness values measured by others on nanocomposite coatings containing amorphous carbon phase range between 13 and 27.9 GPa for HfC_y [33] and between 8 and 34.4 GPa for TaC_y [25], depending on the degree of crystallinity.

To further investigate the effect of the vacancy ratio on the thermal properties, the compositions TaC_{y*}, $TaC_{0.75}$, $TaC_{0.76}$, $TaC_{0.78}$ and TaC were selected to carry out annealing experiments on coating powder material up to 1625 and 2400 °C. The coating $HfC_{0.68}$ was also subjected to the same treatments. The mass losses of the coatings are calculated starting from the deposition temperature (500 °C, Figure 7 (a) and (b)). During annealing at 1625 C (Figure 7 (a)), a slight mass increase of about 0.25% is observed in the case of $HfC_{0.67}$, before the isothermal plateau is reached. The mass remains constant afterwards. The TG signal obtained while annealing up to 2400 °C (Figure 7 (b)) shows the same increase up to about 1620 °C, before a mass loss of about 2 % occurs with increasing temperature up to 2400 °C. The mass increase could be due to the formation of oxide phases. For TaC_{y*}, less than 0.25% and about 0.5% of the mass is lost while annealing up to 1625 and 2400 °C respectively (Figure 7 (a) and (b)). The heat flow signals do not indicate endo- or exothermal processes going on, such as decomposition. The X-Ray powder diffraction patterns of both samples are shown in Figure 8 (a) and (c). Again, the 2θ peak positions for standardized cubic phases c-HfC (a_c = 4.66 Å [57]) and c-TaC (a_c = 4.448 Å [58]) are labelled with solid squares and the hexagonal phase h-Ta_2C [59] with open hexagons. No phase transformation occurs in the case of $HfC_{0.68}$, which keeps its fcc structure, and the pattern do not exhibit peaks associated to an oxide phase, which can therefore not explain the increase in mass already observed on

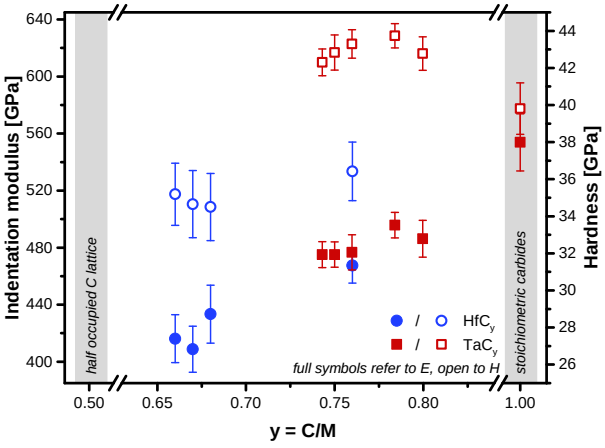


FIG. 6. Hardness H and indentation modulus E of HfC_y (T_{sub} = 500 °C) and TaC_y (T_{sub} = 700 °C, U_{bias} = −10 V) coatings deposited on sapphire substrate as a function of the carbon to metal ratio y.

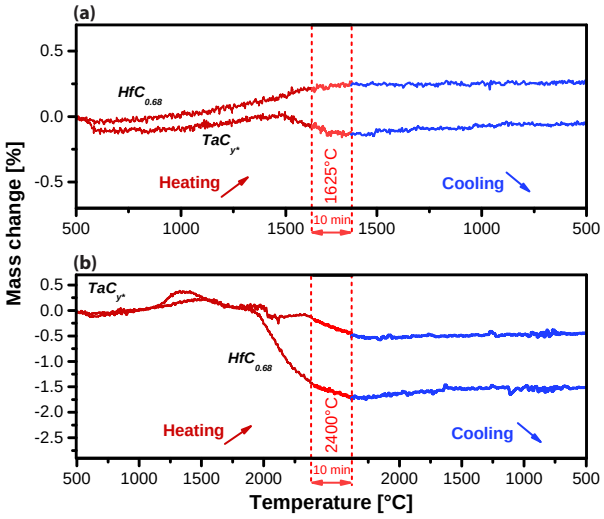


FIG. 7. Thermo-gravimetry signals for $HfC_{0.68}$ and TaC_{y*} coatings annealed up to (a) 1625 °C and (b) 2400 °C.

the TG signal (Figure 7). In the case of TaC_{y*}, both h-Ta_2C and fcc-TaC phases present in the as deposited state still compose the coating after annealing, with a larger amount of hexagonal phase compared to the as deposited state. Rietveld refinement shows that the amount of hexagonal phase increases with annealing temperature (from 10 to 12% between 1625 and 2400 °C), due to the increased thermal energy available, hence enhanced driving force for phase transformations through diffusion. The formation of Ta_2C phase along with graphite from the cubic phase at temperatures above 2500 °C in vacuum was also reported by Eckstein and Forman for bulk Ta-C [68]. The lattice constants of the hexagonal phase are found to be almost identical to the ones from the indicated reference pattern. The hexagonal grains probably present no or a very low amount of vacancies on the C sublattice. Phase diagrams [63] predict the formation of this hexagonal phase for compounds in the range $TaC_{0.49}$ to $TaC_{0.50}$ and $TaC_{0.41}$ to $TaC_{0.50}$ at 1625 and 2400 °C, respectively. The further formation of hexagonal grains during annealing supports the hypothesis that the coatings contain metastable fcc crystallites with stoichiometries close to $TaC_{0.50}$, especially for lower deposition temperatures, as well as fcc crystallites with larger carbon contents and possibly hexagonal crystallites.

