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

Diplomarbeit

Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Ti-Al-N Hartstoffschichten als Funktion der Glühtemperatur

Ausgeführt zur Erlangung des akademischen Grades eines Diplom-Ingenieurs, eingereicht an der Technischen Universität Wien, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften, von

Maryam Mirzaei

Mat.Nr.: 1329759

Industriewerkgasse 1/8/2, 2401 Fischamend, Österreich

unter der Leitung von

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

Institute für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, E308

Und

Univ. Ass. Dipl.-Ing. Dr. mont. Matthias Bartosik

Institute für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, E308

Wien, Juni 2018

Affidavit

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

Date *Signature*

Danksagung

Vor allem bedanke ich mich bei Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Paul Heinz Mayrhofer, der mir die Gelegenheit gegeben hat, meine Diplomarbeit in seiner Thin Film Gruppe zu schreiben.
Ich möchte auch meinen herzlichen Dank an Univ. Ass. Dipl.-Ing. Dr. mont. Matthias Bartosik aussprechen, der meine Masterarbeit mit seiner hilfreichen Beratung und Führung betreut hat.
Ich danke auch Rainer Hahn für seine Unterstützung und Beratung über praktische Aspekte der Beschichtungsanlage.
Mein besonderer Dank gilt allen Professoren, Assistenten und Kollegen dieser Arbeitsgruppe, die mich immer mit ihrer Informationsbereitschaft, ihrer freundlichen Unterstützung und Rat betreuten. Ein Teil dieser Gruppe zu sein, war für mich eine große Ehre.
Zum Schluss möchte ich mich bei meinem Mann Wolfgang bedanken, der mich nicht nur moralisch unterstützt, sondern auch meine Beschreibungen korrigiert hat.
Herzlichen Dank meiner Mama und meiner Familie dafür, dass sie immer für mich da waren und mir in allen meinen Lebensabschnitten geholfen haben.

"Wenn Sie tausend Gründe für einen Fehler bringen, in der Tat, tausend und ein Fehler sind unvermeidlich." Avicenna

Inhaltsverzeichnis

Abstract ..... **II**

Kurzzusammenfassung ..... **III**

Abbildungsverzeichnis ..... **IV**

Tabellenverzeichnis ..... **V**

Liste der Abkürzungen und Symbole ..... **VI**

1 Einleitung **1**

2 Theoretischer Hintergrund **3**

2.1 Hartstoffschichten 3

2.1.1 Ti-Al-N: metastabile Hartstoffschichten 3

2.2 Abscheidung und Wachstum dünner Schichten 5

2.2.1 PVD-Beschichtungsverfahren 5

2.2.1.1 Schichtbildungsprozesse 7

Substrattemperatur 8

2.3 Substrat 9

2.4 Eigenspannungen in PVD-Beschichtungen 9

2.5 Bruchzähigkeit 11

2.5.1 Einfluss der Restspannung auf die Bruchzähigkeit 12

2.6 Vakuum-Glühungen 12

2.6.1 Spinodale Entmischung 13

3 Untersuchungsmethoden 15

3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD) 15

3.2 Bestimmung von Eigenspannungen nach der Substrat-Krümmungsmethode (Wafer Curvature) 16

3.3 Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls mittels Nanoindentierung 16

3.4 Bruchzähigkeit-Bestimmung: Cube Corner 17

4 Diskussion der Ergebnisse 19

4.1 Einstellung der PVD-Prozessparameter 21

4.1.1 Substrat Temperatur 22

4.1.2 Gesamtdruck 24

4.1.3 Partialdruck 26

4.1.4 BIAS 28

4.2 Phasenumwandlung durch Wärmebehandlung 30

4.3 Restspannung 32

4.4 Härtemessung und Elastizitätsmodul-Bestimmung..... 34

4.5 Bruchzähigkeit 36

4.6 Zusammenfassung 40

Literaturverzeichnis VII

Abstract

The knowledge of how the properties of hard coatings, such as hardness, fracture toughness, thermal stability depend on the deposition parameters and materials systems often require detailed experimental studies. Post-deposition treatments such as annealing heat treatments can be used to modify the film properties or to simulate the heat that arise due to friction between coated cutting tools and work piece in high speed dry cutting application. Gaining insight into this area opens the possibility to control and tailor the properties of hard coatings.

Within the scope of this thesis, the hardness, elastic modulus, fracture toughness and residual stress of Ti-Al-N hard coatings were determined as a function of annealing temperature (under vacuum conditions). The mechanical properties were correlated with the film structural evolution.

The samples were deposited by physical vapor deposition (reactive magnetron sputtering) on Al_2O_3 $(1\bar{1}02)$ and Si (100) substrates. The coatings grown on the Si (100) substrates were taken as a reference, to compare the film as-deposited properties with earlier experimental studies. The annealing heat treatments of the samples were done in a vacuum furnace in the temperature range from 500 to 1200 ° C.

The spinodal decomposition of Ti-Al-N into cubic AlN- and TiN-rich domains and the transformation of cubic c-AlN to wurtzite w- AlN at higher temperatures were studied. Because of the molar volume difference between c-$Ti_{1-x}Al_xN$ and w-AlN, compressive residual stresses form in the coating, which can have a beneficial influence on hardness and fracture toughness.

At 900 ° C annealing temperature, compressive residual stresses increase from -0.67 (for the sample annealed at 600 °C) to -1.97 GPa for the sample annealed at 1050 °C because of the formation of wurtzite AlN with a higher molar volume than the cubic Ti-Al-N matrix. The evolution of the fracture toughness as a function of annealing temperature and the structural evolution in Ti-Al-N were studied.

Kurzzusammenfassung

Die Bestimmung von Materialeigenschaften von Hartstoffschichten wie Härte, Bruchzähigkeit und thermische Beständigkeit erfordert oftmals detaillierte experimentelle Untersuchungen.

Wärmebehandlungen nach der Film Synthese können verwendet werden um die Schichteigenschaften zu modifizieren oder um die Wärme, die aufgrund der Reibung zwischen dem beschichteten Schneidwerkzeug und dem zu bearbeitenden Werkstück in Hochgeschwindigkeits-Zerspanungsprozessen entsteht, zu simulieren. Kenntnisse in diesem Bereich ermöglichen die Eigenschaften von Hartstoffschichten zu kontrollieren und maßzuschneidern.

Im Rahmen dieser Diplomarbeit wurden Härte, Elastizitätsmodul, Bruchzähigkeit und Eigenspannungen von Ti-Al-N-Hartstoffschichten als Funktion der Glühtemperatur ermittelt. Die mechanischen Eigenschaften hängen mit dem strukturellen Aufbau der Schichten zusammen.

Die Proben wurden durch physikalische Gasphasenabscheidung (reaktives Sputtern) auf Al_2O_3 $(1\bar{1}02)$ und Si (100) Substraten abgeschieden. Die Schichten auf den Si-Substraten wurden als Referenzproben herangezogen, um die experimentellen Ergebnisse mit früheren Untersuchungen vergleichen zu können. Die Glühversuche wurden in einem Vakuumofen in einem Temperaturbereich von 500 bis 1200 °C durchgeführt.

Die spinodale Entmischung von Ti-Al-N in kubische AlN- und TiN-reiche Domänen beziehungsweise die Phasenumwandlung von kubischem kfz-AlN in wurtzites hdp-AlN bei höheren Temperaturen wurden untersucht. Aufgrund der molaren Volumsdifferenz zwischen kfz- und hdp-AlN (Volumsexpansion) bilden sich in der Schicht Druckeigenspannungen aus, welche Härte und Bruchzähigkeit positiv beeinflussen können.

Bei 900 ° C Glühtemperatur steigen die Druckeigenspannungen von -0.67 (für die bei 600 ° C geglühte Probe) auf -1.97 GPa für die bei 1050 ° C geglühte Probe aufgrund der Bildung von wurtzitem AlN mit einem höheren molaren Volumen als das der kubischen Ti-Al-N-Matrix. Die Entwicklung der Bruchzähigkeit als Funktion der Temperatur und Strukturentwicklung in Ti-Al-N wurden untersucht.

Abbildungsverzeichnis

Abb.2. 1: a) Phasendiagramm von TiAl Legierung [47] b) Struktur von γ-TiAl 4

Abb.2. 2: a) Gleichgewichtsphasendiagramm, b) PVD Phasendiagramm von TiN-AlN [3] 4

Abb.2. 3: Arbeitsprinzip des Magnetronsputterns [16] 6

Abb.2. 4: Schematische Darstellung der drei Schichtwachstumsarten [52] 7

Abb.2. 5: Strukturzonenmodell von Movchan und Demchishin [47] 8

Abb.2. 6: Strukturzonenmodell von Thornton [55] 9

Abb.2. 7: Die Eigenspannung I., II., und III. Art [62] 10

Abb.2. 8 (a) Schematische Darstellung der drei Rissöffnungsmoden, (b) Spannungserhöhung vor der Rissspitze [69] 12

Abb.2. 9: Typischer Temperaturverlauf beim Vakuumglühen (hier gezeigt für Ta = 500 °C) 13

Abb.2. 10: Entmischungsprozess durch spinodale Entmischung (links) und Keimbildung und Wachstum (rechts). Bergauf- und Bergab-Diffusion [19]. 14

Abb.3. 1: Schematische Darstellung einer Röntgenröhre [49] 16

Abb.3. 2: Schematische Darstellung einer Kraft-Eindringtiefe-Kurve, welche bei der Nanoindentierung aufgezeichnet wird. 17

Abb.3. 3: Schematische Darstellung von charakteristischen Abmessungen der Indentierung 18

Abb.4. 1: Die XRD-Strukturanalyse der Ti-Al-N Schichten als Funktion der Substrat-Temperatur 22

Abb.4. 2: Die Härte der Ti-Al-N Schichten als Funktion der Substrat-Temperatur 23

Abb.4. 3: Der Elastizitätsmodul der Ti-Al-N Schichten als Funktion der Substrat-Temperatur 23

Abb.4. 4: Die XRD-Strukturanalyse der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Gesamtdrucks 24

Abb.4. 5: Die Härte der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Gesamtdrucks 25

Abb.4. 6: Das Elastizitätsmodul der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Gesamtdrucks 25

Abb.4. 7: Die XRD-Strukturanalyse der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Partialdrucks .. 26

Abb.4. 8: Die Härte der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Partialdrucks 27

Abb.4. 9: Der Elastizitätsmodul der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Partialdrucks 27

Abb.4. 10: Die XRD-Strukturanalyse der Ti-Al-N Schichten als Funktion des BIAS-Potentials 28

Abb.4. 11: Die XRD-Strukturanalyse der Ti-Al-N Schichten als Funktion der Prozessparameter 30

Abb.4. 12: Die Strukturanalyse der geglühten Probe (16) als Funktion der Glühtemperatur .. 31

Abb.4. 13: Die Restspannungen der Probe-16 als Funktion der Glühtemperatur im Bereich von 25 °C bis 1050 °C 33

Abb.4. 14: Die Härte und der Elastizitätsmodul der Probe-16 als Funktion der Glühtemperatur im Bereich von 25 °C bis 1050 °C 35

Abb.4. 15: Bruchflächen der Probe 16 36

Abb.4. 16: REM Oberflächenaufnahmen der Probe 16 nach den Cube Corner Indentationen. 37

Abb.4. 17: Die Bruchzähigkeit als Funktion der Glühtemperatur von 25 °C bis 1000 °C 39

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4. 1: PVD-Beschichtungsparameter für hergestellte Proben 20

Tabelle 4. 2: PVD-Beschichtungsparameter für Probe 16 29

Tabelle 4. 3: Krümmung- und Restspannungsdaten der Probe-16 32

Tabelle 4. 4: Die Härte und E-Modul Werte der Probe-16 bei unterschiedlichen Glühtemperaturen 34

Tabelle 4. 5: Die Ergebnisse der Bruchzähigkeitsermittlungen (im Vergleich zu den H und E Werten) für die Probe 16 nach den Wärmebehandlungen bei 500 bis 1000 °C. 38

Liste der Abkürzungen und Symbole

AlN ..... Aluminium-Nitrid
Al-Ti-N ..... Aluminium-Titan-Nitrit
Ar ..... Argon
as-dep. ..... as-deposited
°C ..... Celsius
c ..... cubic
CCD ..... Charge Coupled Device
CVD ..... Chemical Vapor Deposition
E-Modul ..... Elastizitätsmodul
etc. ..... et cetera
GPa ..... Gigapascal
hdp ..... hexagonal-dichteste Packung
HV ..... Härte nach Vickers
kfz ..... kubisch flächenzentriert
N_2 ..... Stickstoff
NaCl ..... Sodium chloride
MPa ..... Megapascal
Pa ..... Pascal
PVD ..... Physical Vapor Deposition
SEM ..... Scanning electron microscope
Ti-Al-N ..... Titan-Aluminium-Nitrid
TiN ..... Titan-Nitrid
Torr ..... atmospheric pressure
w ..... wurtzite
XRD ..... X-ray Diffraction

1 Einleitung

Hartstoffschichten werden verwendet um die Oberflächeneigenschaften von Werkzeugen und Bauteilen zu verbessern und zu verändern. Die Anwendungen können entweder dekorativ wie Veredelung oder funktional wie zum Beispiel Korrosionsschutz und Verschleißschutz sein. Ein Schneidwerkzeug mit einer Hartstoffschicht erhöht dessen Lebensdauer. Somit kann die Produkteffizienz des Schneidewerkzeuges erhöht werden [1].

Titan-Aluminium-Nitrid (Ti-Al-N) ist bekannt als eine ternäre keramische Verbindung einer Gruppe metastabiler Hartstoffschichten. Ti-Al-N bietet wesentlich höhere Temperaturbeständigkeit und Härte im Vergleich zu reinem TiN. Aufgrund der hervorragenden Hochtemperatur-Eigenschaften von Ti-Al-N-Schichten werden sie typischerweise in Hochtemperaturandwendungen eingesetzt [2].

Nanostrukturierte Ti-Al-N-Schichten werden mittels Physical Vapor Deposition (PVD) hergestellt. Dieser Herstellungsprozess umfasst die Methoden Aufdampfen, Kathodenzerstäubung und Ionenplattieren. Bei der Kathodenzerstäubung werden Atome aus dem Target-Material durch Beschuss mit energiereichen Ionen herausgelöst. Die herausgelösten Atome kondensieren schließlich auf dem geheizten Substrat. Somit bildet sich auf dem Substrat eine dünne Schicht. Saphir und Silizium wurden in dieser Arbeit als Substratmaterialien verwendet.

Die Eigenschaften der Hartstoffschichten hängen von ihrer chemischen Zusammensetzung und (Kristall-)Struktur ab. In dieser Arbeit wurden alle Schichten mit einem $Ti_{50}Al_{50}$ Target-Material hergestellt.

Mithilfe experimenteller Methoden wie Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD), Nanoindentierung und Substrat-Krümmungs-Messungen wurden strukturelle und mechanische Eigenschaften von Hartstoffschichten ermittelt. Der PVD Abscheidungsprozess ermöglicht die Herstellung nanostrukturierte dünner Schichten mit hoher Härte, hoher Bruchzähigkeit und einer bestimmten Kristallstruktur [3].

Nicht nur die PVD-Prozessparameter (wie Substrat-Temperatur, Partial- und Gesamt-Druck der Prozessgase) beeinflussen die Kristallstruktur und Eigenschaften der Schichten, sondern auch Wärmebehandlungen nach der Film Synthese und die dabei verwendeten Wärmebehandlungs-Prozessparameter. Phasenumwandlungen, die durch Wärmebehandlung der Schichten

hervorgerufen werden, haben das Potential die Härte und Bruchzähigkeit der Schichten zu verbessern [4].

Beispielsweise wurde gezeigt [5], dass die spinodale Entmischung von Ti-Al-N in kfz-AlN und kfz-TiN reiche kohärente Domänen zu einer Härtesteigerung führen kann.