In both systems, the cubic phase peaks slightly shifts to higher diffraction angles while annealing at 1625 °C, indicating a reduction of the lattice parameter, which is not further observed with annealing up to 2400 °C; the lattice parameter reduces from 4.66 to 4.63 Å for $HfC_{0.68}$ (Figure 8 (b)) and from 4.46 to 4.42 Å for TaC_{y*} (Figure 8 (d)). Aside from the release of stresses in the coating powder material, this reduction in lattice parameter can stem from the formation of new vacancies in the carbon sublattice; cubic crystallites containing more vacancies are thus stabilized at high temperatures. From Figure 8

(a) and (c) we also notice that the peaks become sharper with increasing annealing temperature and especially at 2400 °C, indicating grain coarsening due to recrystallization. The coarsening is much more pronounced in the case of $HfC_{0.68}$ (about 10 nm in as deposited state, to about 30 nm after annealing at 1625 °C and more than 200 nm after annealing at 2400 °C) than in the case of TaC_{y*}, where the grain size doubles within each annealing step. Compared with HfC_y, the coarsening of TaC_y grains may be inhibited by the presence of the hexagonal Ta_2C crystallites.

After annealing experiments on TaC_y samples containing more carbon ($TaC_{0.75}$, $TaC_{0.76}$, and TaC), X-Ray powder diffraction patterns again reveal the presence of larger amounts of hexagonal Ta_2C phase along with the main cubic phase, compared to the as deposited coatings (Figure 9). However, higher mass losses of 2 to 3% are measured, but do not show a dependence on the initial overall carbon content. Assuming that the mass losses are only due to a release of carbon, the following compositions are calculated after annealing up to 2400 °C for $HfC_{0.68}$, $TaC_{0.75}$, $TaC_{0.76}$ and TaC respectively: $HfC_{0.24}$, $TaC_{0.18}$, $TaC_{0.18}$ and $TaC_{0.56}$. These overall compositions cannot correspond to the X-Ray powder diffraction patterns measured; recrystallization during annealing and a two phase field containing metal and carbide would indeed be observed for such compositions. The mass losses are therefore too high to correspond to a pure release of carbon atoms. A release of transition metal along with carbon atoms would lead to high mass losses due to the high atomic mass of the metal atoms (the release of 1 at.% of metal from a stoichiometric compound corresponds to a mass loss of 1.9%), and is therefore not in agreement with our results. As a result, the mass loss is first attributed to a loss of impurities (Ar, N, O and possibly Fe and Zr). The large mass loss observed for $HfC_{0.68}$ starting at about 1900 °C (Figure 7) can be attributed to release of ZrO_x reported in [69]. Along with the loss of impurities, a loss of carbon probably also occurs in the less defected TaC_y samples. As already mentioned, the XRD peaks of the annealed samples do not further shift to higher angles between 1625 and 2400 °C, indicating that if carbon is lost, no further loss occurs between 1625 and 2400 °C. In the case of $HfC_{0.68}$ no mass loss has been observed for temperatures up to 1625 °C (Figure 7 (a)), indicating no carbon loss. As Hf is furthermore the strongest carbide former, we assume that annealing treatments on the very substoichiometric $HfC_{0.68}$ do not affect its carbon content. The amount of hexagonal phase formed does not depend on the initial overall carbon content, and is therefore assumed to correlate with the amount of very substoichiometric crystallites in the as deposited samples. Samples containing more hexagonal phase in as deposited state also exhibit a larger fraction of this phase after annealing (see Figure 9) . Independently of the initial carbon content and of its initial value, the lattice parameter of the cubic crystallites reduces to the value of about 4.42 Å after annealing,

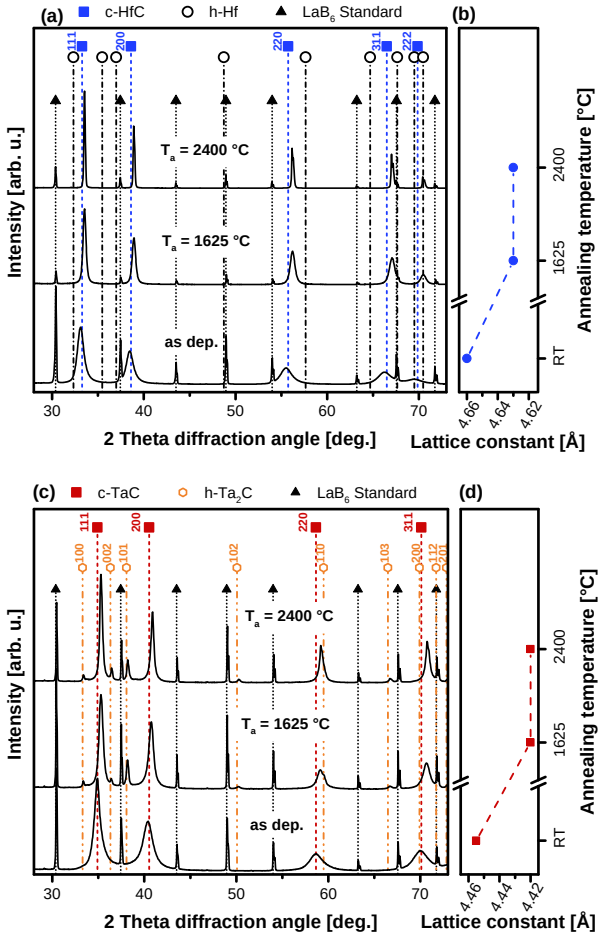


FIG. 8. XRD patterns of (a) $HfC_{0.68}$ and (c) TaC_{y*} coatings depending on the annealing temperature and evolution of the lattice parameter of (b) $HfC_{0.68}$ and (d) TaC_{y*} coatings with increasing annealing temperature T_a.

value also observed for TaC_{y*}. These observations with regard to the initial carbon content (evolution in the lattice parameter and mass losses) give evidence of the stabilization of a certain larger amount of vacancies in the fcc crystallites.

Different behaviors regarding the carbon atoms can be assumed. If the very substoichiometric fcc grains have compositions in the ranges corresponding to the thermodynamically stable hexagonal phase at higher temperatures, they may not lose carbon, except if a defected hexagonal structure is more stable at high temperatures. Grains with compositions closer to the stable fcc field compositions may then either receive carbon from the grains becoming hexagonal, or keep their carbon content, or lose carbon, to reach the most stable amount of vacancies at the considered temperature. These hypotheses will be further discussed later on. The behavior of the grain size also shows a dependence on carbon content and structure of the annealed coatings. A slight increase

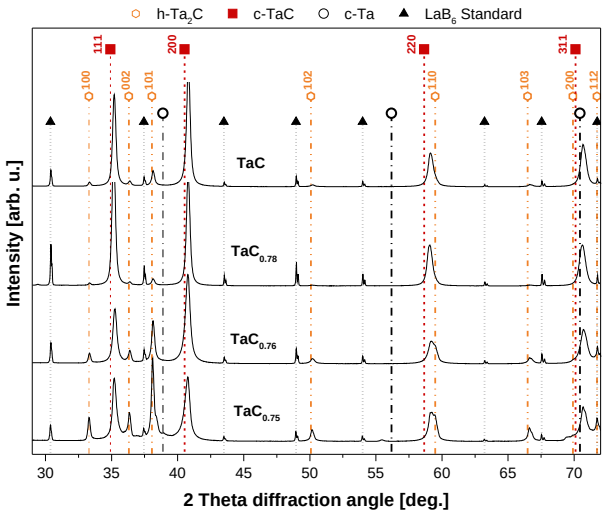


FIG. 9. X-Ray powder diffraction patterns of TaC_y thin films after annealing up to 2400 °C. The 2θ peak positions for c-TaC [58], h-Ta_2C [59] and c-Ta [61] are labelled with solid squares, open hexagons and open circles, respectively.

can be observed with increasing carbon content in the as deposited state. During annealing, larger grains (about 40 nm) are formed in the coatings containing a few percent of hexagonal phase (whereas in samples containing about 10 % or more of hexagonal phase, the grain size is about 25 nm). The coarsening of the cubic grains is prevented by the presence of hexagonal grains. The hexagonal grains exhibit similar sizes of about 40 to 50 nm in all the samples investigated. In summary, the observations after annealing at 2400 °C confirm the outstanding stability of the binary TMCs Ta- and Hf-C and the huge impact of the vacancy content on the non-metallic sublattice.

To further confirm our results regarding the phase stability at elevated temperatures according to the amount of vacancies, we study in detail their influence on the phase stabilty of cubic HfC_y and TaC_y structures by DFT calculations applying VASP. To this end, the energy of formation and the energy of formation of a vacancy in defected structures , between defected and perfect crystals is compared. In equations (Eq. 1) and (Eq. 2), denotes the energy per atom of the perfect (per) or defected (def) structures, the energy of formation of a carbon atom, E_i the energy per atom of the elemental constitutes (metal atoms, carbon atoms, vacancies), at the number of ni. The number of vacancies in the considered defected structure is represented by nvac and the total number of sites in the structure by n ($n = 64$ in our calculation); following these notations, $\sum_i = n - n_{vac}$.

$$E_f = E_{tot}^{per/def} - \frac{1}{\sum_i n_i} \cdot \sum_i n_i \cdot E_i \qquad (1)$$

The free energy of mixing ΔG (Eq. 3) was calculated from the energy of formation and the configurational entropy ΔS^C for structures defected in the carbon sublattice; T denotes the temperature.

$$E_f^{vac} = \frac{1}{n_{vac}} \cdot \Big((n - n_{vac}) \cdot E_{tot}^{def} - \big(n \cdot E_{tot}^{per} - n_{vac} \cdot E_{tot}^{C} \big) \Big) \qquad (2)$$

The energy of formation of defected structures with rising amount of vacancies on the metal sublattice increases strongly with increasing amount of defects: from −0.82 to −0.22 eV for HfC to $HfC_{0.84}$ and from −0.5 to −0.15 for TaC to $TaC_{0.84}$ (Figure 10 (a)). Moreover, very high increasing values of the energy of formation of vacancies in the metal sublattice are calculated with increasing defect concentration, from about 9 and 3.7 eV for HfC and TaC, respectively. Therefore, the formation of metal vacancies is extremely unlikely to occur, which confirms the hypothesis that no host metal has been lost during annealing up to 2400 °C.