Bei hohen Glühtemperaturen finden weitere Phasenumwandlungen im Ti-Al-N System statt. Die kfz-AlN reichen Domänen wandeln in die hexagonale Kristallstruktur um. Die damit einhergehende molare Volumszunahme von rund 25% [6] kann zur Bildung hoher Druckeigenspannungen in der Schicht und damit zu erschwertem Risswachstum (= erhöhte Bruchzähigkeit) führen. Somit weist die Ti-Al-N-Schicht nicht nur eine hohe Härte sondern auch eine hohe Bruchzähigkeit auf [5], [6].

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Hartstoffschichten

Materialien, welche eine Vickershärte (HV) ≥ 1000 haben, werden als Hartstoffe bezeichnet [1]. Die hohe Härte resultiert von den starken Bindungskräften dieser Materialien. Hartstoffschichten werden verwendet, um die Oberflächeneigenschaften von Bauteilen zu verbessern. Beispielsweise können Schichten bei Schneidwerkzeugen verwendet werden um deren Lebensdauer insbesondere bei hohen Schnittgeschwindigkeiten zu verlängern und somit die Produkteffizienz zu verbessern.

Titancarbid und Titannitrid zählen zu den wichtigsten Hartstoffschichten, welche für die Beschichtung von Bohrern und Schneidwerkzeugen angewandt werden [1], [2].

Übergangsmetall-Karbide und -Nitride weisen eine günstige Kombination von Eigenschaften auf. Dazu zählen zum Beispiel eine hohe Härte und ein hoher Schmelzpunkt. Deswegen kommen sie in vielen technologischen Bereichen zum Einsatz [3].

2.1.1 Ti-Al-N: metastabile Hartstoffschichten

Titan-Aluminiumnitrid (Ti-Al-N) oder Aluminium-Titan-Nitrid (Al-Ti-N) gehört zu einer Gruppe metastabiler Hartstoffschichten [4]. Beim PVD-Abscheidungsprozess werden die chemische Zusammensetzung, ihre Kristallstruktur und Mikrostruktur über die Abscheideparameter bestimmt. Niedrige Beschichtungstemperaturen ermöglichen etwa die

Synthese zweier nicht mischbaren Phasen AlN und TiN als Mischkristall [4]. Das Gleichgewichts-Phasendiagramm vom Target-Material $Ti_{50}Al_{50}$ wird in der Abb. 2.1 gezeigt.

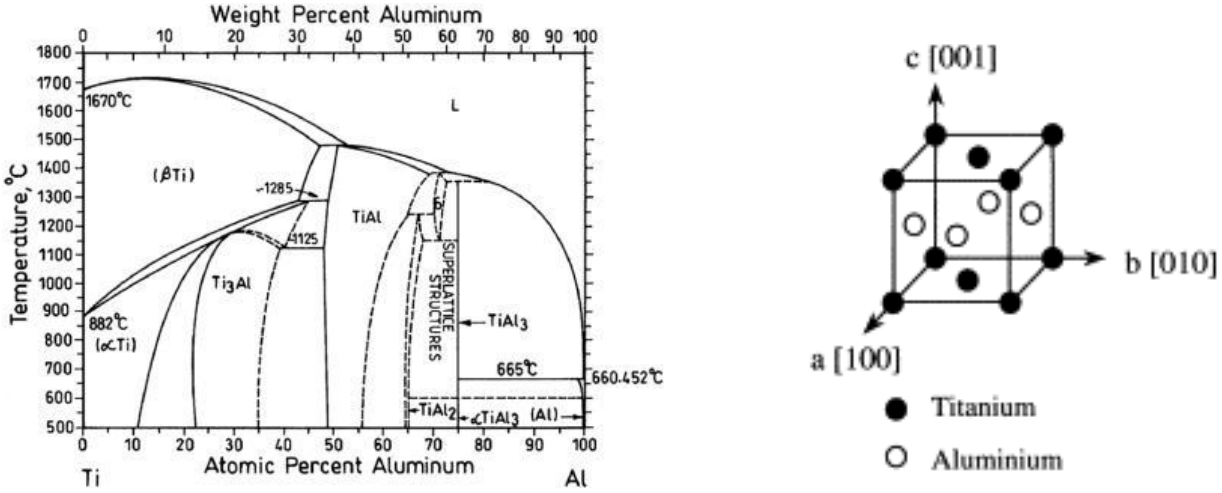

Abb.2. 1: a) Phasendiagramm von TiAl Legierung [47] b) Struktur von γ-TiAl (L10, Gitterkonstante: a = 0.4005 nm, c = 0.4070 nm) [36]

Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften von Ti-Al-N beruhen auf der spinodalen Entmischung von übersättigtem kubisch flächenzentrierten (kfz) Ti-Al-N in kubische AlN- und TiN-reiche Bereiche (was zur Erhöhung der Härte als Funktion der Temperatur führt). Die Entmischung ist energetisch günstiger, da sie im Gegensatz zur Keimbildung keine Aktivierungsenergie benötigt. Abbildung 2.2 zeigt das Gleichgewichtsphasendiagramm (a) und das PVD Phasendiagramm (b).

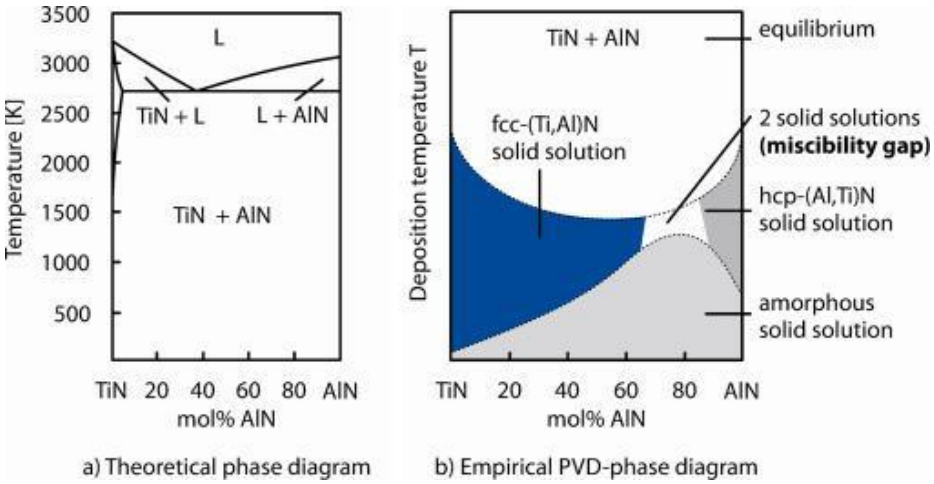

Abb.2. 2: a) Gleichgewichtsphasendiagramm, **b)** PVD Phasendiagramm von TiN-AlN [3]

2.2 Abscheidung und Wachstum dünner Schichten

Dünnschichtabscheideprozesse werden in zwei Hauptkategorien unterteilt: chemische Gasphasenabscheidung (CVD) und physikalische Gasphasenabscheidung (PVD). Beide weisen verschiedene Unterverfahren auf. Beim CVD Verfahren befindet sich ein geheiztes Substrat in einer chemisch reaktiven Gasumgebung eines CVD-Reaktors. Durch eine chemische Reaktion zwischen den Precursor Molekülen wird die gewünschte Beschichtung erzielt. Hier ist eine sehr hohe Temperatur notwendig. Wegen der chemischen Gasreaktion können Reaktions-Stoffe abgeschieden werden, wie beispielsweise Chlorabscheidungen bei TiN Abscheidung.

Die Reaktionsgleichung 2.1 beschreibt die TiN Abscheidung:

$$TiCl_4\,(g) + 2H_2\,(g) + ½\,N_2\,(g) \leftrightarrow TiN\,(s) + 4HCl\,(g) \qquad (2.1)$$

Das PVD Verfahren beschreibt die physikalische Abscheidung ohne chemische Reaktionen. PVD ist ein weitverbreitetes Verfahren zur Herstellung von Dünnfilmen aus Metall, Legierungen, Verbindungen (oder deren Verbundwerkstoffe), sowie aus organischen Materialien. Diese Verdampfungsmethode hat die Vorteile einer höheren Abscheidungsrate und eines höheren Vakuums und bietet folglich bessere Bedingungen für das Filmwachstum [7], [8], [20].

2.2.1 PVD-Beschichtungsverfahren

Der Prozess der physikalischen Abscheidung aus der Gasphase ist eine atomistische Ablagerung. Dabei werden Materialien von Atomen oder Molekülen aus einer festen oder flüssigen Quelle in Vakuum oder Niederdruck-gasförmiger Umgebung transportiert.

Dieser Prozess kann in folgenden Verfahren unterteilt werden: Verdampfungsverfahren, Kathodenzerstäubung (Sputtern) und Ionenplattieren.

Beim Verdampfungsverfahren werden die Beschichtungsspezies als Atome, Moleküle oder Cluster erzeugt. Das Target-Material wird durch den Beschuss mit Laserstrahlen, magnetisch abgelenkten Ionen oder Elektronen im Hochvakuum verdampft.

Die Parameter des Verdampfungsverfahren beziehungsweise der Zerstäubung und des Ionenplattierens beeinflussen den Schichtbildungsprozess und somit die Eigenschaften der Schicht.

Das Magnetronsputtern ermöglicht eine gute Filmhaftung auf dem Substrat, die Abscheidung einer Schicht mit wohldefinierter Schichtdicke, sowie homogener chemischer Zusammensetzung des abgeschiedenen Materials [8], [20].

Um das Plasma zu erzeugen, wird Argon-Gas in die Hochvakuum (HV)-Kammer geleitet und eine negative Vorspannung an die Kathode angelegt. Zuerst wird ein gasförmiges Plasma erzeugt und dann die Ionen aus diesem Plasma auf das Target beschleunigt. Durch die ankommenden Ionen wird das Target-Material durch Energieübertragung erodiert und in Form von neutralen Partikeln von Atomen oder Molekülen emittiert. Das Ar-Atom wird nach der Reaktionsgleichung 2.2 ionisiert.

$$\bar{e} + Ar \leftrightarrow Ar^{+} + 2\bar{e} \qquad (2.2)$$

Die Oberflächenteilchen gehen in die Gasphase über, wenn deren Schwingungsenergie die Bindungsenergie übersteigt.

Im Ätzprozess, der dem eigentlichen Abscheidungsprozess vorangeht, werden Verunreinigungen der Substratoberfläche durch Ionenbeschuss entfernt. Die dabei erzielbaren Reinheitsgrade im PVD Verfahren sind extrem hoch.

Beim reaktiven Magnetronsputtern befinden sich Permanentmagnete hinter dem Target, um die freien Elektronen nahe dem Target zu konzentrieren [8], [10].

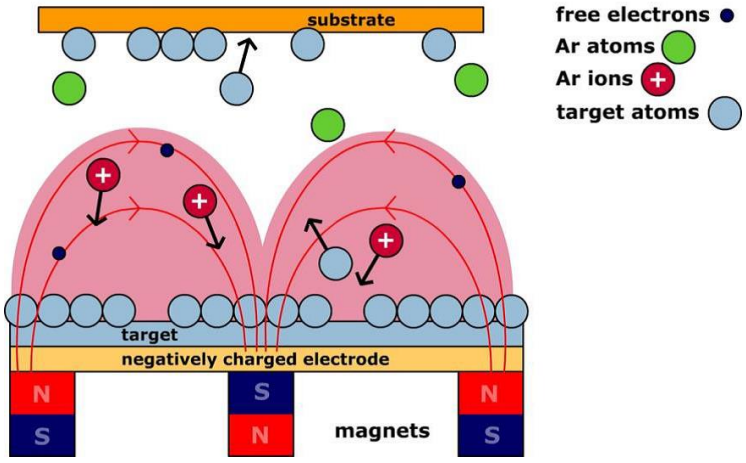

Abb.2. 3: Arbeitsprinzip des Magnetronsputterns [16]

2.2.1.1 Schichtbildungsprozesse

Im ersten Schritt treffen die Atome (die durch PVD Prozess in Richtung des Subsrtarts beschleunigt werden) mit einer bestimmten kinetischen Energie auf der Substratoberfläche auf. Ein Teil der Atome wird in den Gasraum reflektiert, ein anderer Anteil wird durch Abgabe ihrer kinetischen Energie an Substratoberfläche als Adatome am Substrat lose gebunden [9]. Die Beweglichkeit der Adatome wird durch die kinetische Energie (Substrattemperatur und die Wechselwirkungen zwischen den ankommenden Teilchen und Substrat) beeinflusst [10]. Die hohe Beweglichkeit der Adatome ermöglicht die Bildung kompakter Schichten [8]. Es wachsen Cluster bis ein Keim mit einer kritischen (wachstumsfähigen) Größe erreicht ist. Keimwachstum erfolgt bevorzugt an exponierten Stellen der Oberfläche beispielsweise Defekten, Einschlüssen oder Verunreinigungen an der Substratoberfläche. Darüber hinaus kann das Schichtwachstum nach Wechselwirkung zwischen Adatomen und Substrat in 3 Wachstumsarten eingeteilt werden (siehe Abbildung 2.4):

1. Frank-van-der-Merwe-Wachstum: Sequenz von Einzellagen
2. Volmer-Weber-Wachstum: Ausbildung von Inseln, welche zu einer kontinuierlichen Schicht zusammenwachsen
3. Stranski-Krastanow-Wachstum: Kombination aus 1. und 2.

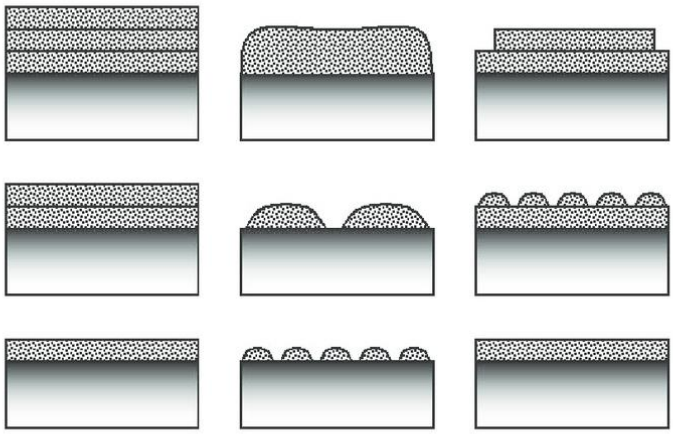

Abb.2. 4: Schematische Darstellung der drei Schichtwachstumsarten [52]

Substrattemperatur

Nach Movchan und Demchishin [11] werden die Strukturmodelle der Schichten in drei Zonen aufgeteilt. Hiermit wird die Abhängigkeit des Verhältnisses der Substrattemperatur im Schichtwachstumsprozess zur Schmelztemperatur des Schichtmaterials (T_s/T_m) beschrieben. Aufgrund der geringeren Beweglichkeit von Adatomen bei $T_s/T_m < 0.26$ entsteht eine poröse und dendritische Struktur. Schichten der Zone 2 weisen eine dicht gepackte säulenförmige Struktur mit glatter Oberfläche auf, da die Beweglichkeit der Adatome im Bereich $0.26 \leq T/T_m \leq 0{,}45$ größer ist, welches Oberflächendiffusion erst möglich. Schließlich führt eine Volumendiffusion in Zone 3 ($T/T_m \geq 0{,}5$) zur Rekristallisation der Struktur mit hoher Packungsdichte und noch glatterer Schichtoberfläche [8].

Aufgrund der Tatsache, dass die hohe Temperatur zur Erhöhung der kinetischen und thermischen Energie der abscheidenden Atome führt, weist die Schicht eine dichtere Struktur und eine geringere Oberflächenrauheit auf. Die Erhöhung der Oberflächendiffusion kann zu höheren Härte- und E-Modul-Werten führen [12].