$$\Delta G = E_f - \frac{T \cdot \Delta S^C}{2} \qquad (3)$$

The energy of formation of the substoichiometric carbides HfC_y and TaC_y is found to be negative at least over the range $y = 0.5$ to $y = 1$. Consequently, all these compositions can be stabilized; metal and carbon atoms are completely soluble over the composition range $y = 0.5$ to $y = 1$. This conclusion can also be drawn from the negative free energy of mixing along with its positive curvature for all temperatures up to 4000 °C (Figure 11). Calculations of Sai Gautam and Hari Kumar on the stoichiometric compounds give close values [70] for the energy of formation. The more negative value of the energy of formation observed for HfC_y compared to TaC_y reflects the stronger propensity of Hf to form carbides (Hf is indeed the strongest carbide former), notably due to the larger difference in electronegativity between Hf and C than Ta and C [9]. This is furthermore confirmed by the energy of formation of vacancies in the defected structures: Figure 10 (b) shows values about three times larger for HfC_y than for TaC_y. The increase in energy of formation with increasing amount of vacancies is in agreement with a more favorable formation of defect free structures, also confirmed by the positive values of the energy of formation of vacancies. Compared with HfC_y, the energy of formation of TaC_y phases shows a smaller increase with decreasing carbon content, starting for $y = 0.8$. The corresponding compounds in this slight substoichiometric range are therefore also very likely to form. These results also nicely reflect the main difference in electronic structure between both carbides. Stoichiometric HfC has an optimal valence electron concentration in terms of bond strength, allowing the filling of all bonding states and leaving antibonding states empty; with one more valence electron, Ta forms stoichiometric carbides that do not exhibit the strongest bonds [22]. Introducing vacancies

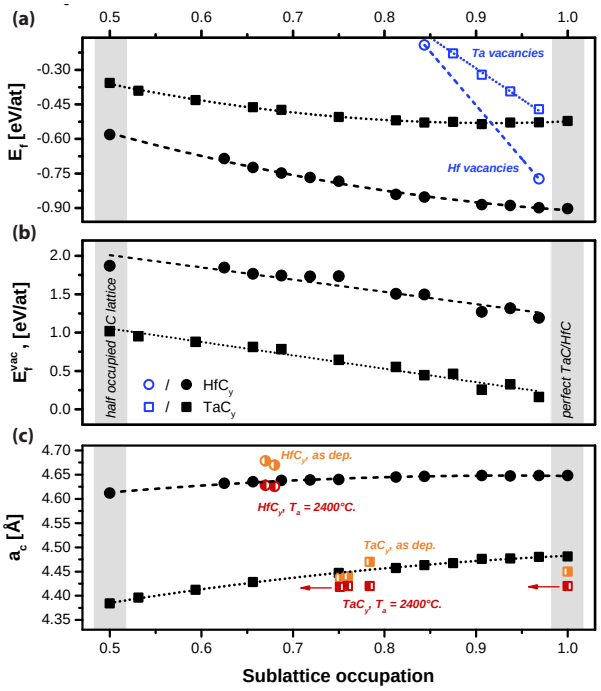


FIG. 10. (a) E_f (black full symbols) and lattice constant (empty symbols) in relation to the sublattice occupation y of defected c-HfC$_y$ and TaC$_y$ structures compared to experimental data (half-filled data points). E_f values of defected compounds due to metal vacancies are marked with full gray symbols. (b) E_f^{vac} in relation to the carbon sublattice occupation (y). The legend is grouped in the part (a) of the figure; full symbols refer to the energy of formation and empty ones to the lattice constant. The dotted lines are guides for the eye.

in the carbon lattice of TaC consequently stabilizes the defected structure, in a simple rigid band approach [22].

The free energy of mixing gets more negative with increasing temperature, and the minimum is linearly shifted to lower carbon contents, as represented in Figure 11 (b). This minimum corresponds to the stable phase in the composition range considered. In the case of Ta-C, the stable carbon contents are much smaller than in the case of Hf-C over the whole temperature range investigated ($y = 0.90$ and $y = 0.79$ for HfC$_y$ and TaC$_y$ at 4000 °C, respectively). This difference remains stable (comparable decreasing rates of the stable composition as a function of the temperature for both systems). These trends are due to the competition between enthalpy and entropy with decreasing carbon content. With increasing amount of vacancies, the configurational entropy increases as well as the energy of formation. Their opposite contribution to the free energy of mixing explains the presence of the minimum over the considered composition range. The temperature in the entropy term enhances the contribution of the entropy. Therefore, larger amounts of vacancies are stabilized at higher temperatures. Hong and van de Walle show this stabilization of defected structures in terms of higher melting points in the case of HfC$_y$ [14]. These theoretical observations are in excellent agreement with our experimental observations. The annealing treatments up to 2400 °C get along with a loss of carbon for higher initial carbon content in the Ta-C system, as already explained from the TG results (Figure 8), reflecting a stabilization of a defected structure containing more vacancies. Furthermore, the lattice constant was calculated to allow a comparison with the experimental observations and is shown in Figure 10 (a). A decreasing amount of vacancies leads to an increase in the lattice constant due to the increasing filling of octahedral lattice sites by the carbon atoms. Experimental values reported by Rudy [71] are slightly lower compared to our study. Furthermore, the amount of vacancies only slightly influences the lattice parameter in the case of HfC$_y$ with a relative difference of about 0.8% between the lattice parameter of HfC and HfC$_{0.50}$, whereas a large relative difference of more than 2 % appears in the TaC system. After annealing at 2400 °C, the lattice parameter of our samples is reported in Figure 10 (a) at the same composition as in the as deposited state, i.e. without taking a carbon loss into account.