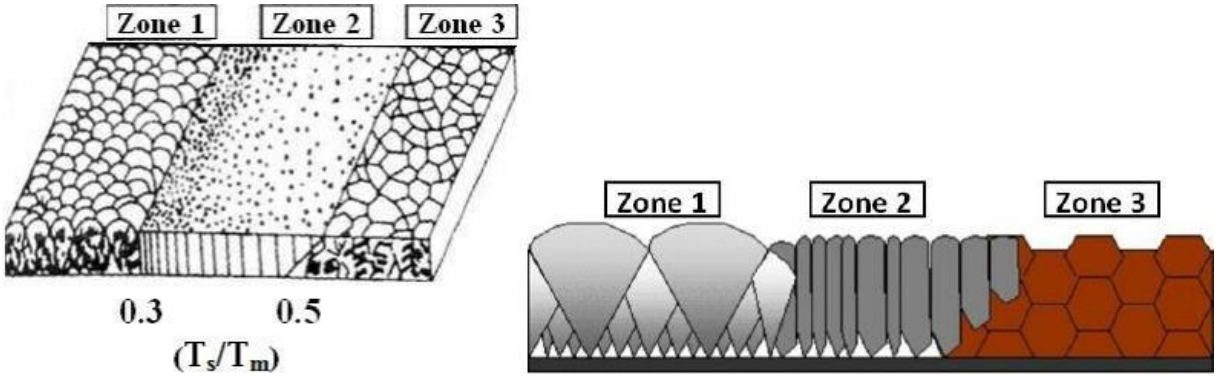

Abb.2. 5: Strukturzonenmodell von Movchan und Demchishin [47]

Nach einem weiteren Strukturzonenmodell von Thornton [13] hängt die Schichtmorphologie von der homologen Temperatur und dem Gasdruck ab und wird in vier Bereiche (Zonen) unterteilt. Die zerstäubten Atome verlieren ihre kinetische Energie durch Stöße mit anderen Plasmaspezies. Damit wird die Beweglichkeit der kondensierten Teilchen mit steigendem Gasdruck vermindert. Somit verschiebt sich die Grenze zwischen den Zonen 1 und T (Übergangszone) mit zunehmendem Druck zu höheren Temperaturen hin. Da keine Diffusion bei niedrigen Temperaturen stattfindet, sieht man eine großkörnige Struktur mit hoher Oberflächenrauheit [12].

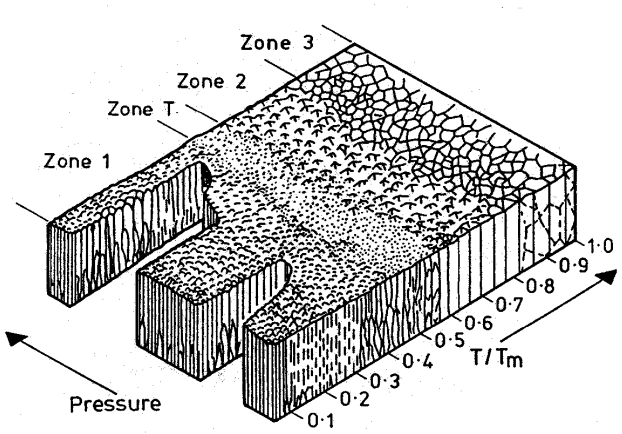

Abb.2. 6: Strukturzonenmodell von Thornton [55]

2.3 Substrat

Eine gleichmäßige Schicht mit hoher Haftung setzt eine sehr reine Substratoberfläche voraus. Das führt zum Aufbau der ersten Schicht mit einer homogenen Verteilung der Keime. Dabei spielt die Oberflächenenergie des Substratmaterials eine wichtige Rolle. Das Substratmaterial wirkt auf die Herstellung der Schicht, die Bildung der Keime und deren Ablagerung auf dem Substrat und beeinflusst somit wird die Struktur der Schicht. Die Auswahl des Substrat-Materials hängt von der Anwendung der Schicht und des Abscheidungsverfahrens ab. Beispielsweise sind eine hohe thermische und Oxidations-Beständigkeit nötig [14], wie dies beispielsweise bei Saphir-Substraten gegeben ist.

Allgemeine Anforderungen an das Substratmaterial sind unter anderem:

- Hohe Reinheit. Diese ist notwendig um eine optimale Schichthaftung zu erreichen.
- Geringe Oberflächenrauigkeit.
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient (ähnlich zu dem des Schichtmaterials).
- Bestimmte mechanische Eigenschaften, wie Elastizitätsmodul, Fließspannung, etc..

2.4 Eigenspannungen in PVD-Beschichtungen

Eigenspannungen sind Restspannungen in einem Festkörper nach dem Entfernen von Spannungsquellen. Eigenspannungen setzen sich gemäß ihrer Ursache aus intrinsischen (σ_i) und extrinsischen Spannungen (σ_e) zusammen [9]:

$$\sigma_{total} = \sigma_i + \sigma_e \qquad (2.3).$$

Intrinsische Spannungen entstehen im Schichtwachstum (beispielsweise durch den Einbau von

Fremdatomen, Leerstellen, usw.). Extrinsische Spannungen in dünnen Schichten entstehen beispielsweise aufgrund der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schichtmaterial (=thermische Spannungen, σ_{th}):

$$\sigma_{th} = \frac{E_c}{1-\vartheta_c}(\alpha_c - \alpha_s)(T_{RT} - T_D) \quad (2.6)$$

(T_D Abscheidetemperatur, T_{RT} Raumtemperatur, α_c, α_s Thermische Ausdehnungskoeffizienten der Schicht und des Substrats, E_c, ϑ_c Elastizitätsmodul und Poissonzahl der Schicht [1]).

Allgemein können Eigenspannungen in 3 Arten unterteilt werden (Abbildung 2.9):

1. Eigenspannungen I. Art sind Makroeigenspannungen. Sie werden über alle Kristallite und Phasen V_{ges} gemittelt (=mittlere Spannung).
2. Eigenspannungen II. Art (zählen zu den Mikroeigenspannungen) entsprechen den mittleren Spannungen in mikroskopischen Bereichen wie etwa in einem Kristallit oder einem Korn.
3. Eigenspannungen III. Art (Atomare Eigenspannungen zählen ebenfalls zu den Mikroeigenspannungen). Sie beziehen sich auf einen mikroskopischen Bereich, der sich über wenige Atomstände erstreckt. Gitterfehler verursachen Eigenspannungen III. Art. Sie werden als ortsabhängigen Abweichungen der Eigenspannungen von den Eigenspannungen II. Art eines Kristallits beschrieben [15].

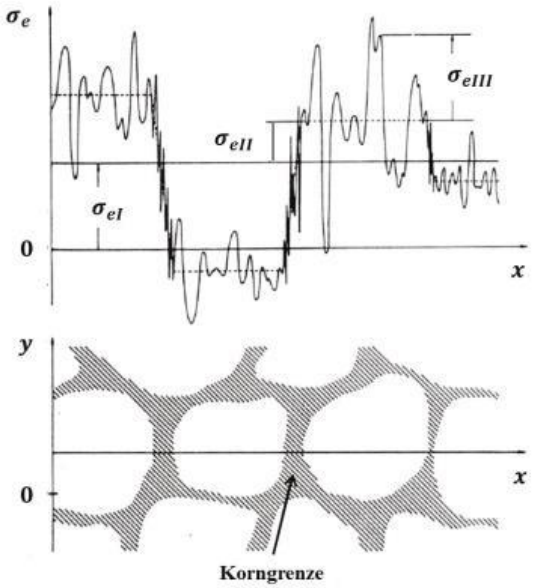

Abb.2. 7: Die Eigenspannung I., II., und III. Art [62]

Es gibt eine Vielzahl experimenteller Methoden um Eigenspannungen in dünnen Schichten zu

bestimmen. Zu diesen zählen die Röntgendiffraktometrie und die Substrat-Krümmungsmethode. Bei der Röntgendiffraktometrie wird die kristallographische Dehnung im Material bestimmt. Im Vergleich dazu wird bei der Krümmungsmessung die mittlere Spannung der gesamten Schicht über den Krümmungsradius des Schicht/Substratverbundes nach Stoney bestimmt [9].

Wenn ein Material Druckspannungen aufweist, können diese dazu beitragen die Entstehung und Ausbreitung von Rissen zu verhindern und folglich einen Sprödbruch des Materials zu vermeiden [9].

Durch Phasenumwandlungen in Hartstoffschichten können hohe Eigenspannungen entstehen, wenn die Phasen große Unterschiede in ihren Molvolumina aufweisen. Beispielsweise ist im Fall von AlN das molare Volumen der Wurtzit-Struktur (hdp-AlN) um etwa 25 % [6] größer als das der kfz-AlN Variante. Die Umwandlung von kfz-$Ti_{1-x}Al_xN$ zu hdp-$(Ti_{1-x})Al_xN$ führt daher zu großen Druckeigenspannungen in der Schicht [6].

2.5 Bruchzähigkeit

Die Bruchzähigkeit ist der Widerstand eines Materials (das Fehler oder Risse enthält) gegen die Ausbreitung von Rissen und stellt eine der wichtigsten Eigenschaften jedes Materials dar.

Der Spannungsintensitätsfaktor (K) beschreibt im Fall rein elastischen Materialverhaltens das Spannungs- und Verschiebungsfeldes vor einer Rissspitze.

$$K = Y\sigma\sqrt{\pi a} \tag{2.7}$$

Darüber hinaus wird die Bruchzähigkeit K_{Ic} nach Irwin [17] als ein Kriterium für die instabile Ausbreitung eines vorhandenen Risses definiert. Der Index I beschreibt der Rissöffnungsart. Die nominale Zugspannung (σ) ist der Spannungsvektor, der senkrecht zur Rissebene ist, wie in Abbildung 2.10 dargestellt. Die Größe Y ist ein Geometriefaktor und a ist die Risslänge [15], [65]. Je nach Art der Belastung werden drei Rissöffnungsmoden definiert (siehe Abbildung 2.10)

Modus I: Zugbeanspruchung senkrecht zur Rissebene

Modus II: Scherbeanspruchung in Rissrichtung

Modus III: Scherbeanspruchung quer zur Rissrichtung

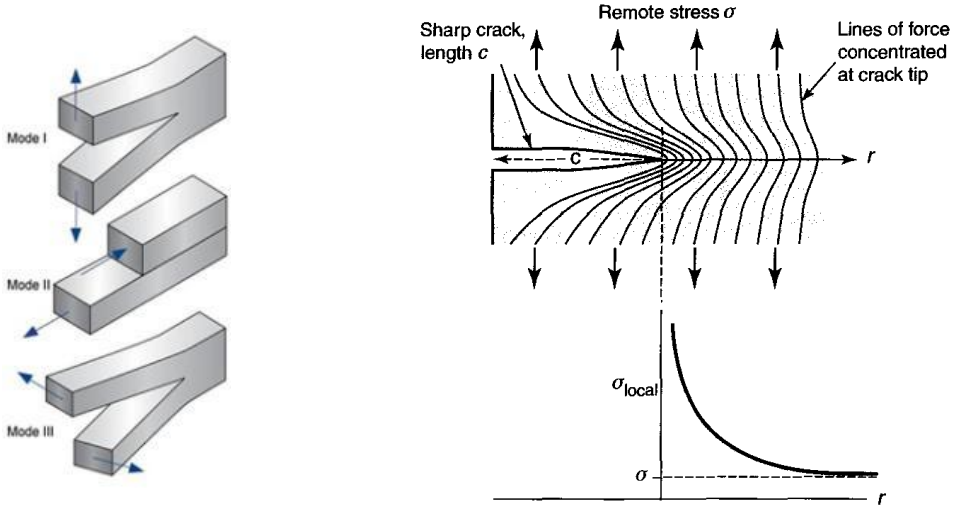

Abb.2. 8 (a) Schematische Darstellung der drei Rissöffnungsmoden, **(b)** Spannungserhöhung vor der Rissspitze [69]

2.5.1 Einfluss der Restspannung auf die Bruchzähigkeit

Durch die Glüh-Wärmebehandlung findet die Phasenumwandlung von kfz-AlN zu hdp-AlN unter Volumenzunahme statt. Die sich bildenden Ausscheiden bewirken, dass sich hohe Druckeigenspannungen in der Schicht ausbilden, welche zu einer (scheinbaren) Erhöhung der Bruchzähigkeit der Schicht führen.

2.6 Vakuum-Glühungen

In der vorliegenden Arbeit wurden die PVD Schichten nach der Filmsynthese in einem Vakuumglühofen (Centorr LF22-2000) für 10 min bei verschiedenen Maximaltemperaturen (T_a) geglüht. Der Restdruck in der Vakuumkammer betrug < 3×10^{-5} Torr. Abbildung 2.6 zeigt einen typischen Temperaturverlauf einer Vakuum-Glühung für T_a = 500 °C. Die Glühungen wurden durchgeführt um die metastabilien, kfz-Ti-Al-N Schichten zu entmischen bzw. in ihre thermodynamisch stabilen Bestandteile zu zersetzen.

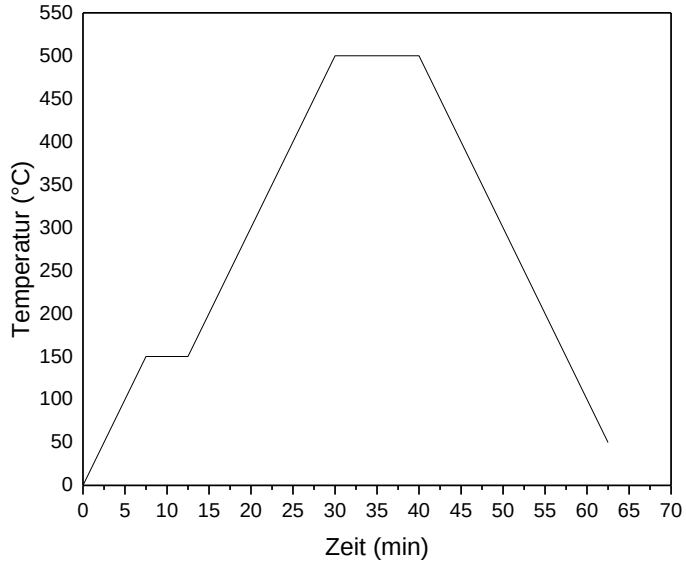

Abb.2. 9: Typischer Temperaturverlauf beim Vakuumglühen (hier gezeigt für T_a = 500 °C)

2.6.1 Spinodale Entmischung

Der Vorgang der Entmischung kann entweder durch einen Keimbildungsprozess ablaufen oder durch eine spontane Entmischung (spinodale Entmischung). Bei der Keimbildung bildet sich ein Keim mit der Gleichgewichtszusammensetzung an bestimmten Stellen. Sobald der Keim eine kritische Größe überschritten hat, kann er stabil wachsen. Bei der spinodalen Entmischung stellt sich die Gleichgewichtszusammensetzung im Laufe der Zeit ein. Aufgrund von Konzentrationsfluktuationen entmischt sich das System spontan [19].

Wie in der Abbildung 2.5 dargestellt wird, wächst der Keim mit der Gleichgewichtszusammensetzung stetig. In der Nähe des Keims kommt es zu einer Verarmung an den Atomen oder Bausteinen, aus denen der Keim besteht (Bergab-Diffusion). Bei der spinodalen Entmischung diffundieren die Atome zum Zentrum des entmischten Zustandes. Um die Domäne herum diffundieren die Atome gegen den Konzentrationsgradienten (Bergauf-Diffusion) [25].

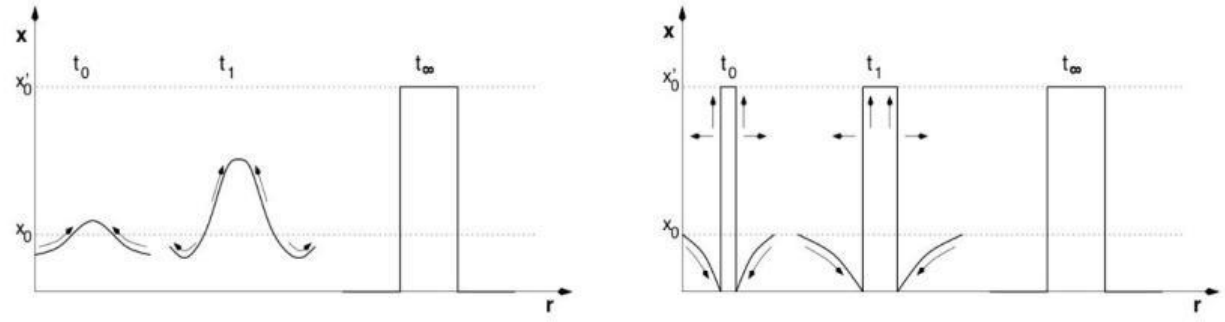

Abb.2. 10: Entmischungsprozess durch spinodale Entmischung (links) und Keimbildung und Wachstum (rechts). Bergauf- und Bergab-Diffusion [19].

Die Ausscheidungen mit gleicher Kristallstruktur weisen kohärente Phasengrenzflächen. Die vorhandenen Kohärenzspannungen stellen Hindernisse für Versetzungen dar wodurch es zu einer Steigerung er Härte und der Festigkeit kommt [15].

3 Untersuchungsmethoden

In diesem Kapitel werden die verschiedenen Untersuchungsmethoden vorgestellt, die in dieser Arbeit zur Charakterisierung der Schichteigenschaften benutzt wurden.

3.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Materialstruktur der Schichten wurde mittels Röntgenbeugung (X-ray diffraction, XRD) bestimmt. Das Prinzip der XRD Methode basiert auf der Wechselwirkung zwischen Röntgenstrahlung und den Elektronen in einem Kristall. Die einfallende Röntgenstrahlung Strahlung wird auf den Kristallebenen gebeugt und verursacht für bestimmte Winkel (Glanzwinkel, 2θ) konstruktive Interferenz. Die Bedingung für konstruktive Interferenz wird mit dem Bragg-Gesetz beschrieben:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (3.1)$$

Das XRD-Analyseverfahren wird zur Charakterisierung der Struktur technischer Werkstoffkunde benutzt, um die folgenden komplexen Struktureigenschaften zu bestimmen.

- Art und Menge der vorliegenden kristallinen Phasen
- Anordnung der Kristalle im Gefüge
- Art, Menge und Verteilung von Gitterfehlern [18].

Wie in der Abbildung 3.1 gezeigt wird, werden Röntgenstrahlen in einer Röntgenröhre erzeugt indem Elektronen im Hochvakuum durch Anlagen einer hohen Spannung Richtung Anode beschleunigt werden. Beim Auftreffen der Elektronen auf die Anode entsteht Röntgenstrahlung. Neben „weißer“ Bremsstrahlung wird eine für das Anodenmaterial (z.B. Kupfer) typische charakteristische Strahlung erzeugt, welche für die Strukturanalyse der Probe verwendet wird [18].

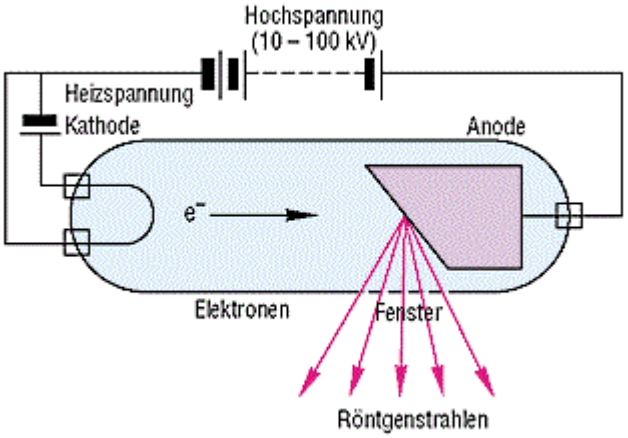

Abb.3. 1: Schematische Darstellung einer Röntgenröhre [49]

3.2 Bestimmung von Eigenspannungen nach der Substrat-Krümmungsmethode (Wafer Curvature)

Die Eigenspannungen in den Schichten wurden gemäß der Stoney-Gleichung aus dem Krümmungsradius des Schicht-Substrat-Verbundes, r, bestimmt [9].

$$\sigma = \frac{E_{Substrat}}{1-\vartheta_{Substrat}} \times \frac{d^2_{Substart}}{6rd_{Schicht}} \qquad (3.2)$$

Dabei sind $E_{Substrat}$ der E-modul des Substrates, $\nu_{Substrat}$ die Querkontraktion des Substrats, $d_{Substrat}$ die Dicke des Substrats, $d_{Schicht}$ die Schichtdicke und r der Krümmungsradius des Schicht-Substrat-Verbundes.

In der vorliegenden Arbeit wurde der Krümmungsradius mithilfe eines Profilometers ermittelt.

3.3 Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls mittels Nanoindentierung

Die Härte- und der E-Modul der Schichten wurden mittels Nanoindentierung bestimmt. Dabei wird ein Eindringkörper aus einem Diamant mit bestimmter Geometrie (Berkovich-Spitze) in die Probe gedrückt und sowohl Kraft als auch Eindringtiefe aufgezeichnet (siehe Abb. 3.3). Die Eindringtiefe darf nicht mehr als 10% der Schichtdicke betragen um den Substrateinfluss auf die Messwerte zu minimieren (Bückle-Regel [22]). Die Auswertung der Härte und des E-moduls erfolgte gemäß der Methode nach W.C.Oliver und G.M.Pharr [24].

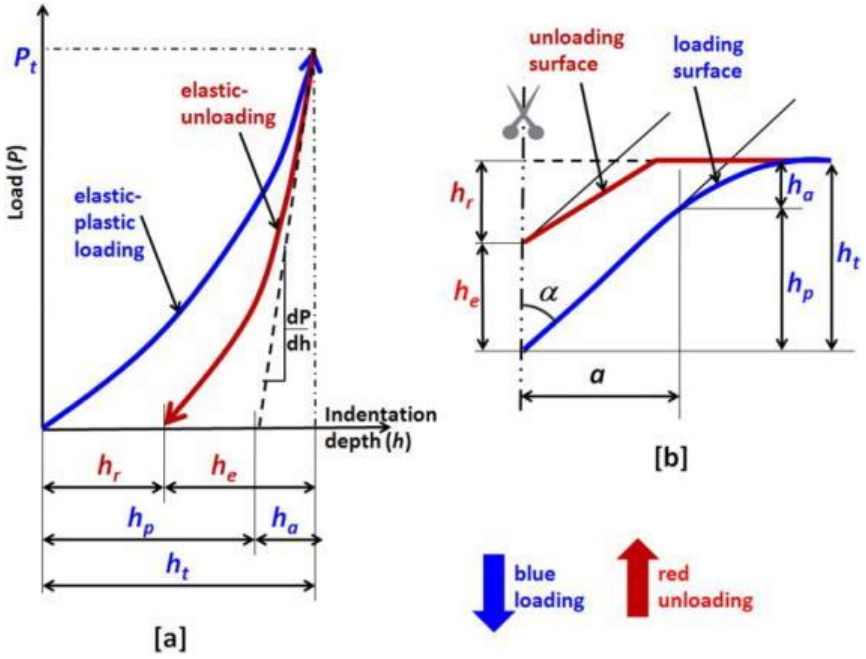

Abb.3. 2: Schematische Darstellung einer Kraft-Eindringtiefe-Kurve, welche bei der Nanoindentierung aufgezeichnet wird.

3.4 Bruchzähigkeit-Bestimmung: Cube Corner

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Cube Corner Verfahren zur Messung der Bruchzähigkeit verwendet. Dabei wird aus der Länge von Rissen, die sich an den Ecken des Indents bilden (siehe Abbildung 2.12), die Bruchzähigkeit nach folgender Gleichung von Anstis [27] berechnet:

$$K_{Ic} = \alpha \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}}\right) + Z\sigma_r C^{\frac{1}{2}} \qquad (2.13)$$

Die Konstante ε hängt von der Indenterform ab (etwa 0.04 für den Cube Corner), P steht für die Maximallast beim Indentieren und c für die Risslänge. In dieser Arbeit wurde der Anteil von Eigenspannungen σ_r an K_{Ic} vernachlässigt, d.h. der Term $(Z\sigma_r C^{\frac{1}{2}})$ wurde nicht berücksichtig. Für genauere Informationen zu diesem Verfahren sei der Leser auf [27] verwiesen.

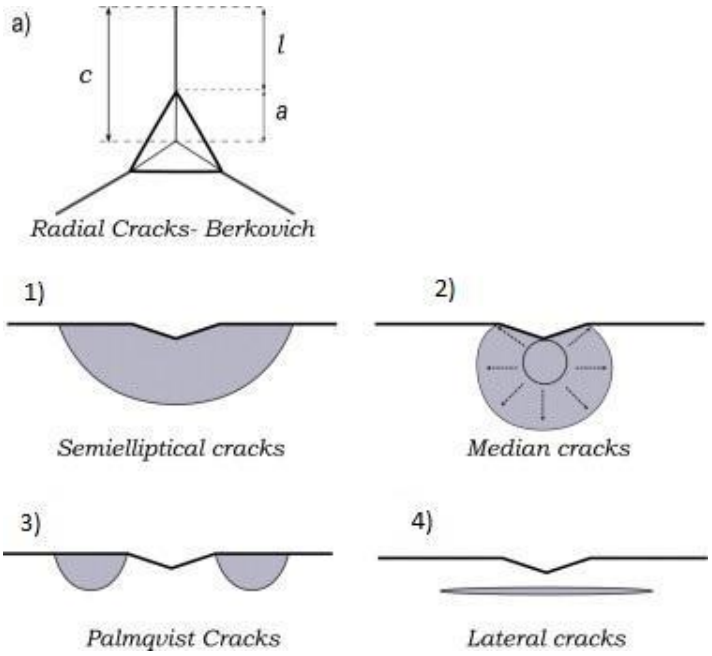

Abb.3. 3: Schematische Darstellung von charakteristischen Abmessungen der Indentierung

4 Diskussion der Ergebnisse

Die mechanischen Eigenschaften von den hergestellten Proben (16 verschiedene Proben) werden in diesem Kapitel dargestellt.
Die Struktur der Proben wurde mithilfe der SEM- und XRD-Methode analysiert. Die Härte, der E-Modul und die Restspannung der Proben wurden untersucht. Danach wird die Bruchzähigkeit und Härte der Probe als Funktion der Glühtemperatur geschildert.
Bei dieser Arbeit wurden die Proben durch einen reaktiven PVD-Prozess in Anwesenheit von Argon und Stickstoff beschichtet, um die Entmischung von AlN und TiN Mikrostrukturen zu untersuchen. Beim Substrat-Ionenätzen wurde eine konstante Spannung von 150 V und ein Ar Glasfluss von 120 sccm verwendet. Der Ätzprozess hat 20 min gedauert. Die Ti-Al-N Schichten wurden auf einkristalline Al_2O_3 $(1\bar{1}02)$ und auch polykristalline Al2O3 Substrate abgeschieden. Die Zusammensetzung der Target-Legierung war $Ti_{0,5}Al_{0,5}$.

Verschiedene Schichten wurden mit unterschiedlichen Parametern, wie zum Beispiel Substrat-Temperatur zwischen 200°C und 500°C, Gesamtdruck von 3×10^{-3} µbar bis 5×10^{-3} µbar und Partialdruck von Stickstoff (0.4, 0.45, 0.5 und 0.6) hergestellt und deren Struktur analysiert. Die mechanischen Eigenschaften wie Härte und Elastizitätsmodul wurden gemessen.

Die PVD-Prozessparameter der hergestellten Proben werden in der Tabelle 4.1 dargestellt.

Probe-bezeichnung	Temperatur des Substrats [°C]	Gesamter Druck [Pa]	Partialer Druck		Beschichtung -Zeit [min]	Strom [A]	Spannung von BIAS [V]
			von N_2	von Ar			
01	500	0.35	0.4	0.6	24	1	-50
02	300	0.35	0.4	0.6	52	1	-50
03	200	0.35	0.4	0.6	52	1	-50
04	300	0.45	0.4	0.6	52	1	-50
05	300	0.4	0.4	0.6	25	1	-50
06	300	0.5	0.4	0.6	25	1	-50
07	500	0.5	0.4	0.6	45	1	-50
08	500	0.45	0.4	0.6	43	1	-50
09	500	0.45	0.45	0.55	43	1	-50
10	500	0.35	0.5	0.5	43	1	-50
11	500	0.35	0.4	0.6	43	1	-50
12	500	0.35	0.6	0.4	43	1	0
13	500	0.35	0.6	0.4	43	1	-50
14	550	0.45	0.45	0.55	43	1	-50
15	550	0.45	0.4	0.6	43	1	0

Tabelle 4. 1: PVD-Beschichtungsparameter für hergestellte Proben

4.1 Einstellung der PVD-Prozessparameter

Der Vergleich zwischen den Prozessparametern bei den Proben ermöglicht die Bestimmung einer passenden Einstellung zur Herstellung einer optimierten Probe, die nachher mit Probe-16 vorgestellt wird.

4.1.1 Substrat Temperatur

Die Substrat-Temperatur hat eine wichtige Wirkung auf die Schicht-Mikrostruktur, da dadurch die Kinetik der auftreffenden Atome (zur Schichtbildung) unterstützt wird. Das wird in der Abbildung 4.1 dargestellt.

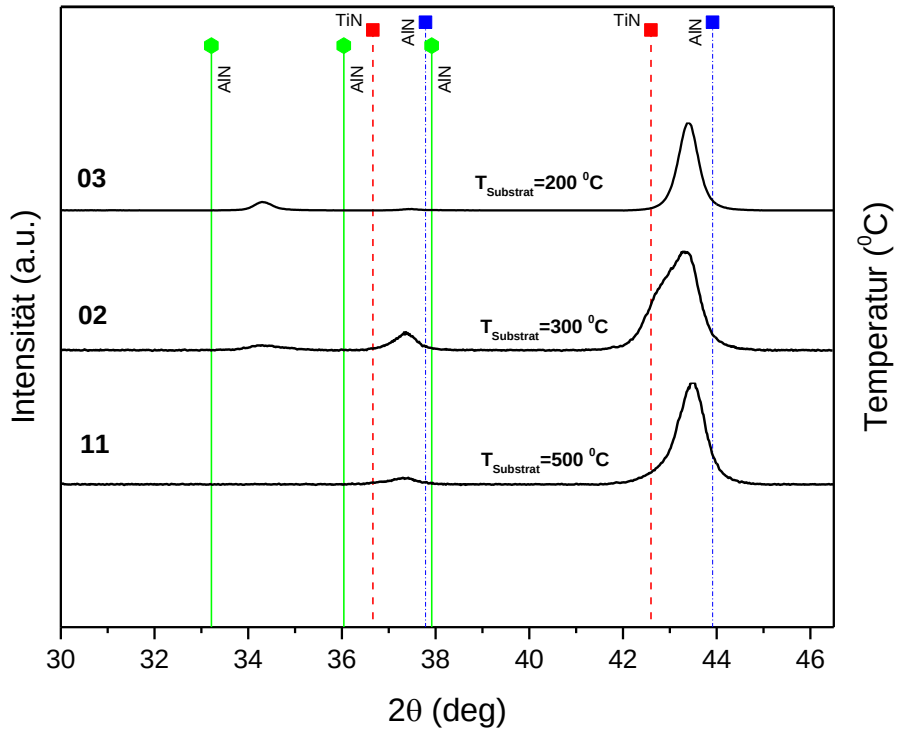

Abb.4. 1: Die XRD-Strukturanalyse der Ti-Al-N Schichten als Funktion der Substrat-Temperatur

Der Gesamtdruck wurde für alle Proben (02, 03, 11) auf 0.35 Pa beziehungsweise Partialdruck von Stickstoff auf 0.4 eingestellt.