For HfC$_{0.68}$, the lattice parameter after annealing is very close to the calculated value for the same composition (relative difference of about 0.2%), which supports the hypothesis that no carbon has experimentally been lost. In the case of TaC$_y$, the experimental values all reach 4.42 Å independently of the initial amount of vacancies. The annealed lattices are stress free, so we can assume that the experimental lattice constant of the fcc crystallites reflects their stoichiometry. This value of the lattice parameter theoretically corresponds to a mean composition of about $y = 0.65$. To compare this result with the composition of the most stable TaC$_y$ phase obtained from the free mixing energy in Figure 11 (a) at a certain temperature, one has to take into account that contribution of the vibrational entropy to the free mixing of energy was not considered in the calculation. This term however plays an enhanced role at high temperatures. This justifies the validity of a comparison between experimental data at 2400 °C and calculations at 4000 °C or even above, as well as the higher carbon contents of the stabilized phases obtained from Figure 10 (b) and Figure 11. In the samples with low carbon content, a transfer of carbon from very substoichiometric crystallites to crystallites containing fewer vacancies can be expected; the former undergo a hexagonal phase transformation and the latter get closer to the stable carbon content of the fcc-strcuture. In the samples with higher initial carbon content (e.g. TaC$_{0.76}$, TaC$_{0.78}$ and TaC), crystallites containing more carbon may still have carbon to metal ratios larger than 0.65, and are therefore expected to lose carbon. The very substoichiometric grains that form the hexagonal phase may keep their stoichiometry. The points in Figure 10 (a) indicate the lattice parameter of the fcc crystallites after annealing, but are

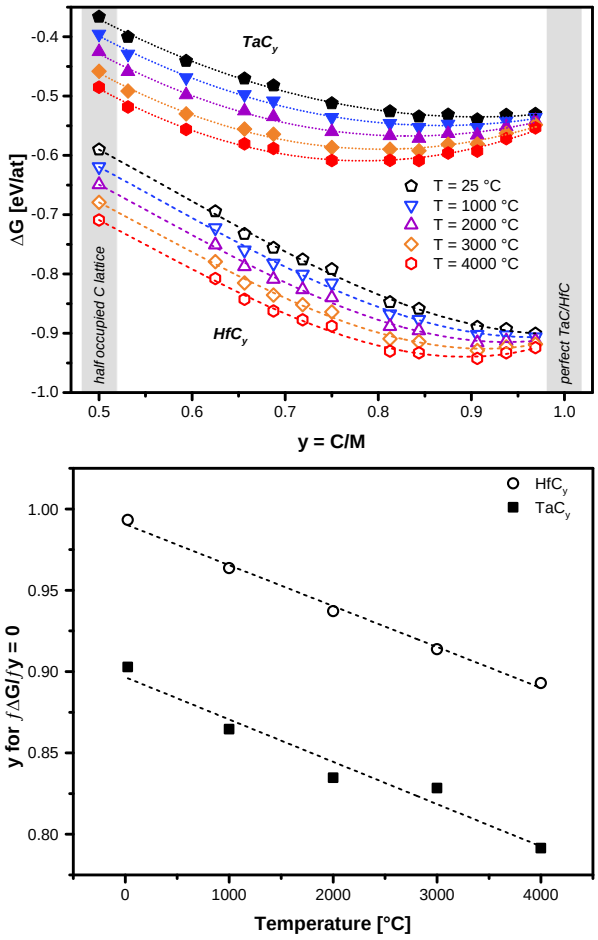


FIG. 11. (a) Evolution of the free energy of mixing ΔG for c-TaC$_y$ and c-HfC$_y$ as a function of the carbon content for various temperatures ($T = 25, 1000, 2000, 3000$, and $4000\,^{\circ}$C). Open symbols refer to HfC$_y$ and full to TaC$_y$. The dotted lines are 2nd order and 3rd order polynomial fit for HfC$_y$ and TaC$_y$, respectively. (b) Evolution of the carbon to metal ratio y corresponding to the stable cubic phase as a function of the temperature. The dotted lines are guides for the eye.

then experimentally associated to compositions closer to $y = 0.65$ (indicated by the red arrows).

IV. SUMMARY AND CONCLUSION

The influence of vacancies on the structure, morphology, mechanical properties as well as thermal stability of hafnium and tantalum carbide thin films, produced by non-reactive magnetron sputtering from stoichiometric compound targets is studied in detail. Substoichiometric compositions ranging from HfC$_{0.66}$ to HfC$_{0.76}$ and TaC$_{0.58}$ to TaC are obtained by varying the deposition parameters. A large loss of carbon occurs during the sputter process, which can be partly compensated by applying enhanced bias potentials and higher substrate temperatures, whereas cosputtering with a pure carbon target shows efficiency only for very high power densities applied to the carbon target.