Bei 200 °C kann neben der kubischen Phasen kfz-$Ti_{1-x}Al_xN$ Mischkristall auch noch eine hdp Phase gemessen werden, siehe den kleinen XRD Reflex bei ca. 34°. Dieser ist auch noch bei 300 °C vorhanden, aber bei 500 °C scheint die Schicht einphasig in der kfz Struktur, mit einem vollständigen kfz-$Ti_{1-x}Al_xN$ Mischkristall zu kristallisieren [28], [29].

Dadurch kommt es auch zu einem deutlichen Anstieg der Härte und des Elastizitätsmoduls mit steigender Substrattemperatur. Vor allem, die bei 500 °C hergestellte Schicht weist mit ca. 34 GPa Härte einen typischen hohen Wert für einphasiges kfz-$Ti_{1-x}Al_xN$.

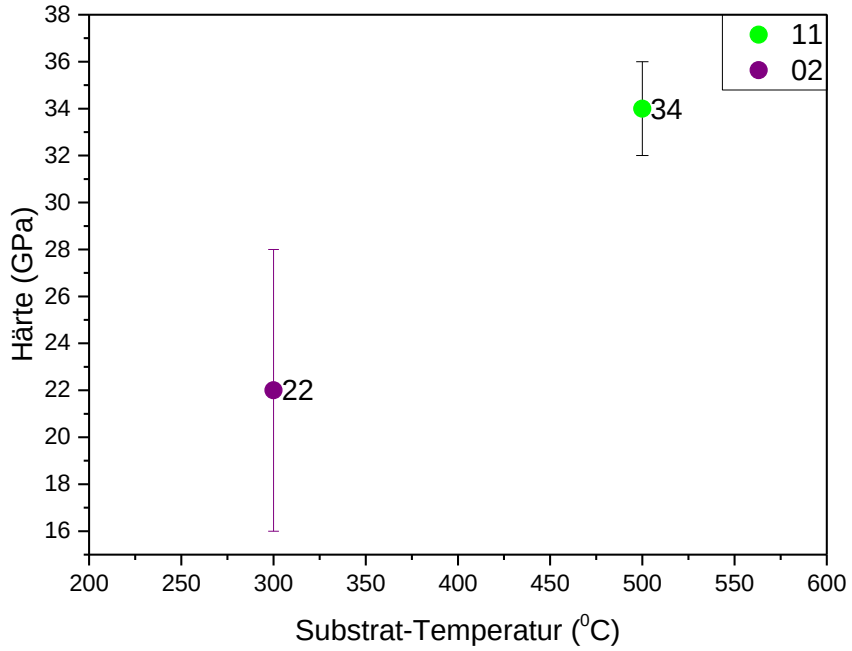

Abb.4. 2: Die Härte der Ti-Al-N Schichten als Funktion der Substrat-Temperatur

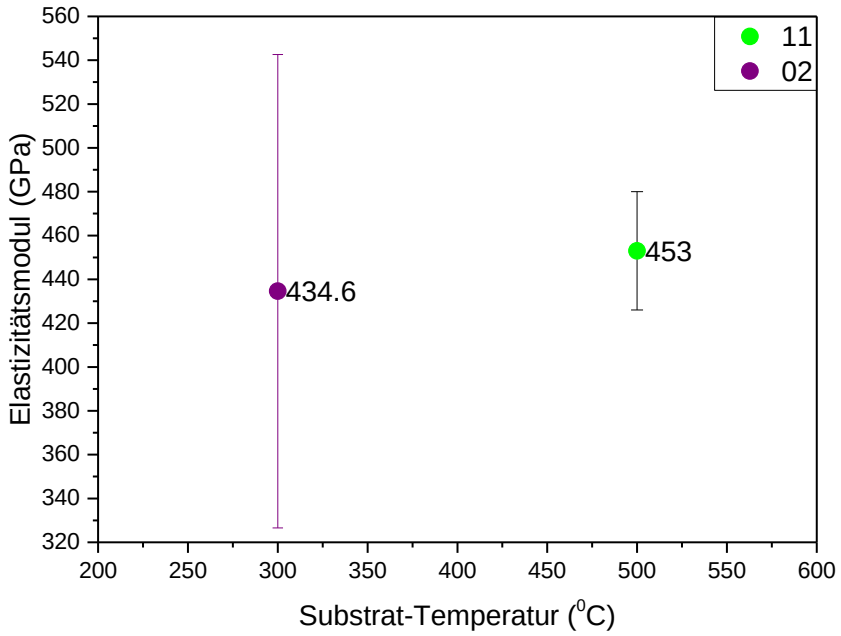

Abb.4. 3: Der Elastizitätsmodul der Ti-Al-N Schichten als Funktion der Substrat-Temperatur

4.1.2 Gesamtdruck

Die Auswirkung der Gesamtdruckerhöhung auf die Mikrostruktur ist in der Abbildung 4.2 dargestellt.

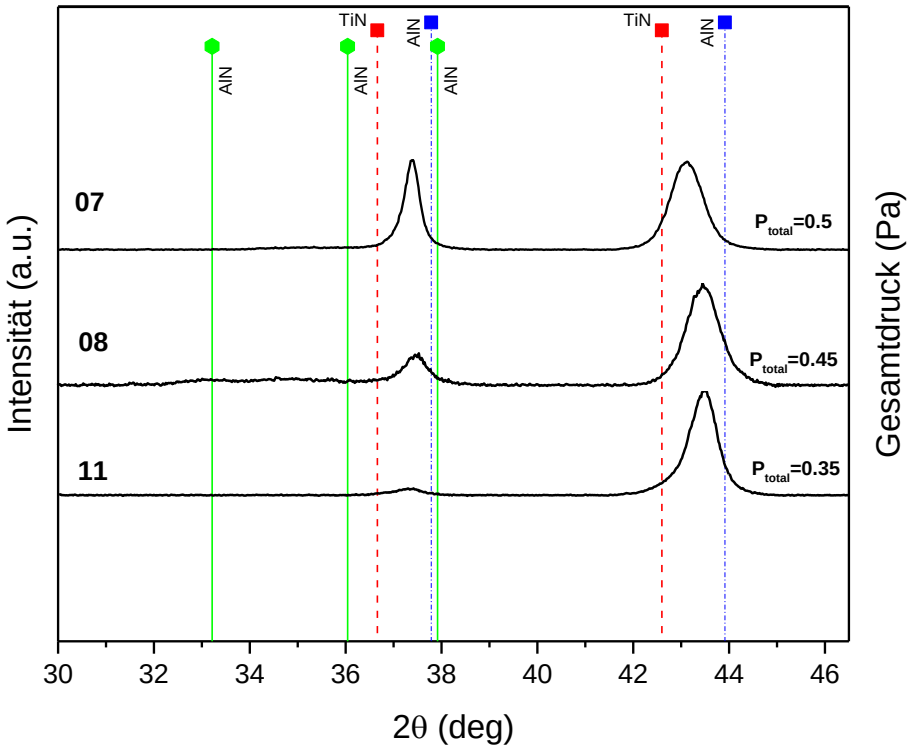

Abb.4. 4: Die XRD-Strukturanalyse der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Gesamtdrucks

Die Temperatur des Substrats wurde für alle Proben (07, 08, 11) auf 500 °C beziehungsweise 0.4 Partialdruck des Stickstoffs eingestellt. Mit steigendem Gesamtdruck kommt es zu einem stärker werdenden XRD Reflex bei ca. 37.5 ° . Bei genauerer Untersuchung deutet dieses aber nicht auf eine steigende Intensität des 111 kfz-$Ti_{1-x}Al_xN$ Reflexes hin, sondern eher auf eine steigende Intensität einer hdp-$Ti_{1-x}Al_xN$ Phasenbildung. Somit ist nur jene Schicht, die bei 0.35 Pa Druck hergestellt wurde, auch einphasig kfz-$Ti_{1-x}Al_xN$, hingegen sind die anderen Schichten bereits zweiphasig. Dies spiegelt sich auch eindeutig in den mechanischen Eigenschaften wieder. Nur jene Schicht, die einphasig kubisch vorliegt, hat eine Härte über 30 GPa. Jene Schichten, die auch bereits einen hexagonalen Phasenanteil haben, zeigen eine deutlich geringere Härte, siehe Abb. 4.5.

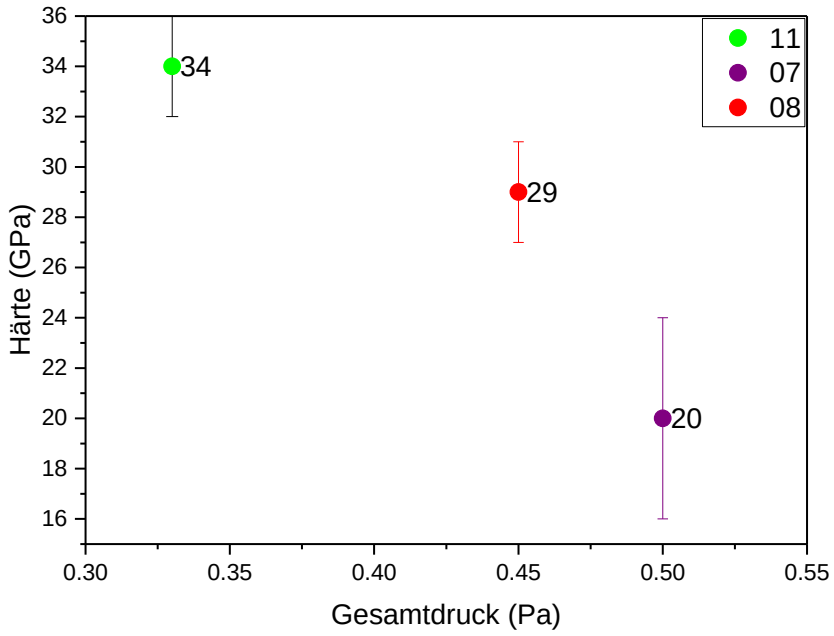

Abb.4. 5: Die Härte der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Gesamtdrucks

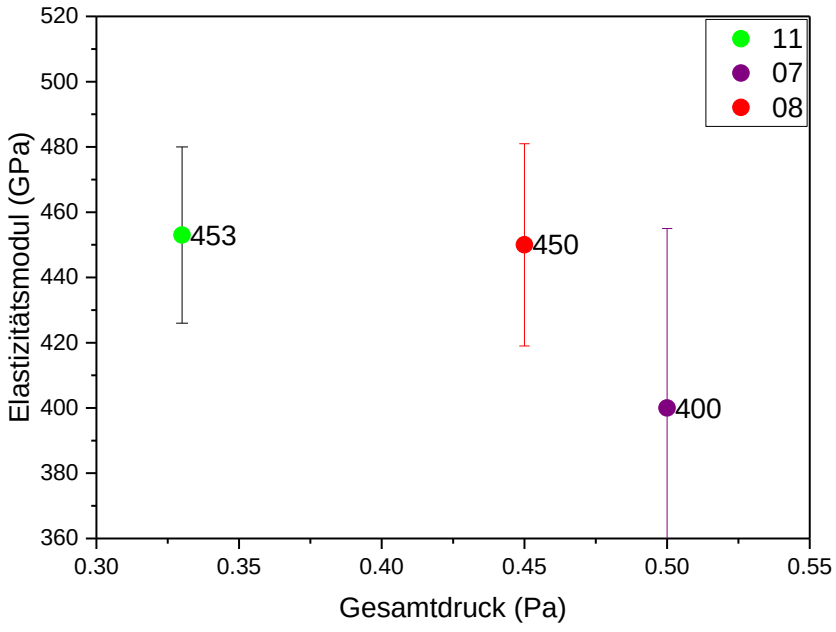

Abb.4. 6: Das Elastizitätsmodul der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Gesamtdrucks

Aufgrund der Wurtzit-Struktur verringern sich die Härte und der E-Modul. Damit führt die Erhöhung des Gesamtdrucks des PVD-Abscheidungsprozesses zur Verminderung der

mechanischen Eigenschaften wie Härte und Elastizitätsmodul.

4.1.3 Partialdruck

Die Auswirkung der Partialdruckänderungen auf die Mikrostruktur wird in der Abbildung 4.7 gezeigt.

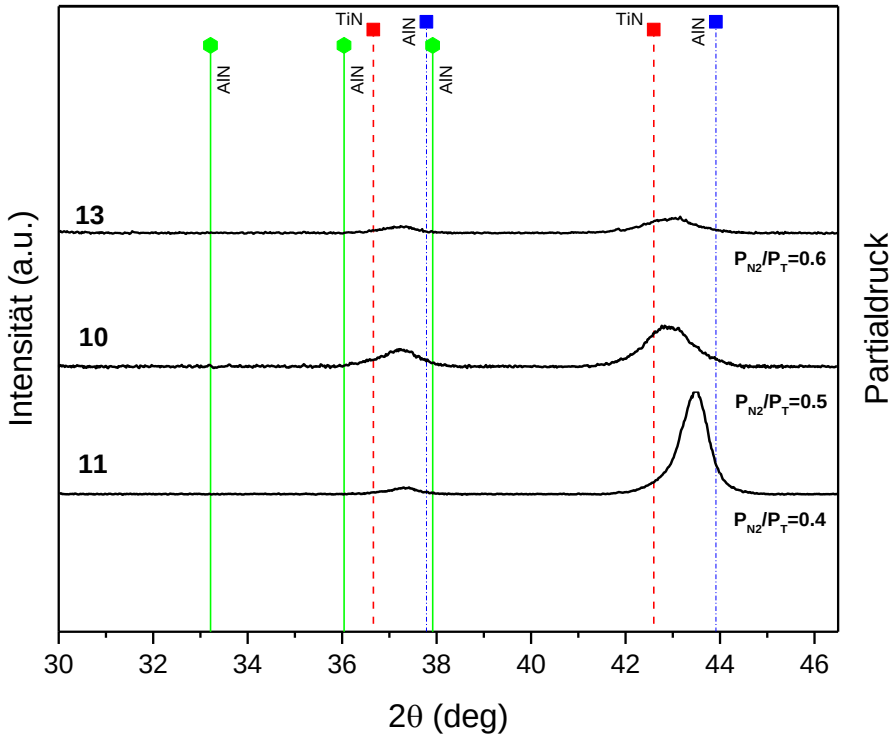

Abb.4. 7: Die XRD-Strukturanalyse der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Partialdrucks

Der Partialdruck von Stickstoff ist ein wichtiger Parameter bei der Herstellung von Nitriden. Er wirkt sich auf die Chemie Abscheiderate und damit auf die Struktur von Ti-Al-N Schichten aus. Die Auswirkungen des Partialdrucks N_2 auf die Struktur der Ti-Al-N Proben mit den Nr. 10, 11 und 13 sind in der Abbildung 4.7 präsentiert. Der Gesamtdruck wurde auf 0.35 Pa für alle Proben eingestellt. Die Substrat-Temperatur ist für alle Proben 500 °C.
Die Probe Nr. 11 erhält ein optimales Stickstoffdruckverhältnis von $P_{N2}/P_{T`}$= 0.4, da es hier zu keiner detektierbaren hdp-$Ti_{1-x}Al_xN$ Phasenbildung kommt. Bei der Erhöhung dieses Wertes bildet sich ein kleiner Anteil an der hdp- $Ti_{1-x}Al_xN$ Phase, der mit steigendem N2 Partialdruckes ebenfalls ansteigt.