All HfC$_y$ coatings deposited exhibit a single phase face-centered-cubic structure in the as deposited state, whereas depending on the overall carbon content, two-phase crystalline TaC$_y$ thin films were deposited, with a main fcc-phase and a very small fraction of hexagonal Ta$_2$C phase, whose amount results from the combination of the overall carbon content and the deposition temperature. HfC$_y$ thin films have a strong preferred orientation changing from (111) to (311) at high bias potentials and carbon contents, whereas a (200) texture appears in TaC$_y$ crystallites at high carbon contents. A columnar growth characterizes the development of both material systems, with crystallite sizes of several dozens of nm. The internal compressive stress level in the coatings is dependent on the thickness and the bias potential. Higher deposition temperature reduces the stresses and allows the production of thicker films. Despite this connection between stresses and bias potential, the mechanical properties of the films do not show similar trends. The amount of vacancies in the fcc crystallites however influences particularly indentation modulus and hardness, which reach extremely high values. The elastic moduli increase with increasing carbon content. HfC$_y$ thin films exhibit hardness values up to 36.4 GPa, but the composition range investigated do not allow to draw conclusions about the dependence on the carbon content in a wide range. TaC$_y$ films exhibit a hardness maximum around 43.7 GPa for intermediate carbon to metal ratios around $0.75 - 0.8$. Indentation modulus also exhibit very high values: up to 460 or 500 GPa for HfC$_y$ and TaC$_y$ coatings, respectively.

Furthermore, thermal stability up to 2400 °C has been proven for both systems. Aside from recrystallization effects as grain coarsening, particularly pronounced in HfC$_y$ (because of the single-phase structure of these films), small mass losses are observed during annealing in inert atmosphere, which corresponds to the release of impurities. Phase transformation occurs only for TaC$_y$ coatings, with the further formation of hexagonal Ta$_2$C phase already at 1625 °C.

Ab initio calculations confirm the enhanced thermal stability of the cubic phase for temperature regimes up to 4000 °C, with stabilization of more strongly defected structures with increasing temperature. Stable TaC$_{0.78}$ and HfC$_{0.90}$ phases are predicted at 4000 °C in the Ta-C and Hf-C systems, respectively, showing a stronger stability of defected phases in the Ta-C system. Through annealing at temperatures as high as 2400 °C, the experimental lattice parameter of fcc crystallites tends to reach the most stable composition at the considered temperature. Therefore, it reduces in the case of TaC$_y$, to a constant value corresponding to much defected phases – if enough carbon is present in the sample – giving evidence of the strong stabilization of vacancies at high temperatures. The crystallites in HfC$_y$ coatings keep

their carbon content since the composition range studied is below the almost stoichiometric stable composition at high temperatures. The crystallites in TaC_y coatings either lose or gain carbon from neighboring metastable strongly defected crystallites so that fcc and hexagonal stable phases at high temperatures can form.

The results obtained show concretely the promising possibility to utilize HfC_y and TaC_y as coating materials for applications in UHT environments. In general, it gives further insight in the development of transition metal carbide coatings using magnetron sputtering from compound targets and the influence of vacancies on the superior thermomechanical properties. Designing properties by tuning the carbon and hence vacancy content could be proven both theoretically and experimentally, and is supposed to be a strong design tool in TMC thin films.

ACKNOWLEDGMENT

We thank the Vienna Scientific Cluster for the attribution of computation time, the X-ray center of TU Wien for beam time, as well as the USTEM center of TU Wien for using the SEM and TEM facilities.