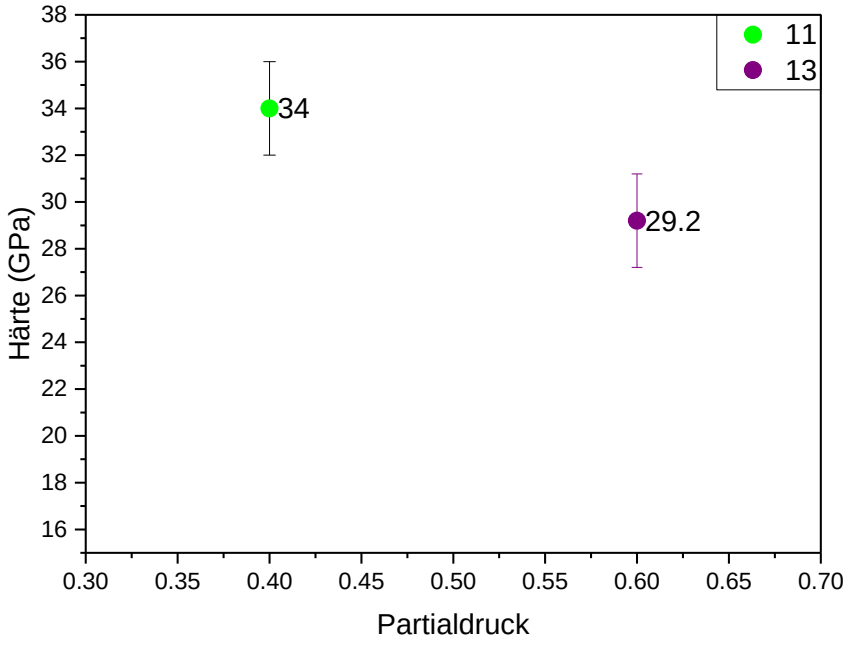

Abb.4. 8: Die Härte der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Partialdrucks

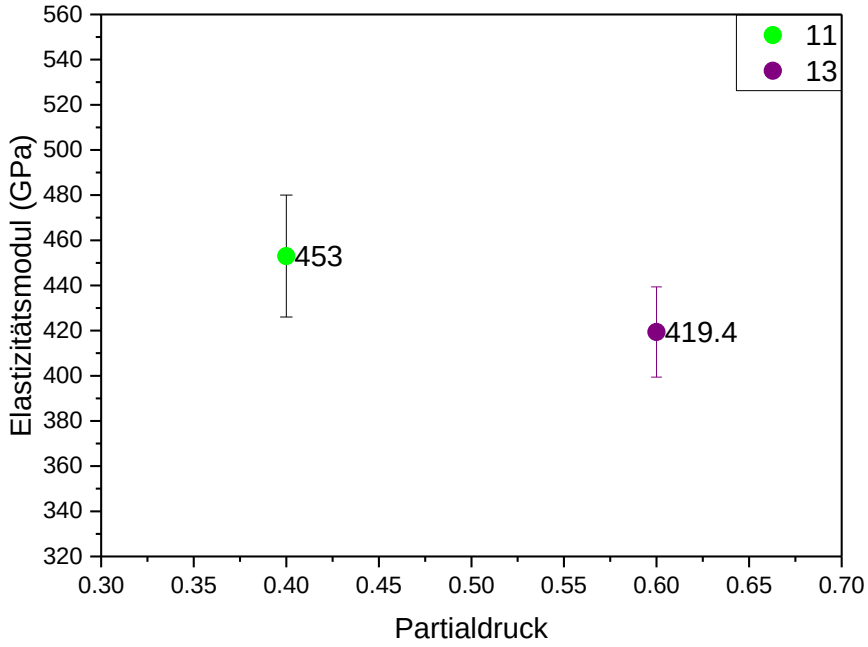

Abb.4. 9: Der Elastizitätsmodul der Ti-Al-N Schichten als Funktion des Partialdrucks

Wie in den Abbildungen 4.8 und 4.9 gezeigt wird, wurde die Probe 11 mit dem idealen Stickstoffdruckverhältnis hergestellt, da hier die Härte und der Elastizitätsmodul am höchsten sind. Auch die XRD Untersuchungen zeigen keinen messbaren hexagonalen Phasenanteil.

4.1.4 BIAS

Die Auswirkungen der anliegenden BIAS Spannung auf die Mikrostruktur wird in der Abbildung 4.10 gezeigt.

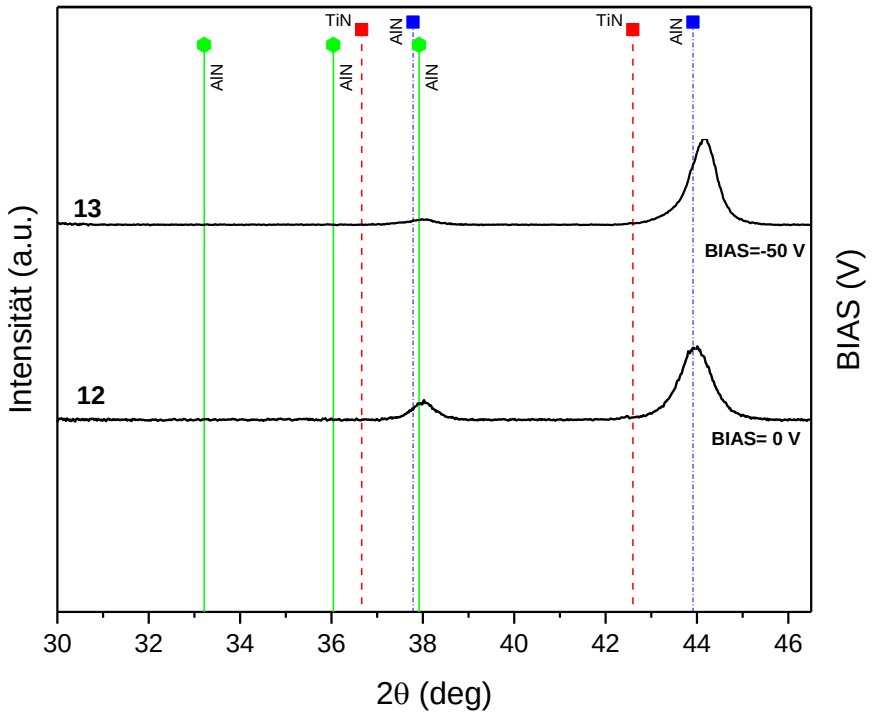

Abb.4. 10: Die XRD-Strukturanalyse der Ti-Al-N Schichten als Funktion des BIAS-Potentials

Wie in dieser Abbildung gezeigt wird, haben die beiden Proben eine kubische Mikrostruktur. Aber bei keinem anliegenden BIAS Potential, (also hier mit 0V angegeben, obwohl sich ein frei einstellendes Potential, V_f ergibt) ist die Intensität der kfz-$Ti_{1-x}Al_xN$ Reflexe geringer als bei der Probe, die mit 50 V BIAS hergestellt wurde.

Die PVD-Prozessparameter Proben-16 werden in der Tabelle 4.2 eingetragen.

Temperatur des Substrats [°C]	Gesamter Druck [Pa]	Partialer Druck		Beschichtung -Zeit [min]	Strom [A]	Spannung von BIAS [V]
		von N_2	von Ar			
600	0.3	0.45	0.55	30	1	-50

Tabelle 4. 2: PVD-Beschichtungsparameter für Probe 16

In der Abbildung 4.11 werden die Strukturen der Proben mit deren mechanischen Eigenschaften (Härte und Elastizitätsmodul) dargestellt.

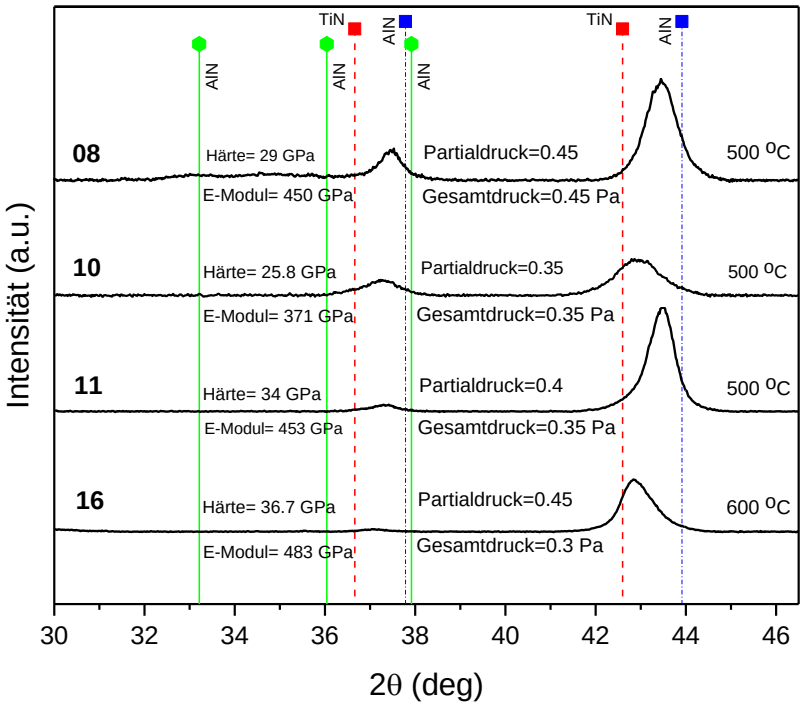

Abb.4. 11: Die XRD-Strukturanalyse der Ti-Al-N Schichten als Funktion der Prozessparameter

4.2 Phasenumwandlung durch Wärmebehandlung

Die Proben wurden in einem Hochtemperatur-Vakuumglühofen (mit weniger als 3×10^{-5} Torr) geglüht. Danach wurden die Proben in dieser Kammer abgekühlt. Der Temperatur-Verlauf wurde in Abbildung 2.6 gezeigt.

Während der Haltezeit von 10 Minuten wird die Wärme gleichmäßig in der gesamten Probe verteilt. Die Proben wurden im Temperaturbereich von 500 °C bis 1100 °C aufgewärmt. Durch diese Wärmebehandlung findet eine Phasenumwandlung von der metastabilen kubisch flächenzentrierten Struktur in eine Dualphasenstruktur mit kfz-TiN und hdp-AlN statt.

$$\text{kfz} - \text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{N} \Rightarrow \text{kfz} - \text{TiN} + \text{hdp} - \text{AlN} \qquad (4.1)$$

Die mikrostrukturelle Veränderung der Probe 16 (auf einkristallinem $(1\bar{1}02)$ Al_2O_3-Substrate) durch diese Wärmebehandlung ist in der Abbildung 4.12 dargestellt.

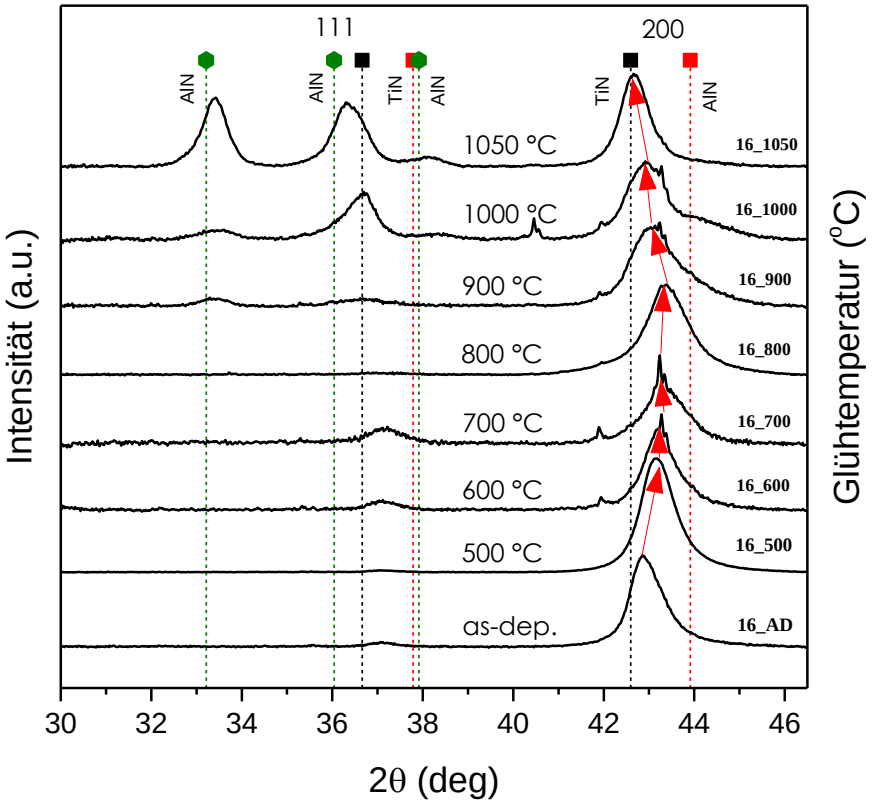

Abb.4. 12: Die Strukturanalyse der geglühten Probe (16) als Funktion der Glühtemperatur

In dieser Abbildung zeigt sich eindeutig, dass die übersättige kfz-Mischkristallstruktur kontinuierlich in eine Zweiphasenstruktur (bestehend aus kfz-TiN und hdp-AlN) übergeht. Bis ca. 800 °C bleibt die kubische Struktur bestehen und ab 900 °C können schon kleine XRD Reflexe bei den Positionen für hdp-AlN detektiert werden.

Bis zu 800-900 °C kommt es zu einer deutlichen Veränderung der Intensität und der Form der kfz-XRD Reflexe, wobei die Verbreiterung auf eine spinodale Entmischung der übersättigten Mischkristalle hinweist.

Dieser Verlauf von Peak-Position-Verschiebung wurde in der Abbildung 4.12 mithilfe roter Pfeile dargestellt [29], [30].

4.3 Restspannung

Die Eigenspannungen der Ti-Al-N-Proben wurden mittels der Stoney Gleichung und der Bestimmung des Krümmungsradius bestimmt.

Die Krümmung der Oberfläche für jede Probe wurde drei Mal gemessen. Danach wurden die Resultate in der Tabelle 4.3 eingetragen.

Glühtemperatur (°C)	Krümmung (mm)	Restspannung (GPa)
25	6108.27	-1.88
500	6720.99	-1.71
600	17199.14	-0.67
700	16038.16	-0.73
800	9457.28	-1.22
900	7991.44	-1.43
1000	5861.55	-1.95
1050	5820.31	-1.97

Tabelle 4. 3: Krümmung- und Restspannungsdaten der Probe-16

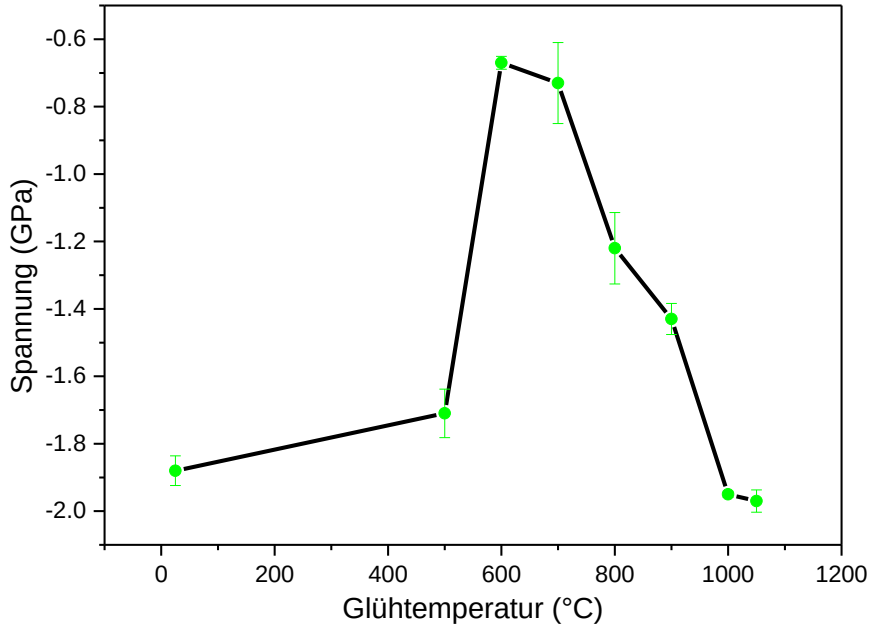

Abb.4. 13: Die Restspannungen der Probe-16 als Funktion der Glühtemperatur im Bereich von 25 °C bis 1050 °C

Wie in der Abbildung 4.13 gezeigt, verringern sich die Restspannungen bei der Probe durch das Glühen bei Temperaturen unterhalb von 600 °C. Hierbei kommt es zu keiner Änderung der Kristallorientierung oder der Kristallstruktur. Lediglich die Position der Matrix XRD Reflexe verändert sich leicht und auch die Breite der einzelnen XRD Reflexe schein leicht abzunehmen. Dies deutet auf sog. Erholungsprozesse hin, bei denen mikrostrukturelle Kristalldefekte ausheilen oder in energetisch günstigere Positionen wandern.

Bei höheren Temperaturen (hier ≥700 °C) steigen die Eigenspannungen wieder. Dies geht einher mit einer Verbreiterung der XRD Matrixreflexe, was wiederum auf Entmischungserscheinungen der übersättigten kfz-$Ti_{1-x}Al_xN$ Mischkristalle hinweist. Ab erreichen von ca. 900 °C können auch bereits hexagonal Kristallstrukturen mittels XRD detektiert werden. Dies deutet darauf hin, dass die anfänglich kfz Al-reichen Domänen (die durch eine spinodale Entmischung der kfz-$Ti_{1-x}Al_xN$ Mischkristalle entstanden) in ihre thermodynamisch stabile Konfiguration, der hdp-AlN Struktur, umwandeln. Diese Umwandlung ist mit einem sehr großen Volumensprung (~25%) verbunden, wodurch wiederum die Druckspannungen sehr stark ansteigen.

4.4 Härtemessung und Elastizitätsmodul-Bestimmung

Mittels Nanoindentierung wurden Härte und E-Modul der geglühten und as-deposited Proben gemessen. Die gewonnenen Daten sind in Tabelle 4.4 eingetragen. Diese Daten sind auch in Abbildung 4.14 dargestellt. Entsprechend den mikrostrukturellen Veränderungen und den Veränderungen der Eigenspannungen zeigt die Probe anfänglich eine kleine Härteabnahme bei ca. 500 °C. Danach kommt es durch die bereits einsetzende spinodale Entmischung zu einem leichten Härteanstieg, da die sich neu bildenden Domänen als Hindernisse für die Versetzungsbewegungen fungieren. Somit kommt es vor allem bis zu ca. 800 °C zu mindestens 2 konkurrierenden Prozessen [31], [32].

1. Reduktion und Erholung der Gitterfehler
2. Spinodale Entmischung (kfz-Ti-Al-N → kfz-TiN und kfz-AlN).

Mit der einsetzenden hdp-AlN Bildung, ab ca. 900 °C, sinkt die Härte trotz zunehmender Eigenspannungen, da die hdp Struktur deutlich geringere mechanische Eigenschaften aufweist als deren kfz Gegenstück.

Im Gegensatz zur Härte zeigt der E-Modul keine derartig ausgeprägte Abhängigkeit mit der Glühtemperatur. Die Werte sind durchwegs im Bereich der Messgenauigkeit.

Temperatur (°C)	Härte (GPa)	Härtefehler	E-Modul (GPa)	Fehler von E-Modul
25	36.7065	3.2009	483.0328	30.4915
500	33.4254	2.925	463.0701	37.0813
600	36.373	3.4803	481.2217	35.5625
700	35.3823	2.9306	483.6199	23.1956
800	35.3326	3.4698	490.2049	39.4348
900	33.0823	2.111	457.4555	31.2985
1000	30.6163	3.0872	473.9193	36.1752
1050	26.9899	2.6326	392.4727	28.1932

Tabelle 4. 4: Die Härte und E-Modul Werte der Probe-16 bei unterschiedlichen Glühtemperaturen

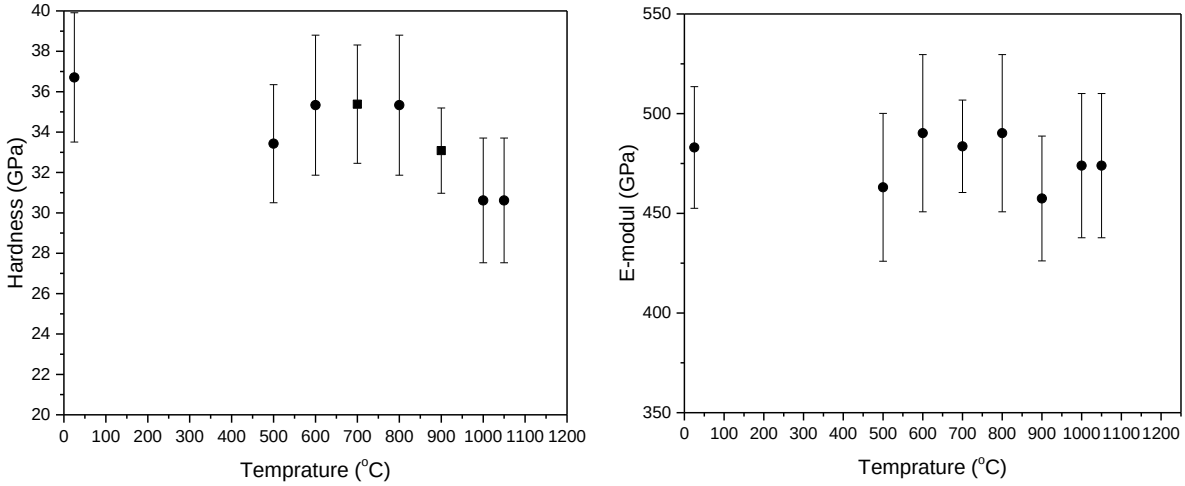

Abb.4. 14: Die Härte und der Elastizitätsmodul der Probe-16 als Funktion der Glühtemperatur im Bereich von 25 °C bis 1050 °C

4.5 Bruchzähigkeit

Die Bruchzähigkeit der Probe 16 wurde mit Hilfe der sich bildenden Risslänge bei Cube-Corner Indentationen ermittelt. Hierfür war auch die Schichtdicke entscheidend, die mittels Rasterelektronenmikroskop an gebrochenen Proben bestimmt wurde.

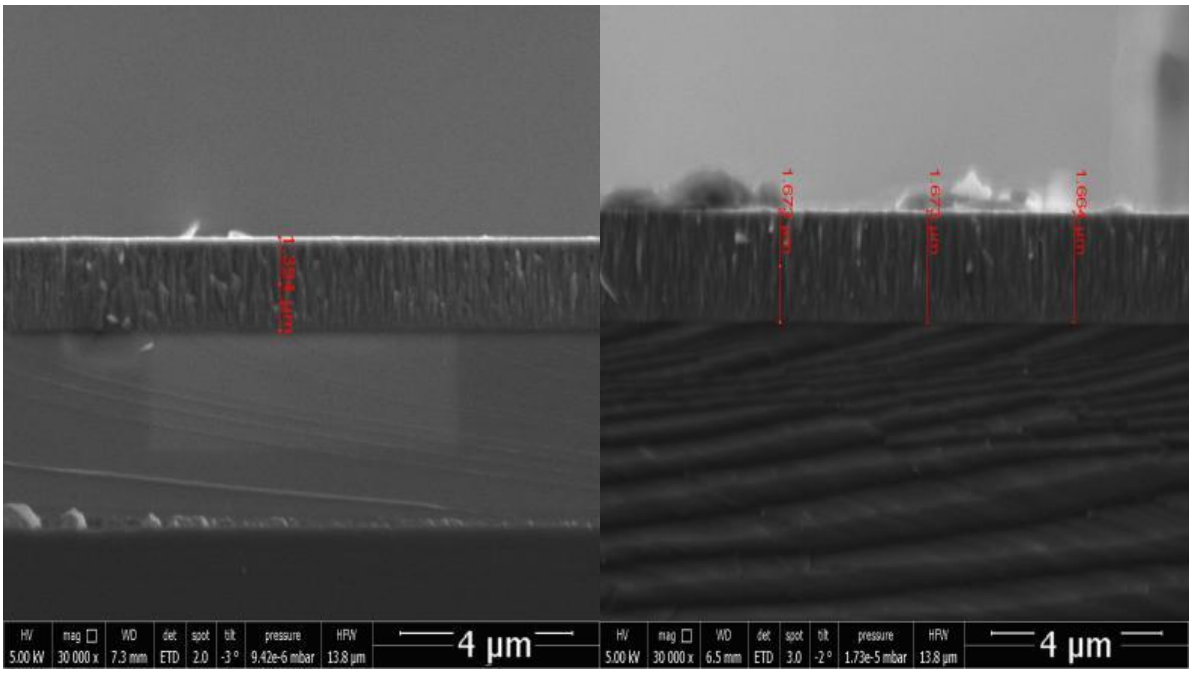

Abb.4. 15: Bruchflächen der Probe 16

Die Rasterelektronenmikroskop Aufnahmen der Oberfläche der Ti-Al-N Schichten nach den Cube Corner Eindücken, sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

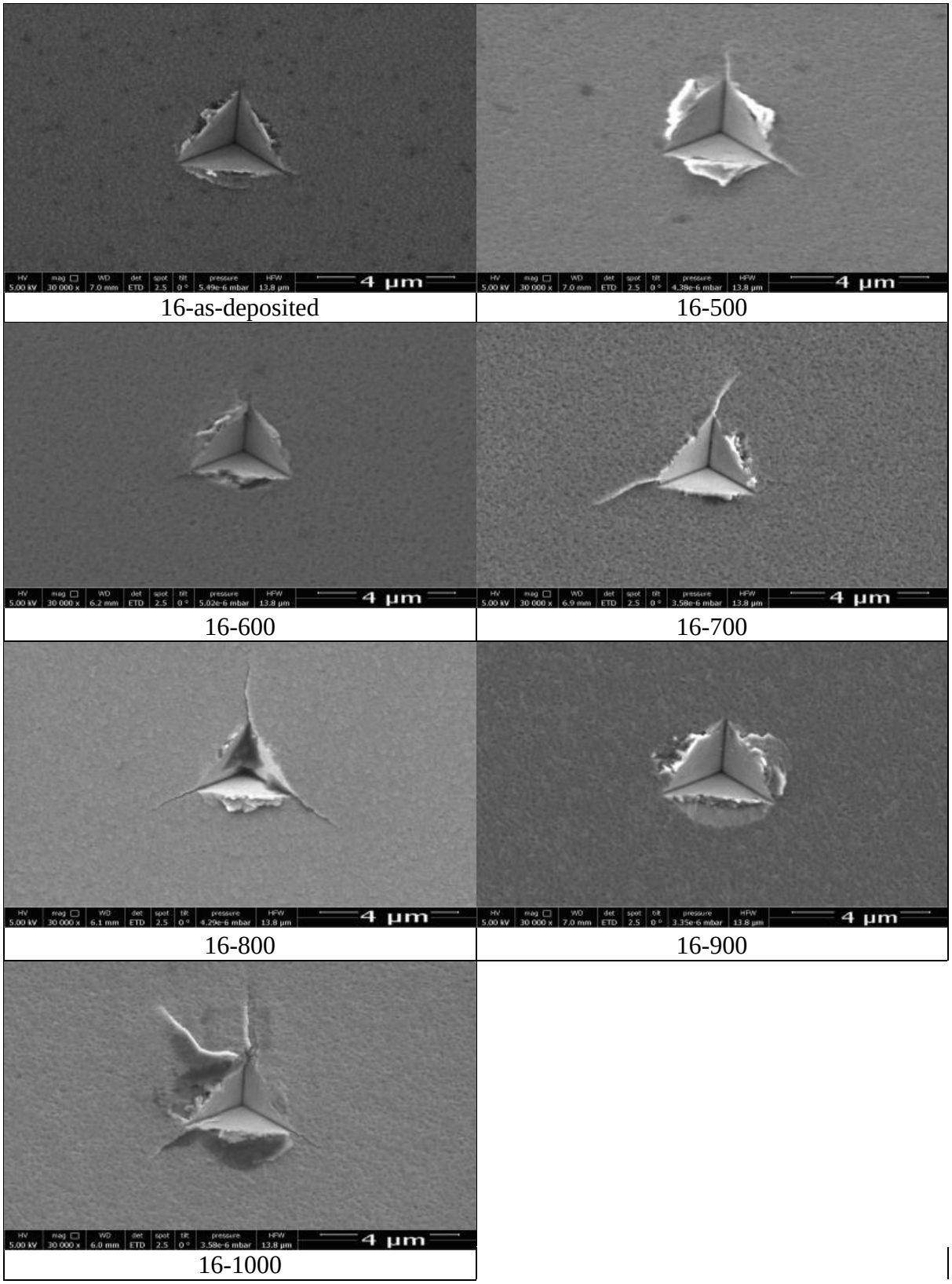

Abb.4. 16: REM Oberflächenaufnahmen der Probe 16 nach den Cube Corner Indentationen. Die Beschriftung der Proben zeigt die Wärmebehandlungstemperatur.

Zur Berechnung der Bruchzähigkeit gibt es verschiedene Rechenansätze, die sich meist dadurch unterscheiden, wie die Härtewerte der Proben einfließen.

Bei dieser Arbeit wurde die Anstis-Gleichung verwendet [34], bei der der K_{1C}-Wert mit Hilfe der Risslänge berechnet wird.

$$K_{1c} = 0.016 \times \left(\frac{E}{H}\right)^{0.5} \times \left(\frac{P}{C^{1.5}}\right) \quad (4.2)$$

Dabei sind E der E-modul, H die Härte, P die Belastungskraft und C die durchschnittliche Risslänge.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle 4.5 eingetragen.

Temperatur (°C)	E-Modul (GPa)	Härte (GPa)	durchschnittliche Risslänge (µm)	Bruchzähigkeit (MPa×m$^{1/2}$)
25	483.033	36.707	1.958	3.178
500	463.070	33.425	2.245	2.656
600	481.222	36.373	2.309	2.488
700	483.620	35.382	2.976	1.728
800	490.205	35.333	3.909	1.157
900	457.456	33.082	2.120	2.891
1000	473.919	30.616	2.931	1.882

Tabelle 4. 5: Die Ergebnisse der Bruchzähigkeitsermittlungen (im Vergleich zu den H und E Werten) für die Probe 16 nach den Wärmebehandlungen bei 500 bis 1000 °C.

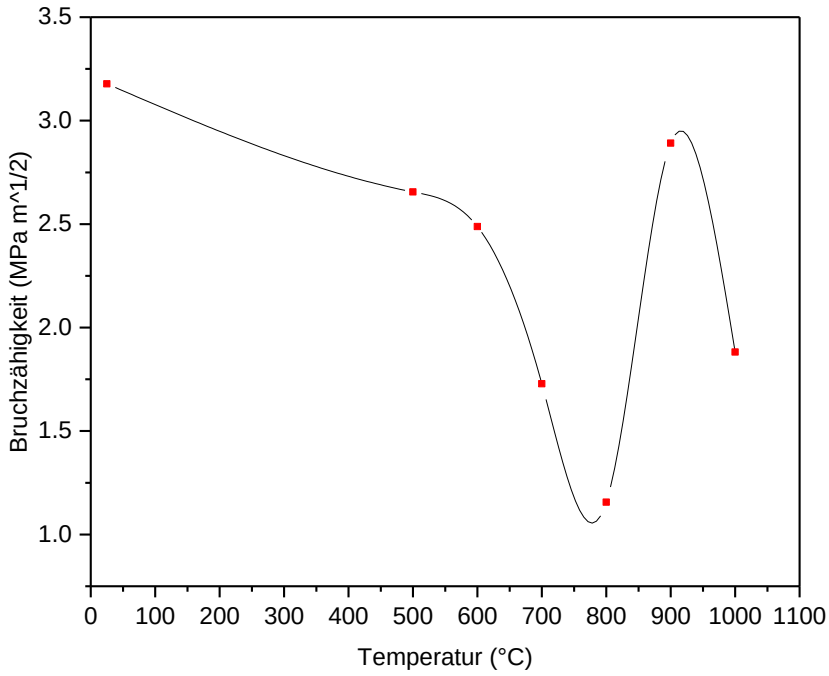

Abb.4. 17: Die Bruchzähigkeit als Funktion der Glühtemperatur von 25 °C bis 1000 °C

Interessant ist vor allem der Verlauf der Bruchzähigkeit zwischen 800 und 1000 °C, da es hier zu einem signifikanten Anstieg mit anschließendem Abfall kommt. Bei 700 und 800 °C ist der K_{1C}-Wert am niedrigsten, obwohl die Härte noch auf einem sehr hohem Niveau von ca. 35 GPa ist, also kaum anders als die as-deposited Probe, siehe Abb. 4.14. Bei diesen Temperaturen weist die Probe aber die geringsten Druckspannungen auf. Die wiederum sehr effektiv für Rissschließmechanismen sind. Mit steigender Temperatur steigt auch der K_{1C}-Wert der Proben wieder sprunghaft an. Dieses etwas ungewöhnliche Verhalten lässt sich nicht durch den bloßen Anstieg der Druckspannungen erklären (da diese nur geringfügig höher sind als bei der 800 °C Probe), sondern vielmehr durch die mögliche einsetzende Phasenumwandlung der kfz-AlN Domänen in deren hdp-AlN Form. Diese Umwandlung kann durch die Zugspannungsfelder an der Rissspitze initiiert werden und durch den damit verbundenen Anstieg an Druckspannungen (ca. ~25% Volumszunahme bei der kfz-AlN $\rightarrow$ hdp-AlN Umwandlung) kann ein weiteres Wachstum der Risse behindert werden. Dadurch kommt es zu diesem sprunghaft ansteigenden K_{1C}-Wert. Die 1000 °C geglühte Probe zeigt wieder einen geringeren K_{1C}-Wert, da hier bereits ein Großteil der AlN Domänen in die stabile hdp-AlN Form umgewandelt haben und somit dieser Mechanismus nicht mehr als Umwandlungsverstärkung wirksam werden kann.