[1] H. O. Pierson, in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* (Elsevier, 1996) pp. 81–99.
[2] H. O. Pierson, in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* (Elsevier, 1996) pp. 55–80.
[3] J. Cotton, Adv. Mater. Processes (2010).
[4] N. Nedfors, O. Tengstrand, E. Lewin, A. Furlan, P. Eklund, L. Hultman, and U. Jansson, Surf. Coat. Technol. **206**, 354 (2011).
[5] E. Sani, L. Mercatelli, D. Fontani, J.-L. Sans, and D. Sciti, J. Renewable Sustainable Energy **3**, 063107 (2011).
[6] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, and I. Talmy, the electrochemical society interface **16**, 30 (2007).
[7] J. H. Perepezko, Science **326**, 1068 (2009).
[8] M. Heilmaier, M. Krüger, H. Saage, J. Rösler, D. Mukherji, U. Glatzel, R. Völkl, R. Hüttner, G. Eggeler, C. Somsen, T. Depka, H. J. Christ, B. Gorr, and S. Burk, JOM **61**, 61 (2009).
[9] H. O. Pierson, in *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides* (Elsevier, 1996) pp. 17–54.
[10] G. Gottstein, *Physikalische Grundlagen Der Materialkunde*, Springer-Lehrbuch (Springer, 2001).
[11] J. Arblaster, Anal. Bioanal. Chem. **407**, 6589 (2015).
[12] O. Cedillos, S. Grasso, D. Manara, D. D. Jayaseelan, and others, (2015).
[13] A. Krajewski, L. D'alessio, and others, Cryst. Res. Technol. (1998).
[14] Q.-J. Hong and A. van de Walle, Phys. Rev. B Condens. Matter **92**, 020104 (2015).
[15] C. Fan, L. Sun, Z. Wei, M. Ma, R. Liu, S. Zeng, and W. Wang, Sci. China Ser. G-Phys. Mech. Astron. **50**, 737 (2007).
[16] S.-H. Jhi, J. Ihm, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Nature **399**, 132 (1999).
[17] H. Li, L. Zhang, Q. Zeng, K. Guan, K. Li, H. Ren, S. Liu, and L. Cheng, Solid State Commun. **151**, 602 (2011).
[18] X.-X. Yu, G. B. Thompson, and C. R. Weinberger, J. Eur. Ceram. Soc. **35**, 95 (2015).
[19] E. Lewin, E. Olsson, B. André, T. Joelsson, A. Öberg, U. Wiklund, H. Ljungcrantz, and U. Jansson, Plasma Process. Polym. **6**, S928 (2009).
[20] M. Stüber, H. Leiste, S. Ulrich, H. Holleck, and others, Surf. Coat. Technol. (2002).
[21] S. W. Huang, M. W. Ng, M. Samandi, and M. Brandt, Wear **252**, 566 (2002).
[22] U. Jansson and E. Lewin, Thin Solid Films **536**, 1 (2013).
[23] W. Gulbiński, S. Mathur, H. Shen, T. Suszko, A. Gilewicz, and B. Warcholiński, Appl. Surf. Sci. **239**, 302 (2005).
[24] D. Martínez-Martínez, C. López-Cartes, A. Fernández, and J. C. Sánchez-López, Thin Solid Films **517**, 1662 (2009).
[25] W. Shuo, Z. Kan, A. Tao, H. Chaoquan, M. Qingnan, M. Yuanzhi, W. Mao, and Z. Weitao, Appl. Surf. Sci. **327**, 68 (2015).
[26] N. Nedfors, O. Tengstrand, A. Flink, A. M. Andersson, P. Eklund, L. Hultman, and U. Jansson, Surf. Coat. Technol. **253**, 100 (2014).
[27] Y.-L. Wang, X. Xiong, G.-D. Li, H.-F. Liu, Z.-K. Chen, W. Sun, and X.-J. Zhao, Corros. Sci. **65**, 549 (2012).
[28] M. Ali, M. Ürgen, and M. A. Atta, Surf. Coat. Technol. **206**, 2833 (2012).
[29] R. Teghil, A. Santagata, M. Zaccagnino, S. M. Barinov, V. Marotta, and G. De Maria, Surf. Coat. Technol. **151–152**, 531 (2002).
[30] H. Y. Tsai, S. C. Sun, and S. J. Wang, J. Electrochem. Soc. (2000).
[31] M. Vargas, H. A. Castillo, E. Restrepo-Parra, and W. De La Cruz, Appl. Surf. Sci. **279**, 7 (2013).
[32] R. D. Evans, G. L. Doll, and J. T. Glass, J. Mater. Res. **21**, 1500 (2006).
[33] G. Li and G. Li, J. Coat. Technol. Res. **7**, 403 (2009).
[34] N. Alexandre, M. Desmaison-Brut, F. Valin, and others, Key Eng. Mater. (1997).
[35] M. Sygnatowicz, R. A. Cutler, and D. K. Shetty, J. Am. Ceram. Soc. **98**, 2601 (2015).
[36] H. Riedl, D. Holec, R. Rachbauer, P. Polcik, R. Hollerweger, J. Paulitsch, and P. H. Mayrhofer, Surf. Coat. Technol. **235**, 174 (2013).
[37] N. P. Barradas, C. Jeynes, and R. P. Webb, Appl. Phys. Lett. **71**, 291 (1997).
[38] M. Leoni, P. Scardi, and J. I. Langford, Powder Diffr. **13**, 210 (1998).
[39] W. Oliver and G. Pharr, J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
[40] G. C. A. M. Janssen, M. M. Abdalla, F. van Keulen, B. R. Pujada, and B. van Venrooy, Thin Solid Films **517**, 1858 (2009).
[41] D. Holec, R. Rachbauer, L. Chen, L. Wang, D. Luef, and P. H. Mayrhofer, Surf. Coat. Technol. **206**, 1698 (2011).