4.6 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Beschichtunsgbedingungen auf die Phasenausbildung von Ti-Al-N PVD Hartstoffschichten untersucht. Als vielversprechendste Parameter für die Herstellung einer einphasigen Ti-Al-N Schicht mit kfz-Kristallstruktur stellten sich ein relativ geringer Gesamtdruck (aus Ar und N_2 Gasgemisch) von 0.3 Pa, ein N_2-Partialdruck von 0.45 , eine Beschichtungstemperatur von 600 °C und eine Substratvorspannung von -50 V, heraus. Damit konnte eine kfz-$Ti_{1-x}Al_xN$ Schicht hergestellt werden, die mit ca. 37 GPa Härte und einem E-Modul von 483 GPa, zu den härtesten Ti-Al-N Schichten zählt.
Diese Schicht wurde für die weiteren Untersuchungen bei unterschiedlichen Temperaturen (bis 1050 °C) vakuumgeglüht.
Dabei wurden in dieser Arbeit zwei wichtige Themen behandelt:

- Veränderung der Härte und der Eigenspannungen der Ti-Al-N Schicht
- Veränderung der Bruchzähigkeit der Ti-Al-N Schicht durch die sich verändernde Mikrostruktur und Eigenspannungen beim Wärmebehandeln

Bei der Wärmebehandlung im Vakuum, kommt es durch die thermische Aktivierung zu einer spinodalen Entmischung der übersättigten $Ti_{1-x}Al_xN$ Mischkristalle. Dabei bilden sich AlN reiche kfz-strukturierte Bereiche, die die Versetzungsbewegung verhindern. Durch diese Prozesse erhöht sich die Härte der Ti-Al-N Schicht. Bei ca. 900 °C beginnen sich diese metastabilen kfz-AlN Bereiche in deren thermodynamisch stabile Form, hdp-AlN, umzuwandeln. Diese Umwandlung ist mit einem enormen Volumensprung von ca. 25% verbunden. Durch diesen Volumssprung kommt es zu einer massiven Zunahme der Druckeigenspannung. Dies erklärt auch den Eigenspannungsverlauf der Ti-Al-N Schicht mit zunehmender Glühtemperatur. Anfänglich sinken die Druckeigenspannungen (die durch den Beschichtungsprozess bei ca. 2 GPa waren) auf nahezu 0.7 GPa Druckeigenspannungen durch thermisch aktivierte mikrostrukturelle Erholungsprozesse, ab ca. 700 °C steigen dann die Druckeigenspannungen wieder durch die Entmischung und hdp-AlN Bildung. Die ansteigenden Druckeigenspannungen und die Phasenumwandlung von kfz-AlN in hdp-AlN bewirken, dass auch die Bruchzähigkeit der Ti-Al-N Schicht von 800 bis 900 °C von ca. 1 auf 2.9 MPa√m ansteigt. Die Bruchzähigkeit wurde durch ausmessen der entstehenden Risslänge bei Cube Corner Indentationen ermittelt.
Somit zeigt die Ti-Al-N Schicht nicht nur eine besondere Eigenschaft bezüglich der Härte, die durch eine spinodale Entmischung der übersättigten Mischkristalle selbst bei einer Wärmebehandlung bei ca. 900 °C auf einem sehr hohen Niveau bleibt, ca. 35 GPa. Sondern es

kommt durch die Entmischung auch zur Initiierung der kfz-AlN → hdp-AlN Phasenumwandlung, die analog zu Umwandlungsverstärkung in Keramiken, auch die Bruchzähigkeit der Ti-Al-N Schicht erhöht [40], [41].

Literaturverzeichnis

1 H. Frey, G. Kienel, Dünnschicht Technologie, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1987

2 M. Tümmler, Röntgenografische Spannungsuntersuchungen an Schichtsystemen, Januar 2009.

3 K. Bobzin, High-performance coatings for cutting tools, CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology 405 (2016), 9.

4 A. Abrikosov, A. Knutsson, B. Alling, F. Tasnádi, H. Lind, L. Hultman, M. Oden, Phase Stability and Elasticity of Ti-Al-N, Materials, 2011, 4, 1599-1618.

5 O. Gobin, Darstellung und Charakterisierung fester Stoffe, München, 2004.

6 M. Bartosik, R. Daniel, Z. Zahng, M. Deluca, W. Ecker, M. Stefenelli, M. Klaus, C. Genzel, C. Mitterer, J. Keckes, Lateral gradients of phases, residual stress and hardness in a laser heated $Ti_{0.52}Al_{0.48}N$ coating on hard metal, Surface & Coatings Technology 206 (2012), 4502-4510.

7 G. Kienel, K.Röll, Vakuum-Beschichtung 4, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1995

8 G. Kienel, K.Röll, Vakuum-Beschichtung 2, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1995

9 D. G. Grochla, Entwicklung und Anwendung von kombinatorischen Methoden und Mikrosensoren zur Messung mechanischer Schichtspannungen und der Schichttemperatur bei reaktiven Plasmabeschichtungsprozessen, Fakultät für Maschinenbau der Ruhr-Universität Bochum, 2016.

10 T. Simonet Herstellung von Ti-Al-O-N-Schichten mittels reaktivem Magnetron Sputterprozess, Leoben, Juni 2014.

11 B. A. Movchan, u. A. V. Demchishin, Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide, Fiz. Metal. Metalloved 28 (1969), S. 653-660.

12 A. Obrosov, R. Gulyaev, M. Ratzke, A. A. Volinsky, S. Bolz, M. Naveed, S. Weiß, XPS and AFM Investigations of Ti-Al-N Coatings Fabricated Using DC Magnetron Sputtering at Various Nitrogen Flow Rates and Deposition Temperatures. Metals, 2017, 7, 52.

13 Thornton, John A. Influence of apparatur geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings, J. Vac. Sci. Technol. 19 (1981). S. 205-215

14 K. Nitzsche, Schichtmeßtechnik, Vogel, 1997.

15 W. Schatt, H. Worch, Werkstoffwissenschaft, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart 1996.

16 http://www.polifab.polimi.it/equipments/orion-8/

17 G. R. Irwin, Analzsis of stresses and straina near the enad of a crack traversing a plate, Journal of Applied Mechanics 24 (1957), S. 361-364.

18 A. Able, Untersuchungen zur metallorganischen Gasphasenepitaxie von Gruppe III Nitriden auf Silizium (111), Physik der Universität Regensburg, Straubing 2004

19 F. Finidik, Improvements in spinodal alloys from past to present, Materials&Design, Volume 42, December 2012, Pages 131-146

20 P. H. Mayrhofer, Lehrunterlage von Oberflächentechnik/ Surface Technology, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie, Technische Universität Wien

21 P. Haasen, Physikalische Metallkunde, Springer, Berlin, Heidelberg, 1974.

22 N. Kananni, Moderne Mess- und Prüfverfahren für metallische und andere anorganische Überzüge, Expert Verlag, 2007

23 http://www.lingenhoele.at/5_files/Lingenhoele-Waermebehandlung-Waermebehandlungstechnologien.pdf

24 W. C. Oliver and G. M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation measurements, J. Mater, Res. 7 (6), 1564-1583 (1992)

25 L. Schultz, J. Freundenberger, Physikalische Werkstoffeigenschaften , Leibniz Institut, 2004

26 N. Norrby, Microstructural evolution of Ti-Al-N hard coatings at elevated pressures and temperatures, Linköping University, Sweden, 2014.

27 Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness:I. Direct crack measurements, JamCeramSoc (1981) 64,533-538

28 J. Narayan, Single crystal titanium nitride epitaxial on silicon, United States Patent, Patent Number: 5406123, Apr. 11, 1995.

29 L.Rogström, J. Ullbrand, J. Almer, L. Hultman, B. Jansonn, M. Oden, Strain evolution during spinodal decomposition of Ti-Al-N thin films, Thin Solid Films 520 (2012), 5542-5549.

30 C. Rumeau, Entwicklung der (Bruch-)Zähigkeit von Ti0.49Al0.51N Hartstoffschichten als Funktion der Temperatur, Institut of Materials Science and Technology, E308, Wien im November 2016.

31 M.R. Terner, P.Hedström, J.Almer, J.Ilavsky, M.Oden, Residual stress evolution during decomposition of $Ti_{(1-x)}Al_{(x)}N$ coatings using high-energy x-rays, Material Science Forum Vols 524-525 (2006), 619-624.

32 M. Garde, J. Müller, Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen von undotierten und Si-dotierten Al2O3-Beschichtungen und von Al2O3-Faser-Matrix-Verbundwerkstoffen, Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

33 Fraunhofer, Lehrunterlage von Dünnschichttechnologie, Fakultät Maschinenwesen, Institut für Fertigungstechnik, Lehrstuhl für Laser- u. Oberflächentechnik, Dresden.

34 C. Abert, Die kritische Wertung der Bestimmung der kritischen Risszähigkeit von Zirkoniumdioxidsinterkeramik mit der Indenter- Technik, vorgelegt der Medizinischen Fakultät Charité – Universitätsmedizin Berlin.

35 L. Chen, M. Moser, Y. Du, P. H. Mayrhofer, Compositional and structural evolution of sputtered Ti-Al-N. Thin Solid Films, 517 (2009), 6635–6641.

36 G. Sattonnay, O. Dimitrov, Long-range order relaxation and phase transformation in γ-TiAl alloys, Acta Materialia, 47 (1999), 2077-2088

37 K. S. Sree Harsha, Principles of physical vapor deposition on thin films, Science direct, 2007.

38 H. Rainer, Superlattice Effect for Enhanced Fracture Toughness of Hard Coatings, Wien, June 2016.

39 D. Narvaez, J. Restrepo, E. Parra, Bias voltage influence on the mechanical and tribological properties of titaniumaluminum nitride coatings produced by triode magnetron sputtering, Materia, Rio de Janeiro (2015).

40 F. Abshagen, E. G. Andresen, G. Aschermann, H. Daene, W. Dawihl, W. Düsing, H. Ewest, R. Frerichs, E. Friederich, W. Gurski, B. Gysae, W. Haas, Technischwissenschaftliche Abhandlungen der Osram-Gesellschaft: 5. Band, Springer.

41 P. J. Withers, Fracture mechanics by three-dimensional crack-tip synchrotron X-ray microscopy, Philosophical Transaction of the Royal Society A, Published 26 January 2015.

42 V. Khetan, N. Valle, M. Paule Delplancke, and P. Choquet, Magnetron-Sputtered Hard Nanostructured Ti-Al-N Coatings Strategic Approach toward Potential Improvement.

43 A. Grossmann, Erstellung eines Auswertungstools für die FIB-DAC-Methode zur Bestimmung von Eigenspannungen in dünnen Schichten, Fraunhofer, 2007.

44 G. Hullin, Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften gegossener TiAl-Legierungen, Nürenberg, 2013.

45 F. Haase, Eigenspannungsermittlung an dünnwandigen Bauteilen und Schichtverbunden, Universität Dortmund, 1998.

46 http://deltamotion.info/arzt.html

47 http://www.e-lms.de/biowiki/artikel.php?id=61&lan=1

48 A. Kameneva, Evolution of the Film Structure in the Various Evaporation Processes, Department of Innovative Engineering Technology (2015), 951-960

49 http://docplayer.org/41132939-7-roentgenstrahlung-roentgenstrahlung.html

50 https://www.k-space.com/products/mos

51 V. Weihnacht, Besonderheiten der mechanischen Eigenschaften und der Mikrostruktur dünner, polykristalliner Kupferschichten, Von der Fakultät für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie der Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2001.

52 L. Morresi. Molecular Beam Epitaxy, University of Camerino-School of Science and Technology-Physics Division, Silicon Based Thin Film Solar Cells, 2013, 81-107

53 U. Hannemann, Wachstum, Mikrostruktur und hartmagnetische Eigenschaften von Nd-Fe-B-Schichten, Cuvillier Verlag Göttingen.

54 Donald M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, Westwood 1998.

55 http://blog.naver.com/PostView.nhn?blogId=leesangyu&logNo=220365587660&parentCategoryNo=&categoryNo=11&viewDate=&isShowPopularPosts=false&from=postView

56 H. Marihart, Structure, phase evolution and mechanical properties of HiPIMS, pulsed DC and DC sputtered Ta-N films, Vienna University of Technology, March 2015

57 W. Weißbach, Werkstoffkunde Strukturen, Eigenschaften, Prüfung, Viewegs Fachbücher der Technik.

58 K. Pantke, Entwicklung und Einsatz eines temperatursensorischen Beschichtungssystems für Zerspanwerkzeuge, Fakultät Maschinenbau der Technischen Universität Dortmund, 2011

59 W. Püschl, Phasenübergänge in Festkörpern Phänomenologie und Thermodynamik, Fakultät für Physik Universität Wien, Skriptum zu einer Vorlesung im Wintersemester 2010.

60 F.W. Bach, K. Möhwald, A. Laarmann, T. Wenz, Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH, Weinheim

61 C. Koller, Laboratory manual of high temperature vacuum furnace ″Senta″, technology university Vienna.

62 E. Macherauch, H. Wohlfahrt, H. Wolfstieg, Zur zweckmäßigen Definition von Eigenspannungen, Härterei-Technische Mitteilungen, vol. 28, 201-211, 1973

63 https://de.wikipedia.org/wiki/Nanoindentierung

64 http://www.phonecruncher.com/features/00978/sapphire-vs-gorilla-glass-which-touchscreen-display-wins-on-scratch-resistance-shatter-proofing-price-and-weight/

65 M. Mahler, Entwicklung einer Auswertemethode für bruchmechanische Versuche an kleinen Proben auf der Basis eines Kohäsivzonenmodells, Scientific Publishing, 2015

66 H. Biermann, L. Krüger, Moderne Methoden der Werkstoffprüfung, Wiley Verlag.

67 K. L. Johnson, Contact Mechanics. Cambridge University Press, 1985.

68 V. Maier, Verformungsverhalten von ultrafeinkörnigen Metallen untersucht mittels neu entwickelter Nanoindentierungsmethoden, Der Technischen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2013

69 https://de.wikipedia.org/wiki/Bruchz%C3%A4higkeit

70 T. Grünstäudl, Analyse der Unterschiede der Bruchzähigkeitsbestimmung von dünnen Hartstoffschichten mittels in-situ Microcantilever und Cube-Corner Versuchen, Technische Universität Wien, 2017