[42] G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B Condens. Matter **54**, 11169 (1996).
[43] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
[44] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
[45] A. Zunger, S. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, Phys. Rev. Lett. **65**, 353 (1990).
[46] A. van de Walle, P. Tiwary, M. de Jong, D. L. Olmsted, M. Asta, A. Dick, D. Shin, Y. Wang, L.-Q. Chen, and Z.-K. Liu, CALPHAD **42**, 13 (2013).
[47] F. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947).
[48] R. H. Nielsen, J. H. Schlewitz, and others, Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. (1997).
[49] A. G. Dirks, R. A. M. Wolters, and A. J. M. Nellissen, Thin Solid Films **193-194**, 201 (1990).
[50] L. R. Shaginyan, M. Mišina, S. Kadlec, L. Jastrabık, A. Macková, and V. Peřina, J. Vac. Sci. Technol. A **19**, 2554 (2001).
[51] M. Y. Liao, Y. Gotoh, H. Tsuji, and J. Ishikawa, J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom. **22**, L24 (2004).
[52] B. J. Garrison, Surf. Sci. **114**, 23 (1982).
[53] S. Ichimura, H. Shimizu, H. Murakami, and I. Yoichi, J. Nucl. Mater. **128**, 601 (1984).
[54] S. Chao, T. Jeng, V. Lo, D. Huang, and T. Hsiao, J. Appl. Phys. **74**, 5354 (1993).
[55] C. C. Watson and P. K. Haff, J. Appl. Phys. **51**, 691 (1980).
[56] Hee Jae Kang, Y. Matsuda, and R. Shimizu, Surf. Sci. **127**, L179 (1983).
[57] International Centre for Diffraction Data **PDF-4+** (2015).
[58] International Centre for Diffraction Data **PDF-4+** (2015).
[59] International Centre for Diffraction Data **PDF-4+** (2015).
[60] International Centre for Diffraction Data **PDF-4+** (2015).
[61] International Centre for Diffraction Data **PDF-4+** (2015).
[62] A. I. Gusev and A. A. Rempel, J. Phys. Chem. Solids **55**, 299 (1994).
[63] A. I. Gusev, A. S. Kurlov, and V. N. Lipatnikov, J. Solid State Chem. (2007).
[64] H. Riedl, *High temperature, oxidation, and wear resistant coatings*, Ph.D. thesis, TU Wien (2015).
[65] H. M. Rietveld, Acta Crystallogr. **22**, 151 (1967).
[66] H.-L. Chen, Y.-M. Lu, J.-Y. Wu, and W.-S. Hwang, Mater. Trans. **46**, 2530 (2005).
[67] J. Mayer, L. A. Giannuzzi, T. Kamino, and J. Michael, MRS Bull. **32**, 400 (2007).
[68] B. H. Eckstein and R. Forman, J. Appl. Phys. **33**, 82 (1962).
[69] R. F. Speyer, "Synthesis and processing of Ultra-High temperature metal carbide and metal DiborideNanocomposite materials," Tech. Rep. (School of Materials Science and EngineeringGeorgia Institute of Technology, 2008).
[70] G. Sai Gautam and K. C. Hari Kumar, J. Alloys Compd. **587**, 380 (2014).
[71] E. Rudy and S. Windisch, (1981).

TABLE A.1. Chemical composition of the compound targets obtained by hot gas extraction analysis.

Target	**Elements** [μg/g]					
	Hf/Ta	**C**	**Fe**	**H**	**N**	**O**
HfC*	931569	56171	853	83	5147	6122
TaC*	931624	60522	7184	31	153	541
Target	**Elements [mean atomic fraction]**					
	Hf/Ta	**C**	**Fe**	**H**	**N**	**O**
HfC	48.58	43.53	0.14	0.77	3.42	3.56
TaC	49.54	48.49	1.24	0.30	0.11	0.32

** The HfC target contains Zr in the* mg/g *low range as well as smaller amounts of W and Cr (*$10 - 100\,$g/g*). The TaC target also contains W in the* mg/g *low range as well as smaller amounts of Ti, Cr, Co, Mo and Hf (*$10 - 100\,$g/g*).*

TABLE A.2. Chemical composition of the coatings from the ERDA analysis and deposition parameters.

Sample	**Elements [mean atomic fraction]**						**Deposition Parameters**		
	Hf or Ta	**C**	**Ar**	**N**	**O**	**Zr or Fe*****	$\mathbf{T}_{dep}[^\circ\mathrm{C}]$	$\mathbf{U}_{Bias}[\mathrm{V}]$	$\mathbf{P}_C/\mathbf{P}_{TaC}$
$HfC_{0.66}$	0.540	0.356	0.042	0.041	0.021	-	500	-40	0
$HfC_{0.67}$	0.547	0.369	0.017	0.041	0.026	-	500	fl.	0
$HfC_{0.68}$*	-	-	-	-	-	-	500	-50	0
$HfC_{0.70}$	0.533	0.376	0.019	0.038	0.023	0.011	500	-60	0
$HfC_{0.76}$	0.513	0.392	0.027	0.038	0.019	0.011	500	-100	0
$TaC_{0.58}$	0.633	0.366	-	-	0.001	-	500	-20	0
TaC_{y*}	-	-	-	-	-	-	500	fl.	0
$TaC_{0.69}$**	0.580	0.400	0.015	-	0.005	-	500	fl.	0
$TaC_{0.70}$**	0.577	0.402	0.015	-	0.005	0.001	500	-40	0
$TaC_{0.71}$**	0.576	0.411	0.011	-	0.002	-	700	fl.	0
$TaC_{0.72}$**	0.571	0.413	0.011	-	0.005	-	700	-40	0
$TaC_{0.74}$**	0.562	0.418	0.011	-	0.006	0.003	700	-10	0.6
$TaC_{0.75}$**	0.564	0.421	0.011	-	0.004	-	700	-10	0.5
$TaC_{0.75}$**	0.559	0.421	0.015	-	0.005	-	500	-100	0
$TaC_{0.76}$**	0.562	0.427	0.008	-	0.003	-	700	-10	1.6
$TaC_{0.78}$**	0.552	0.433	0.013	-	0.003	-	700	-10	0
$TaC_{0.80}$**	0.551	0.438	0.009	-	0.003	-	700	-10	1
$TaC_{0.81}$**	0.542	0.440	0.015	-	0.004	-	700	-100	0
$TaC_{1.04}$**	0.482	0.500	0.013	-	0.005	-	700	-10	2

Composition obtained from fit (see Figure 1). ** Compound target tilted of 5 more degrees with respect to the substrates compared to the other samples. * Zr in the HfC_y samples and Fe in the TaC_y samples.*